

폴리부틸렌테레프탈레이트 및 폴리테트라메틸렌에테르글리콜 구조를 갖는 세그먼트화 블록 코폴리에테르에스테르의 점탄성 거동

전병렬, 백두현

충남대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

열가소성 고무탄성체(thermoplastic elastomer)는 고무와 같은 탄성체의 성질을 가지지만 일반적인 열가소성 고분자(thermoplastic polymer)처럼 용융성형(melt processing)에 의해 제조가 가능한 고분자를 말한다. 이러한 열가소성 탄성체는 하드세그먼트 블록과 소프트세그먼트 블록을 갖는 세그먼트화 블록공중합체가 일반적이며 세그먼트화 블록 코폴리에테르에스테르는 결정성 하드세그먼트 블록과 비결정성 소프트세그먼트 블록이 교대로 연결된 multi block 공중합체이다. 본 연구에서는 하드세그먼트로 PBT구조를 갖고 소프트세그먼트로 PTMG구조를 갖는 블록 코폴리에테르에스테르를 여러 가지 조성으로 합성하고 그 점탄성 성질이 하드세그먼트의 함량 및 길이에 따라 어떻게 변하는지 조사하였다.

2. 실험

2.1 합성

dimethyl terephthalate(DMT), 1,4-butandiol(1,4-BD), 그리고 수평균 분자량이 각각 650, 1000, 2000인 poly(tetramethylene ether glycol)(PTMG)을 출발물질로하여 PTMG의 분자량에 따라 하드세그먼트 함량이 각각 20, 35, 50, 65, 80인 15가지 세그먼트화 블록 코폴리에테르에스테르를 합성하였다. 중합은 통상적인 폴리에스테르 2단계반응으로 진행되었으며 ester interchange 반응의 촉매로는 TBT를 사용하였다.

2.2 시료제조

strand상태로 얻어진 각 공중합체시료를 chip화하여 100~120℃, 3~4시간 동안 진공 건조한 후 몰딩프레스(FSMP-37, Fuse machine co., Japan)를 이용하여 융점 이상의 온도에서 일정시간동안 압축성형한 시편을 급냉시켜 길이 55mm, 폭 12mm, 두께 2mm의 직사각형 시편을 얻었다.

2.3 동역학적 성질의 측정

동역학적 성질이 온도에 따라 어떻게 변하는지 알기 위하여 Rheometrics Dynamic

Spectrometer(RDS-800Ⅱ, Rheometrics사, USA)를 사용하여 주파수 1Hz로 측정하였다. 측정온도범위는 $-100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 이며 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온하면서 저장탄성계수(G'), 손실탄성계수(G''), $\tan \delta$ 값을 얻었다.

2.4 DSC 분석

각 공중합체 시료의 용점(T_m), 용해열(ΔH_f)등을 측정하기 위해 Perkin-Elmer사의 DSC Model-4를 이용하여 질소 기류하에서 측정하였으며 승온은 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하였다. 이들 블록 공중합체 시료의 동역학적 성질과 상용하는 결과를 얻기 위하여 1차 열곡선으로부터 용점 및 용해열을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 몰당프레스를 이용하여 얻어진 시료의 열분석 결과이다. 시료의 결정화도는 열분석에서 얻은 용해열로써 나타낼 수 있으며 이러한 전체 결정화도는 X_c (overall crystallinity)로 나타내었다. Fig.1의 (a)와 (b)는 PTMG의 분자량이 2000인 공중합체에 있어서 온도에 대한 G' 및 $\tan \delta$ 의 변화를 각각 나타낸 것이다. Fig.1(a)에서 볼 수 있듯이 전체적으로 유리영역, 유리전이영역, 고무상 플랫폼 영역을 지니고 있으며, 전이영역은 비결정상의 하드, 소프트 혼합비에 민감하게 변한다. 2000-H80의 경우 전이영역은 하나의 전이가 관찰되며 하드세그먼트 함량이 감소하면서 H65는 전이영역이 broad해졌으며 H50부터는 두 개의 전이를 보이고 있는데 이는 하드세그먼트함량이 클 때에는 비결정상은 한가지만 존재하지만 소프트성분이 많아짐에 따라서 비결정성분은 두가지 상으로 분리되고 있음을 보여주고 있다¹⁻². 즉 소프트 함량이 증가함에 따라 소프트세그먼트가 주를 이루는 상이 나타나며 소프트세그먼트와 하드세그먼트가 혼재하는 상의 전이온도는 점차 낮아지고 있음을 알 수 있다. $\tan \delta$ 의 변화에서도 동일한 결과를 보여주고 있다. 한편 고온 전이점 이후의 고무상 플랫폼 영역을 보면 하드세그먼트함량이 증가함에 따라서 G' 이 증가하는 경향을 나타내고 있는데 이는 전체적으로 X_c 가 증가함에 따라서 결정성분이 사슬을 연결하는 물리적 가교점의 밀도도 증가하기 때문으로 해석할 수 있다.

