

폴리에틸렌나프탈레이트/폴리트리메틸렌테레프탈레이트 용융블렌드의
에스테르 교환반응 거동

1. 열처리 시간에 따른 교환반응 정도 및 열적특성의 분석

신동윤 · 김갑진 · 윤기종

단국대학교 공과대학 섬유·고분자공학부, 경희대학교 공과대학 섬유공학과*

1. 서 론

지방족 단위와 방향족 단위로 이루어진 폴리에스테르계 고분자는 도입되는 단량체의 분자 구조와 분포 특성에 따라 다양한 물성을 나타낼 수 있다. 이 중 분자쇄에 도입되는 지방족 단위 즉 메틸렌기의 수는 분자쇄의 유연성에, 페닐기나 나프탈렌기와 같은 방향족 단위는 분자쇄의 강직성에 영향을 주는 것으로 알려져 있으며 또한 이들 단량체의 분포 특성에 따라 가공성이나 최종 물성에도 영향을 줄 수 있다[1-3].

이러한 폴리에스테르계 고분자 중에서 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)는 우수한 기계적, 화학적 성질을 갖고 있어 섬유, 필름 및 산업용 자재로 널리 사용되었으나, 최근 PET보다 더욱 우수한 내열성 및 형태 안정성을 갖는 필름 재질이 요구되고 있다. 페닐기 대신 나프탈렌기가 있는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)는 PET의 상기 단점을 보완할 수 있으나 강직한 분자쇄와 높은 결정화도로 인해 가공성이 낮은 단점이 있다[4]. 따라서 PEN의 우수한 기계적 성질을 보다 폭넓게 활용하기 위해 가공성을 향상시키고자 하는 연구가 다수 발표되고 있다[1,3,5]. 특히 유사한 폴리에스테르를 블렌드할 때 에스테르 교환반응에 의해 형성되는 공중합체들에 대한 연구가 활발하다. Stewart와 Cox는 PEN/PET의 블렌드에서 혼합 시간, 온도 및 조성비에 따른 에스테르 교환반응 양상을 연구하였으며[6], Guo와 Zachmann는 solid-state ^{13}C -NMR을 통해 PEN/PET 블렌드에 있어 교환반응에 의해 형성된 공중합체에 대한 연구를 하였다[7]. Park과 Yoon은 PEN/PET 블렌드로부터 얻은 공중합체의 결정화 속도 및 결정화도가 순수한 PEN에 비해 증가한다고 보고하였고[8], Lee, Yoon 및 Park은 PEN/PET 블렌드에서 에스테르 교환반응에 의해 형성된 공중합체를 ^1H -NMR분석으로 확인하였으며[9], Yoon과 Lee도 PBT를 블렌드에 도입하여 에스테르 교환 반응을 확인한 바 있다[10].

PEN/PTMT에 대한 연구는 아직 보고된 바 없으므로 에스테르 교환반응 및 열적거동에 대한 비교 검토가 필요하므로 PET 및 PBT와 유사한 분자 구조를 갖는 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(PTMT)와 PEN 블렌드에서의 에스테르 교환반응 양상을 검토하고자 하였다. 결정성 고분자인 PTMT는 PET와 PBT의 중간적인 열적 특성을 나타내며 또한 분자쇄의 나선 구조로 인해 폴리에스테르계 고분자 중에서 탄성 회복성과 수축 거동이 가장 우수한 것으로 알려져 있어[11-12] PET와 PBT를 블렌드에 도입할 경우와는 달리 상이한 특성을 나타낼 수 있을 것으로 예상된다. 블렌드시 두 고분자가 에스테르 교환반응을 할 경우 에틸렌기(EG), 나프탈레이트기(N), 프로필렌기(PG) 및 테레프탈레이트기(T) 등 4개의 단위가 조성비 및 교환반응 정도에 따라 다양한 분포 특성을 나타낼 수 있고, 이러한 다양한 분포 특성은 블렌드물의 결정화 거동이나 기계적, 열적 특성 및 가공성과 같은 최종 물성에 영향을 줄 수 있을 것으로 생각된다. 그러므로 본 연구에서는 아직 보고된 바 없는 PTMT/PEN

블렌드에서의 각 단위들의 분포 특성과 열적특성을 분석하여 PEN/PTMT계에서 에스테르 교환반응에 대해 검토하였다.

