

PET/Polyetherimide/탄소나노튜브 나노복합재료의 전기적, 열적 물성

이성희 · 강승구 · 김정호[†]

수원대학교 화학공학과

(2016년 9월 13일 접수, 2016년 10월 26일 수정, 2016년 11월 10일 채택)

Electrical and Thermal Properties of PET/Polyetherimide/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites

Sunghee Lee, Seunggu Kang, and Jeong Ho Kim[†]

Department of Chemical Engineering, University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup,
Hwaseong-si, Gyeonggi-do 18323, Korea

(Received September 13, 2016; Revised October 26, 2016; Accepted November 10, 2016)

초록: Poly(ethylene terephthalate) (PET)/Polyetherimide(PEI) 블렌드에 탄소나노튜브가 첨가된 나노복합재료에 대해서 연구하였다. 나노복합재료 내의 PET와 PEI의 조성에 따라 탄소나노튜브가 0.25 wt% 내지 0.5 wt% 정도에서 percolation threshold 값이 있었다. 특히 PEI의 함량이 큰 경우가 전도도에 유리한 것으로 나타났는데, 이러한 경우 탄소나노튜브의 분산이 좋기 때문이다. 용융 블렌딩 후 나노복합재료를 급랭시킨 경우와 215 °C 또는 130 °C에서 열처리한 경우를 비교 조사한 결과, 열처리에 의해 전기전도도가 상승하였다. 시차주사열량계를 이용한 열적 분석으로 PET/PEI 블렌드가 열처리에 의해 상분리 및 결정화가 증가하였고, 이는 SAXS를 이용한 분석을 통해서도 확인하였다. 이러한 상분리 등의 요인이 열처리에 의한 전기전도도의 증가로 나타나는 것으로 생각되었다.

Abstract: Nanocomposites of blends of poly(ethylene terephthalate) (PET) and polyetherimide (PEI) with multiwalled carbon nanotube (CNT) were studied. The percolation threshold value for electrical conductivity of PET/PEI/CNT nanocomposites was observed to be in the range of 0.25 wt% or 0.5 wt%, depending on the content of PET and PEI in the nanocomposites. Especially, nanocomposites with PEI-rich composition showed better electrical conductivity than PET-rich nanocomposites due to the good dispersion of CNT. Electrical conductivity of the nanocomposite was increased by the heat treatment. Annealed nanocomposite at 130 °C showed better electrical conductivity than quenched nanocomposite or annealed one at 215 °C. DSC results showed that the heat treatment conditions altered the phase separation and crystallization behavior of PET/PEI blends. SAXS analysis gave similar results. The increased electrical conductivity by heat treatment seemed to be brought about by such factors including phase separation.

Keywords: carbon nanotube, nanocomposite, poly(ethylene terephthalate), polyetherimide, electrical conductivity.

서 론

Polyetherimide(PEI)는 유리전이온도가 215 °C 정도로 상당히 높은 무정형 고분자로 열적 안정성, 좋은 기계적 물성 등의 장점을 가지고 있는 반면에 내용매성이 낮은 단점을 가지고 있다. 반면에 poly(ethylene terephthalate) (PET)는 유리전이온도가 75 °C 정도로 높지는 않지만 용융온도가 250 °C 부근인 결정성 고분자로 좋은 기계적 물성과 높은 내용매성 등으로 인하여 여러 분야에 사용되고 있는 고분자이다. 따라서

이 두 고분자가 블렌드될 경우 여러가지 장점을 갖게 될 수 있게 된다. PEI와 PET는 블렌드되었을 때 상용성을 나타내는 것이 기존 연구로부터 보고되어 있다.¹⁻³

PET는 결정성 고분자이므로 PEI와 블렌드되었을 때에 PET 결정이 블렌드 내에 형성되게 되는데 이때 PEI에 의해서 결정 성장이 영향을 받게 된다. PET/PEI 블렌드에서는 PEI에 의해 PET의 결정화가 방해를 받아 결정화도가 저하되고 용융온도도 저하된다고 문헌에 보고되어 있다.⁴ 또한 PET/PEI 블렌드는 용융 온도 약간 아래에서 UCST(upper critical solution temperature)가 존재하여 용융온도 이상의 온도에서 블렌드가 용융 블렌딩으로 제조되면 냉각 시 상분리가 일어나게 된다.⁵ 따라서 상분리에 의해 PEI가 주성분인 상과 PET가 주성분인 상이 혼합 존재하게 된다. 또한 냉각 시에는 PET의 결정이

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhkim@suwon.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

생성되므로 앞의 두 가지 분리된 상 이외에 PET의 결정상이 존재하게 되고, 이 결과, PET/PEI 블렌드의 모폴로지는 상분리와 결정생성이라는 두 가지 요인에 의해 결정된다. 용융블렌딩에 의한 PET/PEI 블렌드 제조 후 냉각과정에서는 위와 같은 요인에 의해 모폴로지가 결정되는데, PET/PEI 블렌드에서 냉각속도 등의 냉각방법이 결정생성에 주는 영향에 대한 기존 연구가 있으며, 상분리에 따라 결정생성이 영향을 받고 상분리 시간이 길어질수록 결정생성 속도가 낮아지는 것으로 나타났다.⁶

