

PTT/PTN 블렌드의 Synchrotron SAXS 분석

김영호, 최재원, 이한섭*

송실대학교 섬유 및 패션정보공학부, *인하대학교 섬유공학과

Synchrotron SAXS Analysis of PTT/PTN Blends

Young Ho Kim, Jae Won Choi, and Han Sup Lee*

School of Textiles, Soongsil University, Seoul, Korea

*Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

1. 서 론

폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)(PTT)와 폴리(트리메틸렌 나프탈레이트)(PTN)는 모두 방향족 폴리에스테르계 고분자들이지만 같은 계열의 다른 고분자에 비해 연구가 많이 진행되어 있지 않다. 특히 PTT가 포함된 블렌드계의 경우 최근에 들어서야 방향족 다른 폴리에스테르계 고분자와의 블렌딩에 관한 몇가지 보고가 있을 뿐이다 [1-3]. 이같이 PTT가 포함된 방향족 폴리에스테르 고분자들끼리의 블렌딩계인 경우 일부 계에서는 PTT와 다른 고분자 사이에 혼화성을 보이지만, 일부 계는 혼화성이 없다. 한편, PTT와 PTN은 모두 3개의 메틸렌기를 갖는 방향족 폴리에스테르 고분자이지만, PTT의 결정화 속도가 매우 빠른 반면 PTN은 결정화속도가 매우 느리다[4]. 따라서 PTT와 PTN을 서로 블렌딩하면 서로의 결정화속도에 영향을 미치는 등 물성을 상호 보완할 수 있을 것으로 기대된다.

지금까지 대부분의 방향족 폴리에스테르계 고분자들 사이의 블렌딩에 관한 연구는 주로 에스테르 교환반응에 따른 영향을 DSC 등을 이용하여 열분석하거나, NMR을 이용하여 sequence length를 구하고 이에 따라 공중합체의 랜덤화도를 구하거나, 또는 이에 따른 기계적 물성을 분석하는 것이었다[2-3]. 이와는 달리 본 연구에서는 에스테르 교환반응의 영향에 따른 PTT/PTN 블렌드물의 거동을 SAXS를 통하여 분석하고자 하였다. 이를 위하여 먼저 PTT/PTN 용액 블렌드물을 제조하고, 용융 시간을 달리한 필름 시료를 얻은 후 이들을 synchrotron SAXS, DSC, DMA를 사용하여 분석하였다. 또 PTT/PTN 블렌드 시료들을 승온시키면서 각 온도에서의 SAXS 패턴을 얻고 이들을 분석하여 에스테르 교환반응에 따른 블렌드물의 미세구조 변화를 검토하였다.

2. 실험

PTN은 1,3-propanediol과 dimethyl-2,6-naphthalate로부터 중합하여 칩 상태로 만

든 후 사용하였으며(고유점도(IV) 0.48dl/g), PTT는 Shell사의 칩(IV 0.92dl/g)을 사용하였다. PTT와 PTN은 모두 TiO₂ 등의 첨가제가 포함되지 않은 것들 이었으며, 130°C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조한 후 사용하였다.

PTT와 PTN을 각각 1,1,2,2-tetrachloroethane/phenol(1:1, w/w) 혼합용액을 용매로 하여 용해시킨 후 서로 다른 비율로 혼합하였다. 이들을 다량의 메탄올에 교반시키면서 침전시키고 수회 여과하여 백색 플레이크 형태의 시료를 얻었다. 이렇게 얻어진 용액 블렌드물을 열판이 장착된 프레스 사이에 넣고 260°C에서 용융시킨 후, 용융 시간을 달리한 필름 시료를 만들어 분석용 시료로 사용하였다.

