

폴리에틸렌 나프탈레이트/폴리에틸렌 테레프탈레이트 블렌드의 열적 및 물리적 특성

손준식 · 정호규* · 지동선

단국대학교 섬유공학과, *(주)효성 섬유기술연구소

Thermal and Physical Properties of PEN/PET Blends

Jun Sik Son, Ho Gyu Jeong*, and Dong Sun Ji

Department of Textile Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

* Hyo Sung(Co.), R/D Center for Fiber & Textile, Seoul Korea

1. 서 론

폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)는 섬유용 및 각종 산업용 소재로 가장 널리 이용되고 있는 고분자 중의 하나이다. 그러나 가공기술에 의한 PET 자체의 개질만으로 고기능성 소재로서의 다양한 요구를 충족시키기에는 한계가 있는 것으로 알려지고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위한 방법으로 PET의 벤젠고리 대신에 나프탈렌 고리로 치환하여 PET보다 유리전이 온도와 용융 온도가 높고 형태안정성 및 기계적 물성이 우수한 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)가 개발되었으며, 최근 독일의 Degussa사와 미국의 Shell사 등이 저가로 PEN의 원료 물질인 2,6-naphthalene dicarboxylic acid(NDA)의 생산량을 늘림으로써 PEN의 용도가 급격히 확산되고 있다. 따라서 이러한 PEN의 우수한 기계적 성질을 보다 폭넓게 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며[1-3], 특히 PEN/PET의 블렌드에 관한 연구로 블렌드의 혼합시간, 온도 및 조성비에 따른 에스테르 교환반응에 관한 연구, 반응시간에 따른 기계적특성에 관한 연구[4], 그리고 PEN/PET 블렌드의 에스테르 교환반응에 의한 공중합체에 관한 연구[5], 결정화 속도에 관한 연구[6] 등이 보고되고 있다. 일반적으로 에스테르 교환반응과 축중합 반응을 거쳐서 만들어진 PEN 중합체는 대부분 고유점도가 0.65 dL/g 이하로서 고강도의 섬유를 얻기에는 어느정도 한계가 있는 것으로 알려지고 있다. 따라서 기계적 특성이 우수한 고강도의 섬유를 얻기 위해서는 고상중합과 같은 방법으로 고점도로 중합한 PEN 중합체가 요구된다고 할 것이다.

본 연구에서는 고상중합에 의해 제조된 고유점도 0.93 dL/g의 고점도 PEN과 PET를 원료로 사용하여 용융 블렌딩 방법으로 PEN/PET 블렌드를 제조한 후 블렌드 조성비에 따른 상호에스테르 교환반응의 확인 및 PEN의 함량에 따른 상호에스테르 교환반응이 블렌드의 열적 및 물리적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 원 료

PET(K사)는 고유점도 0.62 dL/g, 무게평균분자량 18,000, PEN(H사)은 고유점도 0.93 dL/g을 사용하였다.

2.2 블렌드 제조 및 분석

PEN/PET 블렌드는 Haake사의 Rheomix(600P, Germany) 사용하여 300°C에서 45 rpm으로 5분간 혼련하여 제조하였으며 이때 PEN/PET 블렌드의 조성비는 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 100/0 (wt.%)으로 하였고, 제조된 블렌드를 가지고 노즐직경이 0.052 inch(13.2 mm)의 단공 방사다이가 장착된 Instron사의 Capillary rheometer를 사용하여 300°C에서 연신비를 10으로 하여 모노필라멘트를 제조하였다.

에스테르 교환반응을 확인하기 위하여 200MHz Varian사의 (Gemini 200, U.S.A) ¹H-NMR을 사용하였고, 이때 용매로 deuterated chloroform/trifluoroacetic acid를 무게비 70/30으로 만든 혼합용액에 20 mg의 시료를 용해시켜 분석하였다. DSC분석은 Instrument사의 시차 주사 열량계(DSC 2010, U.S.A)를 사용하였고, TGA분석은 Mettler사의 열중량 분석기(TA-50, Switzerland)를 사용하였다. 또한 Mac Science사의 X-ray 회절 장치(MX18, Japan)를 이용하여 결정구조의 회절패턴을 알아보았고, Lloyd사의 만능시험기인 UTM(LR10K, U.S.A)을 사용하여 시료의 인장강도, 신도, 인장탄성률을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 PEN/PET 블렌드 시료의 열적거동을 나타내는 DSC 측정 결과이다. PET의 용융온도는 259°C, PEN의 용융온도는 276°C에서 피크가 나타나고 있다. 그리고 용융열량의 크기가 PEN의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 PEN/PET 블렌드시 형성되는 결정의 양이 순수 PEN 및 PET보다 작음을 알 수 있다. 그리고 PEN의 함량이 30 wt.% 이상의 블렌드 시료에서 PEN 및 PET에 기

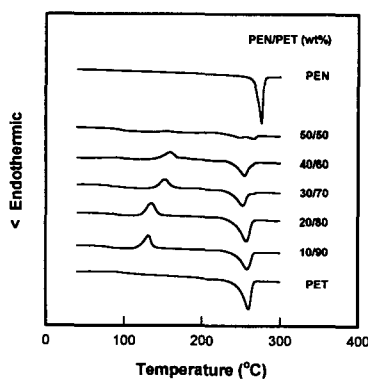


Figure 1. DSC thermograms of PEN/PET blends at 300°C for 5 minutes.

