

폴리(부틸렌 테레프탈레이트)의 물성에 대한 윤활제의 효과

김효갑 · 김준경* · 임순호* · 이건웅* · 박민* · 강호종†

단국대학교 고분자공학과, *한국과학기술연구원 고분자하이브리드

(2003년 7월 25일 접수, 2004년 5월 17일 채택)

Effect of Lubricants on the Physical Properties of Poly(butylene terephthalate)

Hoygap Kim, Junkung Kim*, Soonho Lim*, Kunwong Lee* Min Park*, and Ho-Jong Kang†

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,

#8 Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea

*Polymer Hybrid Research Center,

Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-796, Korea

†e-mail : hjkang@dku.edu

(Received July 25, 2004; accepted May 17, 2004)

초록 : 윤활제 첨가에 따른 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) [PBT]의 유변 특성 및 열 안정성 변화에 대하여 살펴 보았다. 윤활제로 칼슘 스테아레이트 (CaST)와 아디프산 글리콜 폴리에스터 (AAGP)를 PBT에 첨가하는 경우 1 wt% 첨가만으로도 용융 점도가 현저히 감소함을 알 수 있었다. 이러한 점도 감소는 AAGP의 경우, PBT 주사슬에 내부 윤활제로 그리고 CaST는 가공 기기 표면과의 윤활 특성을 향상시키는 외부 윤활제로 작용하여 발생되며, 아울러 윤활제에 의한 PBT 분자량 감소에도 기인됨을 확인할 수 있었다. 또한 본 연구에서 사용한 윤활제는 PBT의 열 안정성을 저하시키는 요인으로 작용함을 알 수 있었으나 3 wt% 이하의 CaST를 PBT에 적용하는 경우 열 안정성의 감소를 최소화 할 수 있었다. 이러한 결과로부터 분자량 감소와 열 안정성 저하를 최소화하면서 동시에 점도를 낮출 수 있는 PBT 윤활제로는 내부 윤활제보다는 외부 윤활제인 CaST가 적절함을 알 수 있었다.

ABSTRACT : Effect of lubricants on the rheological and thermal properties of poly(butylene terephthalate) [PBT] were investigated. Calcium stearate and adipic acid glycol polyester (AAGP) were used as processing lubricants for PBT. Decrease of melt viscosity was accomplished by the addition of 1 wt% of lubricants. It was understood that melt viscosity was affected by the enhancement of chain mobility of PBT with AAGP as an internal lubricant as well as the lubricity on processing equipment developed by calcium stearate as an external lubricant. Lubricants also influenced chain scission of PBT which caused the viscosity drop as well. In addition, lubricants resulted in the lowering of thermal stability, however, this might be minimized by adding less than 3 wt% of calcium stearate as a lubricant. As a consequence, calcium stearate as an external lubricant is more effective to control the melt viscosity of PBT with minimizing of chain scission and thermal instability in PBT.

Keywords : poly(butylene terephthalate), calcium stearate, adipic acid glycol polyester, lubricants, rheological property, thermal stability.

1. 서론

폴리(부틸렌 테레프탈레이트) [PBT]는 내열성과 기계적 특성이 우수하여 사출, 압출 및 섬유 가공의 소재로서 널리 사용되고 있다.¹⁻³ 이러한 PBT를 이용한 연구로서 *p*-아세톡시 벤조산과의 용융 에스테르 교환반응에 의한 열

방성 액정 중합체 형성 반응의 속도론적 고찰 및 이의 공중합 특성에 대한 분석과^{4,5} 열방성 액정고분자와의 블렌드⁶ 통해 PBT의 새로운 물성 도입에 대한 보고가 있다. 또한, PBT는 다른 폴리에스터에 비하여 상대적으로 결정화속도가 빠름에 따라 사출 성형 시 몰딩 사이클 단축과 탄성 회복을 최소화 할 수 있는 장점을 이용하여 고성능

열가소성 복합소재를 위한 프리프레그의 제조가 melt impregnation process에^{7,8} 의하여 시도되어지고 있다. 이러한 melt impregnation process에서 우선적으로 고려해야 할 사항은 매트릭스 수지로 사용되는 PBT의 가공성 및 보강 섬유와 PBT 수지의 함침성이며, 이를 위해서는 저점도 가공이 필수적으로 요구되고 있다.