2. 실험

2-1 시약

PEN 및 PTMT(Kolon Co.)는 24 시간 건조시켜 사용하였다. 트리플루오르 아세트산 (Acros Organics Co.), 클로로포름(Junsei Co.), 중수소 치환 트리플루오르 아세트산(Aldrich Co.), 중수소 치환 클로로포름(Aldrich Co.)은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2-2 블렌드

PEN/PTMT 블렌드를 얻기 위해 internal mixer(Brabender Co.)를 사용하였고, PEN/PTMT 몰비를 94/6, 91/9, 71/29, 45/55, 22/78, 93/7, 96/4로 하여 300℃에서 screw의 회전속도를 45rpm으로 5분 동안 용융블렌드하여 시료를 준비하였다. 블렌드 시료는 PEN/PTMT XX/XX로 나타내고, 이때 XX는 각 단위의 몰%를 나타낸다.

블렌드 시료는 부피비로 70/30인 트리플루오르아세트산과 클로로포름의 혼합용매에 용해한 후 거름종이에 불순물을 걸러 정제하고, 비용매인 메탄올에 3회 재침전, 수세한 후 진공 오븐에서 48시간 건조하여 사용하였다.

2-3 열처리

건조된 10~15mg의 용융 블렌드를 DSC(TA Instrument Co. DSC 2010)에서 300℃로 일정 시간 열처리하고 아세톤에 급냉시킨 후 열분석하였다. 열분석이 끝난 시료를 그대로 트리플루오르아세트산에 용해시킨 후 다시 재침전하고, 수세·건조하여 NMR시료로 사용하였다.

2-4 시차 주사 열 분석 (DSC)

PEN, PTMT 호모폴리머 및 각 공중합체들의 열적거동을 분석하기 위해 시차 주사 열량계(DSC)(TA Instrument사 DSC 2010)를 사용하여 승온 속도 및 강온 속도를 10℃/min로 하여 -50~300℃의 온도 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 PEN/PTMT 블렌드에서의 에스테르 교환반응 양상에 대한 일차적인 분석을 하기 위해 교환반응이 가장 많이 일어났으리라 예상된 PEN/PTMT 45/55의 시료를 선택하였다.

3.1. 블렌드 시료

Table 1은 열처리하지 않은 시료의 DSC 자료를 보면 용융 블렌드한 시료는 물리적인 혼합물의 경우 예상되는 융점강하보다 훨씬 크게 용융온도가 감소하여 에스테르 교환반응이 약간은 진행된 것으로 생각된다. 또한, 하나의 결정화 온도가 나타나는데 이는 열처리를 하지 않더라도 DSC 분석시에도 교환반응이 가능하기 때문인 것으로 생각된다.

어느 한쪽 함량이 풍부한 조성에서는 하나의 용융점이 나타나고 있으나, PTMT29, PTMT55, PTMT79에서는 두개의 용융온도가 나타났다.

PEN/PTMT 45/55의 ¹H-NMR 분석결과 8.0~9.0, 4.97, 4.70 및 2.46 ppm에서 피크가 나타나며, 8.0~9.0 ppm은 방향족환에 기인한 피크이고, 4.97 ppm의 피크는 에틸렌글리콜(EG), 4.70 및 2.46 ppm은 프로필렌글리콜(PG)에 기인한 피크이다.

