

폴리트리메틸렌테레프탈레이트/폴리에틸렌테레프탈레이트 용융 블렌드물의 구조와 성질

김남훈, 이동원, 김광일, 손태원, 류원석
영남대학교 섬유패션학부

Structure and Properties of Poly(trimethylene terephthalate)/Poly(ethylene terephthalate) Melt Blend

Nam Hoon Kim, Dong Won Lee, Kwang Il Kim,
Tae Won Son, and Won Seok Lyoo
School of Textiles, Yeungnam University, Kyongsan, Korea

1. 서론

고분자 블렌드는 이론적이고 상업적인 이유로 인하여 수 십년동안 많은 연구가 있어왔으며, 원하는 물성을 얻기위한 수단으로 방대한 연구가 지금까지 계속적으로 진행되고 있는 분야이다. 특히 poly(ethylene terephthalate)(PET)의 경우에는 산업재료나 의류용으로 사용되어지는 범용적 고분자로서 이의 물리적 개질에 관한 연구가 많이 이루어져왔다. Yu와 Saleh등은 PET와 poly(ethylene 2,6-naphthalate) 블렌드물의 유리전이온도와 용융온도에 대한 연구에서 두 개의 블렌드물이 공중합체와 같은 거동을 하고 유리전이온도는 조성분율에 따라서 선형증가 한다고 보고하였다[1]. 또한 에스테르 교환반응에 의한 상거동에 대한 연구도 진행되었다[2]. Nadka는 PET와 poly(butylene terephthalate)(PBT)의 블렌드물에 관한 연구에서 유리상에서는 블렌드물이 혼화성이 있는 하나의 상으로 존재한다고 보고하였다[3].

최근 들어 PET와 분자구조가 유사한 poly(trimethylene terephthalate)(PTT)에 대한 관심이 크게 증가하고 있는 추세이다. PTT는 분자구조내에 3개의 메틸렌기를 가지는 폴리에스테르계 고분자의 하나로서 2개의 메틸렌기를 가지는 PET나 4개의 메틸렌기를 가지는 PBT와는 다른 구조적 특성을 가지는 반결정성 고분자의 하나로 이를 원료로한 섬유에 대해서도 활발히 연구가 진행되고 있다. 3개의 메틸렌기를 가지는 PTT의 분자구조는 PET나 PBT와는 달리 굽어진 나선형 구조를 나타내게 된다[3-6]. 이에따라 기존의 PET에서는 발현되기 어려웠던 우수한 신도가 얻어지거나 유리전이 온도 및 용융온도가 PET보다는 더 낮은 것으로 알려져 있다. 따라서 나일론에 견줄 만한 신도를 가지면서도 저온염색이 가능하여 차세대 섬유용 고분자로서 그 인식이 점차 확대되어지고 있다. 기존의 공정에 그대로 적용할 수 있는 것 또한 차세대 섬유로서의 커다란 장점이라 할 수 있다. 최근에는 1,3-propanediol의 원가가 더욱 낮아지고 있는 추세에 있으며, 천연에서 더욱 쉽게 얻어지고 있다는 결과가 보고되어지고

있는점도 주목할 만한 일이다.

이 실험에서는 PET와 PTT의 블렌드물을 다양한 조성으로 제조하고 그의 구조와 성질을 특성해석 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

PTT와 PET는 고유점성도가 각각 0.92, 0.65인 것을 사용하였으며 소광제인 TiO_2 등이 첨가되지 않은 것을 사용하였으며 T_g 이하의 온도에서 24시간 진공 건조한 것을 사용하였다.

2.2 블렌드

PTT/PET의 중량비를 10/90, 30/70, 50/50, 70/30, 90/10으로 하여 twin-screw brabender를 사용하여 블렌드 하였다. Screw speed를 50rpm으로 고정하여 265°C에서 5분간 블렌드 하였다.

2.3 시차주사열량분석

블렌드물의 열분석은 시차주사열량분석기(DSC 2010, Dupont)를 사용하였으며, 1차 승온을 통하여 열이력을 제거한 후 승온속도 10°C/min씩 265°C까지 승온하면서 유리전이온도, 승온결정화 온도 및 용융온도를 측정하고 다시 10°C/min씩 30°C까지 냉각시키면서 냉각 결정화온도를 측정하여 각각 비교하였다.

