

## 고점도 PEN을 이용한 PEN/PET 용융 블렌드의 특성

손준식 · 정호규\* · 지동선

단국대학교 섬유공학과, \*(주)효성 섬유연구소

## Characteristics of PEN/PET Melt Blends Using High Viscosity PEN

Jun Sik Son, Ho Gyu Jeong\*, and Dong Sun Ji

Department of Textile Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

\* Hyo Sung(Co.), R&D Center for Fiber & Textile, Seoul Korea

### 1. 서 론

폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)는 PET의 벤젠 고리 대신에 나프탈렌 고리로 치환되어 있어 주사슬의 강직성으로 유리전이 온도와 용융 온도가 높고 기계적 물성이 뛰어나며 열수축이 적고 형태안정성이 우수하다고 알려져 있다[1]. 그러나 PEN의 원료 물질이 비싸기 때문에 블렌드를 이용해 PEN의 장점을 보다 폭넓게 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[2-3]. 한편 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)는 섬유용 및 각종 산업용 소재로 가장 널리 이용되고 있는 고분자 중의 하나이다. 그러나 가공기술에 의한 PET 자체의 개질만으로 고기능성 소재로서의 다양한 요구를 충족시키기에 한계가 있는 것으로 알려지고 있어서 최근에는 이러한 한계를 극복하기 위한 방법으로 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), PEN 등과 같은 폴리에스테르계 고분자와의 블렌드를 통해 PET의 기계적 특성을 향상시키려는 연구가 진행되고 있다[4]. 특히 PEN/PET의 블렌드에 관한 연구로 Stewart 등[5]은 블렌드의 혼합시간, 온도 및 조성비에 따른 에스테르 교환반응에 관하여 연구하였으며, Guo 등[6]은  $^{13}\text{C}$ -NMR을 통해 교환반응에 의해 형성된 공중합체에 관하여 연구하였다. 또한 Calleja 등[7]은 반응시간에 따른 기계적특성에 관하여 연구하였고, Park 등[8]은 공중합체의 결정화 속도 및 결정화도가 순수 PEN에 비해 증가한다고 보고하였다. 일반적으로 에스테르 교환반응과 축중합 반응을 거쳐서 만들어진 PEN 중합체는 대부분 고유점도가 0.65 dL/g 이하로서 고강도의 섬유를 얻기에는 어느 정도 한계가 있는 것으로 알려지고 있다. 따라서 기계적 특성이 우수한 고강도의 섬유를 얻기 위해서는 고상중합과 같은 방법으로 고점도로 중합한 PEN 중합체가 요구된다고 할 것이다.

본 연구에서는 고상중합에 의해 제조된 고유점도 0.93 dL/g의 고점도 PEN과 PET를 원료로 사용하여 용융 블렌딩 방법으로 PEN/PET 블렌드를 제조한 후 블렌딩 시간과 조성비에 따른 상호에스테르 교환반응의 확인 및 상호에스테르 교환반응이 블렌드의 열적 및 물리적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 원료

PEN(H사)은 고유점도 0.93 dL/g을 사용하였고, PET(K사)는 고유점도 0.62 dL/g, 무게평균분자량 18,000을 사용하였다.

### 2.2 블렌드 제조

PEN/PET 블렌드는 Haake사의 Rheomix(600P, Germany) 사용하여 300℃에서 50 rpm으로 5, 10, 15, 20분간 혼련하여 제조하였으며, 이때 PEN/PET 블렌드의 조성비는 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 100/0 (wt.%)으로 하였다.

### 2.3 <sup>1</sup>H-NMR 분석

PEN/PET 블렌드의 에스테르 교환반응을 확인하기 위하여 200MHz Varian사의 (Gemini 200, U.S.A) <sup>1</sup>H-NMR을 사용하였고, 이때 용매로 deuterated chloroform/trifluoroacetic acid를 무게비 70/30으로 만든 혼합용액에 20 mg의 시료를 용해시켜 분석하였다.