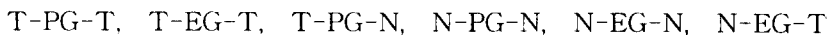
에스테르 교환반응이 일어날 경우 새로운 피크가 나타날 것으로 예상되었으나, 열처리 시간이 증가하여도 새로운 피크를 확인할 수 없었다. 이는 교환반응이 일어나지 않았기 때문이 아니라, 교환반응에 의해 형성된 새로운 구조에 기인한 피크가 기존의 피크와 중복되었기 때문으로 생각된다.

Table 1. The thermal behaviour of PEN/PTMT blends

PTMT mol R.	T _m (°C)		T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)
	PEN	PTMT				
0	267		196	20.5	209	39
6	267		202	36.9	165	27
9	266		200	32.3	165	24.8
29	263	210	199	32.5	162	19.1
55	249	215	169	13.9	179/123	7.3/4.4
79	239	223	108	2.8	-	-
93		226	128	53.2	-	-
96		226	155	52.5	-	-
100		228	180	52.3	-	-

3.2. DSC 열처리 PEN/PTMT의 분석

용융 블렌드 시료의 경우 교환반응에 의해 새로운 ¹H-NMR 피크가 나타나지 않아 분석이 어려웠기 때문에 DSC상에서 열처리한 시료를 분석하였다. 이때 각 피크의 상대적 면적비의 변화를 분석함으로써 에스테르 교환반응의 유무를 확인하고자 아래 Table 2와 같은 분석을 하였다. 총 면적을 기준으로 한 각 피크 면적비의 변화중 4.97ppm 피크의 경우 큰 감소를 보여 에스테르 교환반응이 일어난 것을 추정할 수 있었다. 에스테르 교환반응에 의해 공중합체가 형성될 경우 다음과 같은 6가지 환경의 EG와 PG가 존재할 수 있다.



한편, 에스테르 교환반응이 일어나도 2.46 ppm 근처의 피크 면적은 영향받지 않을 것으로 생각되어 4.97 ppm 및 4.70 ppm의 피크 면적을 2.46 ppm 피크 면적으로 나누어 비교하였다. 그 결과 Fig. 1과 같이 A_{4.97}/A_{2.46} 면적비의 감소로 에스테르 교환반응의 정도를 확인할 수 있었으며, A_{4.97}/A_{2.46} 면적비의 변화는 2분 열처리할 경우 큰 변화를 보였고, 4~8분 열처리 시에는 큰 변화를 보이지 않고 있다. 따라서, 2분 열처리시 에스테르 교환반응이 많이 일어나 용융온도의 변화가 클 것으로 예상할 수 있다.

PEN/PTMT 45/55의 ¹H-NMR 분석결과(Table 2), 4.97 ppm 피크의 상대적 면적은 2분 열처리할 경우 큰 변화를 보였으며, 4~8분 열처리 시에는 큰 변화를 보이지 않고 있다. 따라서, 2분 열처리시 에스테르 교환반응이 많이 일어나 용융온도의 변화가 클 것으로 예상할 수 있으며, Fig. 3에서 2분 열처리시 용융온도의 변화가 가장 크고 4~8분 열처리시 용융온

도의 큰 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 에스테르 교환반응으로 인한 새로운 피크는 확인할 수 없었으나, $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 각 피크의 상대적 면적비의 변화와 DSC의 열적거동을 비교·분석함으로써 에스테르 교환반응을 확인할 수 있었다.

또한, Table 3과 같이 모든 조성에서 5분 열처리할 경우 단일 용융점이 나타났으며, 열처리시간이 증가할수록 용융온도는 감소하였고, 용융온도는 풍부한 조성의 용융온도에 가까운 값을 나타낸다. Fig. 2~4는 PEN/PTMT의 열처리 시간에 따른 용융온도의 변화를 나타낸 것으로, 열처리 시간이 증가할수록 용융온도가 감소하고, PEN/PTMT 45/55는 10분 이상 열처리시 용융피크가 사라져 에스테르 교환반응이 많이 일어났음을 알 수 있다. Fig. 5는 각 조성에서 열처리 시간에 따른 용융온도의 변화를 나타낸 것으로, PTMT함량이 증가할수록 용융온도가 감소하며 PEN/PTMT 21/79일 때 가장 낮은 값을 나타낸다.

