

단량체의 종류에 따른 폴리(에틸렌 나프탈레이트) 공중합체의 물성 연구

김재현 · 허혜영* · 정태형* · 한준희* · 강호중†

광 에너지 소재 연구센터, 단국대학교 고분자시스템공학과, *SKC(주)
(2010년 9월 23일 접수, 2010년 10월 22일 수정, 2010년 11월 8일 채택)

Effect of Co-monomer on the Physical Properties of Poly(ethylene naphthalate) Copolymer

Jaehyun Kim, Hye Young Heo*, Tae Hong Jung*, Joon Hee Han*, and Ho-Jong Kang†

Center for Photofunctional Energy Materials, Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, 126 Jukjeon-dong Sugi-ku, Yongin-si Gyeonggi-do 448-160, Korea

*SKC Central R&D Center, 911 Jeongja-1 dong, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 440-301, Korea

(Received September 23, 2010; Revised October 22, 2010; Accepted November 8, 2010)

초록: 폴리(에틸렌 나프탈레이트) 중합 시 2,6-dimethyl naphthalene dicarboxylate와 함께 사용되는 디올 화합물인 ethylene glycol(EG), 1,3-propanediol(PD) 그리고 1,4-butanediol(BD)의 사용에 따른 공중합체의 물성을 살펴 보았다. EG와 함께 PD 혹은 BD를 40% 이내 첨가하는 경우 합성된 폴리에스터가 무정형을 유지함을 알 수 있으며 이는 열적 특성과 배향 특성, 그리고 기계적 특성을 저하시키는 반면 치수안정성을 증가시킬 수 있어 합성 폴리에스터가 유연기판 소재로의 적용 가능성을 확인하였다.

Abstract: The physical properties of poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN) copolymers were studied. PEN copolymers were synthesized successfully from the mixtures of ethylene glycol(EG), 1,3-propanediol (PD) and 1,4-butanediol (BD) with 2,6-dimethyl naphthalene dicarboxylate. The results indicated that PEN copolymers showed an amorphous state when the content of BD(PD) in applied EG/BD(EG/PD) mixtures was less than 40% during the polycondensation. As a result, the lowering of thermal properties, orientation, and mechanical properties was found, however, the dimensional stability was improved. This is a promising result to apply the synthesized PEN copolymers as flexible substrates.

Keywords: poly(ethylene naphthalate)/poly(propylene naphthalate) copolymer, poly(ethylene naphthalate)/poly(butylene naphthalate) copolymer, flexible substrate, coefficient of thermal expansion.

서 론

디스플레이의 유연기판 소재로 사용되는 고분자 필름은 일반적으로 무정형 고분자로서 높은 투명성, 치수안정성, 배리어 특성 및 화학적 특성이 요구된다. 최근 유연기판 소재로 고려되고 있는 소재로는 polyimide,¹ poly(ether ether ketone),² poly(ethersulfone),³ cycloolefin copolymer,⁴ poly(etherimide),⁵ polycarbonate,⁶ poly(ethylene naphthalate) 등이 내열 온도의 순으로 거명되고 있다. 이들 중 polyimide, poly(ether ether ketone), polyetherimide 등은 350~800 nm 영역에서 투과율이 80% 이하로 현 상태로는 기판의 적용이 어려운 문제점을 가지고 있으며 poly(ethersulfone)은 가격적으로 polycarbonate, cycloolefin copolymer 그리고 poly(ethylene naphthalate)보다 경쟁성이 떨어진다.

폴리(에틸렌 나프탈레이트) (poly(ethylene naphthalate), PEN)는 상대적으로 높은 유리전이온도로 인하여 디스플레이, 태양전지, 조

명소자 등의 유연기판 소재(flexible substrate)의 가능성에 대하여 주목을 받아왔다.⁷⁻⁹ 하지만 상대적으로 높은 위상차, 치수안정성 등은 PEN의 유연기판 소재의 적용에 문제점으로 지적되고 있다.

