

폴리에틸렌나프탈레이트/폴리트리메탈렌테레프탈레이트 용융블렌드의
에스테르 교환반응 거동

II. 블렌드 시간에 따른 교환반응 정도 및 열적·물리적 특성의 분석

신동윤 · 김갑진* · 윤기종

단국대학교 공과대학 섬유·고분자공학부, *경희대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서 론

폴리에스테르계 고분자 중에서 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)는 우수한 기계적, 화학적 성질을 갖고 있어 섬유, 필름 및 산업용 자재로 널리 사용되었으나, 최근 PET보다 더욱 우수한 내열성 및 형태 안정성을 갖는 필름 재질이 요구되고 있다. 폐닐기 대신 나프탈렌기가 있는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)는 PET의 이러한 점을 보완할 수 있으나 강직한 분자쇄와 높은 결정화도로 인해 가공성이 낮은 단점이 있다[1].

따라서 PEN의 우수한 기계적 성질을 보다 폭넓게 활용하기 위해 가공성을 향상시키고자 하는 연구가 다수 발표되고 있다[2,3,4]. 특히 유사한 폴리에스테르를 블렌드할 때 에스테르 교환반응에 의해 형성되는 공중합체들에 대한 연구가 활발하다. Stewart와 Cox는 PEN/PET의 블렌드에서 혼합 시간, 온도 및 조성비에 따른 에스테르 교환반응 양상을 연구하였으며[5], Guo와 Zachmann는 solid-state ^{13}C -NMR을 통해 PEN/PET 블렌드에 있어 교환반응에 의해 형성된 공중합체에 대한 연구를 하였다[6]. Park과 Yoon은 PEN/PET 블렌드로부터 얻은 공중합체의 결정화 속도 및 결정화도가 순수한 PEN에 비해 증가한다고 보고하였고[7], Lee, Yoon 및 Park은 PEN/PET 블렌드에서 에스테르 교환반응에 의해 형성된 공중합체를 ^1H -NMR분석으로 확인하였으며[8], Yoon과 Lee도 PBT를 블렌드에 도입하여 에스테르 교환 반응을 확인한 바 있다[9].

PEN/PTMT 블렌드에 대한 연구는 아직 보고된 바 없으므로 에스테르 교환반응과 반응정도에 따른 열적, 물리적 특성에 대한 검토가 필요하다. 결정성 고분자인 PTMT는 PET와 PBT의 중간적인 열적 특성을 나타내며 또한 분자쇄의 나선 구조로 인해 폴리에스테르계 고분자 중에서 탄성 회복성과 수축 거동이 가장 우수한 것으로 알려져 있어[10-11] PET와 PBT를 블렌드에 도입할 경우와는 다른 특성을 나타낼 것으로 예상된다. 그러므로 본 연구에서는 PTMT/PEN 블렌드에서의 각 단위들의 분포 특성과 열적특성, 물리적 성질을 분석하고자 하였다.

2. 실험

2-1 시약

PEN(K社.) 및 PTMT(S社)는 24시간 건조시켜 사용하였다. 트리플루오르 아세트산(Acros Organics Co.), 클로로포름(Junsei Co.), 중수소 치환 트리플루오르 아세트산(Aldrich Co.), 중수소 치환 클로로포름(Aldrich Co.)은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2-2 블렌드

PEN/PTMT 블렌드를 얻기 위해 internal mixer(Brabender Co.)를 사용하였고, PEN/PTMT 몰비를 94/6, 91/9, 71/29, 45/55, 22/78, 7/93, 4/96로 하여 300℃에서 screw의 회전속도를 45rpm으로 5분 동안 용융블렌드하여 시료를 준비하였다. 또한 블렌드 시간에 따른 영향을 살펴보기 위하여 PTMT 55를 5, 10, 20, 30, 40분 블렌드 하였다. 블렌드 시료는 PTMT XX로 나타내고, 이때 XX는 PTMT 단위의 몰%를 나타낸다.

블렌드 시료는 부피비로 70/30인 트리플루오르아세트산과 클로로포름의 혼합용매에 용해한 후 거

름종이에 불순물을 걸러 정제하고, 비용매인 메탄올에 3회 재침전, 수세한 후 진공오븐에서 48시간 건조하여 사용하였다.

2-3 시차 주사 열 분석 (DSC)

PEN, PTMT 호모폴리머 및 각 공중합체들의 열적거동을 분석하기 위해 시차 주사 열량계 (DSC)(TA Instrument사 DSC 2010)를 사용하여 승온 속도 및 강온속도를 10°C/min로 하여 -20~30 0°C의 온도 범위에서 측정하였다.

2-4 Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR)

PTMT55를 여러 시간에서 블렌드한 시료를 정제한 후 각각 10mg을 취하여 ¹H-NMR분석을 하였다.

