

## Poly(trimethylene terephthalate)/Polyamide 6 및 6,6의 용융블렌드시 블렌드시간에 따른 에스테르-아미드 교환반응 특성

김학성, 이현주, 채동욱, 임경율, 김병철  
한양대학교 응용화학부 섬유고분자공학과

### The effect of blending time on the ester-amide exchange reactions of Poly(trimethylene terephthalate)/Polyamide 6 or 6,6 Blends

H. S. Kim, H. J. Lee, D. W. Chae, K. Y. Lim, and B. C. Kim  
*Division of Chemical Engineering, Hanyang University*  
*#17 Haingdang, Seongdong, Seoul 133-791, Korea*

#### 1. 서론

폴리에스테르/폴리아미드의 블렌드는 두 고분자의 단점을 상호 보완할 수 있을 뿐만 아니라 조성비에 의해 다양한 물성을 부여할 수 있는 장점이 있다. 이들 블렌드 중에서 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)/폴리아미드(PA)의 블렌드의 경우 일반적인 폴리에스테르계의 블렌드에서 일어나는 에스테르 교환반응과 마찬가지로 에스테르/아미드 교환반응이 일어나며 이를 이용하여 두 고분자간의 상용성을 향상시키려는 연구가 보고된 바 있다[1-2]. 한편 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)(PTT)는 물리화학적 특성이 기존의 폴리에스테르와는 많은 차이를 보이는 고분자로서 분자구조적으로 Helix 모양을 이루고 있어 일반 폴리에스테르에 비해 신축성이 우수하며 또한 낮은 탄성율로 인해 부드러운 촉감을 발현할 수 있다. 따라서 폴리아미드와 블렌드할 경우 기존의 범용 폴리에스테르를 사용한 블렌드물과는 상이한 물성을 발현할 수 있을 것으로 추정된다. 그러므로 본 연구에서는 PTT를 PA6 또는 6,6와 각각 다양한 시간으로 블렌드한 후 이들의 기초적인 물성을 분석하고 또한 PA 분자쇄의 구조적 특성에 따른 에스테르/아미드 교환반응의 양상을 알아보려고 하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 블렌드의 제조

블렌드에 사용한 PTT(선경)와 PA(코오롱) chip들은 80℃에서 24시간 건조하여 사용하였다. PTT와 PA를 50/50의 무게 조성비로 혼합하고 *p*-toluenesulfonic acid

(TsOH) 0.2 wt%를 촉매로 첨가한 후 Internal mixer(Haake Rheomix 8000, Ger.)로 블렌드 하였다. 이 때 블렌드 온도는 285 °C, 회전속도는 60 rpm으로 하였으며 블렌드 시간은 각각 10, 20, 30, 40, 50 및 60분으로 하였다.

### 2.2 <sup>1</sup>H-NMR 분석

PTT/PA 블렌드들의 에스테르-아미드 교환반응의 양상을 <sup>1</sup>H-NMR (Varian Gemini 300 MHz, U.S.A.)로 측정하였다. 이 때 용매는 TFA-d/CDCl<sub>3</sub> 혼합 용매 (80/20 wt%)를 사용하였다.

### 2.3 시차 열량분석

PTT/PA 블렌드들의 열적 특성은 시차 주사 열분석기(DSC, Du pont, U.S.A.)로 분석하였다. 이 때 약 4~5mg의 시료를 질소하에서 20 °C/min의 속도로 측정하였다.

### 2.4 X-선 회절 분석

PTT/PA 블렌드들의 결정 구조는 X-선 회절 분석 장치(X-ray diffractometer, Rigaku Denki, Japan)를 이용하여 분석하였다. 이 때 약 0.3mm 두께의 필름을 120 °C에서 24시간 열처리한 후 사용하였으며 X-선 광원은 Cu-K $\alpha$  (40kV, 40mA, Ni 필터)를 사용하였다.

### 2.5 주사 전자 현미경 분석

PTT/PA 블렌드들의 모폴로지는 주사 전자 현미경(SEM, Jeol JSM-6330F, Japan)을 사용하여 측정하였다. 이 때 시료의 내부 파단면을 PA의 단독 용매인 formic acid를 사용하여 1분간 etching한 후 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

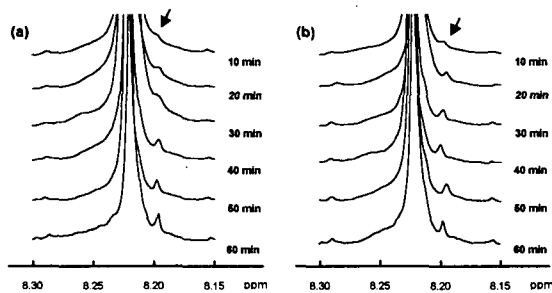


Figure 1. <sup>1</sup>H-NMR spectra of PTT/PA blends with blending time: (a) PTT/PA 6, (b) PTT/PA 66 (PTT/PA = 50/50 wt%).