PBT의 점도를 조절하는 방법으로는 높은 온도에서의 가공과 가공첨가제로 윤활제 (lubricants)의 사용을 들 수 있다. 가공온도는 점도 조절에 가장 손쉬운 방법이나 impregnation process에서는 수지의 기기 내 체류시간이 길어 고온 가공 시 발현하는 열분해를 피할 수 없다.^{7,8} 따라서 낮은 온도에서 저 점도를 유지하기 위해서는 윤활제의 적용이 필요하다. 일반적으로 윤활제는 acid ester 윤활제처럼⁹ 적용 고분자 주사슬의 분자 인력을 최소화하여 점도를 감소시키는 내부 윤활제와 칼슘 스테아레이트 (CaST)와¹⁰ 같이 가공 기기의 금속 표면에 계면을 형성하여 고분자 용융체와 가공 기기 표면의 윤활성을 증가시키는 외부 윤활제를 들 수 있다. 하지만 이러한 윤활제는 주로 PVC와^{10,11} 폴리올레핀에¹² 주로 적용되어 왔고, PBT와 같은 폴리에스터 소재에 적용된 예는 매우 적다.

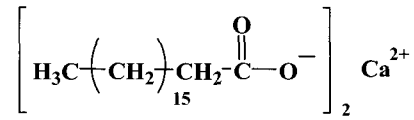
본 연구에서는 PBT의 저 점도 가공을 위하여 외부 및 내부 윤활제로 각각 CaST와 아디프산 글리콜 폴리에스터 (AAGP)를 PBT에 첨가하고 이들 윤활제가 PBT의 유변 특성 및 열 안정성 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

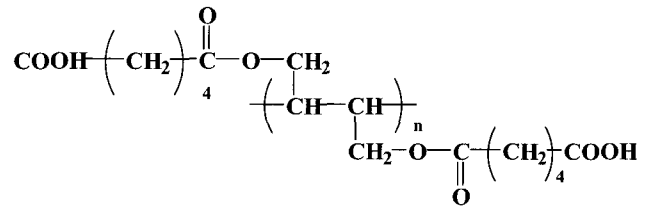
재료. 본 연구에서는 Intrinsic Viscosity (I.V.)가 0.85이며 분자량이 42000인 삼양사의 PBT를 사용하였으며, PBT의 용융 점도를 조절하기 위한 윤활제로서 Scheme 1과 같은 화학구조를 갖는 CaST와 AAGP (P-2600)를 송원 산업으로부터 공급받아 PBT에 각각 1~5 wt% 첨가하여 사용하였다. 이들의 분자량은 각각 607과 2600이었다. 윤활제의 첨가를 위하여 Haake사의 Rheomix 600P internal mixer를 사용하였으며, 260 °C에서 10분간 윤활제를 PBT에 블렌딩하였다.

유변 물성 측정. 순수 PBT 및 윤활제가 첨가된 PBT는 100 °C에서 4시간 건조 후 직경이 0.5 mm이고 L/D가 30인 다이가 장착된 인스트론 모세관 점도계 (model 3211)를 사용하여 질소 기류 하에서 겔보기 용융 점도를 측정하였다. 이때 측정온도는 250~290 °C 이었으며, 전단 속도는 10¹~10⁴ sec⁻¹이었다.

열적 특성 변화 측정. Mettler사의 시차 열분석기 (DSC 30)를 사용하여 순수 PBT 및 윤활제가 첨가된 PBT의 윤활제 함량에 따른 열적 특성 변화를 확인하였다. 약 5



(a)



(b)

Scheme 1. Chemical structure of lubricants used in this study : (a) CaST and (b) AAGP.

