

용융시간에 따른 PTT/PTN 블렌드의 특성 변화

최재원, 김영호, 이한섭*

승실대학교 섬유공학과, *인하대학교 섬유공학과

Property Changes of PTT/PTN Blends with Melting Time

Jae Won Choi, Young Ho Kim, and Han Sup Lee*

Department of Textile Engineering, Soongsil University, Seoul, Korea

*Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

1. 서 론

최근 poly(trimethylene terephthalate)(PTT)가 상업적으로 개발되기 시작한 후 이에 관한 기초적인 연구 뿐만 아니라 다른 폴리에스테르 고분자와의 블렌드계에 대한 연구도 상당 수 보고되고 있다[1-4]. 이러한 예로는 poly(ethylene terephthalate)(PET), poly(butylene terephthalate)(PBT) 혹은 poly(ethylene naphthalate)(PEN) 등과의 블렌딩을 들 수 있다. 이들 방향족 폴리에스테르계 고분자들을 단순히 서로 블렌딩하는 경우 어떤 경우에는 상용성이 있으나 어떤 경우에는 상용성이 없다. 또한 이들을 용융상태에서 블렌딩하면 용융시키는 시간이 경과함에 따라 에스테르 교환반응이 일어나게 되고, 이에 따라 분자 구조가 변함과 동시에 상용성과 물성도 영향을 받게 된다.

한편 poly(trimethylene naphthalate)(PTN)에 대해서는 최근에 들어서 열적성질, 결정구조, 기계적 성질 등과 같은 기초적인 연구가 보고되고 있다[5]. PTT와 PTN은 둘 다 3개의 메틸렌기를 갖는 방향족 폴리에스테르이다. 그러나 결정화 속도가 매우 빠른 PTT와는 달리 PTN은 결정화 속도가 매우 느리다. 본 연구에서는 이같은 PTT와 PTN을 블렌딩 하였을 때 이들 사이에 상용성이 있는지와 용융 상태에서의 에스테르 교환반응이 이들의 상용성에 어떤 영향을 미치는지 검토하였다. 이를 위하여 에스테르 교환반응이 일어나지 않은 PTT/PTN 블렌드 시료를 용액 혼합에 의해 제조하였고, 이들 용액 블렌드물을 260°C에서 서로 다른 시간 동안 용융시켜 에스테르 교환반응이 일어나도록 한 후 이들의 특성 변화를 DSC, NMR, SAXS 등을 이용하여 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시약

1,3-propanediol(Degussa제), 1,1,2,2-tetrachloroethane, phenol 등은 시약급을 정제

하지 않고 사용하였고, dimethyl-2,6-naphthalate, 메탄올은 공업용을 그대로 사용하였다. trifluoroacetic acid(TFA, Aldrich 99%)와 중수소화된 chloroform(CDCl_3)은 NMR 분석용 시약을 사용하였다.

2.2. 시료

PTN은 1,3-propanediol과 dimethyl-2,6-naphthalate로부터 중합하여 칩 상태로 만든 후 사용하였으며(고유점도(IV) 0.48dl/g), PTT는 Shell사의 칩(IV 0.92dl/g)을 사용하였다. PTT와 PTN은 모두 TiO_2 등의 첨가제가 포함되지 않은 것들이었으며, 130°C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조한 후 사용하였다.

2.3. PTT/PTN 용액 블렌드의 제조

PTT와 PTN의 무게비를 100/0, 90/10, 80/20, 50/50, 20/80, 10/90, 0/100으로 하여 1,1,2,2-tetrachloroethane/phenol(1:1, w/w) 혼합용액에 10%(w/v) 농도로 용해시켰다. 이들을 다량의 메탄올에 교반시키면서 침전시키고 여과하여 백색 플레이크 형태의 시료를 얻었다. 얻어진 시료는 메탄올로 수세하고 여과하는 과정을 3회 이상 거쳐 용매를 제거하였으며, 70°C에서 진공 건조하여 사용하였다. 이들 PTT와 PTN의 블렌드 시료들은 T80N20(PTT 80% + PTN 20%)과 같이 표기하였다.

2.4. DSC 분석

DSC(Perkin-Elmer사, DSC7)를 이용하여 질소기류 하에서 10°C/min의 승온속도로 측정하였다. 일부 시료들은 260°C에서 서로 다른 시간 동안 용융시킨 다음 액체 질소에 급냉시킨 후 다시 승온시키면서 측정하였다.

