2,6-Naphthalenedicarboxylate기를 함유하는 폴리에테르에스테르 탄성체의 열적, 동력학적성질에 관한 연구

안태환, 박연흠*
*(주)코오롱 기술연구소, *성균관대학교 섬유공학과*

1. 서 론

고무와 같은 유연성과 탄성을 가지면서 加硫공정이 필요없이 열가소성 성형기로 성형이 가능한 열가소성 탄성체는 1958년 E.I DuPont에 의해 폴리우레탄계 탄성섬유가 최초로 개발된 이래 낮은 생산원가와 대량생산이 쉬운 이점 때문에 많은 종류의 화합물이 개발되어 사용되고 있다.

열가소성 탄성체중에서 耐熱, 耐寒, 耐衝擊性, 耐磨耗性 등의 물성이 다른 열가소성 탄성체에 비해 월등히 뛰어난 폴리에테르에스테르계 열가소성 탄성체는 자동차의 범퍼, 고강도 호스,튜브 및 부트 등의 엔지니어링 플라스틱 사용범위까지 광범위하게 사용되고 있으며, 고온에서 염색도 가능하므로 최근에는 폴리우레탄 탄성사를 대체하는 새로운 탄성사로도 개발되고 있다.

폴리에테르에스테르계 열가소성 탄성체는 결정부분을 형성하는 폴리에스테르계 Hard segment(H/S)와 비결정부분을 형성하는 폴리에테르계 Soft segment(S/S)가 공중합되어 있다. H/S는 열에의해 가역적으로 변할 수 있는 network 구조를 이루는데, 결정성chain segment들이 분자간에 집속된(Intermolecular association)형상으로 물리적인 가교점 역할을 하고, S/S는 비교적 낮은 Tg를 갖는 비결정 부분의 chain segment로서 탄성적인 성질을 일으키는 역할을 하고 있다.

이들 H/S와 S/S를 이루는 물질의 조성을 바꾸고, 서로의 구성비율을 조합하면 다양한 특성을 갖는 탄성체를 설계할 수 있다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 물질로서는 H/S가 Poly(tetramethylene terephthalate)로 되어있고, S/S에는 Poly(tetramethylene ether)glycols와 같은 polyol이 여러 비율로 공중합되어 서로 다른 硬度와 강도 및 탄성율에 따라 다양한 상품으로 개발되어 있다(1). 이러한 폴리에테르에스테르계 열가소성 탄성체에 관한 연구는 H/S에 PET 성분을 공중합하여 그에 따른 구조와 물성을 본 것(2)에서 부터 H/S에 PBT를 공중합시킨 것(3,4)과 H/S에 Dimethylterephthalate(DMT)와 isomer인 dimethylisophthalate(DMI)를 공중합시키고 DMI의 함량변화에 따른 미세구조 및 열적성질의 변화를 본 것(5,6), H/S에 Polylactone(7,8)를 도입하여 구조 및 물성을 연구한 것에 이르기 까지 H/S의 조성과 함량에 따른 변화를 조사한 연구결과와 S/S에도 Polyol의 종류와 분자량의 변화에 따른 물성의 변화(9-11) 등 많은 연구가 최근까지 진행되고 있다. 그러나 아직도 加硫고무의 내열성과 장기 사용에 따른 내후성 등 물성면에서 폴리에테르에스테르 열가소성 탄성체가 개선되어져야 할 점은 많다. 내열성을 개선하기 위해 4,4'-bis(α-dimethylbenzyl)diphenylamine같은 산화방지제를 첨가하는 연구(12)가 많지만 첨가량 증가에 따라 물성과 가공성이 떨어지고 4,4'-bi-benzoate 같은 강직한 방향족 diacid를 도입시켜