~10 mg의 시료를 분당 10 °C의 승온 속도로 -30~300 °C 까지 승온하여 용융 온도와 용융 엔탈피의 변화를 확인하였다. 순수 PBT와 윤활제가 첨가된 PBT의 열 안정성을 확인하기 위하여 Mettler사의 TGA (model TG 50)를 이용하였으며, 비등온 및 등온 주사 방법을 이용하여 공기 기류 하에서 측정하였다. 비등온 주사의 경우 25~800 °C까지 20 °C의 승온 속도로 시료의 질량 감소를 측정하였으며, 등온 주사의 경우 시료의 유변 물성 측정온도인 270 °C에서 60분간 체류시키며 시간의 변화에 따른 질량 변화를 확인하였다.

고유 점도 변화 측정. 순수 PBT 및 윤활제가 첨가된 PBT의 열분해에 따른 분자량 변화를 측정하기 위하여 Shott Gerate사의 AVS 400 자동 점도계를 이용하였다. 이때 o-클로로페놀 용매를 사용하여 75 °C에서 측정하였다.

3. 결과 및 토론

윤활제가 첨가된 PBT의 유변 특성. Figure 1에 윤활제로 CaST와 AAGP가 첨가된 PBT의 용융 점도 변화를 270 °C에서 측정하여 윤활제의 함량에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 CaST를 1 wt%만 첨가하여도 점도가 급격히 감소되는 것을 알 수 있으며, 3 wt%까지는 점도의 감소 폭이 유사한 반면 5 wt% 첨가하는 경우 점도가 더욱 크게 감소함을 알 수 있다. 이러한 점도의 감소 폭은 낮은 전단속도에서 더욱 크게 발현되었으며, 이는 PBT가 갖는 전단 묽어짐 현상의 둔화를 의미한다. 이러한 이유는 잘 알려진 바와⁹ 같이 상용 CaST는

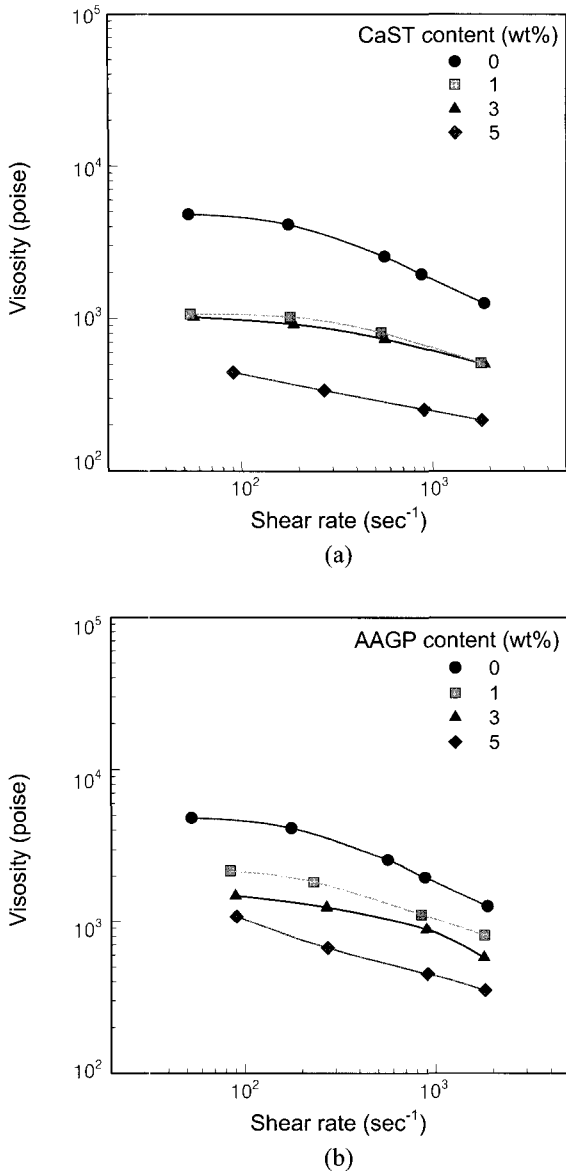


Figure 1. Rheological properties of PBT at 270 °C : (a) with CaST and (b) with AAGP.