### 2.4 시차 주사 열 분석

PEN/PET 블렌드의 열적 특성을 알아보기 위해 Instrument사의 시차 주사 열량계 (DSC 2010, U.S.A)를 사용하였다. 이 때 온도 보정은 인듐으로 하였으며 약 5~10 mg의 시료를 질소 기류 하에서 10℃/min으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 조성비에 따른 PEN/PET 블렌드 시료의 열적거동을 나타내는 DSC 측정 결과이다. 5분 블렌드한 시료의 경우 PET의 용융 온도와 비슷한 온도에서 각각의 단독 고분자의 용융온도보다 강화되어 나타나고 있다. 이는 상대적으로 함량이 높은 조성의 고분자가 결정화에 참여하기 때문으로 생각되며, 에스테르 교환반응이 일부 진행되었기는 했으나 반응시간이 짧아 각각의 단위가 별도로 결정화 될 수 있으므로 나타나는 결과라고 생각된다. 그리고 저온 결정화 온도는 PEN의 함량이 증가할수록 점차 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 일정량 이상의 PEN을 첨가할 경우 PEN/PET 블렌드 주쇄의 경직성을 유발시키고 동시에 용융 블렌딩시 발현되는 상호 에스테르 교환반응에 의하여 상대적으로 결정화가 쉽지 않음을 의미한다. 그러나 20분 블렌드한 시료 Figure 2의 경우 하나의 용융 온도를 나타내고 있으며 용융 열량이 급격히 감소하고 조성비가 비슷한 40/60 wt.%, 50/50wt.%에서는 용융온도가 사라지는 것을 볼 수 있다. 이는 블렌드 시간이 길어지면 에스테르 교환반응이 그만큼 많이 진행되어 결정화가 어려운 랜덤한 공중합체를 형성하였을 것으로 생각된다. Table 1은 DSC 측정 결과로부터 얻은 PEN/PET 블렌드 시료의 용융 온도와 용융 열량을 나타낸 것이다. PEN의 함량이 증가할수록 그리고 블렌드 시간이 길수록 블렌드 시료의 용융온도와 용융 열량이 점차 감소하는 경향을 나타냄으로써 상호 에스테르 교환반응은 조성비가 비슷할수록 또한 반응시간이 길수록 활발히 진행되는 것을 알 수 있다.

고점도 PEN을 이용한 PEN/PET 용융 블렌드의 특성

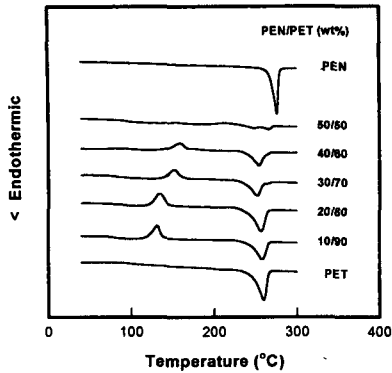


Figure 1. DSC thermograms of PEN/PET blends at 300°C for 5 minutes.

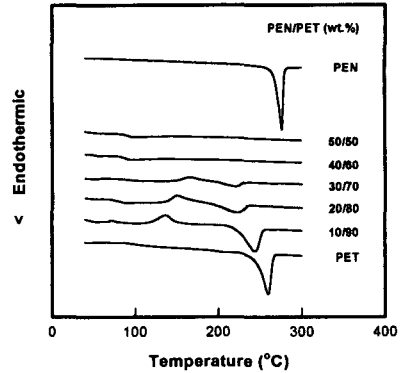


Figure 2. DSC thermograms of PEN/PET blends at 300°C for 20 minutes.

