

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

안태환, 박연흠\*

(주)코오롱 기술연구소, \*성균관대학교 섬유공학과

### 1. 서 론

열가소성 탄성체는 고무에 비해 일정수준 아래로는 경도를 낮출 수 없고, 고온에서 연화되거나 용융되어 물성이 떨어지기 쉬우며 고무탄성이 부족하고 일부는 응력완화나 크리프현상이 일어나는 단점 때문에 고무를 대체해 나가는데 많은 문제점을 안고 있다. 그러나 최근에 환경문제가 대두되어 리사이클의 요구가 커지고, 높은 수준의 기계적 강도나 경도 등의 물성과 고무와 같은 유연성이 요구되는 자동차의 범퍼, 고강도 호스, 코일튜브 및 자동차 정속부트 등의 분야에서 폴리에테르에스테르 탄성체의 수요는 점점 늘어나고 있다

그러나 아직도 加硫고무의 내열성과 장기 사용에 따른 내후성 등 물성면에서 폴리에테르에스테르 열가소성 탄성체가 개선되어야 할 점은 많다. 이들 폴리에테르에스테르 탄성체의 내열성을 개선하기 위해 4,4'-bis( $\alpha$ -dimethylbenzyl)diphenylamine같은 산화방지제를 첨가하는 연구가 많지만 첨가량 증가에 따라 물성과 가공성이 떨어지고, 4,4'-bi-benzoate 같은 강직한 방향족 diacid를 도입시켜 융점을 올리려는 연구(1)도 있으나 공중합체의 융점은 높아진 반면 탄성이나 성형가공성이 떨어지는 문제가 있었다.

본 연구에서는 내열성과 내후성을 향상시키기 위하여 나프탈렌고리를 갖는 Dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate(NDC)를 단독 또는 Dimethylterephthalate(DMT)와 함께 H/S 성분으로 도입하고 PTMEG를 S/S성분으로 사용하여 새로운 폴리에테르에스테르 열가소성 탄성체를 합성하였으며, NDC의 도입으로 내열성과 내후성이 향상되었는지를 TG/DTA와 인장 강신도 및 내후성 실험을 이용하여 조사하였다.

### 2. 실험

이관능성 methylester기인 NDC와 DMT, diol성분인 butanediol 및 macrodiol인 분자량 1000의 PTMEG를 tetrabutyl orthotitanate를 촉매로 하여 통상적인 상업적 방법으로 중합하였다. Table 1에 시료의 공중합 비율 및 합성체의 고유점도를 나타냈다.

내후성은 Q-Panel사의 내후 시험장치(Q.U.V tester)에서 280-315nm 파장의 UVB 형 램프를 사용하여 60℃에서 7시간 UV 조사후 1시간 방치하는 것을 1 cycle로 하고 하루 3 cycle씩 실시했다. 내후 시험후 황변된 시료의 색상 변화를 분석하기 위해 Minolta사의 Chromameter(CR-200형)를 사용하여 CIE색차계의  $b^*$ 값을 측정하였다.

합성된 PTMTN시료의 내열성능을 확인하기 위해 TG/DTA Analyzer(Seiko Instruments Inc., SSC/5200)로 분해온도, 분해열, 분해 활성화 에너지 등을 구하였다. 100ml/min.의 질소기류 하에서 30 ℃에서 50 ℃까지 승온하여 5분간 유지한 후 650 ℃까지

20 °C/min.속도로 승온하면서 열 중량 분석(TG), 시차 열분석(DTA) 및 미분 열중량 분석(DTG)을 동시에 행하였다. ASTM D 638의 규격으로 제조된 dumbbell형상의 플라스틱 사출 시편을 Instron사의 만능시험기로 측정하였으며 5000kg의 load cell을 사용하였고 인장속도는 50 mm/min. 으로 하였다. 또한 동력학적 물성은 두께 100-150  $\mu$ m의 필름상 시료를 Rheovibron DDV-2-EP(Orientech corp.)로 측정하였다. 파지거리는 30mm, 변형은 16  $\mu$ m으로 하였으며 승온속도는 3°C/min, 주파수는 110Hz로 하였다.