2.4 주사전자현미경분석

블렌드물의 미세학적 형태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Hitachi 4200)을 사용하였다. 시료는 액체질소에 냉각후 파단면을 gold sputtering하여 이용하였다.

2.5 열중량분석

블렌드물의 열중량분석을 위하여 열중량분석기(TGA2050, Dupont)를 사용하여 승온속도를 30°C/min하여 20°C/min에서 550°C/min까지 관찰하였다.

2.6 광각 X선 회절

광각 X선 회절기(Rigaku D/max-2500)를 사용하여 블렌드물의 결정구조를 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Figure 1은 블렌드시의 중량비에 따른 유리전이온도, 승온 결정화온도 및 용융온도 DSC 승온곡선들이다. PTT와 PET의 유리전이온도는 각각 37.8°C과 73.2°C을 나타내고 있다. 블렌드물의 혼화성을 결정하기 위한 일반적인 방법 중에 하나인 유리전이

온도의 관찰에 있어서 전 조성에서 하나의 뚜렷한 유리전이온도를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 유리전이온도의 증량비에 따른 의존성을 Fox식을 이용하여 실험치와 계산치를 비교하였으며 두 값이 잘 일치함을 확인하였다. 유리전이온도가 나타나기 시작하는 범위의 폭도 전 조성에서 일정한 것으로 보아 두 개의 물질이 상용성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

증량비 50/50에서는 비교적 넓은 두 개의 용융피크를 나타내고 있으며, 이 조성에서는 두 개의 독립적인 결정을 형성하고 있음을 알 수 있다. 경쟁적으로 두 개의 결정의 생성됨으로 인하여 결정의 크기가 작은 불완전한 각각의 결정이 형성되어진 것으로 생각되어진다. 한편 50/50이 아닌 경우에는 순수한 PTT에서 PET의 함량이 증가함에 따라 블렌드물의 용점이 단일상의 PTT와 비교하여 낮아지고 있음을 알 수 있다. 이는 순수한 PTT결정에 PET가 defect로 작용하여 PET결정의 lattice distortion을 증가시켰기 때문이라고 예측된다. 순수한 PET로부터 PTT의 함량을 증가시켰을 때도 유사한 경향을 나타내고 있다. 이로부터 PTT와 PET 블렌드물의 결정구조는 50/50으로 블렌드 되었을 때는 상호 경쟁적인 2개의 결정구조이고, 어느 한쪽 성분이 많게 되었을 때는 상대적으로 적은 성분이 많은 성분의 순수격자 안에서 defect로 작용하는 뒤틀린 결정(distorted crystal) 구조라고 결론 지어진다. 블렌드물의 냉각결정화 온도는 증량비 50/50에서 가장 낮음이 확인되었다.

용융 블렌딩에 의하여 에스테르 교환반응이 일어남을 확인하였고, 용융 블렌딩의 시간에 따른 열적성질과 각각 다른 온도에서의 열처리에 따른 상거동을 DSC와 전자현미경을 통하여 확인하였다.

참고문헌

- 1) Yu Shi, Saleh A. Jararin, *ANTEC '98* (1991)
- 2) S. C. Lee, et al., *Polymer*, **38**, 4831, (1997)
- 3) N. Avramova, *Polymer*, **36**, 801 (1995)
- 4) I. J. Desborough, I. H. Hall and J. Z. Neisser, *Polymer*, **20**, 545 (1979)
- 5) M. Ward and M. A. Wilding, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **14**, 263 (1976)
- 6) J. G. Smith, C. J. Kibler, and B. J. Sublett, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **4**, 1851, (1966)
- 7) H. L. Traub, P. Hirt, and H. Herlinger, *Chem. Fibers Inter.*, **45**, 110 (1995)
- 8) J. A. Moore, and S. Kaur, *Macromolecules* **31**, 328 (1998)

