

2,6-Naphthalenedicarboxyl기를 함유하는 폴리에테르에스테르 탄성체의 구조와 성질(I)

안태환, 박연흠*

(주)코오롱 기술연구소, *성균관대학교 섬유공학과

1. 서 론

耐熱, 耐寒, 耐衝擊性, 耐磨耗性 등의 물성이 다른 열가소성 탄성체에 비해 월등히 뛰어난 폴리에테르에스테르계 열가소성 탄성체는 자동차의 범퍼, 고강도 호스, 튜브 및 부트 등의 엔지니어링 플라스틱 사용범위까지 광범위하게 사용되고 있으며, 현재 상품화되어 널리 사용되는 폴리에테르에스테르 탄성체는 H/S가 Poly(tetramethylene terephthalate)(PTMT)로 되어있고, S/S에는 Poly(tetramethylene ether)glycol(PTMEG)와 같은 polyol이 여러 비율로 공중합되어 硬度와 강도 및 탄성율이 서로 다른 다양한 상품으로 개발되어 있다(1).

이러한 폴리에테르에스테르계 열가소성 탄성체에 관한 연구들 중에서 H/S의 성분과 조성을 바꿔가며 물성과 구조를 관찰한 연구는 H/S에 Dimethylterephthalate(DMT)와 그의 이성체인 dimethylisophthalate(DMI)를 공중합시키고 DMI의 함량변화에 따른 미세구조 및 열적성질의 변화를 본 것(2)과 H/S에 PET를 도입하여 구조 및 물성을 연구한 것(3) 등이 있다. 그러나 아직도 加硫고무의 내열성과 장기 사용에 따른 내후성 등 물성면에서 폴리에테르에스테르 열가소성 탄성체가 개선되어야 할 점은 많다.

본 연구에서는 내열성과 내후성을 향상시키기 위하여 Dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate(NDC)를 단독 또는 DMT와 함께 H/S성분에 도입하고 PTMEG를 S/S성분으로 사용하여 새로운 폴리에테르에스테르 열가소성 탄성체를 합성하였으며, NDC의 도입으로 내열성이 향상된 열가소성 탄성체를 만들 수 있는지를 분석하고자 하였고 이에 따른 미세구조와 열적 성질 등이 어떻게 변화하였는지를 열시차중량분석기(DSC), WAXD, SAXD 및 SEM을 이용하여 조사하였다.

2. 실험

NDC는 Amoco사, 분자량 1000인 PTMEG는 BASF사, DMT와 1,4-Butanediol(BD)은 Aldrich사의 제품을 사용하였으며 중합은 전형적인 상업적 중합방법으로 하였다. 이관능성 methylester기인 NDC와 DMT, diol성분인 butanediol 및 macrodiol인 PTMEG를 2L 용량의 stainless steel로 된 Autoclave에 넣고 촉매로써 tetrabutyl orthotitanate를 이관능성 methylester물질에 대해 0.1wt%, 중합시의 분해를 막아주는 산화방지제(Ciba-geigy사의 Irganox B1171)를 전체량의 0.15wt%가 되도록 같이 주입한 다음 교반하면서 100분간 온도를 210°C로 승온시켜 에스테르 교환반응을 시켰다. 1시간 동안 반응조중의 methanol을 전부 유출시킨 다음 250°C로 승온시키고 서서히 감압하여 0.1mmHg이하까지 진공도를 떨어뜨려 30분간 중합을 하여 알맞은 점도로 중축합한 후 물속으로 도출시켜 chip으로 만들었다.

Table 1에 시료의 공중합 비율 및 합성체의 고유점도를 나타냈다.