각 반복단위가 에스테르 교환반응에 의해 랜덤하게 분포하면 낮은 ΔH_m 값을 나타낼 것으로 생각되며, 실제 PEN/PTMT 45/55에서 가장 낮은 값을 나타낸다. 따라서, 두 구성 고분자의 조성이 비슷한 경우에 반응이 가장 격렬하게 일어나 더욱 랜덤하게 되었음을 알 수 있다. 이는 에스테르 교환반응이 2분자 반응이므로 PEN과 PTMT가 동량 존재할 경우 에스테르 교환반응이 많이 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

Table 2. Changes in the $^1\text{H-NMR}$ spectra of PTMT55 with heat treatment time at 300°C

A : Area of peaks, At : Total area of peaks

Heat treatment time(min)	A (8.0~9.0 ppm)	A (4.97ppm)	A (4.70ppm)	A (2.46ppm)	SUM A(At)	$A_{4.97}/A_t$	$A_{4.70}/A_t$	$A_{2.46}/A_t$	$A_{4.97}/A_{2.46}$	$A_{4.70}/A_{2.46}$
0	0.46	0.20	0.18	0.10	0.94	0.21	0.19	0.11	2.0	1.80
2	0.47	0.20	0.21	0.13	1.01	0.20	0.21	0.13	1.54	1.61
4	0.44	0.16	0.18	0.11	0.89	0.18	0.20	0.12	1.45	1.64
6	0.36	0.13	0.15	0.09	0.73	0.18	0.21	0.12	1.44	1.67
8	0.26	0.10	0.12	0.07	0.55	0.18	0.22	0.13	1.43	1.71

Table 3. Change in the thermal behaviour of PTMT29, PTMT55, PTMT79 with heat treatment time at 300°C

	T_m ($^\circ\text{C}$)	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)
PTMT29	163/210		196	42.4/8.8	32.5
5	254	95.3	185	32.7	23.4
10	248	96.5	174	30.2	9.9
20	239	97.5	-	20.4	-
30	236	96.7	-	13.8	-
PTMT55	249/215		169	17.6/15.8	13.9
5	228	76.5	-	8.7	-
10	221	75.8	-	1.0	-
20	-	71.8	-	-	-
30	-	77.7	-	-	-
PTMT79	239/223		108	0.5/41.6	2.8
5	215	58.0	-	53.8	-
10	212	60.6	-	43.4	-
20	206	59.6	-	43.0	-
30	202	58.9	-	44.5	-

4. 요약

1. $^1\text{H-NMR}$ 분석에서 에스테르 교환반응에 기인한 새로운 피크는 확인할 수 없었으나 각 피크의 상대적 면적비의 변화와 DSC분석으로써 에스테르 교환반응을 확인할 수 있었다.
2. 용융온도는 열처리 시간이 길어질수록 감소하며, PTMT 함량이 풍부한 조성일수록 용융온도가 감소하며, PTMT79일 경우 가장 낮았다.
3. 열처리시, 유리전이 온도는 두 고분자 유리전이 온도의 중간 값을 나타내며, 열처리 시간이 증가하여도 큰 변화는 없었다.
4. 용융열은 PTMT55에서 가장 낮은 값을 나타내어 그 결과 가장 랜덤한 공중합체가 생성됨을 추정할 수 있었다.