고분자에 탄소나노튜브(CNT)를 첨가하여 생성되는 고분자 나노복합재료는 탄소나노튜브의 우수한 기계적, 전기적, 열적 및 광학적 물성으로 인하여 여러가지 고분자에 대한 나노복합재료가 많이 연구되고 있다.^{7,9} 특히 탄소나노튜브가 첨가될 경우에 탄소나노튜브의 고분자 내에서의 분산상태가 나노복합재료의 물성에 큰 영향을 주므로 탄소나노튜브의 분산을 향상시키기 위한 연구가 주된 과제인 것은 잘 알려진 바와 같다. 고분자 블렌드에 탄소나노튜브가 첨가될 경우, 단일 고분자에 탄소나노튜브가 첨가된 경우보다 여러가지 상에서 탄소나노튜브의 분산이 달라지므로 고려하여야 하는 요인이 더 많아지기 때문에 보다 심도깊은 연구가 필요해진다. PET 또는 PEI에 탄소나노튜브가 첨가된 나노복합재료에 관한 연구는 기존에 이루어졌으나 PET/PEI 블렌드에 탄소나노튜브가 첨가된 나노복합재료에 대해서는 아직 문헌에 보고된 바가 없다.¹⁰⁻¹⁶ 따라서 본 연구에서는 PET/PEI 블렌드에 탄소나노튜브가 첨가된 나노복합재료에 대해서 연구하였다. 특히 위에서 언급한 바와 같이 용융 블렌딩 후의 냉각 방법에 의해 PET/PEI 블렌드가 상분리 및 결정화가 영향을 받게 되므로 냉각 시 열처리 속도의 변화에 따른 전기전도도와 열적물성의 변화를 조사하였고, 또한 나노복합재료 내에서의 탄소나노튜브의 분산과 그에 따른 물성과의 관계를 분석하였다.

실 험

실험재료. 본 연구에 사용된 PET는 (주)SK케미칼의 SKY PET BB8055를 사용하였고, PEI는 SABIC Innovative Plastics의 ULTEM RESIN 1000을 사용하였다. 탄소나노튜브는 ILJIN Nanotech에서 CVD공정으로 제조한 CNT(CM-95)를 사용하였다. 탄소나노튜브의 직경은 10~15 nm이고 길이는 10~20 μm 로 aspect ratio가 약 1000인 것을 사용하였다. 순도는 95% 정도이고 불순물로는 비정형 탄소, 금속, 금속산화물 등이 존재하며 표면적은 200 m^2/g 이었다.

PET/PEI/탄소나노튜브 나노복합재료의 제조. PET/PEI/탄소나노튜브 나노복합재료의 제조를 위해 진공 건조기를 사용해 PET, PEI 펠렛을 100 °C에서 24시간, 탄소나노튜브는 80 °C에서 24시간을 건조해 고분자 및 탄소나노튜브의 수분을 제거하였다. 나노복합재료 조성은 PET/PEI 블렌드를 여

러가지 중량비로 제조하였고, 탄소나노튜브는 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 wt%를 첨가하였다. 고분자 및 탄소나노튜브는 이축압출기(twin screw extruder, Bau Tech)를 사용하여 용융 삼입법으로 PET/PEI/탄소나노튜브 나노복합재료를 제조하였다. 압출기 각 구간의 온도는 고분자의 함량에 따라 265에서 350 °C까지 각각 달리 하였다. 압출기에서 나온 시편은 분쇄기를 사용하여 펠렛으로 분쇄하고 100 °C의 열풍 건조기에서 12시간 건조하여 수분을 제거하였다. 고분자 함량에 따라 적정온도의 고온 프레스에서 5분 동안 25 kg/cm^2 의 압력으로 가공하여 필름형태로 제조하였다.

측정 및 분석. PET/PEI/탄소나노튜브 나노복합재료의 전기적 물성은 시편의 양면에 silver paste를 도포하여 저항의 크기에 따라 저항 측정기(Hungchang Protek608) 및 고저항 측정기(SM0-8210, Megohmmeter TOA Electronic)를 이용하여 측정하였다. 열적 물성을 알아보기 위하여 시차주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC) (TA Instrument Q20)를 사용하여 분석하였다. 열처리를 하지 않은 시편은 질소 분위기에서 샘플을 25에서 350 °C까지 20 °C/min의 속도로 승온하며 물성을 관측하였다. 또한 승온이 끝난 후 급속 냉각을 하고 다시 20 °C/min의 속도로 승온하면서 이차승온에서 결정화가 일어나는 온도 등을 확인하였다. 열처리 과정을 거친 시편은 일차승온에서 결과를 측정하였다. 나노복합재료의 모폴로지와 탄소나노튜브의 분산 상태를 확인하기 위하여 투과전자현미경(TEM) 사진을 찍어 확인하였다. 시편은 나노복합재료를 에폭시 수지에 고정된 후, 다이아몬드 나이프로 약 100 nm 정도의 두께로 만든 후 이렇게 전처리한 샘플을 투과전자현미경(TEM, LEO-912AB OMEGA)에서 120 kV 조건을 사용하여 TEM 이미지를 얻었다. 상 분리 거동을 관찰하기 위해 SAXS(SAXSess MC2, Anton Paar)분석을 수행하였다. X-선 튜브($\lambda_{\text{Cu}(K\alpha)}=0.1542 \text{ nm}$)를 진공상태에서 사용하여 40 kV, 50 mA의 조건으로 측정하였다. 샘플과 검출기와의 거리는 50 cm로 하였고, 시편의 방사광 노출시간은 600초로 하였다. 2차원 검출기에 모아진 신호를 SAXSquant 프로그램을 이용하여 결과를 분석하였다.