1,1,2,2-tetrachloroethane 용액에 시료를 1 중량%의 농도로 용해시켜 유리판 위에서 캐스팅한 후 상온에서 감압 건조하고 용제를 증발시켜 시료를 만들고 편광 현미경 (Cross-polarized microscope, Zeiss Ltd.)으로 광학 이방성을 관찰하였다. 필름상 시료의 결정구조를 확인하기 위해 광각 X-선 회절시험(rigaku Denki, Ru 200B, 12 kw)과 소각 X-선 산란 장치를 써서 측정하였다. 또한 필름상 시료를 phosphotungstic acid 수용액에서 15분간 침지하여 스테인한 후 투과 전자현미경(TEM, Zeol Ltd. FX-2000)으로 결정 domain구조를 관찰하였다.

공중합된 시료의 Tg, Tm 등을 구하기 위해 시차주사 열량분석장치(Perkin-Elmer DSC 7)로 액체 질소를 냉매로 하여 질소기류하에서 측정하였다. 시료를 250°C에서 -70°C 까지 냉각(-10°C/min)시킨후 20°C의 속도로 승온하면서 측정하였다. 용융열은 시료의 단위무게에 대한 값으로 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폴리에테르에스테르 공중합체의 구조분석

합성된 공중합체의 조성, 분자쇄의 길이와 분포, 구조분석 및 프로톤이 결합하고 있는 탄소원자의 연결상태를 알기 위해 2차원 COSY 상관분광법으로 분석한 결과 방향족 고리를 나타내는 1번 위치에서는 H/S가 Poly(tetramethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate) (PTMN)만으로 된 시료 PTMTN-6은 δ 8.659 ppm, δ 8.136 ppm 및 δ 8.106 ppm에서 나프탈렌기의 α, β, γ 위치의 주 피크가 나타나고 H/S가 PTMT만으로 된 시료 PTMTN-1에서는 δ 8.236 ppm에서 테레프탈기의 주피크가 나타나며 PTMTN-3, 4, 5에서는 나프탈렌기와 테레프탈기의 주 피크가 같이 나타나므로 H/S에 PTMT와 PTMN이 혼합되어 있음을 알 수 있다. 2번 위치는 BD가 DMT나 NDC에 결합된 위치의 프로톤인데 DMT가 H/S에 많이 함유된 PTMTN-1, 2, 3 시료는 δ 4.642 ppm에서 테레프탈기의 주피크가 나타나지만 DMT와 NDC가 비슷하게 함유된 PTMTN-4 시료는 δ 4.688 ppm, δ 4.668 ppm 및 δ 4.639 ppm 3곳에서 테레프탈기와 나프탈렌기의 간섭에 기인하는 주피크가 나타나다가 NDC가 H/S의 주성분인 PTMTN-5, 6 시료는 δ 4.719 ppm 에서 나프탈렌기의 주피크를 보인다. PTMEG가 DMT나 NDC에 결합된 4번 위치의 프로톤도 PTMTN-1에서 PTMTN-6으로 갈수록 δ 4.570 ppm의 테레프탈기와 인접한 피크가 δ 4.622 ppm의 나프탈렌기와 인접한 프로톤의 피크로 변하고 테레프탈기와 나프탈렌기의 크기에 비례하여 피크의 강도(intensity)가 변해 가는 것을 알 수 있다.

Fig. 1과 Fig. 2에서 PTMTN-1, 6의 COSY 스펙트럼을 보면 PTMTN-6의 1번 위치에서 나프탈렌기 피크는 주변에 연결된 프로톤의 영향으로 타원형의 모양을 나타내는데 비해 PTMTN-1 시료의 1번 위치에서 테레프탈기 피크가 선명한 +자 모양을 나타내며 프로톤 전자분포와 입체구조가 일정한 규칙성을 갖고 있는 것으로 보아 H/S 성분이 PTMT로만 이루어진 공중합체는 주변의 프로톤으로부터 영향을 적게 받고 있음을 알 수 있다. H/S 성분중에 NDC의 함량이 늘어 갈수록(시료 PTMTN-1 에서 6의 순서) 저분자량 디올 성분

(BD)의 프로톤 위치 2, 3과 매크로 디올 성분(PTMEG)의 프로톤 위치 4, 5, 6, 7 및 8에서도 이와 같이 주변 프로톤의 영향으로 COSY 스펙트럼 형상이 타원형이 되거나 찌그러진 것으로 관찰된다.