융점을 올리려는 연구(13)도 있으나 공중합체의 융점은 높아진 반면 탄성이나 성형가공성이 떨어지는 문제가 있었다. 그리고 융점이 높은 나프탈렌 diacid화합물을 공중합 시킨 것이 특허에 출원된 것(14)은 있지만 아직 실용화된 상품이 없고 그와 관련하여 발표된 구체적인 연구결과나 data는 없다. 본 연구에서는 성형가공성과 탄성 등에 영향을 적게 미치면서 융점이 높은 방향족 diacid로써 Dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate(DMN)를 사용하여 단독 또는 Dimethylterephthalate(DMT)와 함께 H/S성분에 도입하고, Poly(tetramethylene oxide)를 S/S성분으로 사용하여 scheme 1에서와 같은 반복구조를 갖는 폴리에테르에스테르 열가소성 탄성체를 중합하였다. H/S중에서 DMN의 첨가량을 변화시켰을 때 합성된 공중합물의 성형가공성을 좌우하는 융점,유리전이점 등 열적성질과 탄성체로서의 점탄성적 물성이 어떻게 변화하였는지를 열시차중량분석기(DSC), 동력학분석장치(DMA, Rheovibron)를 이용하여 조사하였다.

2. 실 험

Dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate(DMN)는 Amoco사, 분자량 1000인 Poly(tetramethylene ether)glycols (PTMEG)는 BASF사, Dimethyl terephthalate(DMT)와 1,4-Butanediol(BD)은 Aldrich사의 제품을 사용하였다.

중합은 전형적인 상업적 중합방법(15)으로 하였다. 이관능성 methylester기인 DMN과 DMT, diol성분인 butanediol 및 macrodiol인 Poly(tetramethylene ether)glycols (PTMEG)를 2L 용량의 stainless steel로 된 Autoclave에 넣고 촉매로써 tetrabutyl orthotitanate를 이관능성 methylester물질에 대해 0.1wt%, 중합시의 분해를 막아주는 산화방지제(Ciba-geigy사의 Irganox B1171)를 전체량의 0.15wt%가 되도록 같이 주입혼합한 다음 교반하면서 100분간 온도를 250°C로 승온시켜 에스테르 교환반응을 시켰다. 1시간 동안 반응조중의 methanol을 전부 유출시킨 다음 서서히 감압하여 0.1mmHg이하까지 진공도를 떨어뜨리고 30분간 중합을 하여 알맞은 점도까지 감압하에서 중축합한 후 물속으로 토출시켜 chip으로 만들었다. Table 1에 시료의 공중합 비율 및 합성체의 고유점도를 나타냈다.

고유점성도는 Phenol-1,1,2,2-tetrachloroethane (6:4 wt ratio) 혼합용액에서 용액농도 0.5g/dl로 하여 Ubbelohde viscometer를 사용하여 30°C에서 측정하였으며 적외선 분광분석은 Chloroform으로 시료를 용해casting하여 두께 10μm이하의 필름을 만들고 FT-IR Spectrophotometer (Digilab division, FTS-40)로 분해능은 2 cm^{-1}, 주사회수 64회로 하여 측정하였다.

공중합된 시료의 성분비를 조사하기 위하여 d-chloroform용제로 용해시킨 시료를 Varian 300 ^1H NMR 로 측정하였고 공중합물의 Tg, Tm 등을 구하기 위해 시차주사 열량분석장치(Perkin-Elmer DSC 7)로 액체 질소를 냉매로 하여 질소기류하에서 측정하였다. 시료를 250°C에서 -70°C 까지 냉각(-10°C/min)시킨후 20°C의 속도로 승온하면서 측정하였다. 용융열은 시료의 단위무게에 대한 값으로 보정하였다.

