

폴리부틸렌테레프탈레이트 및 폴리테트라메틸렌에테르글리콜 구조를 갖는 세그먼트화 블록코폴리에테르에스테르의 용융성질에 미치는 하드세그먼트 길이 및 함량의 효과

김해영, 전병렬, 백두현

충남대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

물질이 변형하는 양상과 정도는 가해진 힘의 크기에 의존함은 물론, 물질의 구조와 측정방법 및 온도 등의 외부환경에 따라 변하는 물질고유의 특성이다. 어떠한 재료를 가공하고자 할 때, 또는 이미 성형된 제품의 강성, 내충격성 등을 예측하여 분자설계를 하고자 할 때는 그물질의 rheological property를 잘 이해해야만 한다¹. 본 연구에서는 PBT가 하드세그먼트를, PTMG가 소프트세그먼트를 구성하는 세그먼트화 블록 코폴리에테르에스테르를 합성하고 그 용융성질이 하드세그먼트의 길이나 함량, 그리고 소프트세그먼트의 분자량 등에 따라 어떻게 변하는지 조사하였다.

2. 실험

2.1 합성

dimethyl terephthalate(DMT), 1,4-butandiol, PTMG(분자량 650, 1000, 2000)를 autoclave에 넣고 통상적인 2단계 반응으로 중합하였다². 하드세그먼트의 함량은 PTMG의 세가지 분자량에 따라 각각 20, 35, 50, 65, 80wt%로 합성하였다.

2.2 시료의 제조

합성된 공중합체를 100℃에서 3~4시간 동안 진공 건조한 후 몰딩 프레스(FSMP-37, Fuse machine co., Japan)를 이용하여 직경 25mm인 원기둥형의 시편을 제조하였다.

2.3 용융성질의 측정

각 공중합체의 용융특성을 알아보기 위하여 압축성형한 원기둥형의 시편을 급냉시켜 질소기류하에서 Rheometrics Mechanical Spectrometer(RMS-800Ⅱ, Rheometrics사, USA)로 측정하였다. 시험에 사용된 accessory는 직경 25mm인 평행판(parallel plate)이

었으며 시편의 두께는 2mm였다. 각속도를 0.1rad/sec에서 100rad/sec까지 변화시키면서 용융점도(η^*) 값을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PTMG 분자량의 영향

Fig.1은 동일 하드세그먼트 함량이 50wt%로 일정할 때 PTMG의 분자량에 따라 용융점도가 어떻게 달라지는지를 나타낸 것으로 PTMG 분자량이 증가함에 따라 점도가 증가하는 현상을 발견할 수 있다. 2000-H80 및 H65에서 약간의 shear thinning 현상이 관찰된 것을 제외하고는 하드세그먼트 함량 80, 65, 20wt%에서도 동일한 경향이 확인되었다. 이는 동일한 하드세그먼트 함량의 경우 하드세그먼트 길이가 길수록 점성저항이 증가하여 segmental mobility가 감소하고 내부의 자유도가 감소하여 높은 점도값을 지니는 것으로 판단된다.

3.2 하드세그먼트 함량의 영향

Fig.2~4는 동일 PTMG 분자량을 지니면서 하드세그먼트 함량을 변화시켰을 때 용융점도가 어떻게 달라지는지를 나타낸 것으로서, 하드세그먼트 함량이 증가함에 따라 공중합체 분자쇄의 segmental mobility는 감소하고 따라서 용융점도는 증가하는 경향을 나타내고 있다.

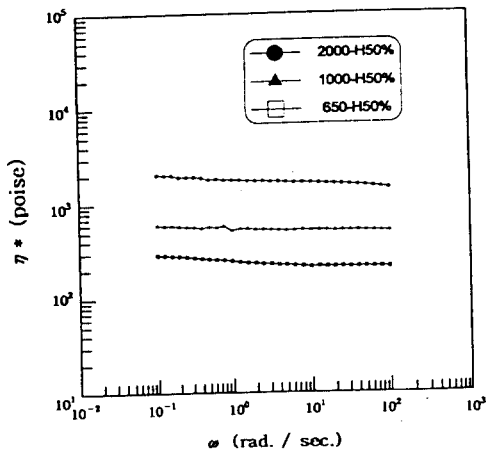


Fig.1 Dependence of melt viscosity with shear rate for copolyetheresters of 50 wt% HSC.

