

용융시간에 따른 PTT/PBN 블렌드물의 혼화성 변화

최재원, 김영호
 숭실대학교 섬유공학부

Changes in the Miscibility of PTT/PBN Blends with Melting Time

Jae Won Choi and Young Ho Kim

School of Textiles, Soongsil University, Seoul, Korea

1. 서론

최근 들어 poly(trimethylene terephthalate)(PTT)를 다른 고분자와 블렌딩시켜 특성 변화를 검토한 논문이 많이 발표되고 있는데 PTT와 블렌딩하는 고분자는 주로 PET와 같은 poly(alkylene terephthalate)계 고분자들이다[1,2]. 나프탈렌환을 갖는 poly(alkylene naphthalate)계 고분자를 PTT와 블렌딩한 연구는 PTT/poly(ethylene naphthalate)(PEN) 블렌드계[3] 정도가 보고되고 있으며, PTT를 다른 나프탈렌계 고분자와 블렌딩한 연구 결과는 거의 없는 실정이다. 결정화 속도가 느린 PEN과 달리 poly(butylene naphthalate)(PBN)는 결정화 속도가 매우 빠르다[4]. PTT를 결정화 속도가 느린 PEN과 혼합시키면 결정화 거동이 주로 PTT에 의해서 영향을 받지만, PTT보다 결정화 속도가 빠른 PBN과 혼합시키면 어떻게 거동할 지 알 수 없다. 따라서 본 연구에서는 PTT/PBN 블렌드물을 제조하여 두 고분자 사이의 혼화성을 조사함과 동시에 용융 상태에서의 에스터 교환반응이 이들의 혼화성에 어떤 영향을 미치는지 알아보고자 하였다. 이를 위하여 에스터 교환반응이 일어나지 않은 PTT/PBN 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. 시약

dimethyl 2,6-naphthalate, 1,4-butanediol은 공업용을 사용하였고, tetrabutyl titanate(TBT)(97%, Aldrich사)와 antimony trioxide(98%, Junsei사)는 특급 시약을 사용하였다. 용액 블렌딩용 용매로 사용한 1,1,2,2-tetrachloroethane(TCE)(98%, Yakuri chemicals사), phenol(99%, 대정화금)은 시약급을 정제하지 않고 사용하였다. trifluoroacetic acid(TFA, Aldrich 99%)와 중수소화된 chloroform(CDCl₃)은 NMR 분석용 시약을 사용하였다.

2.2. 시료

PTT는 Shell사의 칩(고유점도 0.92dl/g)을 사용하였다. PBN은 1,4-butane diol과 dimethyl 2,6-naphthalate를 단량체로 하고 TBT와 antimony trioxide를 촉매로 사용하여 고온 용융중합장치에서 중합하고, 이를 물에 토크출하여 칩상태로 만든 후 사용하였다. 합성된 PBN의 고유점도는 TCE/phenol (1:1, w/w) 혼합용매에서 측정하였을 때 0.51dl/g 이었다. PTT와 PBN은 모두 TiO₂를 첨가하지 않았으며, 130℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조한 후 사용하였다.

2.3. PTT/PBN 블렌드물의 제조

PTT/PBN 용액 블렌드물을 얻기 위하여 PTT와 PBN의 무게비를 100/0, 90/10, 80/20, 50/50, 20/80, 10/90, 0/100으로 하여 TCE/phenol(1:1, w/w) 혼합용액에 10%(w/v) 농도로 용해시켰다. 이 혼합용액을 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℃에서 진공 건조한 후 실험에 사용하였다.

한편, 서로 다른 비율로 혼합되어 있는 PTT/PBN 용액 블렌드물을 열판이 장착된 프레스 사이에 넣고 260℃에서 서로 다른 시간동안 용융시킨 후 압착시키고 액체 질소에 급냉하여 용융 블렌드 필름을 얻었다.

이와 같은 방법에 의해 제조된 PTT/PBN 블렌드 시료들의 표기는 용액 블렌드물인 경우 T90BN10(PTT 90% + PBN 10%), 용융 블렌드물인 경우 T90BN10-M10(PTT 90% + PBN 10%, 260℃에서의 용융시간 10분)으로 표기하였다.

2.4. DSC 분석

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

2.5. DMA 분석

2.3에서 제조한 용융 블렌드 필름을 이용하여 시료길이 10mm, 폭 5mm로 하여 DMA(Seiko사, DMS210)를 이용하여 인장모드로 30~200℃까지 2℃/min 승온속도로 측정하였다. 이 때 진동수는 1Hz로 하였고, 시료에 가해준 pretension은 50mN으로 하였다.

2.6. ¹H-NMR 분석

PTT, PBN 및 PTT/PBN 블렌드물을 CDCl₃/trifluoric acid 혼합용매(3/2, v/v)에 용해시킨 후 400MHz NMR 분광분석기(Bruker Avance)로 측정하였다.