동력학적 성질의 측정은 두께 100-150μm의 필름상 시료를 파지거리 30mm, 변형은 16 μm, 승온속도는 3°C/min, 주파수는 110Hz로 하여 Rheovibron DDV-2-EP(Orientech corp.)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폴리에테르에스테르 공중합체의 구조분석

합성된 공중합체의 적외선 분광분석 스펙트럼을 Fig.1에 나타냈다. (a)는 H/S가 Poly(tetramethylene terephthalate)(PBT)만으로 된 시료(PEE-1)인데 2943, 2857, 2796cm^{-1}에서 C-H stretching이 확인되었고, PBT에서는 ester중의 C=O stretching이 1727cm^{-1}, ether의 C-O stretching이 1100cm^{-1} 에서 나타나는데 공중합체에서는 각각 1715, 1105cm^{-1}까지 이동한 것으로 보아 PTMEG가 결합되어 특성 peak위치가 변한 것으로 해석되며, 이는 문헌(16)에 나타난 data와도 잘 일치하고 있다. H/S가 Poly(tetramethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate) (PTMNDC)만으로 된 시료(PEE-6)인 (b)를 보면 3068, 2943, 2857, 2796cm^{-1}에서 C-H stretching이 확인되었고, ester중의 C=O stretching이 1716cm^{-1}으로 앞에서와 같이 특성peak의 위치가 naphthalene ring의 영향으로 이동한 것을 알 수 있고, 1603, 1502cm^{-1} 에 나타나는 aromatic absorption peak 와 1100cm^{-1} 에서 ether 기중의 C-O stretching, 1187cm^{-1} 에서 naphthalene ring peak 등이 문헌(17)에 나타난 것과 일치하는 것으로 보아 공중합이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. H/S에 PBT와 PTMNDC가 섞여있는 공중합체인 (c)에서는 (a),(b)에서의 특성peak가 같은 위치에서 모두 나타나므로 공중합이 잘 되어 있음을 알 수 있다. Fig.2의 ^{1}H NMR spectrum을 보면 PEE-1시료는 4.642, 2.165ppm에서 PBT와 결합된 BD의 특성peak가 나타나고 4.570, 3.872, 2.001, 1.826ppm에서 PTMEG의 proton의 특성 peak가 나타나며, PEE-6 시료는 4.710, 2.225ppm에서 PTMNDC와 결합된 BD의 proton특성 peak가 나타나고 4.622, 3.900, 1.830ppm에서 PTMEG의 특성 peak가 나타나서 문헌(17)의 data와 잘 일치함을 알 수 있다. 그리고 aromatic성분과 diol, macrodiol의 적산된 peak면적을 계산해서 얻은 table 1의 결과를 보면 중합할 때 넣은 각각의 물질들 비율과 거의 같으므로써 각 성분이 서로 잘 공중합되었음을 알 수 있다.

Table1. Composition and intrinsic viscosity of synthesized polyetherester.

sample	feed composition DMT:DMN:diol:macrodiol	DMN contents in H/S wt %	viscosity $\eta_{sp/c}$(dl/g)	DMN contents at ^{1}H NMR
PEE-1	9 : 0 : 8 : 1	0.00	1.227	-
PEE-2	8 : 1 : 8 : 1	11.11	1.319	10.02%
PEE-3	7 : 2 : 8 : 1	22.22	1.373	18.08%
PEE-4	5 : 4 : 8 : 1	44.44	1.436	42.26%
PEE-5	2 : 7 : 8 : 1	77.77	1.495	77.27%
PEE-6	0 : 9 : 8 : 1	100.00	1.524	100.00%

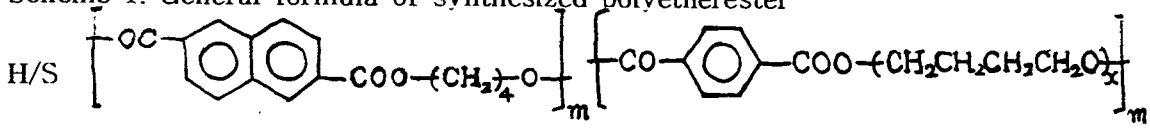
3.2 합성된 폴리에테르에스테르 공중합체의 열적성질

합성된 시료의 Tm, Tg, ΔHf를 DSC로 측정한 결과를 Fig.3에 나타냈다. Diester성분이 DMT만 함유된 PBT 100%의 H/S를 갖는 PEE-1시료는 Tm이 201.53°C였으며 PTMNDC