**Table1. Composition and intrinsic viscosity of synthesized polyetherester**

sample	feed composition DMT:DMN:diol:macrodiol	NDC contents in H/S wt %	viscosity $\eta_{sp}/c$ (dl/g)	NDC contents at <sup>1</sup> H 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%

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 폴리에테르에스테르 공중합체의 열적 성질

Fig. 1에 PTMTN series의 DTA곡선을 도시 하였다. 20°C/min의 승온 속도에서 대개 분해 거동은 두 단계로 일어나며 두 번째 단계의 분해에서 큰 흡열 피크를 보이고 있다. NDC가 함유되지 않은 PTMTN-1시료는 175°C 부근에서 약하게 1단계 분해가 시작되며 357°C부근에서 주 분해에 의한 큰 흡열 피크를 보이고 있다. PTMTN-4 시료는 137°C 부근에서 분해가 시작되며 169.8°C에서 1차 흡열 피크를 보이다가 357°C 부근에서 주 분해가 일어나고, NDC만으로 결정 성분을 이루는 조성인 PTMTN-6 시료는 192°C 부근에서 1차 분해가 시작하여 224°C에서 1차 흡열 피크를 나타내며 357.5°C 부근에서 주 분해가 일어난다. 2 단계의 흡열 피크는 결정 성분중의 방향족 화합물이 분해되는 것으로써 결정 성분중에 NDC의 함량이 많이 공중합될수록 2차 흡열 피크의 최대 온도가 높아짐을 알 수 있다. 한편 PTMTN-6 시료는 DMT만으로 결정 성분을 이루는 PTMTN-1 보다 분해의 개시 온도 및 주 분해 온도가 모두 높아지고 2 단계의 주 분해 피크가 나타나는 최대 온도도 428.4°C로서 PTMTN-1 시료보다 10°C 정도 높은 값을 나타내므로 내열성이 향상 되었음을 알 수 있다.

#### 3.2 폴리에테르에스테르 공중합체의 기계적 성질

Fig. 2에 PTMTN series의 응력-변형률 곡선을 도시 하였다. 6개의 시료가 모두 초기 변형에서 높은 응력을 나타내다가 항복점을 지나면서 응력이 약간 떨어지고 이후 변형률이

증가해도 응력이 일정하게 유지되는 냉연신 구간을 보이며 시료가 파단될 때까지 응력이 다시 향상되는 형상을 보인다. 초기 탄성영역은 PTMTN-1 시료가 가장 높은 값을 보이고 H/S 성분중에 PTMN의 함량이 증가하면 응력이 낮아져서 강경도도 낮아지므로 점차 유연한 탄성체가 됨을 알 수 있다. H/S 성분중에 PTMN의 함량이 PTMT 보다 높아지면 다시 결정 형성 능력이 올라 가고 이것은 tie 분자의 수를 증가 시키는 것이므로 응력이 다시 높아지게 된다.

### 3.3 폴리에테르에스테르 공중합체의 내후성

폴리에테르에스테르 탄성체는 가황 고무와 같은 전형적인 탄성체보다 외부 환경에 대한 내구성이 많이 약하며 광안정제인 hydroxy benzophenone 이나 hydroxyphenyl benzotriazole 등을 첨가하여 내후성을 개선하려는 연구가 보고되어 왔다(2). 하지만 광안정제의 첨가량이 1wt% 를 넘으면 PEE 탄성체의 탄성이 저하되고 기계적 강도도 떨어지는 등의 문제 때문에 내후성을 올리는데 한계가 있었다. 폴리에테르에스테르 탄성체의 열악한 내후성은 주로 자외선(UV)에 의한 광분해(photo degradation)에 의해 일어나는데, UV 파장 중에서도 280nm에서 400nm 사이의 UV가 가장 광분해를 잘 일으키며 이 파장 범위의 UV 광선이 갖는 에너지는  $68W/m^2$  이고 전체 파장 범위의 UV중에 불과 6.1% 를 차지하고 있다. Fig. 3에 PTMTN series의 파단 신도와 UV 조사에 따른 경시 변화를 나타내었다. 또한 시중의 내후성 향상 폴리에테르에스테르 탄성체와 같이 PTMTN-1 시료에 UV 안정제인 Irganox 1098을 1wt% 첨가한 시료의 파단 신도를 같이 비교하였다. 여기에서도 H/S 중에 PTMN의 함량이 늘어 날수록 UV 조사에 의한 파단 신도의 저하가 적어지는 것으로 보아 PTMN 화학 구조내의 공역 이중 결합을 가진 나프탈렌 링이 UV 흡수제의 역할을 한 것으로 보이며 비교된 내후성 시료보다 UV 조사에 의한 파단 신도의 저하가 적은 것을 알 수 있다. 이로써 H/S 성분중에 NDC를 도입함으로써 내후성이 크게 향상된 것을 확인하였다.

