

Poly(trimethylene terephthalate)/Poly(ethylene naphthalate) 블렌드의 혼화성

최재원, 김영호

송실대학교 공과대학 섬유공학부

Miscibility of Poly(trimethylene terephthalate)/Poly(ethylene naphthalate) Blends

Jae Won Choi and Young Ho Kim

School of Textiles, College of Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

1. 서 론

최근 들어 poly(trimethylene terephthalate)(PTT)를 폴리에스터계 고분자들인 PET, PTN, PBN 등과 블렌드하고 이들의 특성 변화에 대해 검토한 결과가 많이 발표되고 있다. PTT를 PET나 PTN과 블렌드시키면 혼화성이 없으나, 이들 블렌드물을 용융시키면 점차 하나의 T_g 를 나타내어 혼화성을 갖는다[1-3]. 반면에 PTT와 PBN을 블렌드시키면 처음부터 혼화성이 존재한다[4]. 이같이 PTT와 혼합되는 고분자의 종류에 따라 혼화성이 달라지는데, 본 연구는 PTT와 poly(ethylene naphthalate)(PEN)을 블렌드시키면 혼화성이 어떻게 되는가를 검토한 것이다. PEN은 용융온도가 높고 강직한 분자 사슬로 인해 형태안정성, 기체 및 UV 차단성, 내열성, 기계적 성질 등이 우수하기 때문에[5] PTT에 블렌딩시킴으로써 PTT의 여러가지 특성을 변화시킬 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 PTT/PEN 블렌드물을 제조하여 두 고분자 사이의 혼화성을 조사함과 동시에 용융 상태에서의 에스터 교환반응이 이들의 혼화성에 어떤 영향을 미치는지 알아보려고 하였다. 이를 위하여 에스터 교환반응이 일어나지 않은 PTT/PEN 블렌드 시료를 용액 혼합하여 제조하였고, 이들 용액 블렌드물을 서로 다른 시간 동안 용융시켜 에스터 교환반응이 일어나도록 한 후 이들의 혼화성을 DSC, DMA, NMR 및 SAXS 등을 이용하여 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

PTT(Shell사, 고유점도 0.92dl/g) 및 PEN(A사, 고유점도 0.635dl/g)는 모두 TiO_2 를 첨가하지 않은 칩을 $130^\circ C$ 에서 24시간 건조시켜 사용하였다. trifluoroacetic acid와 중수소화된 chloroform($CDCl_3$)은 NMR 분석용 시약을 사용하였으며, 기타 시약들은 1급 이상의 시약들을 사용하였다.

2.2. PTT/PEN 블렌드물의 제조

PTT/PEN 용액 블렌드물을 얻기 위하여 PTT와 PEN의 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. 이 혼합 용액을 다량의 메탄올에 고속으로 교반시키면서 침전시키고 여과하여 백색 플레이크 형태의 시료를 얻었다. 얻어진 용액 블렌드물은 메탄올로 3회 이상 수세하고 여과하는 과정을 거쳐 남아있는

용매를 제거하였으며, 70°C에서 진공 건조한 후 실험에 사용하였다. 이와 같은 방법에 의해 준비된 PTT/PEN 용액 블렌드물을 열판이 장착된 프레스 사이에 넣고 280°C에서 서로 다른 시간동안 용융시킨 후 압착시켰으며, 이를 액체 질소에 급냉하여 두께가 약 200 μm 정도인 용융 블렌드 필름을 얻었다. PTT/PEN 블렌드 시료들의 표기는 용액 블렌드물인 경우 T50EN50(PTT 50% + PEN 50%, 무게%), 용융 블렌드물인 경우 T50EN50-Mx(PTT 50% + PEN 50%, 280°C에서 x분 동안 용융) 등으로 표기하였다.

2.3. DSC 분석

DSC(Perkin-Elmer사, DSC7)를 이용하여 질소기류 하에서 10°C/min의 승온속도로 측정하였다. 용액 블렌드물인 경우 DSC 상에서 서로 다른 시간 동안 용융시킨 후 액체 질소에 급냉시키고, 이를 다시 승온시키면서 측정하였다.