PEN의 응용 가공 시 배향을 최소화해야 광학소자의 유연기판으로의 적용이 가능하며 이를 위하여 다양한 종류의 PEN 공중합체가 합성되고 있다.^{10,11} PEN 공중합체를 축중합하는 방법으로는 산을 2,6-dimethyl naphthalene dicarboxylate와 terephthalic acid를 혼합하는 방법과¹²⁻¹⁴ 다양한 디올 화합물을 적용하는 방법¹⁵⁻¹⁷ 등이 있다. 합성된 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)/폴리(에틸렌 나프탈레이트)의 공중합체 경우 사용된 terephthalic acid의 함량이 증가됨에 따라 열적 특성, 배향 특성 및 기계적 특성이 감소하며 5~20% 범위에서 형태학적으로 무정형을 보이는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 전보에서¹⁸ 공중합체의 형성을 위하여 사용된 디올 화합물인 1,3-propanediol 대신 1,4-butanediol을 ethylene glycol과 함께 사용하여 공중합 폴리에스터를 합성하고 물성을 상호 비교 고찰하고 특히, 이들의 유연기판 소재로서의 적용 가능성을 확인하기 위하여 이들의 치수안정성을 중점적으로 살펴보았다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dku.edu

실 험

재료 및 합성. PEN 공중합체를 축중합하기 위하여 Aldrich사로부터 구입한 2,6-dimethyl naphthalene dicarboxylate(NDC), ethylene glycol(EG), 1,3-propanediol(PD), 1,4-butanediol(BD)을 정제 없이 사용하였다. NDC와 함께 사용한 알코올 혼합물로 EG/PD와 EG/BD를 혼합하여 사용하였으며 이때 몰 비는 0.2, 0.4, 0.5, 0.8, 1.0으로 하였다. NDC와 알코올 혼합물을 몰 비로 5:1로 단량체 반응기에 투입 후 온도가 155 ℃가 될 때까지 승온하였다. 첫 번째 단계로 여기에 촉매로 n-부탄올에 희석시킨 테트라부틸렌 티타네이트(TBT)를 디메틸테레프탈레이트 대비 0.03 중량%를 투입하여 120분간 220 ℃까지 승온하여 반응에 의하여 발생하는 부산물인 메탄올을 유출시켰다. 메탄올의 유출량 기준으로 BD가 모두 반응에 참여하였다고 판단되면서 두 번째 단계로 에틸렌글리콜에 용해한 망간아세테이트를 디메틸테레프탈레이트 대비 0.03 중량%를 투입하여 에틸렌글리콜과 반응을 시켰다. 알코올 조성비 1.0 즉, PEN 합성의 경우 첫 번째 단계 없이 두 번째 단계만으로 합성하였다. 최종적으로 메탄올 양으로부터 반응이 종료되었음을 확인 한 후 열 안정제로 인산을 나프탈렌디카르복실산 대비 0.04 중량%를 투입하여 약 10분 정도 교반을 실시하여 단량체를 얻었다. 이 단량체를 중합 반응기에서 280 ℃로 승온하면서 서서히 진공을 걸어 약 70분간 반응하여 공중합 폴리 에스터를 얻었다.

분석. 합성된 폴리에스터의 정량적 구조를 알기 위하여 Varian사의 200 MHz ¹H NMR을 사용하여 알코올 비에 따른 합성물의 부틸렌/에틸렌과 프로필렌/에틸렌의 비를 계산하였다. 합성된 폴리에스터의 열적 특성 변화를 살펴보기 위하여 Mettler DSC 822^e를 사용하여 10 mg의 시료를 30~300 ℃까지 20 ℃/min로 승온시켜 DSC thermogram을 얻었다. 이로부터 유리전이 온도 및 용융 온도와 같은 열적 특성을 확인하였다. Lloyd사의 인장시험기(LR 10K)를 이용하여 ASTM D882에 의한 합성 폴리에스터의 기계적 특성 즉, 인장강도, 탄성계수, 신율 등을 측정하였다. 합성 폴리에스터의 배향 특성은 8 mm × 16 mm × 0.2 mm(w × h × t)의 필름을 만든 후 자체 제작된 online 연신기를 사용하여 110 ℃에서 1.0~2.2배로 연신하면서 시료 배향에 따른 retardation 변화를 측정하여 이들의 배향 특성을 확인하였다. 유연 기관으로서의 가장 중요한 특성 중에 하나인 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE)는 TA instrument의 thermal mechanical analyzer(TMA 2940)를 이용하여 5 mm × 20 mm로 제작된 필름을 상온에서 160 ℃까지 온도를 10 ℃/min으로 증가시키면서 필름의 치수 변화를 측정하였다. 실험은 film extension 방법으로 측정하였으며 0.05 N의 하중으로 진행하였다. 얻어진 결과로부터 치수가 급격하게 변화되는 온도 즉, 열 변형 온도와 이때의 기울기로부터 열팽창계수를 아래와 같이 계산하였다(*T*: 온도, *t*: 치수).

$$CTE = \frac{dt/t}{dT} \tag{1}$$

결과 및 토론

Figure 1에 합성된 PEN 공중합체들의 구조를 나타내었다. 전보에서¹⁸ 확인된 바와 같이 Figure 1(a)에 EG/PD가 혼합된 알코올을 사