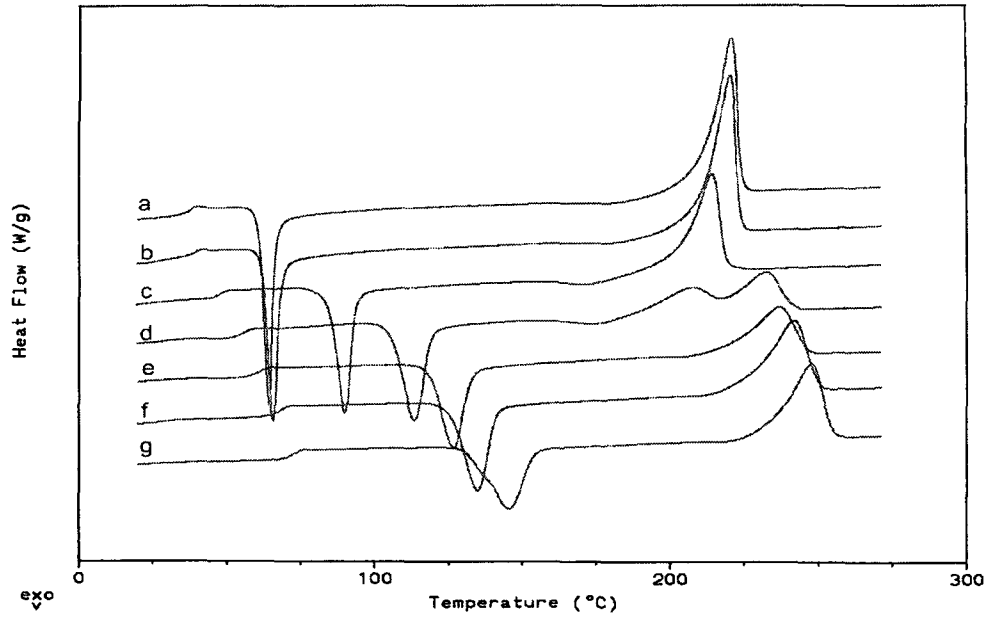


Fig. 1. DSC thermograms of PTT/PET blends
(a: 100/0, b: 90/10, c: 70/30, d: 50/50, e: 30/70, f: 10/90, g: 0/100)

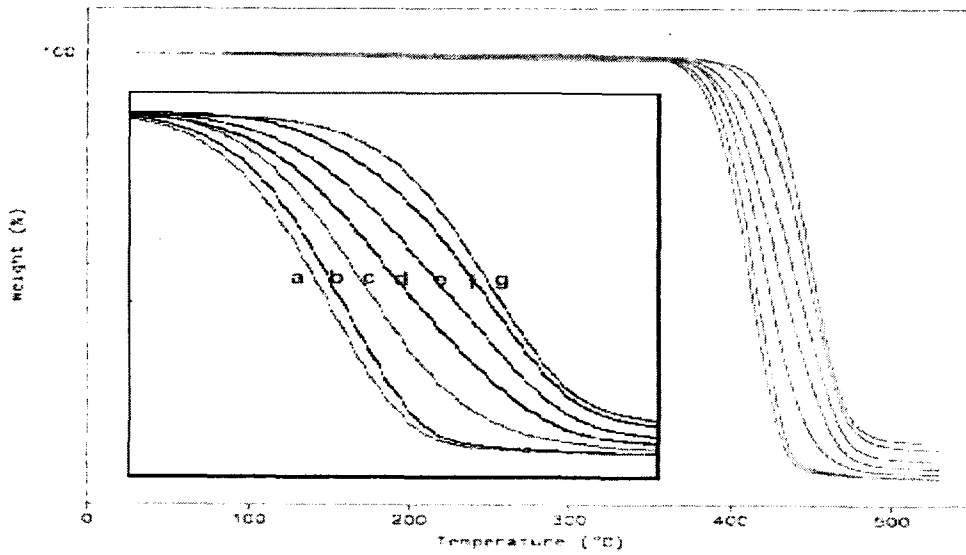


Fig. 2. TGA thermograms of PTT/PET blends
(a: 100/0, b: 90/10, c: 70/30, d: 50/50, e: 30/70, f: 10/90, g: 0/100)