결과 및 토론

전기적 물성. PET/PEI 블렌드의 조성과 첨가된 탄소나노튜브의 양에 따른 전기저항을 Figure 1에 나타내었으며, 탄소나노튜브 첨가량이 0.25 wt%에서 0.5 wt% 사이에서 전기저항이 급격히 낮아지는(전기전도도가 급격히 상승하는) percolation threshold 값이 존재했다. 또한 0.25 wt% 또는 0.5 wt% 탄소나노튜브 첨가량에서 PET의 조성이 큰 블렌드(PET/PEI: 90/10 또는 75/25) 보다 PEI의 조성이 큰 블렌드(PET/PEI: 25/75 또는 10/90)의 전기저항이 더 낮아졌다. 탄소나노튜브가 포함되지 않은 블렌드에서도 PEI의 함량이 클수록 전기저항

이 미세하게 낮아져 PEI 수지 자체가 PET보다 전기전도성이 좋았다. Figure 1의 결과를 탄소나노튜브의 함량에 따라 다시 나타낸 것이 Figure 2이며, PET/PEI의 조성이 50/50인 경우, 0.5 wt%에서 percolation threshold 값이 존재하고 조성이 25/75인 경우, 0.25 wt%에서 percolation threshold value가 관찰되었다. 따라서 PET/PEI/탄소나노튜브 나노복합재료에서 PEI의 함량이 높을수록 전기전도도에 유리한 것으로 나타났다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 PEI가 PET보다 전기전도성이 상대적으로 높고 또한 무정형인 PEI와 비교하여 PET는 결정 을 생성하므로 결정이 전자의 이동을 방해하기 때문이다. 그러나 역시 가장 큰 요인은 다음에서 설명할 TEM 결과에서 도 확인되는 바와 같이 수지 내에서의 탄소나노튜브의 분산 이 PEI의 경우가 PET의 경우보다 좋기 때문이다.

열적 물성. PET/PEI 블렌드의 시차주사 열량계 결과를

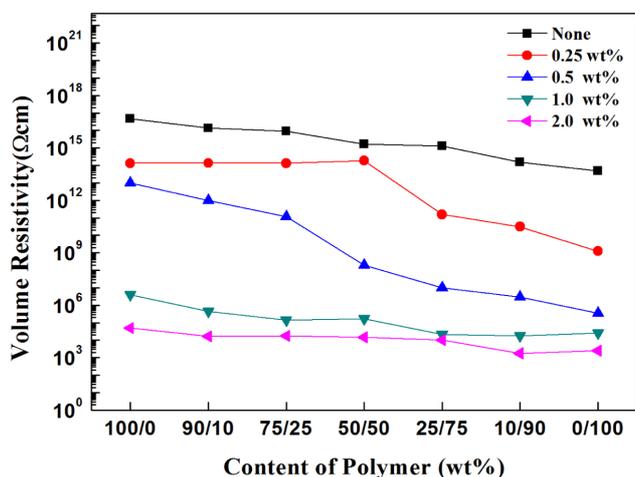


Figure 1. Electrical volume resistivity of PET/PEI/CNT as a function of polymer content at various CNT loadings.

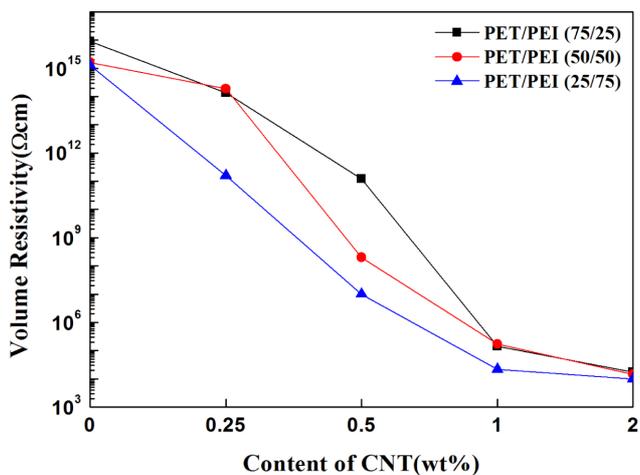


Figure 2. Volume resistivity versus content of CNT for PET/PEI (75/25), (50/50) and (25/75)/CNT nanocomposites.

Figure 3(a)와 3(b)에 나타내었다. Figure 3(a)는 탄소나노튜브가 포함되지 않은 PET/PEI 블렌드에 대한 결과이고 Figure 3(b)는 블렌드에 탄소나노튜브가 포함된 나노복합재료에 대한 결과이다. 탄소나노튜브가 포함되지 않은 블렌드의 경우 PET가 PEI 보다 많이 포함된 경우에는 T_g 가 100 °C 이하 부근에서 관찰되고, 150에서 200 °C 사이에서 PET의 결정화 발열 피크가 관찰되었다. 다시 250 °C 부근에서 PET 결정의 용융피크가 나타났다. PEI와 PET의 조성비가 50/50인 경우에는 결정화피크가 사라지고 용융피크만 작게 나타났고, PEI 함량이 70% 이상이 되면 용융피크도 관찰되지 않았다. 탄소나노튜브가 포함된 Figure 3(b)의 나노복합재료의 경우 PET가 PEI 보다 많이 포함된 경우 PET의 결정화 발열 피크가 관찰된 것은 탄소나노튜브가 포함되지 않은 경우와 유사하나, 다만 결정화 온도가 Figure 3(a)의 경우보다 매우 낮아졌다.

