

세그먼트화 블록코폴리에테르에스테르의 소프트세그먼트의 결정화에 미치는 하드세그먼트의 영향

김해영, 장영주, 백두현

충남대학교 섬유공학과

The Effect of Hard Segment on the Soft Segment Crystallization in the Segmented Block Copolyetheresters

Hae Young Kim, Young Joo Jang, Doo Hyun Baik

Dept. of Textile Eng., Chungnam National Univ., Daejeon 305-764, Korea

1. 서 론

세그먼트화 블록코폴리에테르에스테르는 결정을 형성할 수 있는 하드세그먼트와 비결정성의 소프트세그먼트로 이루어진 열가소성 고무탄성체이다. 일정한 분자량 이상에서 소프트세그먼트는 결정화¹를 이루게 되어, 하드세그먼트의 종류²나 조성, 소프트세그먼트의 길이³에 의해 구조와 물성이 영향을 미치는 것처럼 비결정상에서의 결정화로 물성이 변하며 특히 저온에서의 성질에 영향 미치게 된다.

본 연구에서는 다양한 종류의 하드세그먼트에 따라 변화하는 저온에서의 소프트세그먼트의 결정화와 용융에 대하여 연구하였다.

2. 실험

Poly(butylene terephthalate)(4GT), poly(trimethylene terephthalate)(3GT), poly(butylene naphthalate)(4GN)를 하드세그먼트로, 소프트세그먼트를 분자량 2900의 poly(tetramethylene glycol)(PTMG)하여 하드/소프트세그먼트 함량비 20, 35, 50, 65, 80wt%의 공중합체를 중합하였다. PTMG의 분자량에 따른 변화를 보기 위해 4GN-PTMG 2000, 1000으로 비교하였다. DSC(TA DSC 2910)를 이용하여 질소 기류하에서 승온속도 20°C/min으로 온도 범위는 -70 ~ 250°C로 하여 공중합물의 결정화와 용융에 대하여 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소프트세그먼트의 용융과 결정화

각 공중합체의 DSC로 분석한 용점과 결정화 온도를 Table 1에 나타내었다. PTMG분자량이 2000과 2900에서 2개의 용융곡선과 결정화곡선이 나타난다. 낮은 온도에서 나타나는 결정화(T_{cl})와 용융(T_{ml})은 소프트세그먼트의 것이다. 동일한 하드세그먼트인 경우, 소프트세그먼트의 함량이 변화함에 따른 용점과 결정화온도의 변화는 크지 않으며 용해열(ΔH_{ml})이나 결정화열(ΔH_{cl})은 소프트세그먼트 함량에 선형적으로 비례한다. 이는 함량의 변화는 있지만 소프트세그먼트 사슬의 평균 길이가 1.017 ~ 1.508개로 결정화가 이루어지기 때문이다. 또한 4GN-PTMG 1000의 경우에는 소프트세그먼트의 결정화와 용융을 타내지 않았다. Figure 1에는 하드세그먼트에 따른 용점과 결정화 온도를 비교한 것이다. (a)에서 4GN-PTMGN이 가장 낮은 온도에서 결정화를 이루는 반면 (b)에서 3가지 모두 20°C부근에서 용융한다. 이는 소프트세그먼트의 결정화시에 분자사슬의 움직임이 하드세그먼트의 결정에 따라 영향을 받지만 용융시에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. PTMG분자량 2000의 결정화와 용융에 대해서도 나타내었다.

4. 참고문헌

- 1) F. Lembicz and J. Slonecki, *Makromol. Chem.*, **191**, 1363 (1990).
- 2) J. R. Wolfe, Jr., *ACS Adv. Chem. Ser.* **176**, 129 (1979).
- 3) S. Fakirov and T. Gogeva, *Makromol. Chem.*, **191**, 615 (1990).