모세관 점도계 바렐의 금속 표면에 계면을 만들어 PBT와 가공 기기 사이 마찰력을 감소시키고 그 결과 현저한 점도 저하를 초래하기 때문이다. 즉, CaST는 외부 윤활제의 역할을 하는 것임을 알 수 있다. 이러한 외부 윤활능은 낮은 전단 속도에서 두드러지며, 일정 함량 이상 첨가할 경우 기기 표면과 계면 형성에는 변화를 주지 못하여 더 이상 윤활능을 증가시키지 못함을 알 수 있다. CaST를 5 wt% 첨가한 경우 윤활제가 과량으로 첨가됨에 따라 바렐 표면에 계면을 형성함과 동시에 PBT 내부에도 존재하여 분자와 분자간의 인력을 최소화하는 내

부 윤활제의 역할도 함께 하여 점도를 다시 감소시키는 것으로 사료된다. AAGP의 경우 CaST와 유사한 현상을 보이나 CaST 보다는 점도의 감소 폭이 적으며, 함량이 증가됨에 따라 지속적인 점도 감소를 보임을 알 수 있다. 이미 잘 알려진 바와 같이 CaST의 경우 외부 윤활제 역할을 하는 반면 AAGP는 PBT 분자간의 인력을 최소화하여 PBT 주사슬의 유동성을 증가시키는 내부 윤활제의 역할을 하게 된다. 따라서 CaST와는 달리 AAGP의 경우 함량에 따라 점도가 지속적으로 감소됨을 알 수 있다.

이러한 윤활제에 의한 PBT 주사슬의 유동성 변화는 Arrhenius 식에¹³ 의하여 계산된 유동 활성화 에너지의 변화로서 확인 할 수 있다. 일반적으로 유동 활성화 에너지의 증가는 고분자의 흐름성을 증가시키기 위하여 보다 높은 에너지가 필요함을 의미한다. Table 1에 순수 PBT 그리고 윤활제가 첨가된 PBT의 용융 점도와 온도와의 관계를 도시하여 각 전단 속도에서의 기울기로부터 유동 활성화 에너지를 계산하여 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 전단 속도가 증가할수록 유동 활성화 에너지가 감소함을 알 수 있으며, 이러한 감소는 윤활제로 CaST와 AAGP를 첨가한 경우 더 두드러짐을 보아 이들이 PBT의 흐름특성을 증가시키는 내부 혹은 외부 윤활제로 작용했음을 알 수 있다. 또한 상대적으로 AAGP 보다는 CaST의 경우 낮은 유동 활성화 에너지를 가지는 것으로 보아 PBT의 경우 내부 윤활제보다는 외부 윤활제가 보다 효과적으로 PBT의 점도를 조절할 수 있음을 알 수 있다.

점도 감소의 또 하나 이유로는 저 분자량의 윤활제 첨가에 따른 PBT의 열분해 증가를 들 수 있다. 가공공정에서 받는 열 이력에 의하여 PBT는 분자량이 현저히 감소하며 이에 따라 점도가 감소하게 된다. Figure 2에 첨가 윤활제의 함량에 따른 PBT의 고유 점도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 용융 점도 측정 전의 PBT 펠렛은 0.85의 고유 점도를 가지나 점도 측정을 위해 270 °C에서 30분 동안 열 이력을 받은 PBT의 경우 고유 점도가 0.63으로 감소되는 것을 알 수 있다. 이는 PBT 말단에 존재하는 COOH 및 OH의 산화에 의한 과산화수소의 생성과 고리화 해중합에¹⁴ 의하여 사

Table 1. Flow Activation Energy of PBT and PBT with Lubricants (3 wt%)

Shear rate (sec ⁻¹)	Sample	50	500	1800
	PBT	11.29	11.72	7.23
	PBT with CaST	4.21	5.69	4.07
	PBT with AAGP	5.64	6.87	5.44