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

포항공속기연구소 beamline 4C1의 synchrotron X-ray source(wavelength=1.608 Å)를 사용하여 PTT, PBN 및 블렌드물을 분석하였다. 각각의 시료들은 X-ray beam path에 장착된 가열 장치에 위치시킨 후 상온에서 약 260℃까지 승온시키면서 X-ray 노출시간을 120초로 하여 two-dimensional CCD detector(1242×1152 pixels, Princeton Instrument Inc.)를 사용하여 SAXS pattern을 얻었다. 이렇게 얻어진 2D SAXS 패턴을 1D SAXS pattern으로 전환시키고 그 결과를 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

여러 가지 조성의 PTT/PBN 용액 블렌드물을 DSC로 1차 승온시켜 분석한 결과 PTT와 PBN 호모 고분자의 용융에 의한 2개의 T_m이 나타나고 있어 두 고분자가 상호간의 영향 없이 각각의 결정을 형성하였음을 알 수 있었다. 다만 혼합효과 때문에 블렌드물에서 각 성분의 T_m이 호모 고분자들의 T_m보다 약간 낮은 온도에서 나타났다.

Fig. 1은 DSC 상에서 T50BN50 시료를 260℃에서 서로 다른 시간동안 용융시키고 액체질소에 넣어 급냉한 후 재승온하여 얻은 DSC 곡선들을 나타낸 것이다. T_g는 약 60℃에서 하나로 나타났으며 용융시킨 시간이 변하더라도 일정한 온도에서 나타났다. T_{cc}는 용융시킨 시간이 증가함에 따라 현저하게 상승하여 PTT와 PBN 블렌드물이 용융시간이 증가함에 따라 결정 형성이 어려워지는 것을 알 수 있

다. 단순 용액 블렌드 시료에 나타나는 2개의 T_m 은 용융시킨 시간이 10분 정도까지는 모두 나타나 PTT와 PBN이 모두 결정을 형성하였다. 10분 이상으로 용융시킨 시간이 증가하면 하나의 T_m 으로 되면서 저온으로 크게 이동하고 용융 피크도 브로드해졌다. 또 용융시간을 60분으로 길게 하더라도 아직 결정을 형성하고 있음을 알 수 있다. DSC 분석을 통해 PTT와 PBN은 물리적으로 혼합 상태에서는 각각의 결정 형성에 영향을 주지 않지만, 용융시킨 시간이 증가함에 따라 두 고분자 사이에서 반응이 일어난 것을 예측할 수 있다.

Fig. 2는 호모 PTT, PBN 및 용액 혼합물인 T50BN50을 260°C에서 서로 다른 시간동안 용융시켜 제조한 T50BN50-M 필름들의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸 것이다. PTT와 PBN의 메틸렌기 수소에 의한 피크는 각각 2.4 및 2.2 ppm에서 나타났으며, 260°C에서 용융시켜 준비한 T50BN50-M 시료들의 스펙트럼들을 보면 용융시간이 증가됨에 따라 2.13 ppm에서 새로운 피크가 생성되어 나타났다. 이러한 새로운 피크는 에스터 교환반응에 의해 생성되는 BN-butylene-TT, BN-trimethylene-TT 구조에 있는 메틸렌기의 수소일 것으로 생각되며, 여기서 BN은 나프탈레이트 단위, TT는 테레프탈레이트 단위를 의미한다. $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과 PTT/PBN 블렌드물은 용융시킨 시간이 증가함에 따라 에스터 교환반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

PTT/PBN 블렌드물에 대한 DSC 분석 결과 용융시킨 시간이 변하더라도 T_g 는 거의 비슷하였고 하나로 나타났다. 그러나 결정화 피크와 T_g 피크가 겹칠 수 있는 등 DSC로는 자세한 분석이 곤란하기 때문에 이들의 T_g 변화 거동을 보다 자세히 분석하기 위해 용융시킨 시간을 달리한 PTT/PBN 블렌드 필름을 DMA로 분석하였다. Fig. 3은 PTT와 PBN이 동량 존재하는 T50BN50-M 시료들의 $\tan \delta$ 곡선들이다. 이를 보면 $\tan \delta$ 곡선에서 최대값 이후 70°C 부근에서 나타나는 shoulder 이외에 90°C 부근에서 또 하나의 shoulder가 나타나고 있어 2개의 T_g 가 존재하는 것으로 생각할 수도 있다. 그러나 이들 shoulder는 이들 시료들의 E' 및 E'' 곡선, DSC 곡선을 자세히 비교 분석한 결과 모두 결정화에 기인하는 것으로 유리전이에 의한 피크가 아님을 확인할 수 있었다. 이와 비슷한 결과는 Aoki 등[5]의 연구에서도 보고되고 있다. 따라서 이들 T50BN50-M 시료들은 용융시킨 시간과 관계 없이 하나의 T_g 를 나타내 혼화성이 있다고 판단할 수 있으며, 이는 DSC 분석 결과와도 일치하였다.