Table 1. The effect of melt blending time on the thermal properties of PEN/PET blends (blending temperature : 300°C)

Blending time (min.)	PEN Content (wt.%)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	Blending time (min.)	PEN Content (wt.%)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)
5	10	257.8	50.9	10	10	248.3	47.8
	20	256.9	46.1		20	239.4	40.9
	30	251.8	36.8		30	238.0	36.9
	40	251.2	34.8		40	221.8	13.5
	50	249.0	10.9		50	220.0	3.6
15	10	243.9	41.9	20	10	243.0	41.4
	20	235.6	30.4		20	222.8	20.0
	30	220.2	14.9		30	219.2	11.5
	40	-	-		40	-	-
	50	-	-		50	-	-

Figure 3은 50/50 wt.%의 PEN/PET 블렌드 시료의 4.5~5.2 ppm영역의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 4.9 ppm에 나타나는 PEN의 ethylenic proton에 기인하는 피크와 4.8 ppm에 나타나는 PET의 ethylenic proton에 기인하는 피크 그리고 4.85 ppm부근에서 새로운 환경에 기인한 피크가 나타남으로써 에스테르 교환반응이 일어났음을 확인할 수 있다. 또한 블렌드 시간이 증가할수록 4.85 ppm부근의 면적이 커지므로 반응시간이 길수록 상호 에스테르 교환반응이 많이 진행된 것을 알 수 있다. 이러한 상호에스테르 교환반응은 에스테르기와 hydroxyl 혹은 carboxyl기와 반응하여 공중합체를 형성함에 기인하며 반응시간과 매우 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 이들 피크의 면적 비에 의해 상호에스테르 교환반응의 정도를 구하여 Figure 4에 나타내었다. 블렌드 시간이 5분인 경우 13%, 10분인 경우 21%, 15분인 경우 25%, 그리

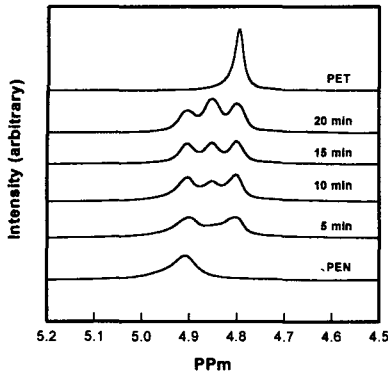


Figure 3. H-NMR spectra of PEN/PET(50/50 wt.%) blends with blending time.

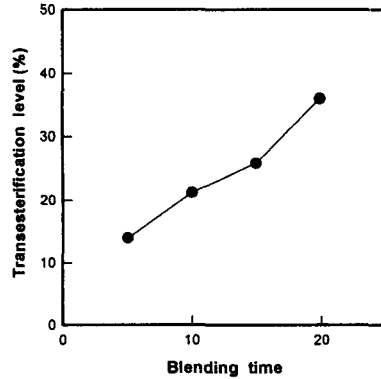


Figure 4. Change in transesterification level of PEN/PET(50/50 wt.%) blends with blending time.

고 반응시간이 가장 긴 20분인 경우 35%로 가장 높은 상호에스테르 교환반응을 가짐을 알 수 있다.

#### 4. 결론

고점도의 PEN을 원료로 사용하여 용융 블렌딩에 의한 PET의 기계적 특성을 향상시킬 목적으로 PEN/PET 블렌드를 제조한 경우 5분 동안의 블렌드 시간에서는 두 고분자의 각각에 해당하는 용융 거동이 동시에 나타났지만 블렌드 시간이 20분으로 증가하면 하나의 용융 거동이 나타나고 용융 온도 및 용융 열량도 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. 그리고 PEN/PET 함량이 유사할 경우 블렌드 시간 5분에서도 상호에스테르 교환반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었으며 블렌드 시간이 길수록 상호에스테르 교환반응이 활발하게 이루어짐을 알 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

1. S. Buchner, D. Wiswe, and H. G. Zachmann, *Polymer*, **30**, 480(1989).
2. B. S. Kim and S. H. Jang, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1421(1995).
3. K. M. Kit and J. M. Schultz, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 680(1995).
4. K. H. Yoon and S. C. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1807(1995).
5. M. E. Stewart, A. J. Cox, and D. M. Naylor, *Polymer*, **34**, 19(1993).
6. M. Guo and H. G. Zachmann, *Polymer*, **34**, 12(1993).
7. F. J. B. Calleja, L. Giri, and H. G. Zachmann, *J. Materials Sci.*, **32**, 1117(1997).
8. L. S. Park and J. H. Yoon, *Polymer(Korea)*, **18**, 5(1994).