2.4. DMA 분석

2.2에서 제조한 용융 블렌드 필름을 사용하여 시료 길이 10mm, 폭 5mm로 하여 DMA(Seiko사, DMS210)를 이용하여 인장모드로 30~200°C까지 2°C/min 승온속도로 측정하였다. 이 때 진동수는 1Hz로 하였고, 시료에 가해진 pretension은 50mN으로 하였다.

2.5. ¹H-NMR 분석

PTT, PEN 호모 고분자 및 PTT/PBN 블렌드물을 CDCl_3 /trifluoroacetic acid 혼합용매(3/7, v/v)에 용해시킨 후 400MHz NMR 분광분석기(Bruker Avance)로 측정하였다(scan수 64회).

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

포항가속기연구소 beamline 4C1의 synchrotron X-ray source(wavelength=1.608 Å)를 사용하여 PTT, PEN 및 블렌드물을 분석하였다. 각각의 시료들은 X-ray beam path에 장착된 가열 장치에 위치시킨 후 상온에서 약 280°C까지 승온시키면서 X-ray 노출시간을 120초로 하여 two-dimensional CCD detector(1242×1152 pixels, Princeton Instrument Inc.)를 사용하여 SAXS 패턴을 얻었다. 이렇게 얻어진 2D SAXS 패턴을 1D SAXS 패턴으로 전환시키고 그 결과를 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

여러 가지 조성의 PTT/PEN 용액 블렌드물을 DSC로 1차 승온시키면서 분석한 결과 PTT와 PEN 호모 고분자들의 용융에 의한 2개의 T_m 이 나타나고 있어 호모 고분자 각각의 고분자에 해당하는 결정이 생성되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 1은 280°C의 열판에서 서로 다른 시간동안 용융시킨 후 급냉시켜 제조한 T50EN50-M 시료들을 DSC로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 먼저 T_g 의 변화를 살펴보면 용융시킨 시간이 5분일 때 T_g 가 47°C 부근과 120°C 부근에서 2개로 나타나 이들이 서로 혼화성이 없다는 것을 알 수 있다. 그러나 용융시킨 시간이 점차 증가됨에 따라 결정화 피크와 합쳐지면서 120°C 부근에서 나타나던 T_g 피크가 뚜렷하게 나타나지 않아 정확한 판별이 어려웠기 때문에 DMA 분석을 하여 보다 자세하게 혼화성을 검토하였다. 한편 이들의 용융 거동을 보면 용융시킨 시간을 짧게 하면 각각 2개의 T_m 과 T_{cc} 를 나타내었지만, 용융시킨 시간이 증가함에 따라 점차 하나의 용융 피크로 합쳐졌다.

Fig. 2는 Fig. 1에서와 동일하게 준비된 T50EN50-M 시료들을 DMA로 분석하여 얻은 $\tan \delta$ 곡선들이다. 이를 보면 용융시킨 시간을 5분으로 한 경우 53.5°C와 114°C에서 뚜렷하게 2개의 T_g 를 나타내고 있다. 용융시킨 시간이 점차 길어지면 PTT의 T_g 에 해당하는 저온쪽 T_g 는 점차 높은 온도로 이동하고, PEN의 T_g 에 해당하는 고온쪽 T_g 는 점차 낮은 온도로 이동하여, 용융시킨 시간이 30분 이상으로 되면

거의 하나의 피크로 나타났다.

Fig. 1과 2의 결과들로 볼 때 PTT와 PEN 호모 고분자는 용액 블렌딩시 서로 혼화성이 없지만 두 고분자를 용융온도 이상에서 용융시킴에 따라 두 고분자 상호간의 반응에 의해 점차 혼화성이 나타난다는 것을 알 수 있다. 따라서 두 고분자 사이에 에스터 교환반응이 일어나 공중합체가 형성되었으리라는 것을 예측할 수 있으며, 이를 확인하기 위해 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 하였다.