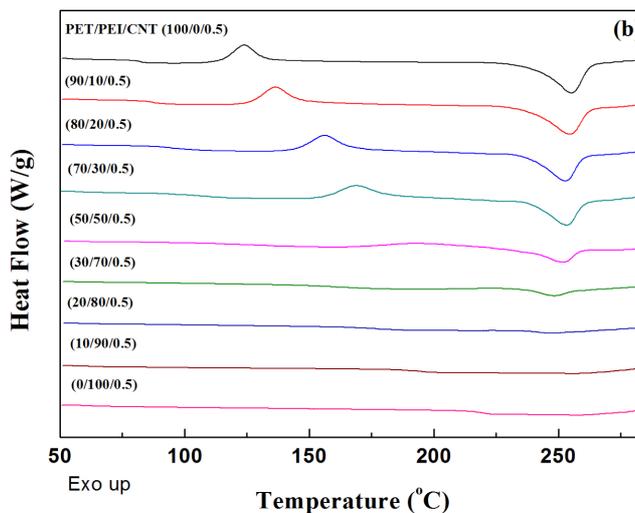
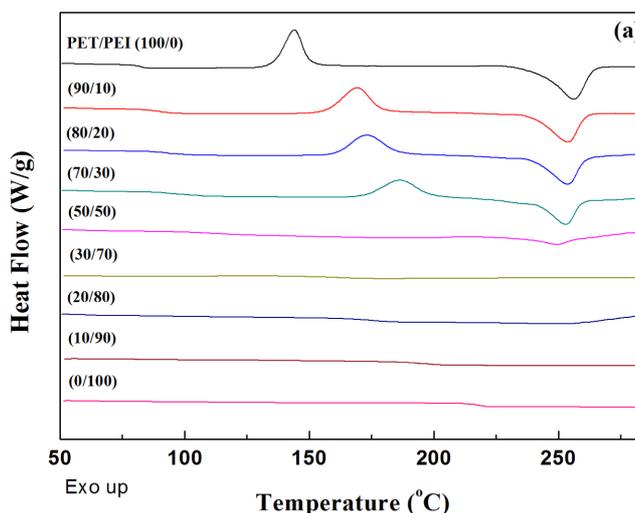


Figure 3. DSC thermograms of (a) PET/PEI; (b) PET/PEI/CNT nanocomposites.

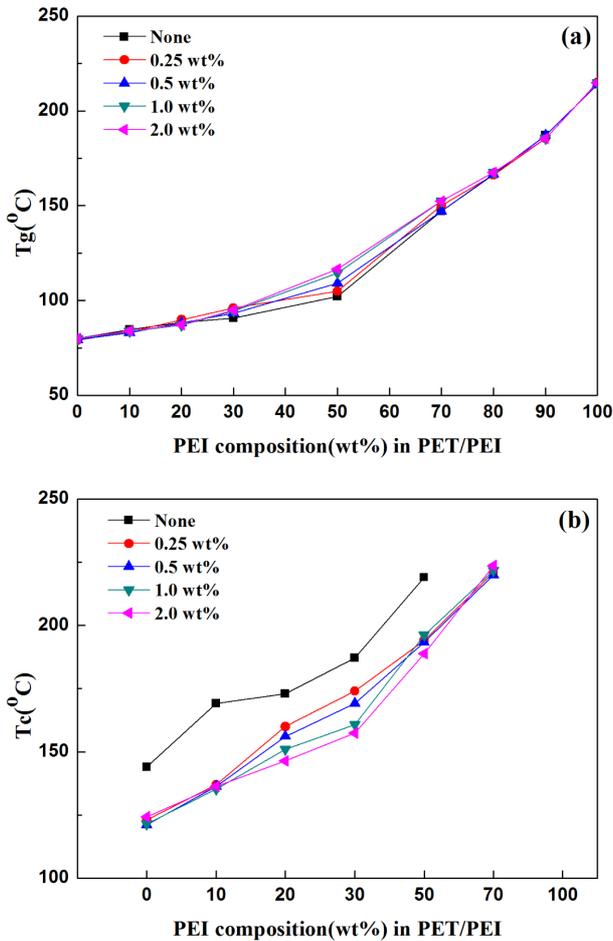


Figure 4. (a) Glass transition and (b) crystallization temperatures of PET/PEI/CNT nanocomposites.

Figure 4(a)에는 블렌드의 조성과 탄소나노튜브의 함량에 따른 유리전이온도의 변화를 나타내었는데, 탄소나노튜브의 첨가에 의해 일부 조성에서 유리전이온도가 약간 상승하는

것으로 나타났으나, 그 증가폭이 크지는 않았다. 반면에, Figure 4(b)에 보인 바와 같이 결정화 온도는 PET/PEI의 조성과 탄소나노튜브의 함량에 따라 20에서 30°C 이상까지 낮아졌다. 조성에 따른 정확한 온도의 변화를 Table 1에 나타내었다. 이는 탄소나노튜브가 결정화에 대한 핵제로 작용한 결과인 것으로 보여진다. 나노복합재료에서 탄소나노튜브가 고분자의 결정화에 대한 핵제로 작용한 예는 이미 문헌에서 보고된 바가 있다.^{17,18} Table 1에서 보면 일부 조성에서 탄소나노튜브가 2 wt% 첨가되었을때 결정화온도가 다시 약간 상승한 경우가 있었는데, 이는 탄소나노튜브가 충분히 분산되지 않는 경향이 있기 때문이다. 또한 Figure 3(b)에서는 PET의 용융 피크도 PEI가 80% 포함된 경우까지 관찰되어 역시 탄소나노튜브에 의해서 결정 생성이 촉진되는 것을 알았다. 따라서 위와 같은 결과로부터 탄소나노튜브에 의해 PET의 결정화 정도가 커지는 것으로 나타났으므로 PET의 함량이 커질수록 전기전도도가 낮아지는 결과의 한가지 요인이 됨을 알았다.