Figure 1에 PTT/PA 블렌드들의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼들로서 이 때 PTT의 테레프탈산(TA) 단위에 기인한 피크가 8.22 ppm에서 나타났다. 이 때 교환반응을 직접적으로 설명할 수 있는 새로운 피크가 8.20 ppm에서 shoulder 형태로 나타났다. 이러한 새로운 피크는 PET/PA6,6 블렌드와 유사한 결과[2]로서 순수 PTT의 -O-OC-TA-CO-O- 단위 결합이 에스테르-아미드 교환반응에 의해 일부 -O-OC-TA-CONH- 단위 결합으로 전환되고 이로 인해 TA 단위의 수소 원자들의 환경이 변화되었음을 의미한다. 따라서 이들 새로운 피크의 면적비 변화를 통해 교환반응의 정도를 추정할 수 있다. 또한 비교적 짧은 10분 정도의 블렌드 시간에서도 교환반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다. Figure 2에 블렌드 시간에 따른 PTT/PA 블렌드들의 교환반응의 정도를 나타낸 것으로 이 때 교환반응의 정도는 아래의 식으로 구하였으며 각 피크의 면적은 Lorentzian 분포를 이용하여 구하였다.

PTT / PA의 용융블렌드시 블렌드시간에 따른 에스테르-아미드 교환반응 특성

$$\text{Degree of Exchange reaction} = \frac{\text{new peak area}}{\text{TA peak area} + \text{new peak area}}$$

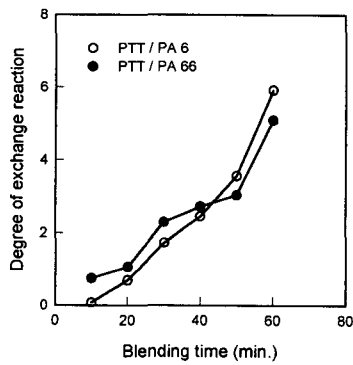


Figure 2. Changes in the degree of exchange reaction of PTT/PA blends with blending time (PTT/PA=50/50 wt%).

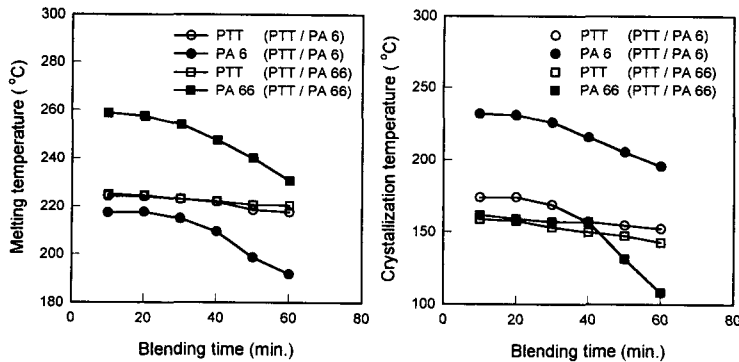


Figure 3. Changes in the melting and crystallization temperatures of PTT/PA blends with blending time.

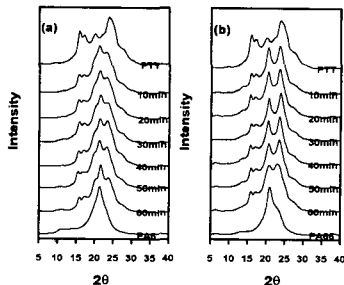


Figure 4. X-ray diffraction patterns of PTT/PA blends with blending time (PTT/PA = 50/50wt%).

이 때 PA 6나 PA6,6를 사용한 블렌드 모두 블렌드 시간이 증가함에 따라 교환반응의 정도는 유사하게 증가하였다. 이러한 결과로부터 PA의 구조적 차이는 PTT/PA 블렌드에서 교환반응의 정도에는 크게 영향을 미치지 않음을 추정할 수 있다. Figure 3에 블렌드 시간에 따른 PTT/PA 블렌드의 용융 및 결정화 온도의 변화를 나타낸 것으로 블렌드 시간이 증가함에 따라 블렌드들의 용융 및 결정화 온도는 감소하였다. 이 때 PTT에 기인한 용융 온도에 비해 PA에 기인한 용융 온도가 더욱 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과로부터 교환반응의 정도가 증가함에 따라 형성된 공중합체에서 PA의 블록

길이가 PTT의 블록 길이에 비해 더욱 감소하고 있음을 추정할 수 있다.