Fig. 3은 호모 PTT, PEN 및 T50EN50-M 시료들의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸 것이다. PTT와 PEN의 메틸렌기 수소에 의한 피크는 각각 4.7 및 5.0 ppm 부근에서 나타났다. T50EN50 용액 블렌드물의 스펙트럼을 보면 4.98과 4.74 ppm에서 각각 PTT와 PEN의 특성 피크가 나타났으며, 두 피크 이외에 PTT와 PEN 상호 작용에 의한 새로운 피크는 확인할 수 없었다. 그러나 280°C에서 용융시킨 시간을 달리한 시료들의 스펙트럼을 보면 용융시킨 시간이 30분 이상인 경우 4.96 ppm에서 새로운 피크가 나타나기 시작하여, 용융시킨 시간이 길어질수록 피크가 점점 커지는 것을 볼 수 있다. 이러한 새로운 피크는 에스터 교환반응에 의해 생성되는 EN-ethylene-TT, EN-trimethylene-TT 구조에 있는 메틸렌기의 수소일 것으로 생각된다. 여기서 EN은 나프탈레이트 단위, TT는 테레프탈레이트 단위를 의미한다. 이러한 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과 PTT/PEN 블렌드물은 용융시킨 시간이 증가함에 따라 에스터 교환반응이 일어나 용융시킨 시간이 증가함에 따라 점차 랜덤화도가 커지고 블록 길이는 감소하는 것을 알 수 있었다.

PTT와 PEN 필름 및 280°C에서 용융시킨 시간을 40분으로 하여 제조한 T50EN50-M40 블렌드 필름을 시료로 하여 온도를 올리면서 SAXS 측정을 하고, 이로부터 구한 1차원 SAXS 프로파일을 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 최대 강도에서의 scattering vector(q)를 측정하고 Bragg 법칙을 이용하여 각 시료의 장주기(long period)를 구하였다. Fig. 4를 보면 측정 시료 모두 측정 온도가 올라감에 따라 q_{\max} 값이 낮은 q 값쪽으로 이동하고 있어 결정과 비결정을 포함하는 장주기가 증가함을 알 수 있다. 한편, 이러한 데이터들로부터 전자밀도 상관함수(ν)를 구하여 이로부터 각 시료의 라멜라 stack 및 비결정층의 두께를 구하였다.

이상의 실험 결과를 통해 PTT/PEN 블렌드물은 전 조성에서 혼화성이 없었으나, 블렌드물의 용융시킨 시간을 길게 하면 점차 하나의 T_g 로 되면서 혼화성을 갖게 되었으며, T_{cc} 는 높아지고 T_m 이 감소하였다. SAXS 분석을 통해서 생성된 결정의 장주기 및 라멜라 stack의 두께가 증가하는 것을 알 수 있었다.

4. 참고문헌

1. K. Pang, J. C. Kim, and Y. H. Kim, *Proceedings of the Korean Textile Conference*, **33**(1), 53(2000).
2. T. W. Son, K. I. Kim, N. H. Kim, M. G. Jeong, and Y. H. Kim, *Fibers and Polymers*, **4**, 20(2003).
3. Y. H. Kim and J. W. Choi, *J. Kor. Fiber Soc.*, **40**, 321(2003).
4. J. W. Choi and Y. H. Kim, *Proceedings of the Korean Textile Conference*, **36**(1), 83(2003).
5. J. R. Kim, K. S. Park, and W. J. Yoon, *Polym. Sci. Tech.*, **12**, 210(2001).

감사의 글 : 포항가속기 연구소에서의 방사광을 이용한 실험은 과학기술처와 포항종합제철의 지원을 받은 것임을 밝힙니다.