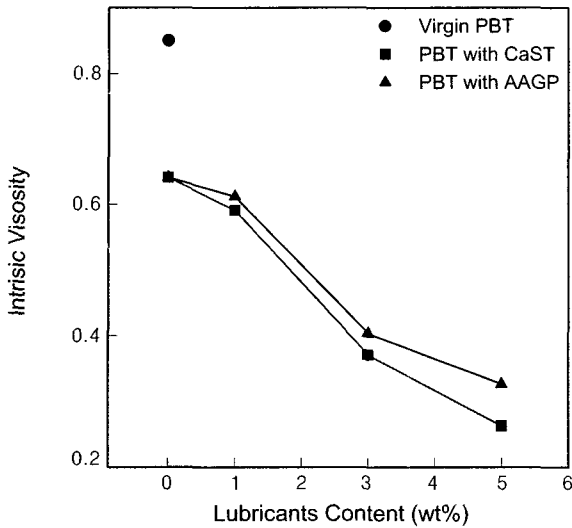
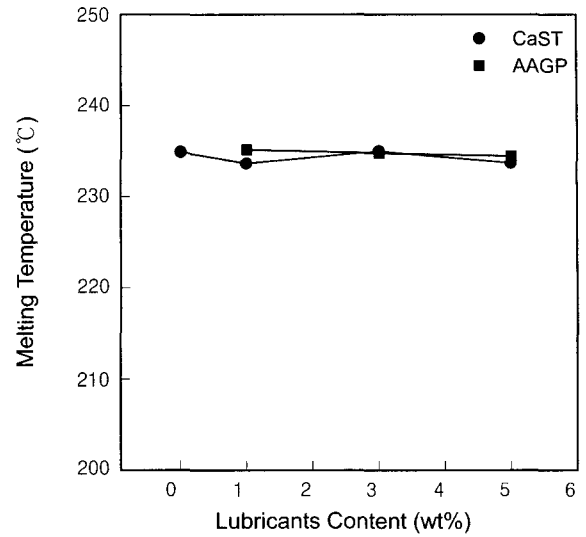


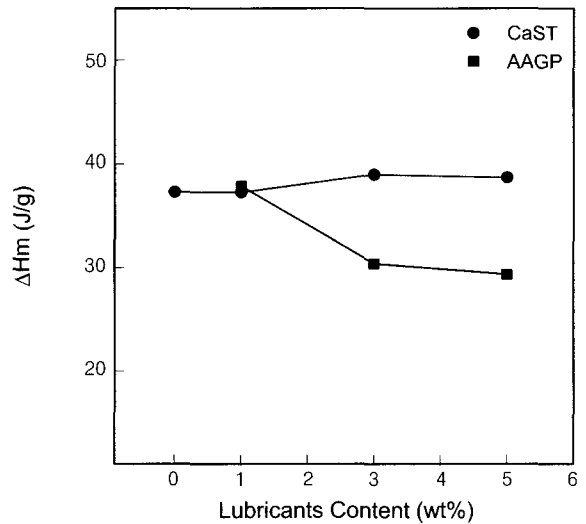
Figure 2. Intrinsic viscosity of PBT with lubricants after heating at 270 °C for 30 min.

슬 절단에 따른 분자량 감소가 발현된 것임을 알 수 있다. 또한 그림에서 알 수 있듯이 PBT에 윤활제가 1 wt% 첨가된 경우 고유 점도의 변화가 크지 않은 반면 이를 3 wt% 이상 첨가할 경우 고유점도가 윤활제의 종류에 따라 다소 차이는 있지만 0.4 정도로 감소함을 알 수 있다. 이는 윤활제의 첨가가 PBT에 윤활 역할을 하는 동시에 열에 의하여 분해된 윤활제 이온들이 PBT 주사슬의 절단을 촉진시켜 분자량 감소를 발현시킬 가능성이 있음을 알 수 있다. 이러한 분자량의 감소는 그림에서 보는 바와 같이 외부 윤활제인 CaST가 내부 윤활제인 AAGP 보다 더 큼을 알 수 있으며, 이는 윤활제의 화학구조 및 분자량에 따른 윤활 메커니즘과 PBT 분자량의 변화가 밀접한 관계임을 의미한다. 따라서 윤활제의 첨가에 의한 분자량 감소를 최소화하며 동시의 우수한 윤활 특성을 얻기 위해서는 우수한 PBT의 개발과 동시에 적정량의 윤활제를 사용하는 것이 필요하다.