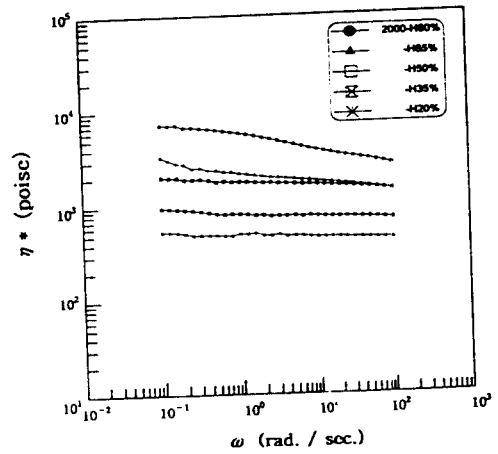


Fig.2 Dependence of melt viscosity with shear rate for 2000series

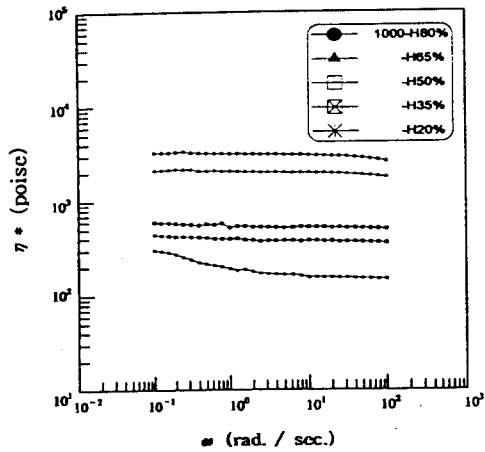


Fig.3 Dependence of melt viscosity with shear rate for 1000 series.

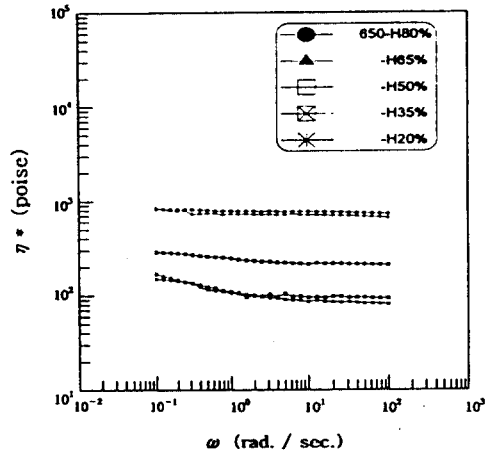


Fig.4 Dependence of melt viscosity with shear rate for 650 series.

3.3 하드세그먼트함량과 길이에 따른 비교

Fig.5는 각속도 0.1rad/sec에서의 용융점도가 hard segment 함량에 따라 어떻게 변하는지를 나타낸 것이다. 전체적으로 하드세그먼트 함량이 증가함에 따라서 점도는 증가하는 경향을 나타내고 있다. 또한 동일한 하드 세그먼트 함량에서도 PTMG 분자량이 클수록, 즉 하드세그먼트 길이가 길수록 점도는 증가하는 경향을 보이고 있다. Fig.6은 동일한 각속도에서 하드 세그먼트 길이에 따른 용융점도의 변화를 나타낸 것이다. Fig.5와 6에서 알 수 있듯이 용융점도는 하드세그먼트의 함량보다는 하드세그먼트의 길이에 더 민감하게 변함을 알 수 있다.

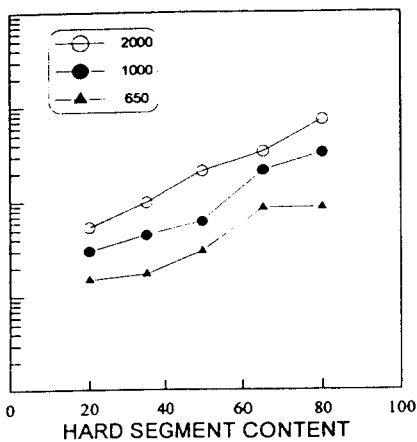


Fig.5 Variation of melt viscosity with hard segment content for copolyetherester.

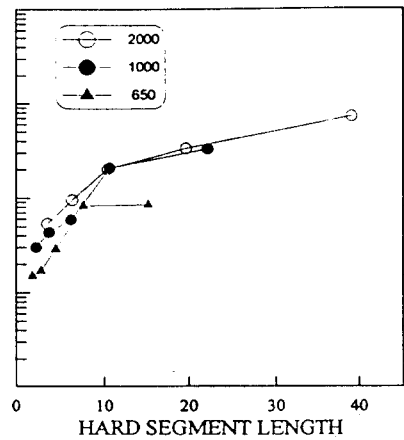


Fig.6 Variation of melt viscosity with hard segment length for copolyetheresters.

4. 결론

동일 하드세그먼트 함량에 있어서 용융 점도는 PTMG분자량이 클수록 높은 값을 보이고 있으며, 소프트세그먼트 분자량이 동일할 경우는 하드세그먼트 함량이 증가함에 따라서 점도값은 증가하고 있다. 이처럼 고분자내에 하드세그먼트 블록이 증가함에 따라 segmental mobility는 감소하고 점도값은 증가하는 경향을 보이고 있음을 알수 있었다. 한편 용융점도는 하드세그먼트의 함량보다는 하드세그먼트의 길이에 더 민감한 성질임을 확인하였다.

Reference

1. Y. Tomita, "Rheology" , Corona Press, 1975.
2. D. H. Baik, M. S. Lee, B. Y. Jeon, and M. S. Han, *J. Korean Fiber Soc.*, 31, 613 (1995).