TEM 결과. PET/PEI에 탄소나노튜브가 0.5 wt% 포함된 나노복합재료의 투과전자현미경(TEM)사진을 PET/PEI의 조성비에 따라 Figure 5(a)-(d)에 나타내었다. Figure 5(a)와 5(b)에 보인 바와 같이, PET/PEI 블렌드에서 PET의 함량이 90% 또는 75%인 경우에는 탄소나노튜브가 뭉쳐진 곳이 보였으나, Figure 5(c)와 5(d)의 PET 함량 50% 이하에서는 탄소나노튜브가 매우 잘 분산되어 있었다. 따라서 PEI의 함량이 커질수록 탄소나노튜브의 분산이 좋아지고 또한 이것으로부터 Figure 1에서 PEI의 함량이 커질수록 전기전도도가 높아진 결과와 탄소나노튜브의 분산에 상관 관계가 있었다.

열처리의 영향. PET/PEI/탄소나노튜브 나노복합재료의 morphology는 제조 시의 조건에 따라 결정화와 상분리 등이 일어나므로 변화된다. 특히 나노복합재료의 제조과정에서 냉각속도 또는 열처리 등에 의해 달라질 수 있으므로, 이에 대해 조사하였다. 이를 위하여 PET/PEI 블렌드에 탄소나노튜브가 0.25 wt% 또는 0.5 wt%가 첨가되어 있는 나노복합재료에 대

Table 1. Crystallization Temperature of PET/PEI/CNT Nanocomposites

PET/PEI content (wt%)	CNT loading (wt%)				
	0	0.25	0.5	1	2
100/0	144	123	121	121	124
90/10	169	137	136	135	136
80/20	173	160	156	150	146
70/30	187	174	169	160	157
50/50	219	194	193	196	188
30/70	-	221	220	221	223
20/80	-	-	-	-	-
10/90	-	-	-	-	-
0/100	-	-	-	-	-

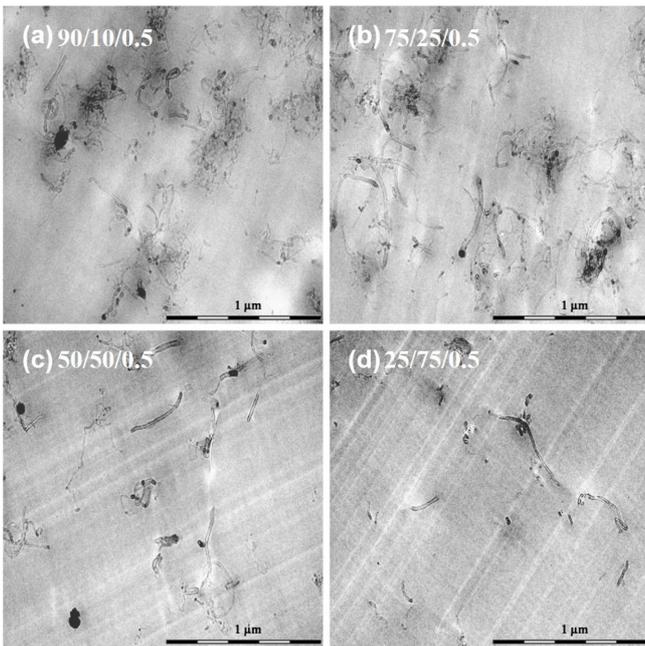


Figure 5. TEM images of PET/PEI/CNT at compositions of (a) 90/10/0.5; (b) 75/25/0.5; (c) 50/50/0.5; (d) 25/75/0.5.

해 PET/PEI의 조성을 75/25, 50/50, 25/75로 변화시키면서 열처리 온도를 다르게 하여 이의 영향에 대해 조사하였다.

열처리는 세가지 방법으로 수행하였다. 첫 번째로 탄소나노튜브가 포함된 나노복합재료를 300 °C 근처에서 용융 제조한 후 바로 액체질소에 넣어서 급랭시킨 경우이고, 두 번째로는 용융 제조된 나노복합재료를 215 °C에서 3일간 열처리한 경우이다. 세 번째는 130 °C에서 3일간 열처리하는 경우로 이와 같은 세 가지 열처리 방법으로 열처리 시편을 제조하였다.

각각의 열처리 결과로 나타난 나노복합재료의 전기저항을 Figure 6(a)와 6(b)에 나타내었다. Figure 6(a)와 6(b)는 각각 탄소나노튜브를 0.25 wt%와 0.5 wt% 포함하는 재료에 대해 PET/PEI의 조성변화에 대한 결과이다. 그림에서도 볼 수 있듯, 215 °C 또는 130 °C에서 열처리를 하는 것에 의해 전기저항이 줄어들었다(전기전도도가 증가하였다). 특히 탄소나노튜브가 0.5 wt% 포함된 PET/PEI(75/25) 나노복합재료의 경우 열처리에 의한 전기저항의 감소폭이 매우 큰 것으로 나타나, 열처리에 의해 전기전도도를 향상시킬 수 있었다.