DSC(Perkin-Elmer사, DSC7) 분석은 질소기류 하에서 10°C/min의 승온속도로 행하였다. small angle X-ray scattering(SAXS) 분석은 포항가속기연구소 beamline 4C1의 synchrotron X-ray source(wavelength ; 1.608Å)를 사용하였다. 이 때 각각의 시료들은 X-ray beam path에 장착된 가열 장치에 위치시킨 후 상온에서 약 240°C까지 승온시키면서 two-dimensional CCD detector(1242×1152 pixels, Princeton Instrument Inc.)를 사용하여 SAXS pattern을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

PTT와 PTN을 용액 혼합하여 제조한 블렌드물은 DSC로 분석하면 하나의 T_g 인 것처럼 나타나나, 용액 혼합한 블렌드물을 용융시켜 얻은 필름 시료를 DMA로 분석하면 2개의 T_g가 나타나 서로 상용성이 없음을 알 수 있었다. 그러나 이들을 용융상태에서 어느 시간 이상 유지시키면 에스테르 교환반응이 일어나 용융 피크가 점차 하나로 나타났다. 이렇게 하나의 용융 피크로 나타나는 것은 PTT와 PTN이 용융 시간이 증가함에 따라 에스테르 교환반응에 따라 점차적으로 공중합체를 형성해 나가는 것을 의미한다.

일반적으로 SAXS 현상은 물질내의 결정과 비결정의 구조에서 각 상의 전자밀도 분포 차이에 의해서 나타나게 된다. Figure 1은 PTT, PTN 및 PTT/PTN 블렌드물을 각각 260°C에서 5분간 용융시켜 얻은 필름을 시료로 하여 온도를 올리면서 2-D SAXS 패턴을 얻고 이를 분석하여 구한 linear intensity profile이다. 이들 그림에서 최대 강도에서의 scattering vector(q)를 측정하고 Bragg 법칙을 이용한 식 (1)에 의해 장주기(long period)를 구할 수 있다.

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda, \quad d = 2\pi / q_{\max} \quad (1)$$

Figure 1을 보면 PTT 및 PTN 모두 측정 온도가 증가함에 따라 q_{\max} 가 낮은 값으로 이동함을 알 수 있다. 한편, PTT/PTN(50:50) 블렌드물을 260°C에서 5분 용융시켜 얻은 시료를 승온시키면서 측정한 결과를 보면 상온에서는 PTT와 PTN에 기인하는 피크가 각각 관찰되지만, 온도가 높아짐에 따라 하나의 피크로 되면서 q_{\max} 는 낮은 값 쪽으로 이동하고 있다. 이로부터 구한 장주기는 온도가 올라감에 따라 증가하였다.

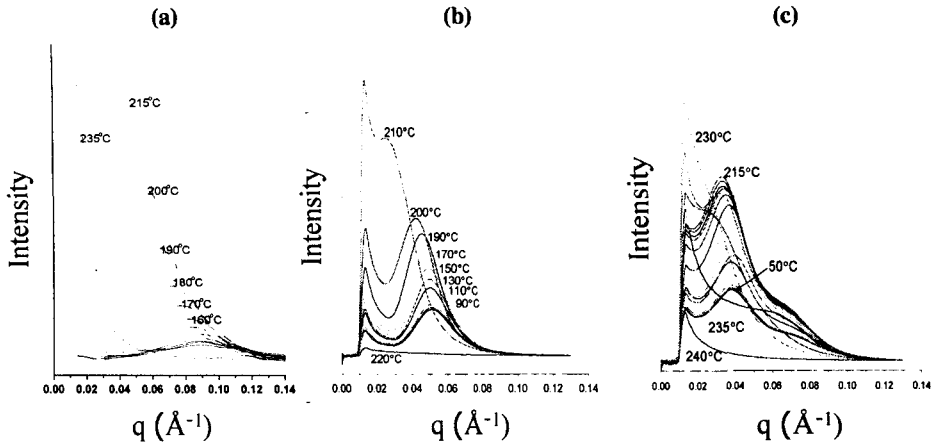


Figure 1. SAXS profiles of (a) PTT, (b) PTN, and (c) PTT/PTN(50:50) melted at 260°C for 5 min.

4. 참고문헌

- 1) Y.H. Kim, J.W. Choi, J.W. Cho, and H.S. Lee, *Polymeric Materials: Science & Eng.*, **85**, 373(2001).
- 2) 방경, 김정철, 김영호, *Proceedings of the Korean Textile Conference*, **33**(1), 53(2000).
- 3) K. Y. Lim and K. J. Yoon, *J. Korean Fiber Soc.*, **37**(9), 500(2000).
- 4) 정영규, 조원호, 이상철, *Proceedings of the Korean Textile Conference*, **33**(1), 69(2000).

감사의 글 : 포항가속기 연구소에서의 방사광을 이용한 실험은 과학기술처와 포항중합제철의 지원을 받은 것임.