Fig.2는 PTMG의 분자량이 1000인 공중합체에 있어서 온도에 대한 G' (a)의 변화와 $\tan \delta$ (b)의 변화를 나타낸 것이다. G' 곡선에서 1000-H80부터 H35까지의 전이영역은 하나의 전이가 관찰되다가 H20에서 비로소 두 개의 전이를 보이고 있다. 소프트세그먼트의 길이가 긴 2000의 경우에는 H50부터 소프트세그먼트의 독립적인 상이 나타났지만 1000의 경우는 소프트세그먼트의 길이가 짧기 때문에 소프트세그먼트가 단독으로 상을 형성하기는 어렵고 따라서 비결정상은 하드세그먼트와 소프트세그먼트가 혼합된 상으로 존재하며 그 T_g 값은 두 세그먼트의 존재비율에 따라 변할 것이기 때문이다. 한편 1000-H20의 경우는 소프트세그먼트의 함량이 충분히 커서 소프트세그먼트의 독립적인 상이 나타난 것으로 생각된다.

Table 1. Thermal properties of the block copolyetheresters

Sample	HS Wt. Frac.	HSL	SSL	T _m (°C)	ΔH _f (cal/g)	X _c
2000-H80	0.797	39.1	1.03	219.2	8.21	0.2451
2000-H65	0.659	19.7	1.05	217.9	7.49	0.2236
2000-H50	0.494	10.4	1.05	215.0	3.95	0.1179
2000-H35	0.352	6.3	1.19	198.3	2.48	0.0740
2000-H20	0.210	3.6	1.42	159.4	1.68	0.0501
1000-H80	0.805	22.2	1.05	218.8	10.35	0.3090
1000-H65	0.654	10.7	1.10	209.9	9.14	0.2728
1000-H50	0.501	6.2	1.19	195.1	8.41	0.2510
1000-H35	0.342	3.8	1.37	173.6	4.23	0.1263
1000-H20	0.196	2.3	1.80	131.8	1.93	0.0576
650-H80	0.803	15.2	1.07	211.9	11.03	0.3293
650-H65	0.655	7.6	1.15	201.9	8.41	0.2510
650-H50	0.489	4.5	1.30	183.7	8.29	0.2475
650-H35	0.354	2.9	1.52	157.3	5.54	0.1654
650-H20	0.206	1.9	2.09	115.4	1.96	0.0585