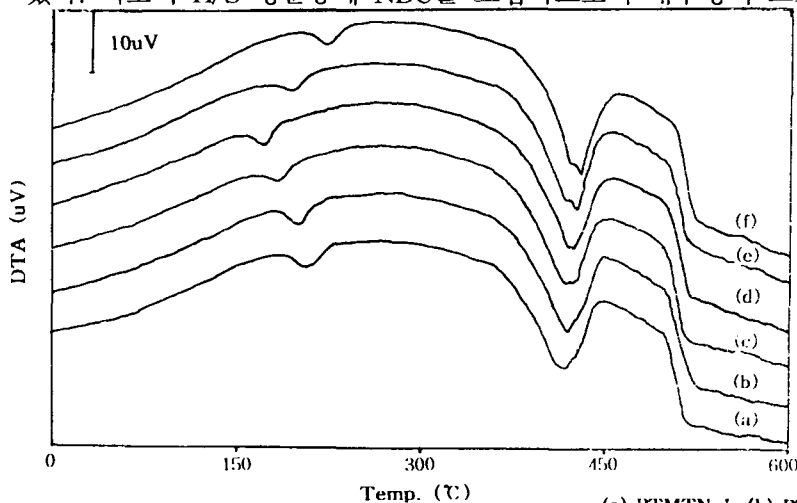


Fig. 1. DTA curves of PTMTN series. (a) PTMTN-1, (b) PTMTN-2, (c) PTMTN-3, (d) PTMTN-4, (e) PTMTN-5, (f) PTMTN-6.

#### 4. 결론

내열성을 개선하고자 DMT보다 융점이 높은 NDC를 이관능성 methylester성분으로 도입하여 H/S가 PTMT와 PTMN 단독 또는 혼합형태가 되도록 폴리에테르에스테르 공중합 탄성체를 합성하였으며 TG/DTA와 인장 강신도 및 내후성 실험을 이용하여 내열성과 내후성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. UVB 광원을 사용하고 온도 60°C에서 PEE 탄성체를 장시간 노출시켜 시간경과에 따른 내후성을 인장신도와 색상의 황변성을 비교한 결과 H/S에서 PTMN의 함량이 늘어 날수록 시간에 따른 신도저하 및 황변이 적어져서 NDC의 첨가가 폴리에테르에스테르 탄성체의 내후성을 크게 향상시키며 라디칼 포착제인 UV안정제를 1wt% 첨가한 것보다 NDC를 11% 공중합 시킨 조성의 폴리에테르에스테르 탄성체가 내후성이 더 우수하였다.

2. PEE 탄성체의 기계적 성질은 제2 에스테르산 성분인 NDC의 첨가비율에 따라 좌우되었다. 제2 에스테르산 성분의 함량이 제1 에스테르산 성분과 거의 같은 비율까지 늘어 날수록 초기 탄성율은 낮아지고 유연해지며 다시 제2 에스테르산 성분의 함량이 더 늘어나면 다시 초기 탄성율이 올라가며 강직한 물성을 나타낸다.

#### 참고문헌

1. H.B.Tsai, D.K.Lee, J.L.Liu, Y.S.Tsao and R.S.Tsai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1027**, 59 (1996)
2. *E.I.Dupont, USP-4185003*

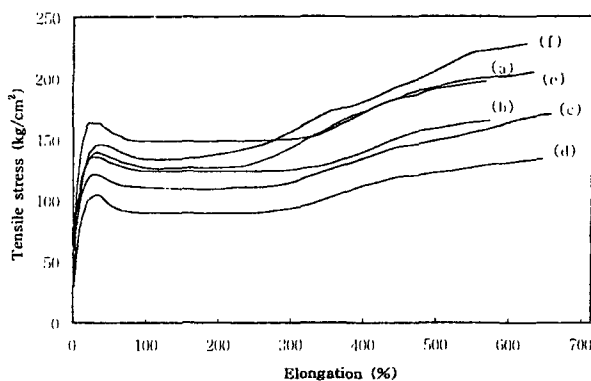


Fig. 2. Stress-strain curves of PTMTN series.

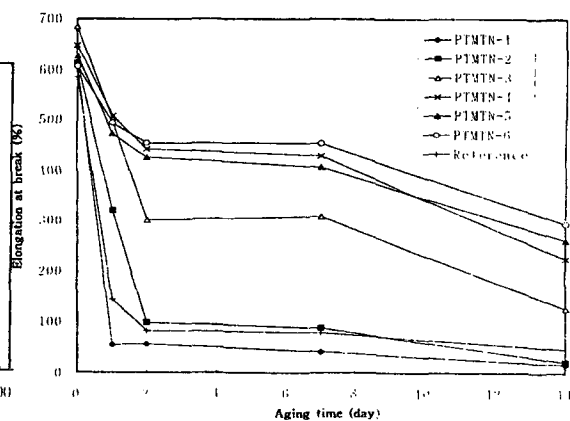


Fig. 3. Changes of breaking elongation for PTMTN series