용하는 경우, 나프탈레이트를 중심으로 에틸렌과 프로필렌이 존재하며 Figure 1(b)에서 보는 바와 같이 EG/BD가 혼합된 알코올을 사용하는 경우 에틸렌과 부틸렌이 불규칙적으로 존재하는 구조를 가짐을 알 수 있다. 이를 확인하기 위하여 poly(ethylene 2,6-naphthalate)/poly(butylene 2,6-naphthalate) (PEN/PBN) 공중합체와 poly(ethylene 2,6-naphthalate)/poly(propylene 2,6-naphthalate) (PEN/PPN) 공중합체의 NMR spectra를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 두 경우 모두 나프탈렌의 H에 기인하여 나타나는

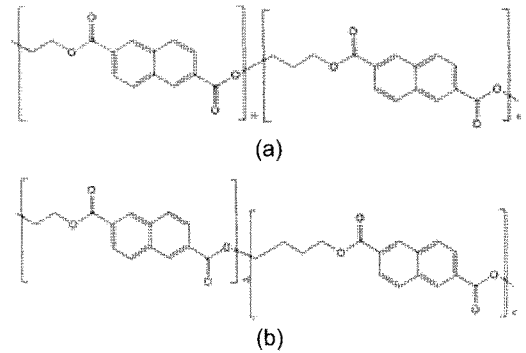


Figure 1. Chemical structures of (a) PEN/PPN; (b) PEN/PBN copolymers.

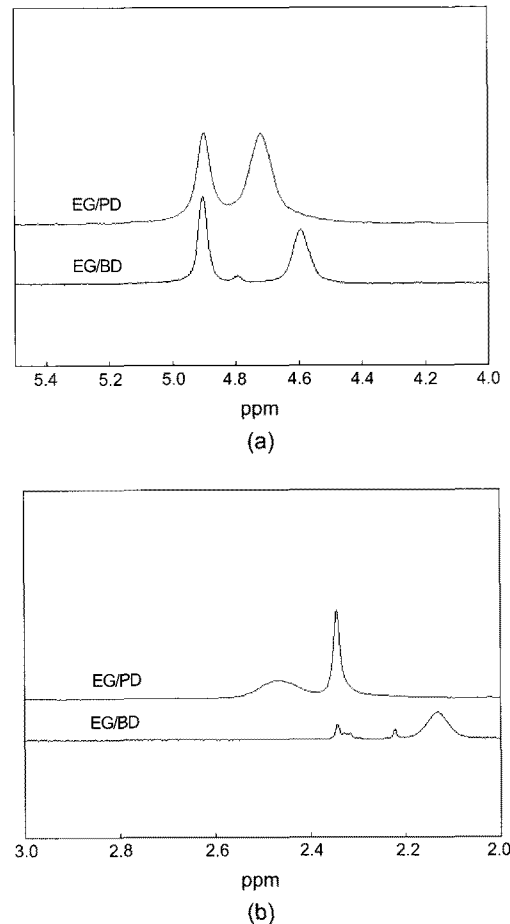


Figure 2. ¹H NMR spectra of synthesized (a) PEN/PPN¹⁸; (b) PEN/PBN copolymers. Ratio of EG/PD(EG/BD) is 0.4.

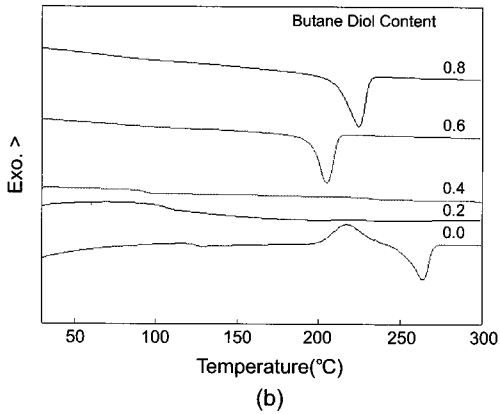
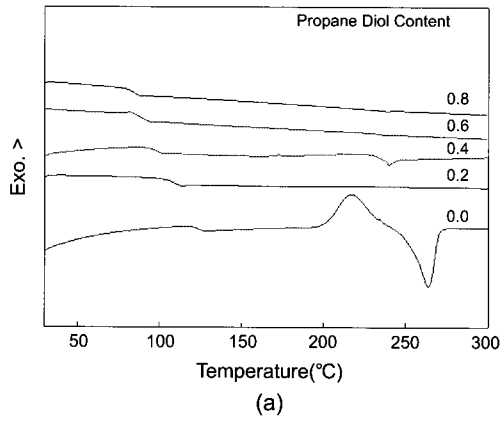


Figure 3. DSC thermograms of (a) PEN/PPN¹⁸; (b) PEN/PBN copolymers.