윤활제에 의한 PBT의 열적 특성 변화. Figure 3에 윤활제 첨가에 의한 PBT의 용융 온도와 용융 엔탈피의 변화를 나타내었다. 그림에서와 같이 CaST와 AAGP 모두 PBT의 용융 온도 변화에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 그러나 AAGP의 경우 함량이 증가함에 따라 용융 엔탈피가 감소함을 알 수 있으며, 이는 PBT의 결정화도 감소를 의미한다. 즉, AAGP의 첨가에 의하여 PBT의 결정화거동이 달라짐을 의미한다. 본 연구에서 사용한 AAGP는 CaST와는 달리 PBT 주사슬 사이에 존재하여 윤활 기능을 증가시키는 내부 윤활제이다. 따라서 CaST



(a)



(b)

Figure 3. Thermal properties of PBT with lubricants : (a) melting temperature and (b) melting enthalpy.

보다는 PBT와의 상용성이 더 우수할 것으로 사료되며, 이러한 친화성은 PBT의 결정화를 방해하는 역할을 할 수 있다. 또 한 가지의 가능성으로 AAGP는 acid ester 윤활제이므로 PBT와 용융 혼합하는 경우 PBT 및 윤활제에 존재하는 에스터기와 말단기에 존재하는 -OH 그리고 -COOH 상호간의 상호에스테르 교환반응이 발현될 가능성이 있다. 이러한 상호에스테르 교환반응은 일반적으로 폴리에스테르의 결정화를 저해하는 요인으로 알려져 있다.¹⁵

윤활제 첨가에 의한 PBT의 고온 열 안정성 변화.

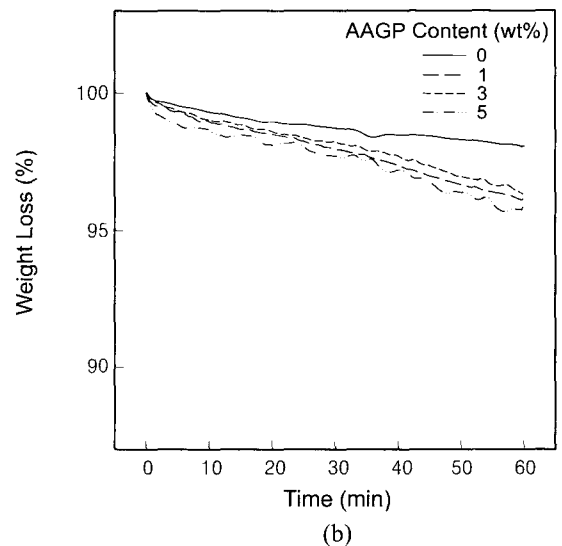
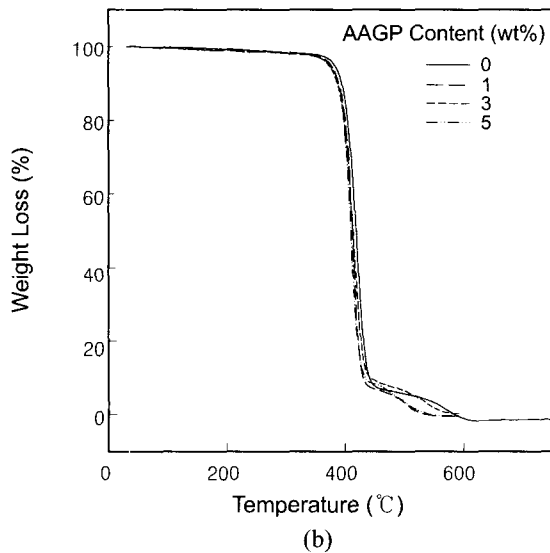
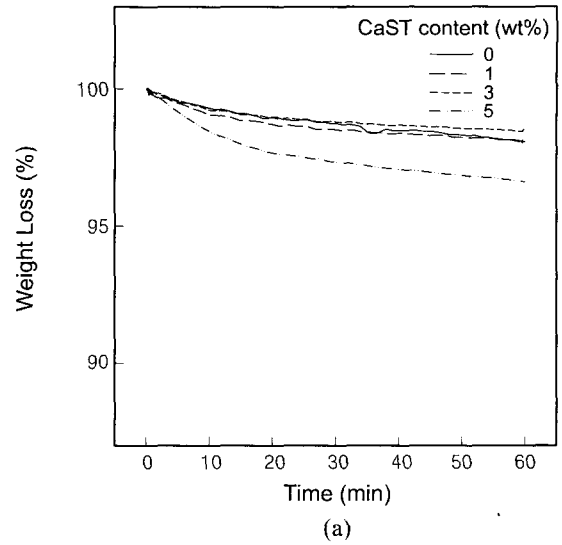
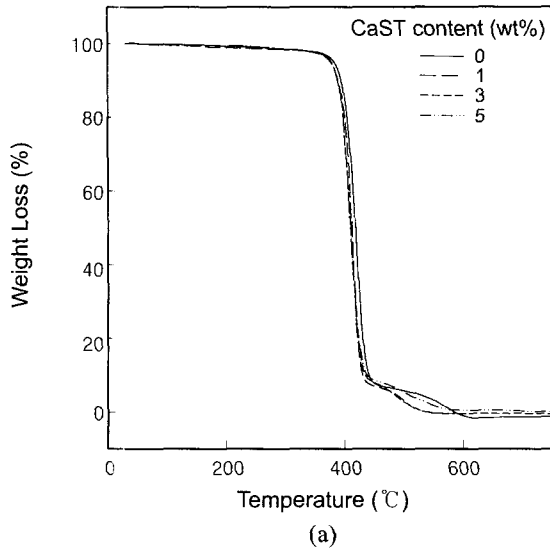