Table1. Composition and intrinsic viscosity of synthesized polyetherester

sample	feed composition DMT:DMN:diol:macrodiol	NDC contents in H/S wt %	viscosity η_{sp}/c (dl/g)	NDC contents at ^1H NMR
PTMTN-1	9 : 0 : 8 : 1	0.00	1.227	-
PTMTN-2	8 : 1 : 8 : 1	11.11	1.319	10.0%
PTMTN-3	7 : 2 : 8 : 1	22.22	1.373	20.2%
PTMTN-4	5 : 4 : 8 : 1	44.44	1.436	41.3%
PTMTN-5	2 : 7 : 8 : 1	77.77	1.495	75.2%
PTMTN-6	0 : 9 : 8 : 1	100.00	1.524	100.0%

에스테르산 성분에 결합된 BD와 PTMEG의 프로톤 위치인 2와 4를 살펴 보면 여기에서도 PTMTN-3, 4, 5는 거의 타원형에 가까운 모양을 하고 있어서 제1, 제2 에스테르산 성분 간에 서로 영향을 주어 공중합체의 H/S와 S/S의 전자 분포가 불규칙하게 형성되어 있음을 알 수 있고 이것이 서로의 상용성을 좋게 하므로써 S/S 영역안에 H/S가 쉽게 자리잡을 수 있게 되는 것으로 추측된다.

3.2 합성된 폴리에테르에스테르 공중합체의 미세구조

PTMTN-1과 PTMTN-6의 투과 전자 현미경 사진을 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. phosphotungstic 산으로 염착된 비결정상의 검은부분과 결정 라멜라의 흰부분을 살펴보면 결정 라멜라 들이 비결정상 속으로 잘 침투 분산된 형태를 나타내며 결정영역의 폭은 약간 다르게 형성되어 있고 H/S와 S/S간의 상분리는 잘 되어 있는 것으로 나타난다. 결정 영역의 폭은 약 90Å에서 130Å까지 분포하고 있으며 PTMTN-6 시료가 PTMTN-1 시료에 비해 약간 두껍게 관측되나 정량적으로 말하기는 어려운데 PTMTN-4 시료가 다른 시료에 비해 전체적인 결정부분의 넓이는 적게 관찰되었다. 한편, PTMTN-6 시료의 편광 현미경 사진은 일반적인 구정형상이 아니고 이방성의 길쭉한 형상이 사방으로 발전되어 전체가 연결되어 있는 모양을 하고 있다. 이들 이방성 막대 형상의 결정 라멜라 모임은 서로 거의 붙어 있으면서 폭 130Å 정도의 산맥이 연결된 것과 같은 형상을 하고 있다.

3.3 WAXD에 의한 미세구조의 해석

PTMTN series 시료들의 WAXD 회절 피크를 Fig. 5에 나타냈는데 PTMTN-1시료는 2θ 가 $16.3^\circ(0\bar{1}1)$ 면, $17.3^\circ(010)$ 면, $20.6^\circ(\bar{1}01)$ 면, $23.4^\circ(100)$ 면 및 $25.1^\circ(1\bar{1}1)$ 면에서 회절강도가 큰 5개의 피크를 보였으며 9개의 피크중 (001) 면, $(\bar{1}01)$ 면, (101) 면 및 $(\bar{1}20)$ 면에서의 4개 피크는 약하게 나타나 감지할 수 없었다. 하지만 나타난 피크의 2θ 각이 선행 연구결과와 피크가 잘 일치하여 같은 결정이 형성되어 있음을 확인 하였다. 한편 H/S 성분이 PTMN만