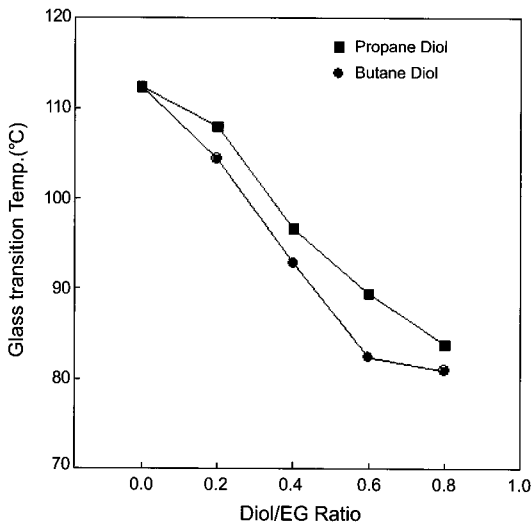


Figure 4. Glass transition temperatures of PEN/PPN¹⁸ and PEN/PBN copolymers as a function of co-monomer ratio.

8.0, 8.9 ppm의 피크와 에틸렌 H에 기인하여 나타나는 4.9, 2.3 ppm의 피크를 확인할 수 있으며 PEN/PBN 공중합체의 경우, 부틸렌의 H에 해당되는 4.6 ppm과 2.1 ppm 피크를 확인할 수 있으며 PEN/PPN 공중합체의 경우 프로필렌에 H에 기인되는 4.7 ppm과 2.5 ppm 피크가 확인되는 것으로 보아 공중합체가 잘 형성되었음을 알 수 있다.

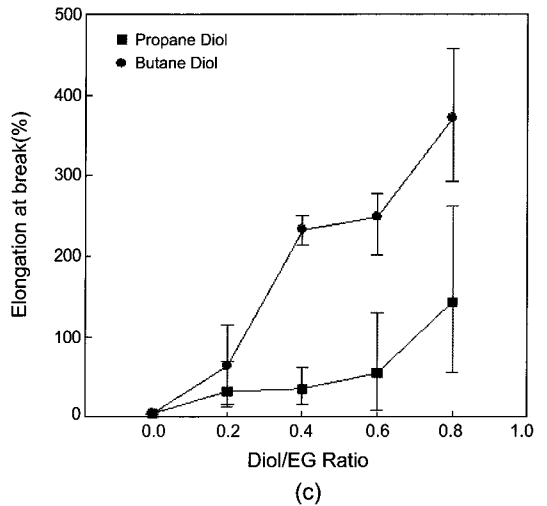
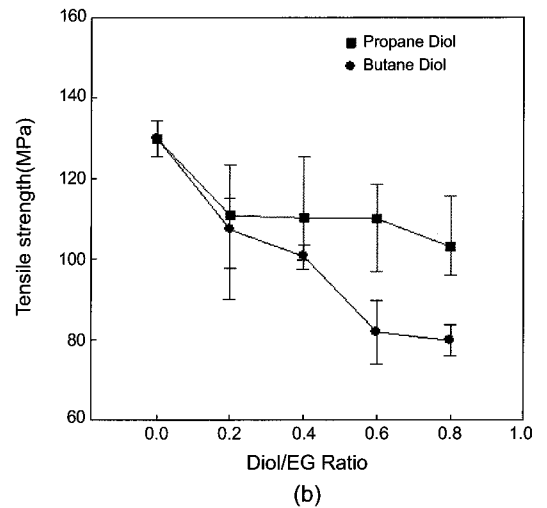
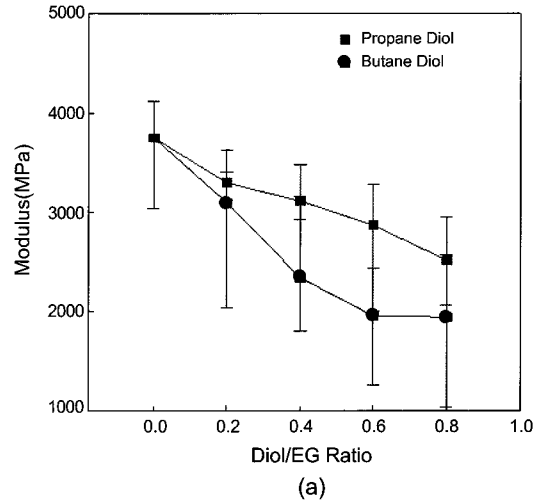


Figure 5. Mechanical properties of PEN/PPN and PEN/PBN copolymers: (a) modulus; (b) tensile strength; (c) elongation at break.