Figure 4. Dynamic thermal stability of PBT : (a) with CaST and (b) with AAGP.

Figure 5. Isothermal thermal stability of PBT with lubricants at 270 °C : (a) with CaST and (b) with AAGP.

Figure 4와 Figure 5에 CaST와 AAGP를 1~5 wt% 첨가한 PBT의 TGA에 의한 열분해 특성을 나타내었다. Figure 4의 비등온 TGA 스펙트럼에서 보는 바와 같이 순수 PBT의 경우 350 °C에서 열분해가 시작되며, 410 °C에서 50%의 무게 감소 그리고 610 °C에서 100%의 무게 감소가 발현됨을 알 수 있다. 또한, CaST와 AAGP가 첨가됨에 따라 열분해 온도가 감소함을 보인다. 이는 Figure 2에서 확인된 바와 같이 윤활제의 첨가에 의하여 분자량의 감소가 발현하고 이로 인하여 PBT의 열 안정성이 감소되는 결과를 초래하는 것을 알 수 있다. 윤활제의 함량 증가는 열 안정성을 감소시키나 그 변화는 크지 않음을 알

수 있다. CaST와 AAGP 모두 100% 열분해 온도의 경우 5 wt% 첨가된 PBT가 1과 3 wt% 첨가된 PBT 보다 다소 높음을 알 수 있다. 이는 CaST에 함유되어 있는 Ca이 금속 필러의 역할을 하거나 PBT 분해 시 발현된 음이온이 윤활제에 존재했던 Ca 이온과의 결합에 의하여 안정한 구조를 가짐에 기인된 것으로 유추할 수 있다. Figure 5에 270 °C 등온에서 질량감소를 나타내는 등온 TGA 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 CaST의 경우 3 wt% 미만의 첨가에서는 윤활제에 의한 열 안정성의 변화가 없는 반면 5 wt%가 첨가되는 경우 열 안정성이 떨어짐을 알 수 있다. 이와는 달리 AAGP의 경우