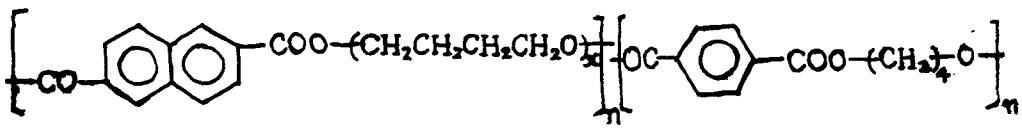
한 의도대로 공중합물의 내열성을 향상시킬 수 있는 융점이 20°C정도 올라갔음을 알 수 있다. 그러나 diester성분에 DMN어 11% 정도 함유된 PEE-2 시료부터 DMN의 함량이 증가할수록 Tm이 떨어지며 DMN이 44% 정도 함유된 시료 PEE-4에서 가장 낮은 Tm을 나타내다가 Diester성분중의 DMN 함량이 DMT 함량보다 많아질수록 다시 Tm이 증가하는 경향을 나타낸다. 이는 결정을 형성하는 H/S의 PBT블록에 PTMNDC가 도입되므로써 결정형성을 방해했기 때문인데 DMN과 DMT의 mole비가 거의 비슷한 PEE-4시료에서 가장크게 나타났다. 따라서 한가지의 diester성분으로 H/S를 만드는 것이 융점을 높이는데 바람직하다. 이것은 DMN분자가 분자구조적으로 bulky하고 분자반복단위의 길이도 DMT와 달라서 PBT 블록과 PTMNDC 블록이 서로 packing되기 어려워서 결정이 형성되는 것을 방해하기 때문이다. 결정의 무게분율을 계산할 수 있는 ΔHf의 거동을 보면 H/S가 PTMNDC 100%인 PEE-6의 34.53J/g로 PBT 100%인 PEE-1이 41.01J/g보다 작은 값을 갖는 것은 PTMNDC가 bulky한 구조 때문에 결정화 속도가 PBT보다 늦기 때문이며 이는 PBT의 반응속도를 계산한 문헌(14)의 결과와도 일치한다..