기존 연구에서 보고된 바와 같이, PET/PEI는 대략 240 °C 이하에서 상분리가 일어나는 것으로 알려져 있다.⁴ 따라서 300 °C 정도의 용융온도에서 바로 급랭하였을 경우에는 상용성이 있는 균일한 상태를 유지할 것으로 생각된다. 215 °C 또는 130 °C에서 열처리하면 결정화 및 상분리가 일어날 것으로 보이는데, 이를 확인하기 위하여 DSC에 의한 열적 물성을 측정하였다. Figure 7(a)에 탄소나노튜브가 포함되지 않

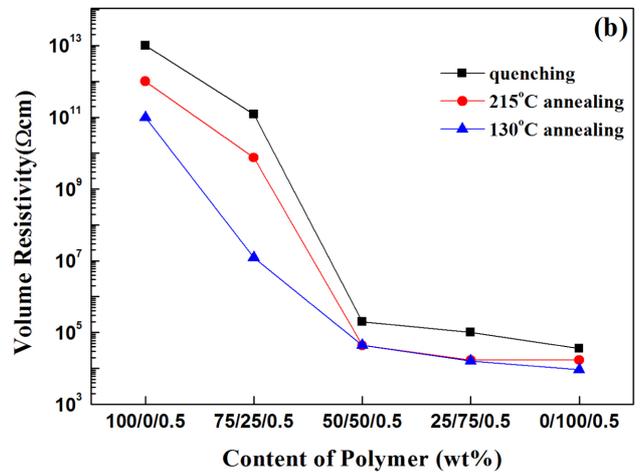
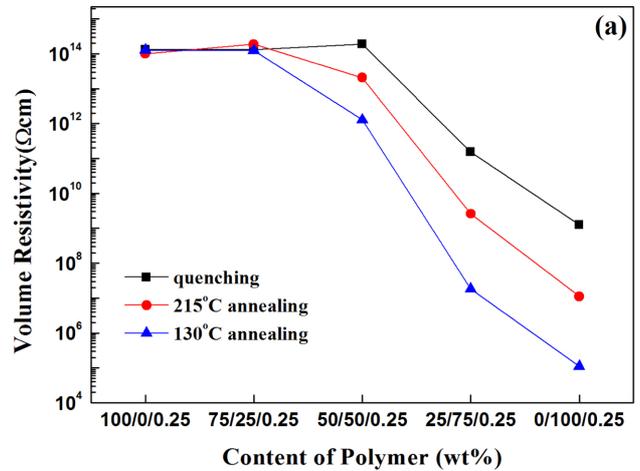


Figure 6. Electrical volume resistivity of PET/PEI/CNT nanocomposites prepared by different heat treatment with CNT loading of (a) 0.25 wt%; (b) 0.5 wt%.

은 PET/PEI 블렌드에 대해 열처리 방법에 따른 DSC 결과를 나타내었고 Figure 7(b)에 탄소나노튜브가 0.25 wt% 포함된 PET/PEI 나노복합재료에 대한 열처리 방법별 DSC 결과를 나타내었다. Figure 7(a)에서 볼 수 있듯이 300 °C에서 급랭한 경우에는 유리전이온도가 117 °C 정도에서 나타나고, 결정화는 197 °C에서 시작되어 213 °C에서 가장 커지고 다시 233 °C부터 결정의 용융이 시작되었다. 용융피크는 252 °C에서 정점을 보였다. 215 °C에서 열처리된 경우는 매우 다른 형태의 결과가 관찰되었다. 205 °C에서 유리전이온도가 관찰되었고 결정화피크는 나타나지 않고 258 °C에서 정점을 가지는 매우 날카로운 형태의 용융피크만 나타났다. 먼저 205 °C의 유리전이온도는 PEI의 유리전이온도에 접근한 온도로 이는 PET와 PEI가 상분리되었음을 나타낸다고 할 수 있다. 또한 215 °C에서의 열처리 과정에서 상분리와 PET의 결정화가 매우 효과적으로 진행된 것으로 생각된다. 따라서 거의 대부분의 PET가 열처리 과정 중에 이미 결정화되어 DSC 측정

위한 승온 중에 결정화가 일어나지 않고, 이미 형성된 결정이 용융되는 피크만 나타난 것으로 보인다.

PET/PEI에 탄소나노튜브가 첨가된 나노복합재료의 열처리 방법에 따른 DSC결과인 Figure 7(b)에서 보면 피크의 형태는 Figure 7(a)와 유사하게 나타난다. 다만 130 °C 열처리한 시편의 유리전이온도가 147 °C 정도로 급랭한 경우의 115 °C 보다 약 32 °C 정도 상승하여 상분리 및 결정화가 일부 진행되었다. 또한 결정화가 시작되는 온도도 300 °C 급랭의 경우는 179 °C이었으나, 130 °C 열처리의 경우는 163 °C로 16 °C 나 낮아진 것으로 관찰되었다. 이는 이 열처리 온도에서도 상분리 및 결정화가 진행되었음을 보여준다. 따라서 DSC 측정 승온 시 더 낮은 온도에서 더욱 용이하게 결정화가 시작된 것이다. 그러나 열처리 과정에서의 상분리 및 결정화의 정도는 215 °C 열처리와 비교해서는 낮은 수준이었다.