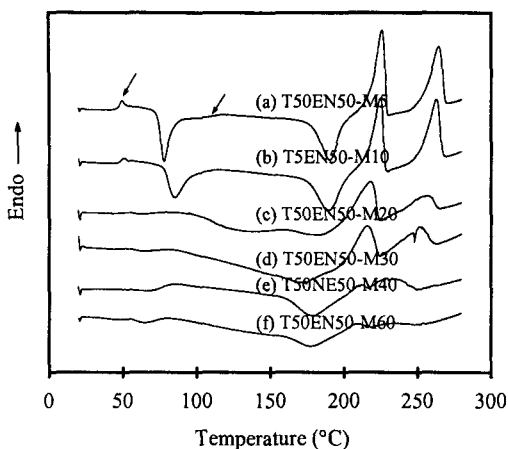


Fig. 1. DSC heating thermograms of T50EN50-M films. Samples were prepared by melting at 280°C for (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, and (f) 60 minutes and quenching in liquid nitrogen.

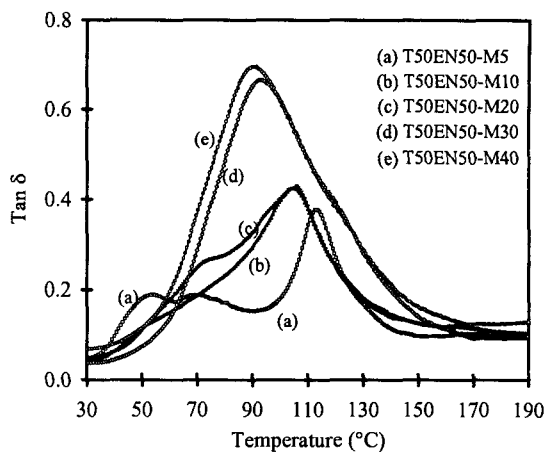


Fig. 2. $\tan \delta$ as a function of temperature for T50EN50-M films prepared by melting at 280°C for (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30, and (e) 40 minutes and quenching in liquid nitrogen.

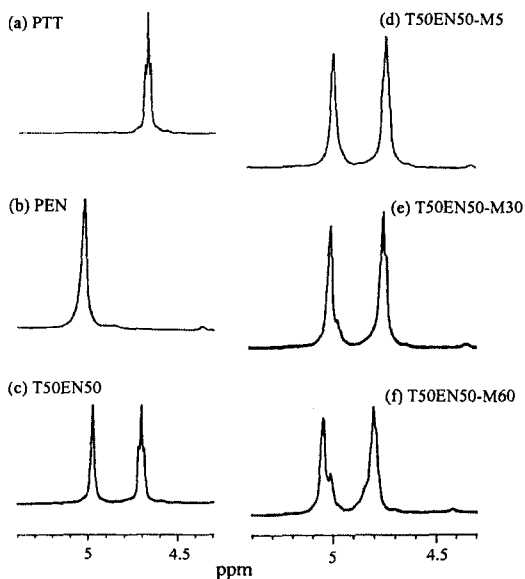


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra (4.5~5.2 ppm region) of (a) PTT, (b) PEN, and T50EN50-M samples prepared by melting at 280°C for (c) 5, (d) 30, and (e) 60 minutes.

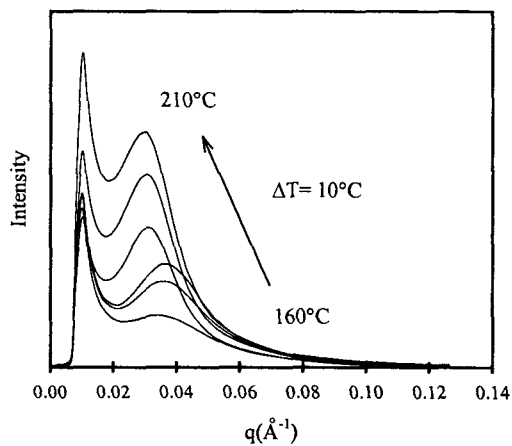


Fig. 4. One-dimensional SAXS profiles of T50EN50-M40 films at the specified measuring temperatures. Samples were prepared by melt-pressing at 280°C for 40 minutes and quenching in liquid nitrogen.