Scheme 1. General formula of synthesized polyetherester

H/S



S/S



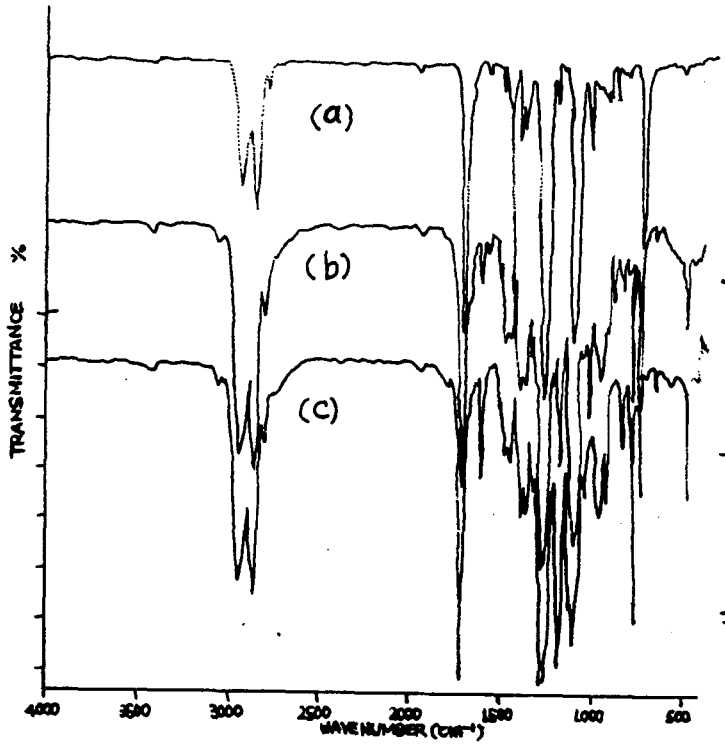


Fig.1 FT-IR spectra of polyetherester

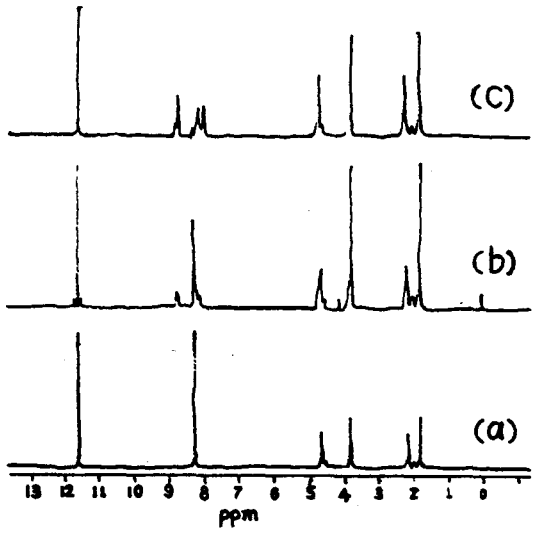


Fig.2 ^{1}H NMR spectra of polyetherester

결정을 형성하지 못한 PBT나 PTMNDC블록들은 비결정 영역에 랜덤하게 들어가 anchor역할을 하므로써 비결정영역의 유동성을 떨어뜨리는 것으로 생각된다. 이것은 각 시료의 Tg변화를 보면 알 수 있는데 diester 성분에 DMN을 많이 첨가할수록 Tg가 계속 증가하는 것으로 나타나므로 H/S중에서 결정으로 형성되지 못한 작은 블록들이 S/S의 비결정 영역에 들어가서 S/S chain들의 움직임을 방해하여 비결정부분의 유동성이 떨어지는 것이다. 그러나 현재 상업화되어 있는 조성과 같은 PEE-1시료와 융점과 유리전이온도를 비교해 볼 때 성형가공성에 문제가 없이 사용할 수 있다.

3.3 합성된 폴리에테르에스테르 공중합체의 동력학적 성질

합성된 각 시료를 DMA(Rheovibron)로 분석한 결과를 Fig.4와 Fig.5에 나타냈다. 각 시료의 저장탄성율을 보면 -60°C에서 -50°C사이에서 비결정상의 유리전이가 시작된다. 유리전이가 시작되는 점 이상의 온도부터는 결정형성이 잘 안된 PEE-2, PEE-3, PEE-4순으로 저장탄성율이 낮아짐을 알 수 있고 결정이 다시 늘어나는 PEE-5, PEE-6에서는 저장탄성율도 증가하지만 H/S가 PTMNDC 100%로 된 PEE-6의 저장탄성율은 PBT 100%로 된 PEE-1보다 낮은 값을 보이면서 유리전이로 인한 저장탄성율의 저하기울기가 완만해져 비결정부분의 유동성이 떨어진 것으로 해석되며 이것은 앞의 DSC결과에서와 같은 결과를 나타낸다. 손실 tangent($\tan\delta$)측정결과를 보면 -120°C근방에서 γ분산이라 하는 -CH2-운동과 -COO-회전에 기인하는 peak가 나타나고, 유리전이에 해당하는 α분산은 -60°C에서 100°C사이에서 관찰된다. H/S에 PTMNDC 함량이 늘어날수록 α분산의 peak위치는 고온으로 이동하여 공중합체의 Tg가 높아짐을 알 수 있다. 또한 α분산형태도 broad해지는데 이것은 결정들의 크기가 다양한 분포를 하고있는 것으로서 짧은 시간내에서는 PTMNDC의 bulky한 구조가 PBT에 비해 결정을 형성하는 능력이 떨어지기 때문으로 해석되며 이는 선행 연구결과(18)의 내용과도 일치한다.