2-6 Mechanical Dynamic Analysis (DMA)

두께가 0.4mm인 melt casting한 필름으로 5mm×10mm의 시편을 준비하고, DMA(MAS 5800)를 이용하여 Tan δ 및 storage modulus(E')과 loss modulus(E'')을 구하였다. 온도범위는 상온에서 측정 가능온도까지 승온속도를 2°C/min, frequency는 0.5Hz으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PEN/PTMT blend의 열적 특성

Table 1은 PEN/PTMT 블렌드의 각 조성별 그리고, PTMT 55의 블렌드 시간에 따른 열적 특성을 나타낸 것이다. PTMT의 함량이 증가할수록 용융온도는 감소하며, PTMT 93에서 가장 낮은 값을 나타내고 있다. 유리전이 온도는 PTMT의 양이 증가할수록 PTMT의 유리전이 온도에 접근하며, 결정화 온도 역시 PTMT의 양이 증가할수록 감소하였다. 그러나, 블렌드 시간이 증가하면 결정화 피크가 사라지는데 이는 반응이 진행됨에 따라 랜덤한 공중합체가 형성되어 결정화가 일어나지 않기 때문이라 생각된다. 또, 반응 초기에는 단일 유리전이 온도를 나타내는데 이는 비결정 영역에서는 반응이 일어났기 때문으로 생각된다.

Table 1. Thermal characteristics of PEN/PTMT blends of various PTMT contents

Feed PTMT (mole %)	Blend time (min)	Tm (°C)	Tg (°C) with DSC	Tan δ (°C)	Tc (°C)	ΔH _{Tm} (J/g)	ΔH _{Tc} (J/g)
0 (PEN)		267.5	117.0	130.2	202.37	48.4	20.5
6	5	266	32.7/118	122.5	204.2	39.3	36.88
9	5	265.5	22.8/120	117.3	200.4	48.58	29.7
29	5	262.5/209	44/112	107.2	196	47.8/23.8	39.5
55	5	249/213	95.5	83.1	169	17.9/19.1	14.13
78	5	262.5/192	44/112	62.7	196	47.8/4.6	23.8
93	5	225.7	77	49.2	146.5	59.6	33.7
96	5	226.3	82.6	42.5	154	69.1	47.3
100 (PTMT)		229.5	28.4	36.5	162.7	59.62	48.40
55	10	241.9	77.9	88.8	-	26.0	-
	20	222.3	79.8	51.0	-	3.5	-
	30	-	80.5	N	-	-	-
	40	-	78.6	N	-	-	-

또, figure 1에서 PTMT 55의 블렌드 시간에 따른 $\tan \delta$ 를 보면 모든 블렌드 시간에서 단일 피크를 나타내어 반응이 진행되었음을 추정할 수 있다.

공중합체의 dynamic mechanical 특성은 단독고분자의 특성과 상이하며 공중합체의 조성에 따라 많은 차이를 나타낸다. 조성 및 분포가 비교적 균일한 공중합체는 단독고분자와 유사하게 sharp한 α -transition (T_g)를 갖며 균일하지 않은 공중합체는 넓은 T_g 피크를 나타낼 것이다. figure 2는 PTMT 조성에 따른 loss modulus 피크 (α -transition)를 나타낸 것으로, PTMT 조성이 29, 55일 경우 다른 피크보다 비교적 넓은 피크를 나타내고 있다. 이는 에스테르 교환반응에 의해 형성된 공중합체 중의 각 segment의 길이가 다양하기 때문이라 생각된다.

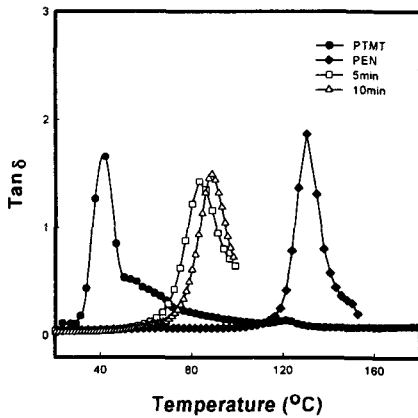


Fig. 1. Effect of blending time on the $\tan \delta$ of PTMT 55 blend.

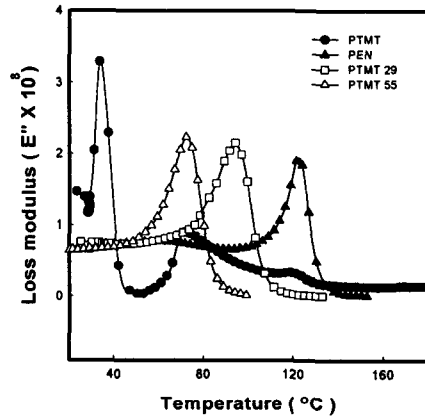


Fig. 3. The loss modulus (E'') vs. temperature of PEN/PTMT blends.

