

# Poly(trimethylene terephthalate)/Polyamide 6 및 6,6의 용융블렌드시 블렌드조건에 따른 에스테르-아미드 교환반응 정도와 유변특성

이현주, 김학성, 임경울, 김병철  
한양대학교 응용화학부 섬유고분자공학과

## The effect of blending condition on the ester-amide exchange reactions and their rheological properties of Poly(trimethylene terephthalate)/Polyamide 6 or 6,6 Blends

H. J. Lee, H. S. Kim, 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 원하는 물성을 부여할 수 있는 장점이 있다. 이들 블렌드 중에서 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)/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 PA 6 또는 6,6와 각각 다양한 시간과 조성비로 용융 블렌드한 후 이들의 기본적인 물성을 분석하고 또한 PA 분자쇄의 구조적 특성에 따른 에스테르/아미드 교환반응의 정도에 따른 유변학적 특성을 알아보고자 하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 블렌드의 제조

블렌드에 사용한 PTT(S사)와 PA(K사) chip은 100 °C에서 24시간 건조하여 사용하

였다. 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. 또한 반응시간을 40 분으로 하여 10/90, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 (PTT/PA wt%)의 조성비로 하여 같은 방법으로 용융블렌드 하였다.

## 2.2 <sup>1</sup>H-NMR 분석

각 시료의 에스테르-아미드 교환반응의 정도를 <sup>1</sup>H-NMR (Varian Gemini 300 MHz, U.S.A.)로 측정하였다. 용매는 TFA-*d*/CDCl<sub>3</sub> 혼합 용매(80/20 wt%)를 사용하였다.

## 2.3 시차 열량분석

블렌드의 열적 특성은 시차 주사 열분석기(DSC, Du pont, U.S.A.)로 분석하였고, 약 4~5 mg의 시료를 질소 하에서 10 °C/min의 속도로 측정하였다.

## 2.4 X-선 회절 분석

블렌드의 결정 구조는 X-선 회절 분석 장치(X-ray diffractometer, Rigaku Denki, Japan)를 이용하여 분석하였다. 이 때 약 0.3 mm 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

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

## 2.6 유변학적 특성 분석

각 시료의 동적 점탄성을 ARES(Rheometric Scientifics Co.)를 사용하여 평판지름 25 mm, 평판 간격 1 mm, strain은 10%로 실험을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

PTT/PA 블렌드의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼들로 부터 PTT의 테레프탈산(TA) 단위에 기인한 피크가 8.22 ppm에서 나타났다. 이 때 교환반응을 직접적으로 설명할 수 있는 새로운 피크가 8.20 ppm에서 shoulder 형태로 나타나게 되는데 이러한 새로운 피크는 PET/PA 6,6 블렌드와 유사한 결과[2-3]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. Figure 1 에서는 용융 블렌드 시간과 조성비에 따른 교환반응 정도를 나타낸 것이다. 여기에서 비교적 짧은 10분 정도의 블렌드 시간에서도 교환반응이 진행되었음을 확인할 수 있었고, 조성비에 따라 2.2 ~ 2.8 %의 교환반응 정도를 나타내었다. 이 때 교환반응의 정도는 아래의 식으로 구하였으며 각 피크의 면적은 Lorentzian 분포를 이용하여 구하였다.

*Poly(trimethylene terephthalate)/Polyamide 6 및 6,6의 용융블렌드시 블렌드조건에 따른  
에스테르-아미드 교환반응 정도와 유변특성*

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

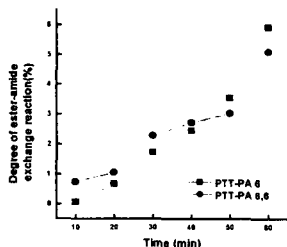
PA 6나 PA 6,6를 사용한 블렌드 모두 블렌드 시간이 증가함에 따라 교환반응의 정도는 유사하게 증가하였다. 이러한 결과로부터 PA의 구조적 차이는 PTT/PA 블렌드에서 교환반응의 정도에는 크게 영향을 미치지 않음을 추정할 수 있다.