SAXS 분석결과. SAXS(X-선 소각산란) 분석이 블렌드의

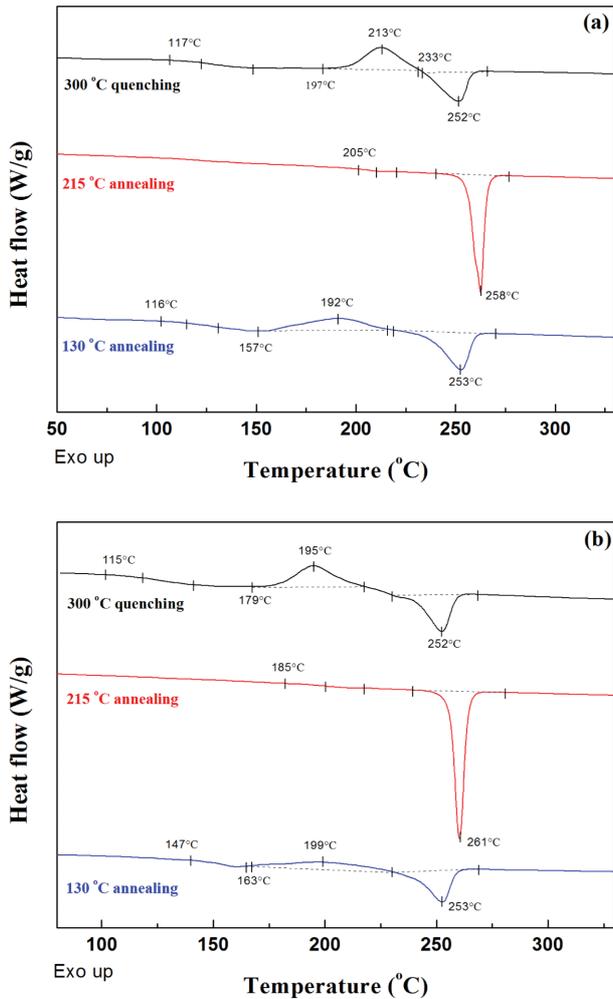


Figure 7. DSC thermograms of (a) PET/PEI (50/50); (b) PET/PEI/CNT (50/50/0.25) nanocomposites prepared by different heat treatment conditions.

상분리 및 계면을 분석하는데 유용한 것으로 알려져 있으므로 이를 이용하여 분석하였다.¹⁹ 열처리에 의해 전도도의 차이가 가장 큰 PET/PEI(75/25) 조성에 대해 열처리된 세 가지 경우의 시편을 SAXS로 분석하였다. 그 결과를 Figure 8에 나타내었는데 여기서 $I(q)$ 는 X선 산란강도이고 q 는 $(4\pi/\lambda)\sin\theta$ 로 얻어진다. λ 와 θ 는 각각 X-선의 파장과 산란각이다. 215 °C 열처리의 경우는 q 가 0.04 부근에서 매우 큰 피크가 관찰되었다. 320 °C 급랭의 경우도 작은 피크가 관찰되었는데, 130 °C 경우는 급랭의 경우보다 낮은 q 에서 피크가 나타났다. SAXS 결과 피크가 관찰되는 것은 전자밀도가 다른 상이 존재한다는 것으로, 이는 상분리 및 생성된 PET 결정으로부터 기인한 것이다. 215 °C 경우의 큰 피크는 완전한 상분리 및 결정도에 의한 것이다. 130 °C 열처리와 320 °C 급랭의 경우, 상분리 및 결정화의 정도는 크지 않으나, 130 °C 경우, 상대적으로 피크 아래의 면적이 커서 급랭의 경우보다는 130 °C 열처리가 보다 많은 상분리 및 미세한 결정이 형성되었다. 이는 앞에서 언급한 DSC 결과와 일치하는 것이다. 따라서 급랭보다는 215 또는 130 °C의 열처리에 의해 보다 많은 계면이 생성된 것이 확인되었다. 기존 연구에서 PET/PEI 블렌드가 상분리될 때 spinodal decomposition에 의해 상분리가 일어난다는 것이 보고되어 있는 바, 본 연구에서도 상분리에 의해 PEI의 분리상들이 나노복합재료의 전반에 걸쳐서 생성되었고 어느 정도 연결성도 유지되었을 것이며, 따라서 전도도에 유리한 PEI 상들이 열처리된 나노복합재료의 전도도를 상승시키는데 영향을 주었을 것이다. 다만 215 °C에서 열처리된 경우에는 상분리가 매우 많이 진행되어 PEI 분리상간의 연결성이 상대적으로 떨어졌고, 또한 PET 결정도 많이 생성되어 전자의 이동에 방해가 되어 130 °C에서 열처리한 경우보다는 전도도의 상승정도가 낮은 것으로 생각되었다.

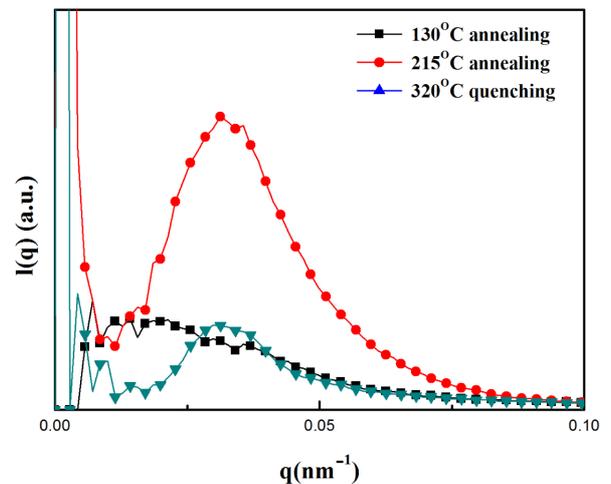


Figure 8. SAXS patterns of PET/PEI nanocomposites prepared by different heat treatment conditions.