2.5. ^1H - 및 ^{13}C -NMR 분석

PTT, PTN 및 블렌드물을 CDCl_3 /trifluoric acid 혼합용매(3/1, v/v)에 용해시킨 후 400MHz NMR 분광분석기(Bruker Avance)로 측정하였다.

2.6. Synchrotron Small Angle X-ray Scattering(SAXS) 분석

포항가속기연구소 beamline 4C1의 synchrotron X-ray source(wavelength=1.608 Å)를 사용하여 PTT, PTN 및 블렌드물을 분석하였다. 각각의 시료들은 X-ray beam path에 장착된 가열 장치에 위치시킨 후 상온에서 약 240°C까지 승온시키면서 two-dimensional CCD detector(1242×1152 pixels, Princeton Instrument Inc.)를 사용하여 SAXS pattern을 얻었다. 이로부터 1D SAXS pattern을 구하여 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Figure 1은 PTT와 PTN을 비율을 다르게 하여 용액 블렌딩한 시료들의 DSC 1차 승온곡선들을 나타낸 것이다. 이를 보면 100% PTT의 경우에는 약 226°C 부근에서 용융 피크가 나타났고, PTN의 경우에는 약 145°C에서 피크가 나타나고 이어 200°C

부근에서 주용융 피크가 나타났다. 블렌드물인 경우 혼합비율에 따라 약간씩 다르지만 각각 두 개의 용융 피크가 PTT 및 PTN의 용융에 해당하는 온도에서 나타났다. 이는 용액 상태에서 혼합시킨 PTT/PTN 블렌드인 경우 각각의 고분자에 해당하는 결정이 생성되었으리라는 것을 예측하게 한다. 그러나 Figure 1의 경우 용액 혼합과 침전 후 건조과정 등을 거친 시료의 단순한 DSC 1차 승온 곡선이기 때문에 유리전이 거동이 잘 나타나지 않아 PTT와 PTN 블렌드계에 대해 상용성이 있는지의 판단은 곤란하다. 이들 단순 블렌드 시료들을 DSC에서 260°C까지 승온시켜 2분간 용융시킨 뒤 액체 질소에 급냉시켜 비결정성 시료를 얻고, 이들을 다시 승온시키면서 얻은 곡선들을 나타낸 것이 Figure 2이다. 이를 보면 100% PTT인 경우 약 47°C에서, 100% PTN인 경우 약 84°C에서 T_g 가 나타나고 혼합물인 경우 그 중간 범위에서 모두 하나의 T_g 를 나타내고 있다. 블렌드물의 용융온도(T_m)인 경우 Figure 1과 같이 2개의 T_m 나타내고 있어 PTT와 PTN이 각각 결정화를 이루는 것을 알 수 있다. 냉결정화온도(T_{cc})인 경우 PTT가 다량 존재하는 경우에는 하나의 T_{cc} 가 나타나고 있으나, PTN이 50% 이상 혼합된 경우에는 두 개의 T_{cc} 를 나타내고 있다. 이러한 T_g , T_m , T_{cc} 결과들로부터 PTT/PTN계도 PTT/PET계[1]와 마찬가지로 비결정 영역에서는 상용성이 있으나 결정은 각자 형성한다는 것을 알 수 있다.

Figure 3은 T50N50 시료를 260°C의 용융 상태에서 서로 다른 시간 동안 유지시킨 후 액체질소에 급냉시키고 이들을 다시 승온하여 얻은 DSC 곡선들이다. 두 개의 피크로 나타나는 T_m 은 260°C에서의 용융시간이 길어짐에 따라 피크 크기가 작아지면서 점차 하나로 합쳐지며, 약 30분 정도의 시간 후에는 하나의 피크만이 나타났다. 따라서 에스테르 교환반응이 일어났으리라는 것을 예측하게 한다. 이들 시료들에 대한 NMR 분석 결과 에스테르 교환반응이 일어났음을 확인할 수 있었다. 그러나 260°C에서 60분간 용융시킨 시료의 경우에도 결정화 피크와 용융 피크가 나타나고 있어 이들이 완전히 랜덤 공중합체로 바뀌지 않았음을 나타낸다. 이는 PTT/PET 50/50 블렌드계인 경우 260°C에서 20분 이상 용융시킨 시료에서 용융 피크가 나타나지 않는 결과 [1]와는 상당히 다른 것이다.