1 wt%의 첨가에 의하여 PBT의 열안정성이 영향을 받을 수 있다. 이는 Figure 2에서의 윤활제가 분자량에 미치는 영향과 상반되는 결과이다. CaST는 AAGP보다 분자량의 감소가 크며 따라서 열 안정성 역시 AAGP보다 낮을 것으로 예측할 수 있다. 하지만 Figure 5에서 보는 바와 같이 CaST가 AAGP보다 열 안정성이 우수함을 알 수 있다. 이는 CaST에 포함되어 있는 Ca가 금속 필러로서의 역할을 하며, 따라서 분자량 감소에도 불구하고 열 안정성이 AAGP보다 우수해짐을 알 수 있다. 이상의 연구 결과로 보아 PBT의 점도를 낮추며 열분해에 의한 분자량 감소를 최소화하고, 동시에 열 안정성을 유지하기 위해서는 PBT의 윤활제로서 CaST를 1 wt% 이하로 사용함이 가장 적절함을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 PBT의 가공 특성 향상을 위한 점도 조절을 목적으로 CaST와 AAGP를 PBT에 윤활제로 첨가하여 점도 변화와 열적 특성 변화 그리고 열 안정성 변화를 살펴본바 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) PBT에 CaST와 AAGP를 윤활제로 1 wt% 첨가하는 경우 알려진 바와 같이 이들 윤활제가 PBT의 주사슬 유연성 증가 혹은 가공 기기 표면과의 윤활성 증가를 초래하여 용융 점도가 현저하게 감소됨을 알 수 있었다.

2) 윤활제 첨가에 의한 유동 활성화 에너지의 감소로 보아 CaST가 AAGP에 비하여 효과적으로 용융 점도를 조절할 수 있는 것으로 확인되어 PBT의 윤활제로 외부 윤활제가 보다 적절함을 확인하였다.

3) CaST와 AAGP를 PBT의 윤활제로 과량 사용하는 경우 점도를 감소시키는 동시에 열분해를 촉진하여 분자량의 감소가 일어남을 알 수 있었으며, 아울러 PBT 열 안정성에도 영향을 미침을 알 수 있었다. 열안정성 저하는 내부 윤활제인 AAGP가 외부 윤활제인 CaST 보다 심한 것으로 보아 열분해를 최소화하기 위해서는 PBT의 윤활제로 CaST가 적절함을 알 수 있었다.

4) 내부 윤활제로 AAGP를 첨가하는 경우 PBT의 용융 엔탈피가 감소하는 것으로 보아 AAGP는 PBT의 결정화 거동에 영향을 미침을 알 수 있었다.

감사의 글 : 이 연구는 21C 프론티어 사업을 통한 차세대 소재성형 사업단의 지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. J. A. Brydson, "Plastics Materials", Butterworth Heinemann, London (1989).
2. A. Misra and S. N. Grag, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **20**, 121 (1982).
3. S. N. Grag and A. Misra, *Macromol. Chem. Rapid. Comm.*, **2**, 241 (1981).
4. D. G. Kim, S. Y. Park, and C. R. Park, *Polymer(Korea)*, **24**, 16 (2000).
5. D. G. Kim, S. Y. Park, and C. R. Park, *Polymer(Korea)*, **24**, 58 (2000).
6. J. H. Chang, S. M. Lee, N. J. Park, B. W. Jo, and M. S. Bang, *Polymer(Korea)*, **18**, 966 (1994).
7. J. Lee, S. Park, S. Park, and D. Baek, U.S. Patent 6,270,851 (2001).
8. K. Lee, J. Lee, and H. Chung, Korean Patent 0343518 (2002).
9. J. Edenbaum, "Plastic Additives and Modifiers Handbook", Chapter 55, Chapman & Hall, New York (1992).
10. E. B. Rabinovitch, E. Lacatus, and J. W. Summer, *J. Vinyl. Technol.*, **6**, 98 (1984).
11. J. D. Bower, *J. Vinyl. Technol.*, **8**, 179 (1986).
12. R. L. Ray, U.S. Patent 3,248,351 (1966).
13. E. A. Collins and A. P. Metzger, *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 2 (1970).
14. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol 4, 577, John Wiley & Sons, New York (1986).
15. M. Okamoto and T. Inoue, *Polymer*, **36**, 14 (1995).