Table 2. Tensile Properties of PET/PEI/CNT Nanocomposites

PET/PEI/CNT	Sample preparation	Tensile strength (MPa)	Tensile strain (%)
75/25/0	Air cooling	36.3	13.9
75/25/0.25	Quenching	46.4	11.1
75/25/0.25	Annealing (130 °C)	24.5	8.8
75/25/0.25	Annealing (215 °C)	12.3	7.3
50/50/0	Air cooling	55.3	20.5
50/50/0.25	Quenching	58.5	15.9
50/50/0.25	Annealing (130 °C)	36.4	10.90
50/50/0.25	Annealing (215 °C)	28.5	11.0
25/75/0	Air cooling	69.1	15.1
25/75/0.25	Quenching	72.9	18.4
25/75/0.25	Annealing (130 °C)	52.1	19.4
25/75/0.25	Annealing (215 °C)	25.1	9.2

기계적 물성. 위에서 관찰한 바와 같이, 열처리에 의해 PET/PEI 나노복합재료는 상분리가 진행된다. 따라서 나노복합재료의 기계적 물성은 약간 저하될 것으로 생각되었다. 이를 확인하기 위하여 열처리에 의해 제조된 나노복합재료의 인장물성을 측정하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. PET/PEI의 모든 조성에서 탄소나노튜브가 첨가된 나노복합재료는 급랭한 경우 탄소나노튜브가 첨가되지 않은 경우보다 인장강도가 약간 증가하였다. 그러나 215 또는 130 °C의 열처리에 의해 제조된 경우는 급랭한 나노복합재료보다 인장강도가 감소하였으며 특히, 215 °C에서 열처리한 나노복합재료는 인장강도가 가장 크게 감소하였다. 이는 215 °C 열처리 경우에 상분리가 가장 크게 일어난 것으로 나타난 앞서의 결과와 부합되는 것으로, 열처리에 의한 상분리로 기계적 물성이 저하될 것이라는 예측과 일치하였다.

결 론

PET/PEI 블렌드에 탄소나노튜브가 첨가된 나노복합재료는 PEI의 함량이 클수록 전도도가 높아지는 것으로 나타났고, PEI의 조성에 따라 탄소나노튜브가 0.25 wt% 내지 0.5 wt% 정도에서 percolation threshold 값이 관찰되었다. TEM 사진으로 관찰한 결과 PEI의 함량이 커질수록 탄소나노튜브의 분산이 좋아지는 것으로 나타나 전기전도도 결과와 일치하였다. DSC를 이용한 열분석 결과 탄소나노튜브는 PET 결정화의 핵제로 작용하여 결정화를 촉진시켰으며, 결정화 온도가 조성에 따라 30 °C 이상 낮아졌다. 용융 블렌딩 후 나노복합재료를 급랭시킨 경우와 열처리한 경우를 비교 조사한 결과, 열처리에 의해 전기전도도가 상승하였다. 215 °C 또는 130 °C에서 열처리를 한 결과, 130 °C에서 열처리를 한 경우의 전

기전도도가 더 높은 것으로 나타났다. 열 분석으로 PET/PEI 블렌드가 열처리에 의해 상분리 및 결정화가 증가하였으며, 이는 SAXS를 이용한 분석을 통해서도 확인하였다. 열처리에 의한 이러한 상분리와 결정화가 함께 작용하여 전기전도도가 증가하는 것으로 판단되었다.

감사의 글: 본 논문은 2015년도 수원대학교 교내 학술진흥 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- H. L. Chen, *Macromolecules*, **28**, 8 (1995).
- H. L. Chen and M. S. Hsiao, *Macromolecules*, **31**, 19 (1998).
- H. L. Chen, J. C. Hwang, and C. C. Chen, *Polymer*, **37**, 24 (1996).
- A. R. Filho and A. F. Barros, *Polym. Degrad. Stab.*, **73**, 3 (2001).
- H. L. Chen, J. C. Hwang, J. M. Yang, and R. C. Wang, *Polymer*, **39**, 26 (1998).
- J. K. Lee, W. S. Choi, Y. K. Kwon, and K. H. Lee, *Polymer*, **43**, 9 (2002).
- E. K. Ham, W. K. Choi, Y. K. Kim, and M. K. Seo, *Polym. Korea*, **39**, 6 (2015).
- J. H. Kook, M. Y. Huh, H. Yang, D. H. Shin, D. H. Park, and C. Nah, *Polym. Korea*, **31**, 5 (2007).
- S. Choi and Y. Jeong, *Polym. Korea*, **38**, 2 (2014).
- S. Mazinani, A. Ajji, and C. Dubois, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **48**, 19 (2010).
- Y. H. Chang, M. S. Wu, and K. F. Lin, *J. Polym. Res.*, **21**, 419 (2014).
- T. Liu, Y. Tong, and W. D. Zhang, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 3 (2007).

13. M. Tunckol, E. Z. Hernandez, J. R. Sarasua, J. Durand, and P. Serp, *Eur. Polym. J.*, **49**, 12 (2013).
14. C. Ding, K. Liu, C. Guo, D. Jia, and B. Cheng, *Polym. Eng. Sci.*, **56**, 4 (2016).
15. Z. Wu, M. Xue, H. Wang, X. Tian, X. Ding, K. Zheng, and P. Cui, *Polymer*, **54**, 13 (2013).
16. E. Logakis, P. Pissis, D. Pospiech, A. Korwitz, B. Krause, U. Reuter, and P. Potschke, *Eur. Polym. J.*, **46**, 5 (2010).
17. K. A. Anand, U. S. Agarwal, and R. Joseph, *Polymer*, **47**, 11 (2006).
18. Z. Li, G. Luo, F. Wei, and Y. Huang, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 7 (2006).
19. H. Frielinghaus, N. Hermsdorf, R. Sigel, K. Almdal, K. Mortensen, I. W. Hamley, L. Messé, L. Corvazier, A. J. Ryan, D. V. Dusschoten, M. Wilhelm, G. Floudas, and G. Fytas, *Macromolecules*, **34**, 14 (2001).