Figure 4는 T50N50 시료를 260°C에서 각각 5분 및 40분간 용융시켜 얻은 필름 시료에 대해서 승온시키면서 얻은 2D SAXS 패턴을 나타낸 것이다. 이들 패턴을 분석한 결과 260°C에서 40분간 용융시킨 시료의 장주기가 5분간 용융시킨 경우보다 증가하였다.

4. 참고문헌

1. 방경, 김정철, 김영호, *Proceedings of the Korean Textile Conference*, **33**(1), 53(2000).
2. K. Y. Lim and K. J. Yoon, *J. Korean Fiber Soc.*, **37**(9), 500(2000).
3. N. Avramova, *Polymer*, **36**, 801(1995).
4. K. H. Yoon, S. C. Lee, I. H. Park, H. M. Lee, O. O. Park, and S. W. Son, *Polymer*, **38**, 6079(1997).

5. 정영규, 조원호, 이상철, *Proceedings of the Korean Textile Conference*, 33(1), 69(2000).

감사의 글 : 포항가속기 연구소에서의 방사광을 이용한 실험은 과학기술처와 포항중합제철의 지원을 받았음.

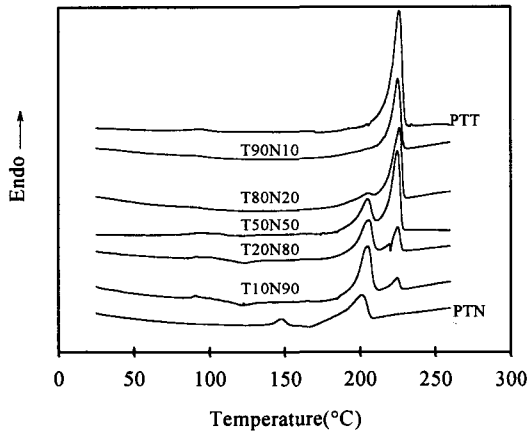


Figure 1. DSC heating thermograms of PTT/PTN solution blends.

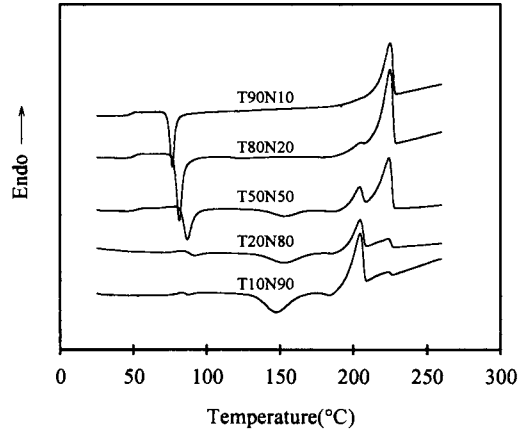


Figure 2. DSC heating thermograms of PTT/PTN blends transesterified at 260°C for 2 minutes and quenched in liquid nitrogen.

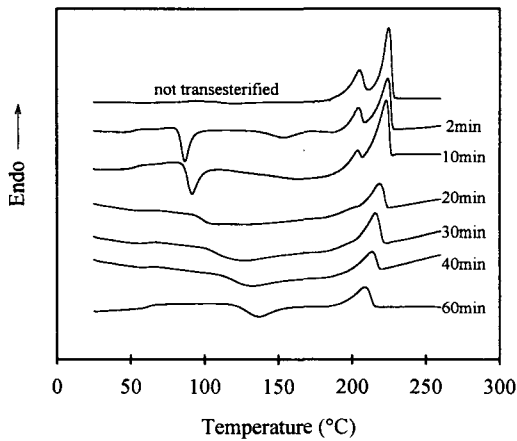


Figure 3. DSC heating thermograms of PTT/PTN 50/50 blends transesterified at 260°C for different times and quenched in liquid nitrogen.

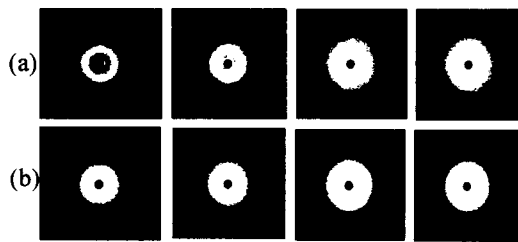


Figure 4. Changes of two-dimensional SAXS patterns of PTT/PTN 50/50 blends with temperature transesterified at 260°C for (a) 5 min. and (b) 40 min.