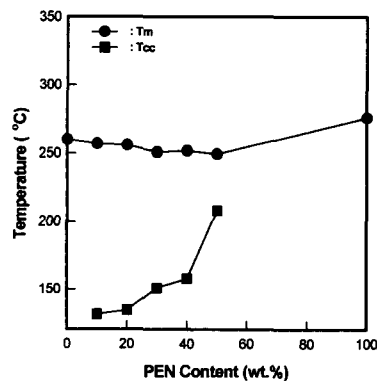


Figure 2. Changes in melting and cold crystallization temperatures of PEN/PET blends with PEN contents at 300°C for 5 minutes.

인하는 용융피크가 각각의 단독 고분자의 용융온도보다 강화되어 모두 나타나고 있다. 이는 에스테르 교환반응이 일부 진행되었기는 했으나 반응시간이 짧아 각각의 단위가 별도로 결정화 될 수 있으므로 나타나는 결과라고 생각된다. Figure 2는 DSC 측정 결과로부터 얻은 PEN/PET 블렌드 시료의 용융온도와 저온결정화온도를 나타낸 것이다. PEN의 함량이 증가할수록 PET의 용융온도가 점차 감소하는 경향을 나타냄으로써 상호 에스테르 교환반응이 미약하지만 어느정도 진행되었음을 알 수 있다. 그리고 저온 결정화 온도는 PEN의 함량이 30 wt.% 이상으로 증가할수록 점차 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 일정량 이상의 PEN을 첨가할 경우 PEN/PET 블렌드 주쇄의 경직성을 유발시키고 동시에 용융 블렌딩시 발현되는 상호 에스테르 교환반응에 의하여 상대적으로 결정화가 쉽지 않음을 의미한다. PEN/PET 조성비가 50/50 wt.%인 경우 용융열량이 가장 낮고 결정화 피크가 사라지는 것으로부터 두 함량이 비슷한 경우 반응이 많이 진행되어 랜덤한 공중합체가 형성되었을 것으로 생각된다.

Figure 3은 PEN/PET 블렌드 시료의 PEN 함량에 따른 4.5~5.1 ppm영역의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 4.9 ppm에 나타나는 PEN의 ethylenic proton에 기인하는 피크와 4.8 ppm에 나타나는 PET의 ethylenic proton에 기인하는 피크 그리고 PEN의 함량이 30 wt.% 이상에서 4.85 ppm부근에서 새로운 환경에 기인한 피크가 나타남으로써 에스테르 교환반응이 일어났음을 확인할 수 있다. 또한 PEN/PET의 조성비가 50/50 wt.%에서 4.85 ppm부근의 면적이 커지므로 두 고분자 조성비가 같을 경우 상호 에스테르 교환반응이 많이 진행된 것을 알 수 있다. 이들 피크의 면적비에 의해 상호에스테르 교환반응의 정도를 구하여 Figure 4에 나타내었다. PEN/PET의 조성비가 30/70 wt.%인 경우 6%, 40/60 wt.%인 경우 8%, 50/50 wt.%인 경우 20%로 조성비가 같을 경우 가장 높은 상호에스테르 교환반응을 가짐을 알 수 있다. 이는 에스테르 교환반응이 진행되었을 것으로 예상했던 열분석 결과를 뒷받침 할 수 있다.

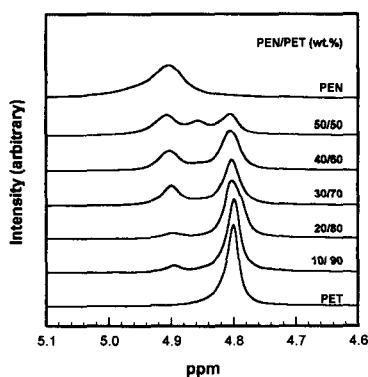


Figure 3. ¹H-NMR spectra of PEN/PET blends with PEN contents at 300°C for 5 minutes.

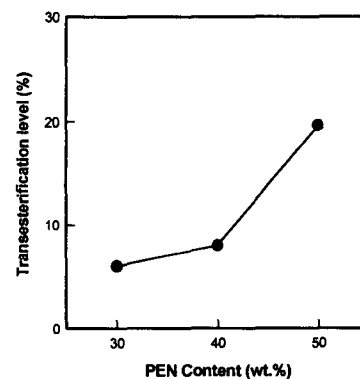


Figure 4. Change in transesterification level with PEN contents of PEN/PET blends at 300°C for 5 minutes.

4. 결론

고점도의 PEN과 PET를 원료로 사용하여 PET/PEN 블렌드를 제조하는 경우 상호 에스테르 교환반응은 PEN 함량 30 wt.%에서 나타나기 시작하여 PEN 함량 50 wt.% 시료에서 가장 활발한 진행이 이루어짐을 알 수 있었다. 또한 PEN의 함량이 증가할수록 용융 온도와 용융 열량이 감소하는 경향을 나타냄으로써 상호에스테르 교환반응은 블렌드의 열적 및 물리적 특성에 크게 영향을 미침을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. B. S. Kim and S. H. Jang, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1421(1995)
2. K. M. Kit and J. M. Schultz, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 680(1995)
3. K. H. Yoon and S. C. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1807(1995)
4. M. E. Stewart, A. J. Cox and D. M. Naylor, *Polymer.*, **34**, 19(1993)
5. F. J. B. Calleja, L. Giri and H. G. Zachmann, *J. Materials Sci.*, **32**, 1117(1997)
6. M. Guo and H. G. Zachmann, *Polymer.*, **34**, 12(1993)