Figure 4는 블렌드 시간에 따른 PTT/PA 블렌드들의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것으로 모든 블렌드들에서 PTT와 PA의 결정에 기인한 피크가

모두 나타났다. 이러한 결과는 교환반응에 의해 공중합체가 형성되더라도 공중합체를 구성하는 두 구성단위는 모두 결정을 이룰 수 있는 충분한 블록 길이를 유지하고 있음을 확인할 수 있었다. Figure 5는 블렌드 시간에 따른 PTT/PA 블렌드들의 모폴로지를 나타낸 것으로 이 때 formic acid에 용해된 domain들은 교환반응에 참여하지 않은 순수 PA이거나 PA와 유사한 용해 특성을 갖는 공중합체일 것으로 사료된다. 이 때 모든 블렌드들에서 블렌드 시간이 증가함에 따라 domain들의 크기가 증가하는 것을

알 수 있다. 그러나 PA6 나 PA6,6를 사용한 블렌드들에서 용해된 domain들의 크기가 상이하게 변화되는 것을 알 수 있다. 즉, 동일한 블렌드 시간에서 PTT/PA6,6 블렌드들이 PTT/PA6 블렌드들 보다 큰 용해 domain을 형성하고 있음을 알 수 있다. 따라서 두 블렌드간의 에스테르 교환반응의 정도는 유사하더라도 이러한 모폴로지의 변화는 최종 블렌드물의 기계적 특성에 영향을 미칠 수 있을 것으로 사료된다.

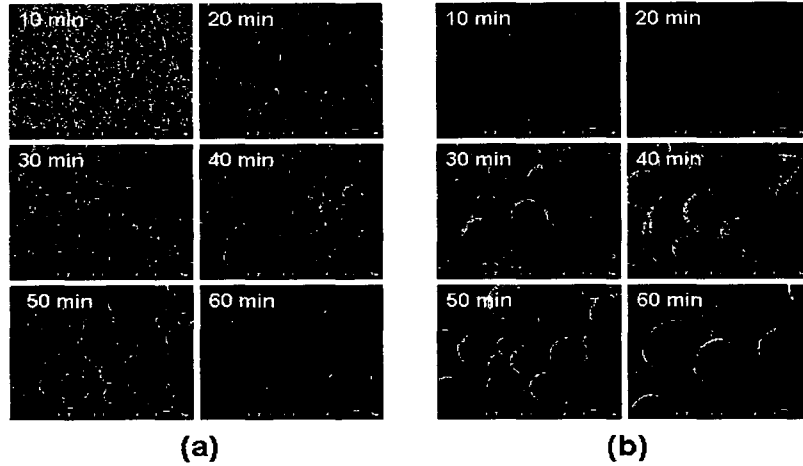


Figure 5. SEM Micrograph of formic acid etched (a) PTT/PA 6, (b) PTT/PA 6,6 blends with blending time (PTT/PA = 50 / 50wt%).

#### 4. 결 론

PTT/PA 블렌드에서 일반적인 통념과는 달리 약 10분의 짧은 블렌드 시간에서도 에스테르/아미드 교환반응이 진행되었음을 확인할 수 있었으며 블렌드 시간이 길어짐에 따라 반응의 정도는 모두 증가하였다. 그러나 이 때 PTT/PA6와 PTT/PA6,6 블렌드들은 블렌드 시간에 따라 거의 유사한 교환반응의 정도를 나타내는 것으로 보아 PA 분자쇄의 구조적 차이(말단기 구조)가 교환반응에는 직접적으로 영향을 미치지 않음을 추정할 수 있었다. 교환반응의 정도가 증가함에 따라 블렌드들의 용융 및 결정화 온도는 감소하였으나 결정 구조는 거의 동일한 양상을 나타냈다. 그러나 블렌드들의 내부 모폴로지, 즉 domain의 크기 및 분산상에서는 상이한 양상을 나타내는 것으로 보아 PA 분자쇄의 구조적 차이가 교환반응의 정도에는 크게 영향을 미치지 않으나 최종 블렌드물의 기계적 특성이나 유변학적 거동에는 영향을 미칠 것으로 사료된다.

#### 5. 참고문헌

- 1) S. Fakirov, *Transreactions in Condensation Polymers*, Willy-VCH, (19
- 2) L. Z. Pillon, and L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1300(1984).
- 3) M. I. Cohan, *Nylon Plastics Handbook*, Hanser, (1995).