REFERENCES

1. K. Nakamae, T. Nishino and Y. Gotoh *Polym.*, **36** (1995)
2. S. Z. D. Chang and B. Wunderlich *Macromol.*, **21** (1988)
3. S. Murakami, Y. Nishikawa, M. Tsuji, A. Kawaguchi and S. Kohjiya *Polym.*, **36**, 2 (1995)
4. M. Cakmak, Y. D. Wang and M. Simhambhatla *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 12 (1990)
5. A. M. Ghanem and R. S. Potter *J. Polym. Sci., B*, **27** (1989)
6. M. E. Stewart, A. J. Cox and D. M. Naylor *Polym.*, **34**, 19 (1993)
7. M. Guo and H. G. Zachmann *Polym.*, **34**, 12 (1993)
8. L. S. Park and J. H. Yoon *Polym(Kor.)*, **18**, 5 (1994)
9. K. H. Yoon and S. C. Lee *Kor. Polym. J.*, **2**, 2 (1994)
10. S. C. Lee, K. H. Yoon and I. H. Park *Polym.* **38**, 19 (1997)
11. B. J. Bulkin, M. Lewin and J. S. Kim *Macromol.*, **20** (1987)
12. I. M. Ward and M. A. Wilding *Polym.*, **18** (1977)

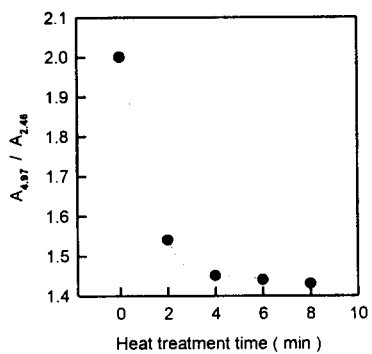


Fig. 1. Variation in the $^1\text{H-NMR}$ peaks area ratio $A_{4.97}/A_{2.46}$ with the heat treatment time.

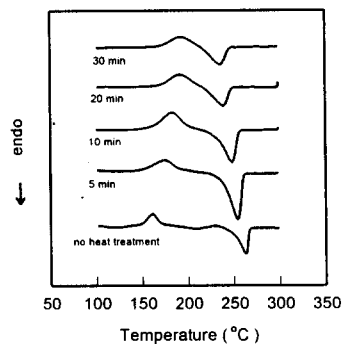


Fig. 2. DSC thermograms of PEN/PTMT blends treated for 5, 10, 20, 30 min at 300 °C (PEN/PTMT 71/29).

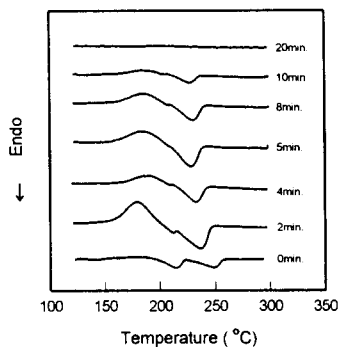


Fig. 3. DSC thermograms of PEN/PTMT blends treated for 2, 4, 5, 8, 10, 20 min at 300 °C (PEN/PTMT 45/55).

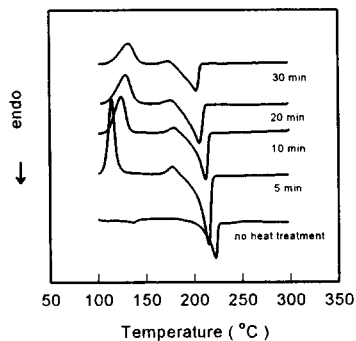


Fig. 4. DSC thermograms of PEN/PTMT blends treated 5, 10, 20, 30 min at 300 °C (PEN/PTMT 21/79).

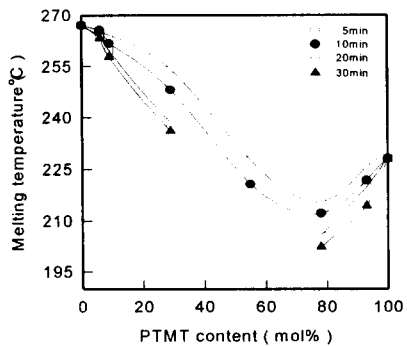


Fig. 5. Changes in the melting temperature of PEN/PTMT blends with PTMT content.