PTT와 PBN 필름 및 260°C에서 용융시킨 시간을 60분으로 하여 제조한 T50BN50-M60 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, 보다 자세한 SAXS 분석을 통하여 각 시료의 라멜라 stack 및 비결정영역의 두께를 구하였다.

이상의 실험 결과를 통해 PTT/PBN 블렌드물은 전 조성에서 혼화성이 있음을 확인할 수 있었으며, 블렌드물의 용융시킨 시간이 증가함에 따라 T_g 와 T_{cc} 가 높아지고 T_m 이 감소하였으며, 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. J. W. Lee, S. W. Lee, B. Leem, and M. Ree, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3072(2001).
3. D. Y. Shin, K. J. Kim and K. J. Yoon, *J. Kor. Fiber Soc.*, **35**, 731(1998).
4. M. Y. Ju, J. M. Huang, and F. C. Chang, *Polymer*, **43**, 2065(2002).
5. Y. Aoki, L. Li, T. Amari, K. Nishimura, and Y. Arashiro, *Macromolecules*, **32**, 1923(1999).

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

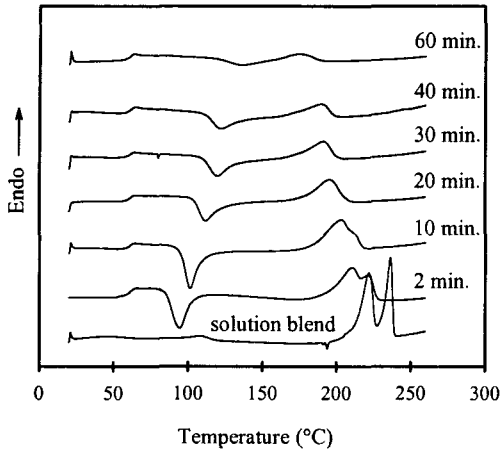


Fig. 1. DSC heating thermograms of T50BN50 solution blends melted at 260°C for the specified times and quenched in liquid nitrogen.

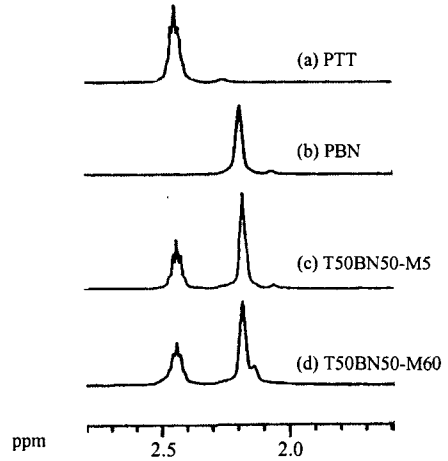


Fig. 2. ¹H-NMR spectra (1.8~2.8 ppm region) of (a) PTT, (b) PBN, and T50BN50-M samples prepared by melting at 260°C for (c) 5 and (d) 60 minutes.

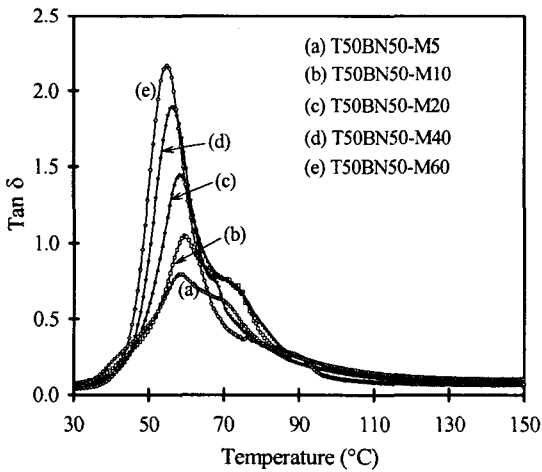


Fig. 3. $\tan \delta$ as a function of temperature for T50BN50-M films prepared by melting at 260°C for (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 40, and (e) 60 minutes and quenching in liquid nitrogen.

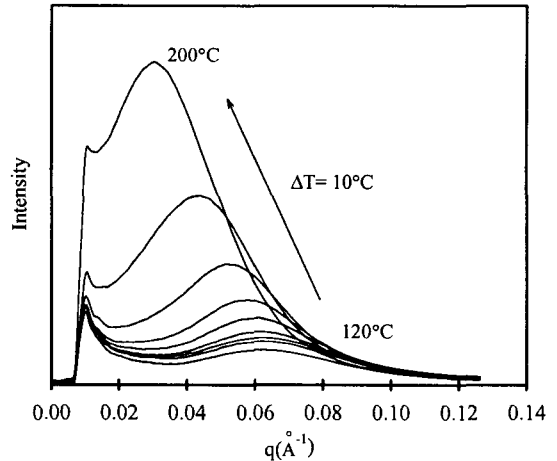


Fig. 4. One-dimensional SAXS profiles of T50BN50-M60 films at the specified temperatures. Samples were prepared by melt-pressing at 260°C for 60 minutes and quenching in liquid nitrogen.