으로 된 PTMTN-6 시료는 PTMTN-1 시료와 회절 피크 모양이 비슷하나 Bragg 각은 다르게 나타나며 PTMTN-6 시료의 회절 피크 위치는 $14.62^\circ(0\bar{1}1)$ 면, $15.38^\circ(010)$ 면, $20.12^\circ(\bar{1}01)$ 면과 (011) 면, $22.06^\circ(\bar{1}11)$ 면, $24.12^\circ(100)$ 면과 $(\bar{1}10)$ 면 및 $28.30^\circ(1\bar{1}1)$ 면에서 6개 피크가 나타나는데, 20.12° 위치에서는 (011) 면과 $(\bar{1}01)$ 면이 같은 d-spacing 값을 가지며 24.12° 에서도 (100) 면과 $(\bar{1}10)$ 면이 같은 d-spacing 값을 갖는다.

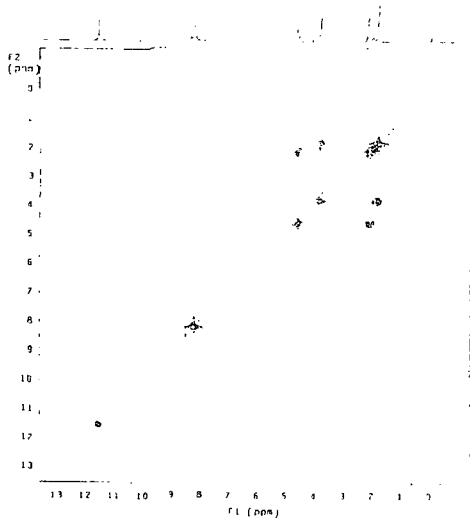


Fig. 1. ^1H - ^1H COSY spectrum of PTMTN-1.

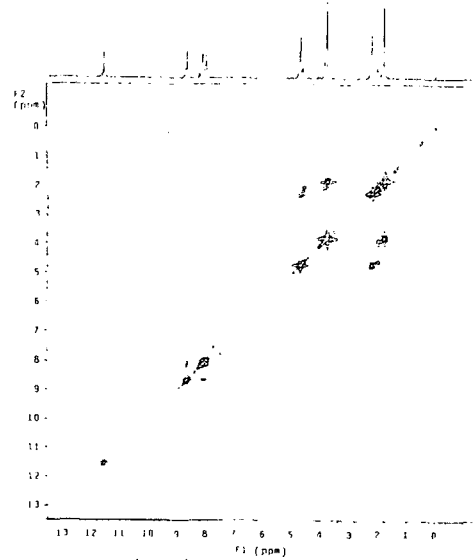


Fig. 2. ^1H - ^1H COSY spectrum of PTMTN-6.

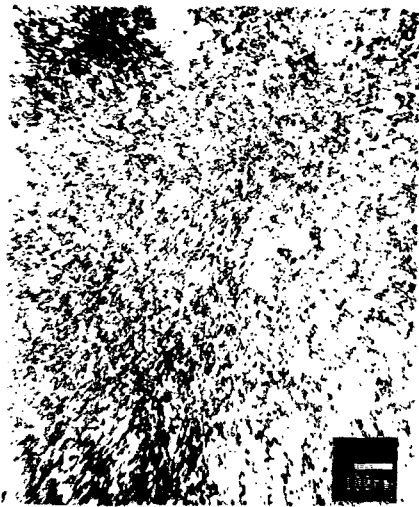


Fig. 3. TEM photograph of PTMTN-1.

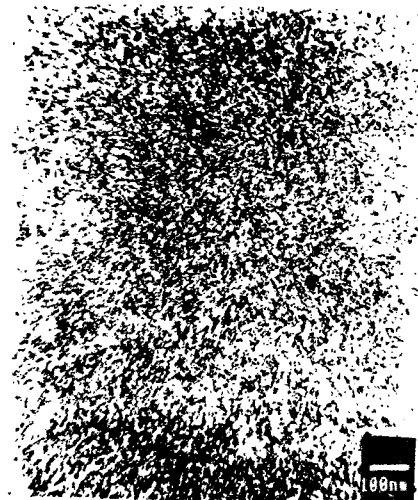


Fig. 4. TEM photograph of PTMTN-6.