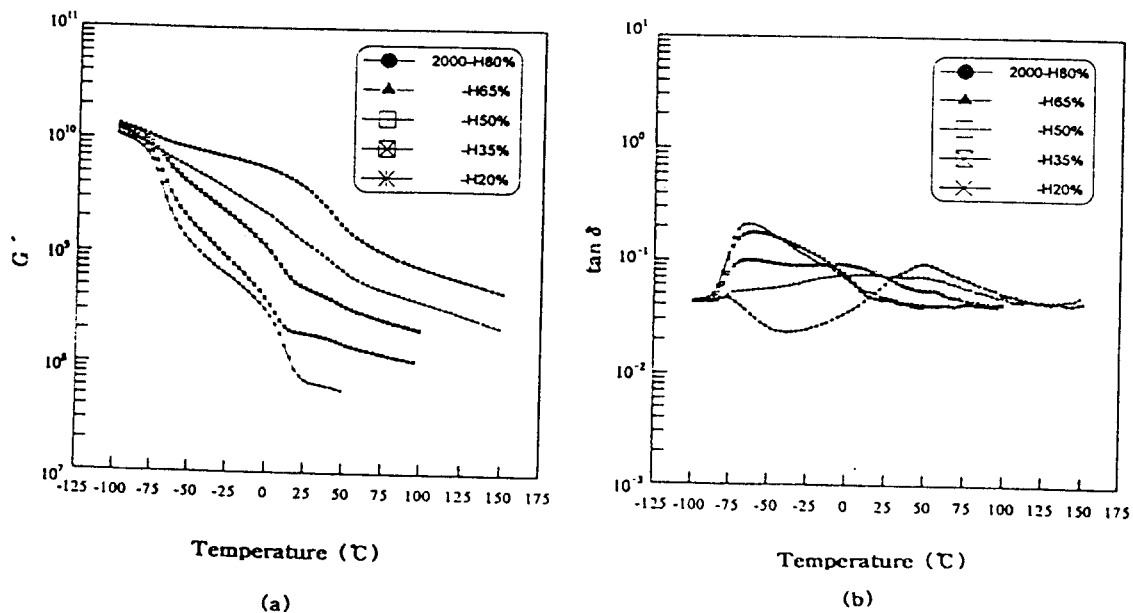


Fig. 1 Temperature dependence of G' (a) and $\tan \delta$ (b) of 2000 series.

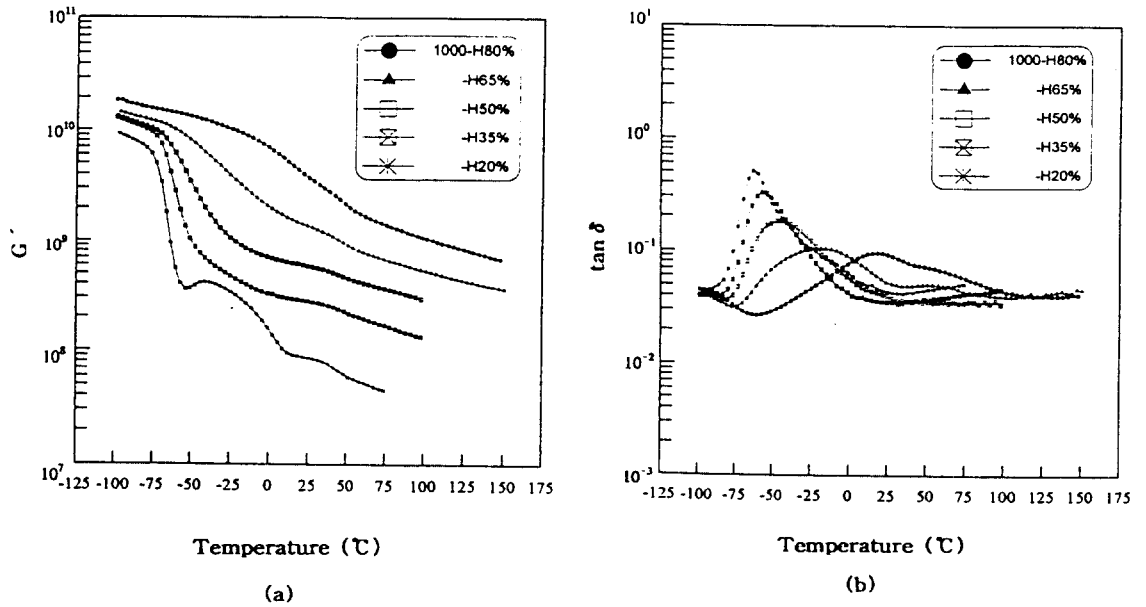


Fig. 2 Temperature dependence of G' (a) and $\tan \delta$ (b) of 1000 series.