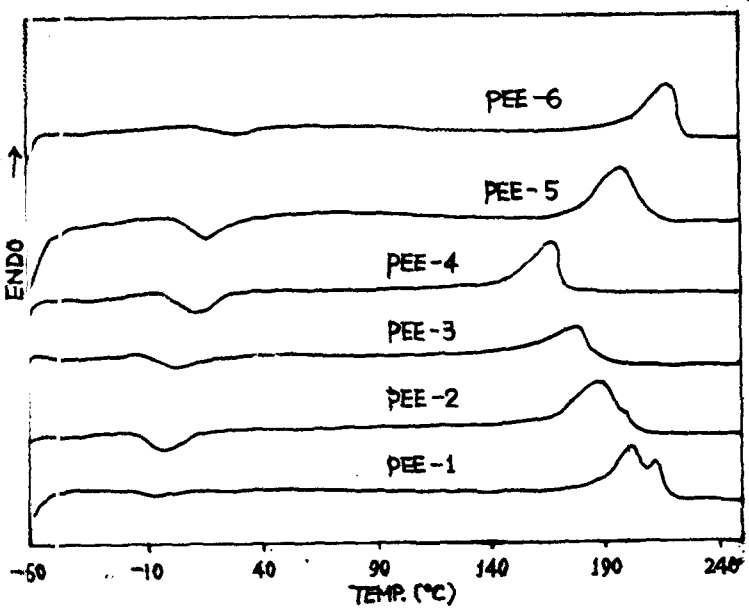


Fig.3 DSC thermograms of samples

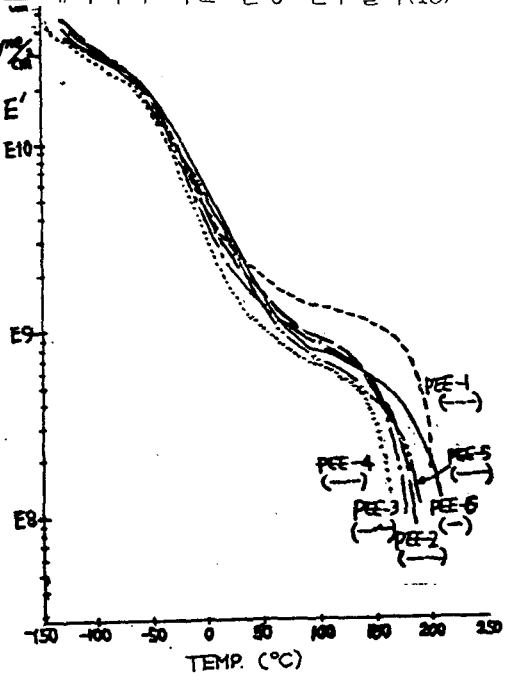


Fig.4 Dynamic tensile storage modulus

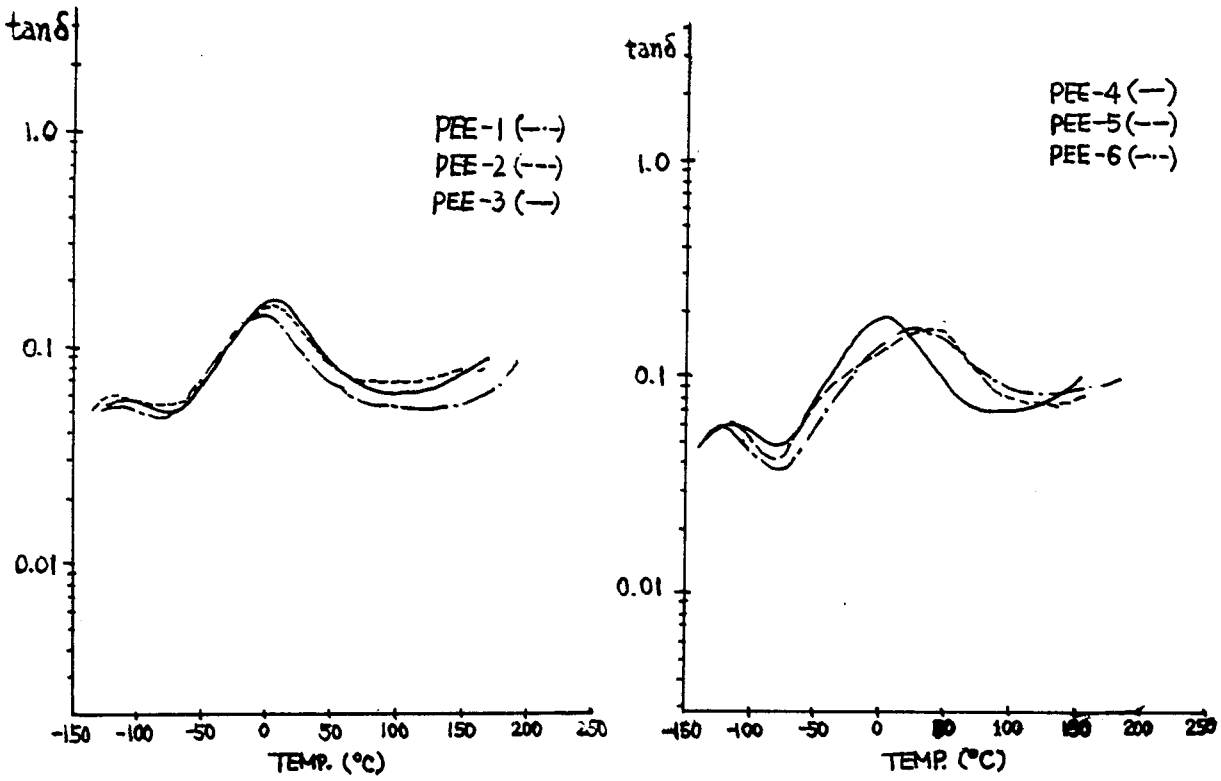


Fig.5 Dynamic tensile loss tangent data for PEE-1 to PEE-6

4. 결 론

폴리에테르에스테르 공중합탄성체의 내열성을 개선하고자 DMT보다 융점이 높은 DMN을 이관능성 methylester성분으로 도입하여 H/S가 PBT와 PTMNDC단독 또는 혼합형태가 되도록하고 S/S가 분자량 1000의 PTMEG로 된 폴리에테르에스테르 공중합탄성체를 합성하여 합성된 구조를 확인하였으며, 중합시 DMN투입함량을 증가시켜 H/S내에 bulky한 분자구조의 PTMNDC 비율을 높였을때 열적성질과 동력학적 성질이 어떻게 변화하는가를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 내열성을 높일 목적으로 도입한 DMN이 단독으로 H/S를 형성하는 경우의 공중합물의 융점은 의도대로 20°C 높아 졌으나 DMN과 DMT가 혼합되어 H/S를 이룬 공중합물은 서로의 함량이 같은 mole비 일 때 가장 낮은 융점을 나타냈다.

2) H/S에서 결정으로 형성되지 못한 블록들이 비결정영역에 자리하며 비결정부분의 유동성을 떨어뜨리므로 DMN의 투입량이 커질수록 Tg가 증가한다.

3) 동력학적 실험결과도 앞의 결과와 같이 H/S에 DMN을 많이 투입할수록 유리전이온도 이상에서 H/S가 DMT단독으로 공중합된 PEE-1보다 저장탄성율이 낮아지나 DMN이 DMT보다 많이 투입되어 공중합된 PEE-5와 H/S가 DMN 단독으로 공중합된 PEE-6는 저장탄성율이 약간 큰값을 나타낸다.