4. 결론

폴리에테르에스테르 탄성체의 내열성을 개선하고자 DMT보다 용점이 높은 NDC를 이관 능성 methylester성분으로 도입하여 H/S가 PTMT와 PTMN 단독 또는 혼합형태가 되도록 하고 S/S가 분자량 1000의 PTMEG로 된 폴리에테르에스테르 공중합 탄성체를 합성하여 ^1H NMR로 합성된 구조를 확인하였으며, 중합시 NDC 투입량을 증가시켜 H/S내에 bulky 한 분자구조의 PTMN 비율을 높였을 때 미세구조를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 1) H/S가 PTMN으로된 폴리에테르에스테르 탄성체의 거대 분자 구조를 보면 결정은 길이방향으로 성장하며 fibril이 사방으로 연결되어 있고 결정 영역과 비결정 영역이 전체적으로 붙어 있는 구조를 하고 있는 반면 PTMT가 H/S를 이루는 폴리에테르에스테르 탄성체는 구정모양의 구조를 하며 비결정 부분과 결정 부분이 명확히 상분리 되어 있다. 또한 PTMN과 PTMT가 같이 섞여 있는 폴리에테르에스테르 탄성체는 서로의 구조에 조금은 영향을 받지만 거의 독자적으로 성장된 결정 모양을 하고 있으며 PTMN의 결정 다발위에 PTMT 결정 다발이 얹혀져 있는 거대 구조를 하고 있다.

2) 결정 라멜라의 크기는 90Å에서 120Å 정도이며 H/S중에 PTMN의 함량이 늘어날수록 결정화도가 낮아지다가 PTMT과 PTMN이 비슷한 함량 섞여 있는 PTMTN-4 조성에서 가장 낮은 결정화도를 나타내고 PTMN의 함량이 PTMT보다 많아지는 조성에서는 다시 증가한다. PTMT나 PTMN이 단독으로 H/S를 이루는 조성은 약 28%의 결정 분율을 나타낸다.

참고문헌

1. M. Akiba and S. Ishimaru "熱可塑性 elastomerの最近の研究開發 動向. その1. 總論". *Polymer Digest. Feb. 1992.*
2. J.L.Castle, M.A.Vallance, J.M.Mckenna, and S.L.Cooper, *J. Polym. Sci. ; Polym. Physics edition. 2119, 23 (1985).*
3. O.Sangen, T.Okada, T.Ishii, and Y.Yamamoto, *Kobunshi Ronbunshu, 783, 36 (1979).*

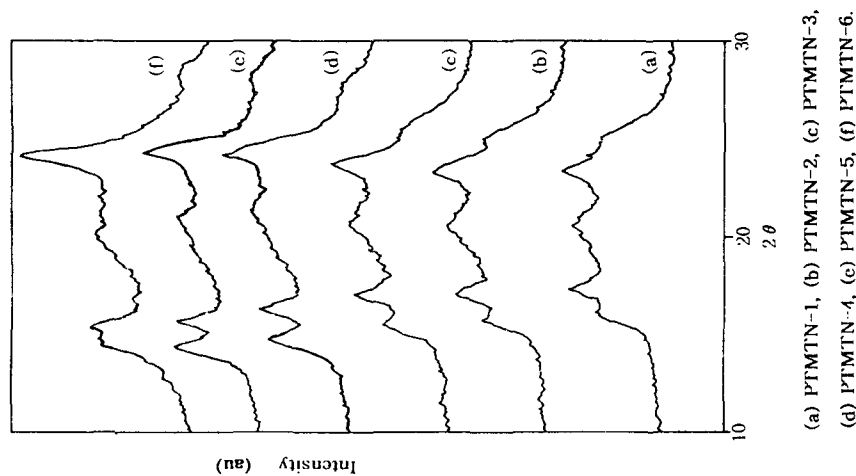


Fig. 5. WAXD curves of PTMTN series.