Fig. 3은 PTMG의 분자량이 650인 공중합체에 있어서 온도에 대한 G' (a)과 $\tan \delta$ (b)의 변화를 나타낸 것이며 전체적으로 하드세그먼트 함량이 감소하더라도 주된 전이영역은 H80과 H20 사이에서 하나의 전이만 관찰되고 있다. Fig.1~3에서 알 수 있듯이 1000과 650에서는 비결정상이 주된 상은 하드세그먼트와 소프트세그먼트가 혼재하는 상이며 그 존재비율은 H80부터 H20까지 연속적으로 변하는데 비하여 2000의 경우에는 두종류의 상이 존재하며 그중 하나는 소프트세그먼트 단독으로 구성된 상이고 다른 하나는 하드와 소프트가 혼재하는 상인 것을 알 수 있다.

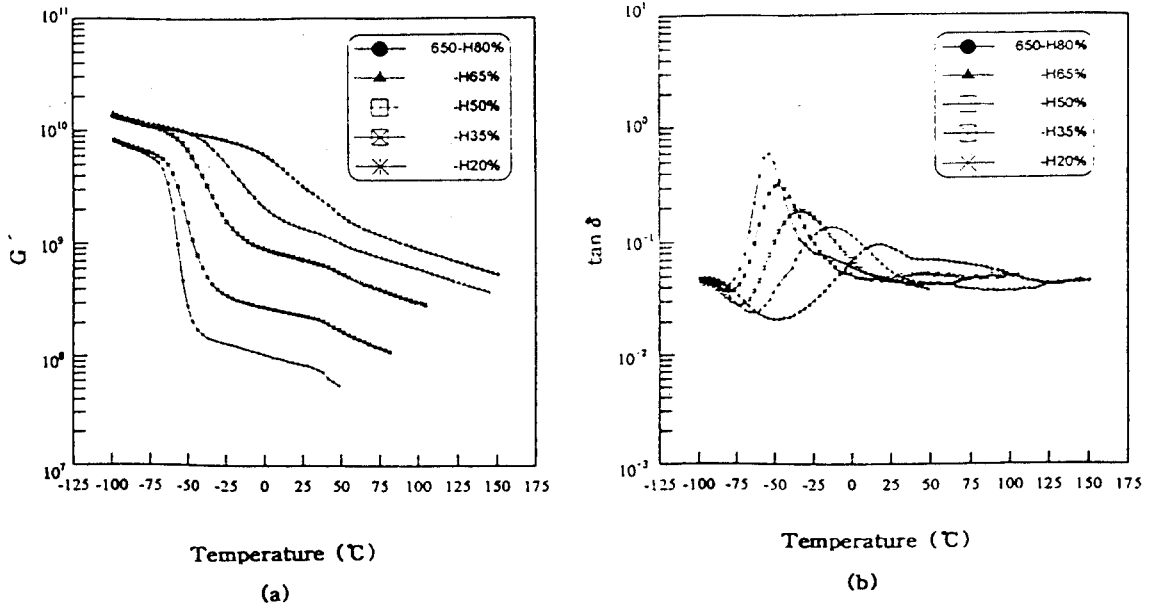


Fig. 3 Temperature dependence of G' (a) and $\tan \delta$ (b) of 650 series.

4. 결론

세그먼트화 블록 코폴리에스테르에서 비결정상은 순수한 소프트세그먼트 상과 소프트세그먼트와 하드세그먼트가 혼재하는 상의 두가지 형태로 존재하며 PTMG-2000과 같이 소프트세그먼트의 길이가 길 때에는 소프트세그먼트가 단독으로 상을 형성하기 쉬우나 사용한 PTMG의 길이가 짧아질수록 독립적인 상을 형성하기 어려워진다. 하드와 소프트가 혼재하는 상의 T_g 는 하드/소프트 존재비에 따라 달라진다. 고무상 플레토우 영역의 G' 은 고분자의 결정화도와 밀접한 관계가 있으며 하드세그먼트 함량이 증가할수록 커진다.

References

1. 三軒 齊, 岡田俊明, 石井孝利, 山本吉威, 高分子 論文集, 36, No.12, 783~789(1979)
2. 三軒 齊, 横手公辛, 中野英彦, 山本吉威, SEN-I GAKKAISHI, 37, 7(1981)