3.2 PTMT 55의 $^1\text{H-NMR}$ 분석

Figure 3은 PTMT 55의 블렌드 시간에 따른 $^1\text{H-NMR}$ spectrum중 4.4~5.0 ppm의 영역을 나타낸 것이다. 4.86 ppm의 피크는 PEN의 EG피크이며, 4.60 ppm의 피크는 PTMT에서 에스테르기에 인접한 $-\text{CH}_2$ 피크를 나타낸다. 이때 블렌드 시간이 증가할수록 4.82 ppm의 새로운 피크가 점점 증가함을 볼 수 있다. 이 새로운 피크는 구조상으로 예상해 본다면 N-TM-N, N-TM-T의 구조일 가능성이 크다. 그러나 피크가 확실히 분리되어 나타나는 것이 아니라 겹쳐져서 나타나므로 확실한 피크의 위치 및 분포양상을 분석할 수 없었다. 따라서, PEN 및 PTMT의 피크를 이론적으로 합성한 후 실제 피크를 빼주어 difference spectrum을 얻음으로써 확실하지 않았던 새로운 피크를 확인할 수 있었다. figure 4는 이러한 difference spectrum을 나타낸 것으로 5분 블렌드에서 나타나지 않았던 피크가 difference spectrum에서는 구분할 수 있었으며, 블렌드 시간이 증가할수록 4.82 ppm의 새로운 피크가 점점 커지는 것을 알 수 있었다. 따라서, PTMT 55는 모든 블렌드 시간에서 반응이 진행됨을 알 수 있어, 모든 블렌드 시간에서 단일 피크를 나타낸 $\tan \delta$ 분석과 일치함을 알 수 있다.

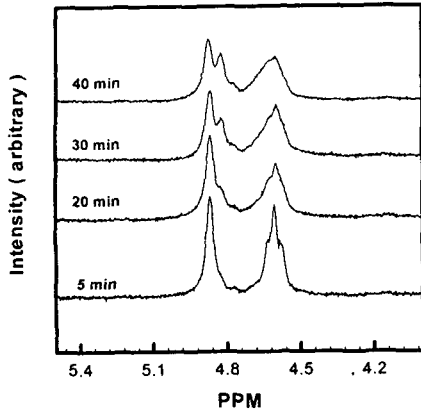


Fig. 3. NMR spectrum of the 4.0–5.5 ppm region of PTMT 55 (melt blend times of 5, 20, 30, 40min).

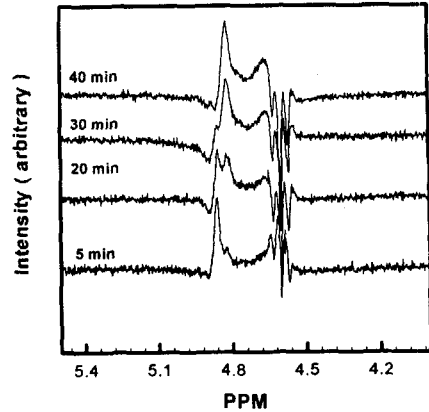


Fig. 4. Difference spectrum of the 4.0–5.5 ppm region of PTMT 55.

3. 결론

1. PEN/PTMT 블렌드 제조시 블렌드 시간에 따른 열분석 결과 5분부터 용융점의 강하가 일어나며, $\tan \delta$ 의 결과에서도 모든 블렌드 시간에서 단일 피크를 확인하여 반응이 진행되었음을 알 수 있었다.
2. 블렌드 시간에 따른 $^1\text{H-NMR}$ 분석에서, difference spectrum을 살펴 본 결과 NMR spectrum에서 확인할수 없었던 4.82 ppm의 피크를 확인할 수 있었다.
3. 각 조성에서의 loss modulus는 PTMT 29, 55의 조성에서 피크가 넓어지는데 이는 에스테르 교환 반응에 의해 형성된 공중합체 중의 각 segment의 길이가 다양하기 때문이라 생각된다

REFERENCES

1. K. Nakamae, T. Nishino and Y. Gotoh, *Polym.*, **36**, 7, 1401 (1995)
2. S. Z. D. Chang and B. Wunderich, *Macromol.*, **21**, 789 (1988)
3. S. Murakami, Y. Nishikawa, M. Tsuji, A. Kawaguchi and S. Kohjiya, *Polym.*, **36**, 2,(1995)
4. M. Cakmak, Y. D. Wang and M. Simhambhatla, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 12 (1990)
5. A. M. Ghanem and R. S. Porter *J. Polym. Sci.*, B, **27**, 2587 (1989)
6. M. E. Stewart, A. J. Cox and D. M. Naylor, *Polym.*, **34**, 19 (1993)
7. M. Guo and H. G. Zachmann, *Polym.*, **34**, 12 (1993)
8. L. S. Park and J. H. Yoon, *Polym(Kor.)*, **18**, 5 (1994)
9. K. H. Yoon and S. C. Lee, *Kor. Polym. J.*, **2**, 2 (1994)
10. S. C. Lee, K. H. Yoon and I. H. Park, *Polym.* **38**, 19 (1997)
11. B. J. Bulkin, M. Lewin and J. S. Kim, *Macromol.*, **20**, (1987)
12. I. M. Ward and M. A. Wilding, *Polym.*, **18**, 327 (1977)