Figure 3과 4는 블렌드 시간과 조성에 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 생각된다. 이 때 모든 블렌드들에서 블렌드 시간이 증가함에 따라 domain들의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 PA 6 나 PA 6,6를 사용한 블렌드들에서 용해된 domain들의 크기가 상이하게 변화되는 것을 알 수 있다. 즉, 동일한 블렌드 시간에서 PTT/PA 6,6 블렌드들이 PTT/PA 6 블렌드들 보다 큰 용해 domain을 형성하고 있음을 알 수 있다. 또한, 조성에 따른 모폴로지 변화를 보면 50/50 조성비에서 다른 조성비에 비해 더 커진 용해 domain을 형성함을 확인할 수 있다. 이것은 Figure 1에서 50/50 부근에서 교환반응 정도가 커진 것과 연관성이 있다고 하겠다.

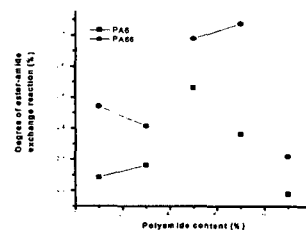
Figure 5는 다양한 블렌드 시간의 점도를 나타낸 것으로, 30분부터 용융체는 초반부터 급격하게 점도가 감소하는 빙점유체의 특성을 보이고 있다. 따라서 두 블렌드간의 에스테르 교환반응의 정도는 유사하더라도 이러한 모폴로지의 변화는 최종 블렌드물의 기계적 특성에 영향을 미칠 수 있을 것으로 사료된다.

### 5. 참고문헌

- 1) S. Fakirov, *Transreactions in Condensation Polymers*, Willy-VCH, (1999).
- 2) L. Z. Pillon, and L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1300(1984).
- 3) L. Z. Pillon, L. A. Utracki, and D. W. Pillon, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 562 (1987).
- 4) M. I. Cohan, *Nylon Plastics Handbook*, Hanser, (1995).



**Figure 1.** Changes in the degree of exchange reaction of PTT/PA blends with various blending time.



**Figure 2.** Changes in the degree of exchange reaction of PTT/PA blends with various blending composition.

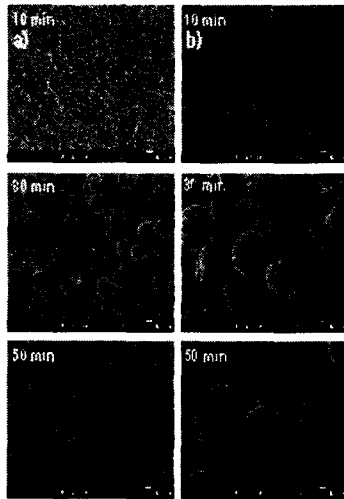


Figure 3. The effect of blending time on the ester-amide exchange reaction.  
 a) PTT/PA 6  
 b) PTT/PA 6,6

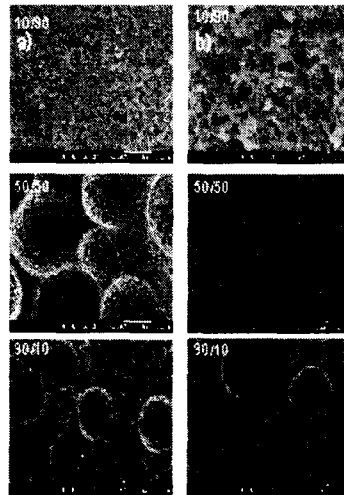


Figure 4. The effect of blending composition on the ester-amide exchange reaction.  
 a) PTT/PA 6  
 b) PTT/PA 6,6

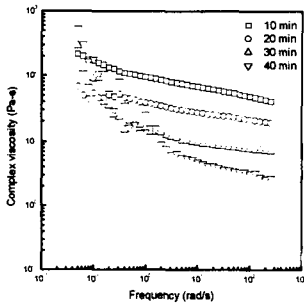


Figure 5. The flow curve of PTT/PA 6 blends.

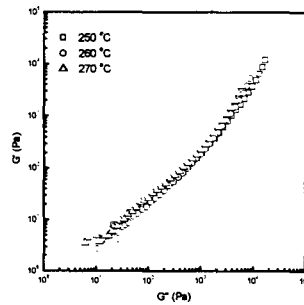


Figure 6. The cole-cole plot of PTT/PA 6 blends at 10 min.