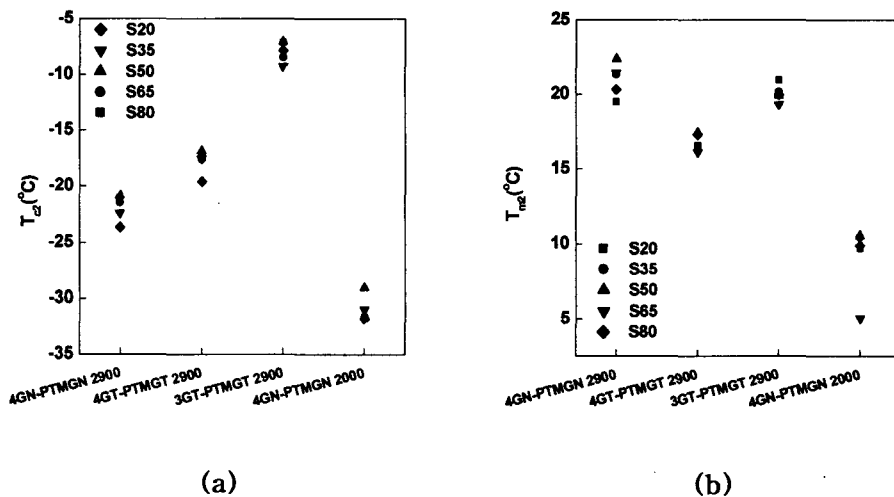


Figure 1. Comparison of melt and crystallization temperatures between polyetherester samples. (a) crystallization temperature distribution (b) melting temperature distribution.

세그먼트화 블록코폴리에스테르의 소프트세그먼트의 결정화에 미치는
하드세그먼트의 영향

Table 1. Thermal properties of copolyetheresters samples

	SSC (wt%)	Exo1		Exo2		Endo1		Endo2	
		ΔH_{c1} (cal/g)	T_{c1} (°C)	ΔH_{c2} (cal/g)	T_{c2} (°C)	ΔH_{m1} (cal/g)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m2} (cal/g)	T_{m2} (°C)
4GN- PTMGN 2900	20	4.88	-23.68	27.41	192.21	4.11	19.48	29.50	240.16
	35	9.41	-22.43	20.32	184.25	8.99	21.33	21.50	238.87
	50	15.87	-20.88	12.86	145.53	15.07	22.37	15.10	236.57
	65	19.33	-21.46	9.46	137.36	19.14	21.44	8.54	232.12
	80	25.01	-21.32	3.98	128.43	24.13	20.30	2.48	227.50
4GT- PTMGT 2900	20	0.72	-19.61	8.38	178.08	0.47	16.56	6.00	221.23
	35	1.98	-17.58	7.36	171.44	1.56	17.29	5.93	219.39
	50	3.29	-16.88	5.14	158.70	3.93	17.44	4.50	217.77
	65	4.24	-17.62	3.72	139.30	5.34	16.12	2.27	215.56
	80	6.32	-17.42	3.21	109.83	7.59	17.30	1.20	176.77
3GT- PTMGT 2900	20	1.32	-7.86	9.45	164.33	1.47	20.96	13.42	227.35
	35	2.07	-9.26	7.48	152.50	2.30	20.15	9.38	226.38
	50	4.24	-7.07	5.74	129.90	5.07	19.91	6.14	224.17
	65	5.66	-8.46	1.15	91.58	7.02	19.31	3.17	222.33
	80	7.69	-7.12	1.46	85.77	9.28	19.96	2.41	168.36
4GN- PTMGN 2000	20	1.89	-31.81	28.58	188.13	1.17	9.73	29.52	239.05
	35	4.30	-30.96	20.42	182.76	5.46	10.48	20.43	237.01
	50	6.99	-29.06	14.94	173.19	9.52	10.55	11.65	232.20
	65	7.01	-31.65	11.79	133.53	12.37	5.03	4.70	228.41
	80	11.31	-31.62	3.04	82.78	18.65	9.90	1.46	182.18
4GN- PTMGN 1000	20	-	-	7.06	172.89	-	-	5.37	231.63
	35	-	-	5.98	165.02	-	-	4.84	222.44
	50	-	-	4.76	133.51	-	-	4.13	201.74
	65	-	-	2.93	81.52	-	-	2.50	182.75
	80	-	-	0.66	19.19	-	-	1.24	130.74