Figure 3에 합성 공중합체의 DSC thermogram을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 EG에 PD를 첨가하면 EG/PD 비에 관계없이 공중합체의 형성으로 용융 피크가 사라짐을 알 수 있다. 하지만 BD

를 첨가하는 경우 BD의 함량이 40%까지는 결정을 형성하지 못하나 60% 이상에서는 200~220 °C 근방에서 PBN에 기인되는 용융 피크가 다시 발현함을 알 수 있다. 이는 상대적으로 주사슬의 길이가 짧은 PD의 경우 EG와 함께 NDC와 반응하여 랜덤 공중합체를 형성하는 반면 BD의 경우 주사슬의 길이가 상대적으로 길어 EG/BD의 비에서 BD의 양이 많아지게 되면 BD와 NDC의 반응이 먼저 일어나 block을 형성하여 결정성을 유지하게 되는 것으로 생각된다.

Figure 4에 나타난 이들 공중합체의 유리전이 온도를 살펴보면 BD와 PD의 함량을 첨가시킴에 따라 유리전이 온도가 감소함을 확인할 수 있다. 유리전이 온도의 감소는 BD를 첨가한 경우가 PD를 첨가하여 합성된 공중합체에 비하여 더 큼을 알 수 있다. 이러한 결과는 합성 시 사용되는 알코올을 두 종류로 사용하는 경우 Figure 2에서 확인된 바와 같이 공중합체의 형성에 의하여 결정화가 방해받으며 아울러 주사슬의 규칙성의 감소에 의하여 유리전이 온도의 감소를 초래하게 됨을 알 수 있다. 일반적으로 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)의 경우 even-odd effect에 의하여 PEN과 PBN에 비하여 용융온도는 증가하고 유리전이 온도는 감소됨을 보인다. 이는 중합 시 PD를 사용하는 경우 결정형성이 tggt 구조를 갖게 되어 extended zig-zag conformation을 갖기 때문이다. 하지만 본 연구에서는 공중합체의 형성에 따라 이러한 결정 형성이 불가능하여 even-odd 효과보다는 상대적으로 결정 형성 정도가 유리전이 온도를 좌우하는 인자가 됨을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 합성된 공중합체를 유연기관으로 적용시키기 위해서는 투과도의 향상을 위하여 비결정을 형성하는 동시에 유리전이 온도의 감소를 최소화시키는 20% 정도의 PD 혹은 BD를 이용하여 합성하는 것이 적절할 것으로 판단되며 아울러 내열성이 다소 우수한 PD를 사용하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

Figure 5에 합성된 PEN/PPN 공중합체와 PEN/PBN 공중합체의 기계적 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 순수 PEN에 비하여 공단량체의 PD와 BD의 함량이 증가할수록 탄성계수, 인장강도는 감소하며 신율은 증가함을 알 수 있다. 이러한 기계적 특성의 감소는 BD를 공단량체로 사용하는 경우 더 큼을 알 수 있으며 이는 공단량체

의 사용에 따른 공중합체의 형성으로 비결정성 폴리에스터가 형성되고 아울러 에틸렌보다 상대적으로 긴 프로필렌과 부틸렌에 의하여 주사슬의 유연성이 증가되기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 6에 합성 시 공단량체의 EG/PD, EG/BD의 비가 20%, 40%인 PEN/PPN 공중합체와 PEN/PBN 공중합체의 배향특성을 나타내었다. 연신비가 증가할수록 주사슬의 배향에 의하여 retardation이 증가함을 알 수 있다. 두 경우 Figure 3에서 확인된 바와 같이 무정형 배향이 주된 배향이며 PD와 BD의 함량이 증가됨에 따라 배향특성이 현저히 떨어짐을 알 수 있다. 상대적으로 사슬 세그먼트가 짧은 PD를 사용하는 경우 BD에 비하여 배향특성이 우수함을 알 수 있다. 이러한 배향특성의 감소는 앞에서 언급한 기계적 특성의 감소를 초래하나 한편으로는 위상차의 감소에 의하여 광학필름 혹은 유연기관의 무배향 필름을 제조하는데 있어서 유리하게 작용할 수 있을 것으로 판단된다.

Figure 7에 PEN/PPN 공중합체와 PEN/PBN 공중합체의 온도 증가에 따른 치수 변화를 사용한 공단량체의 비로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 합성 폴리에스터의 유리전이 온도 근처에서 열팽창에

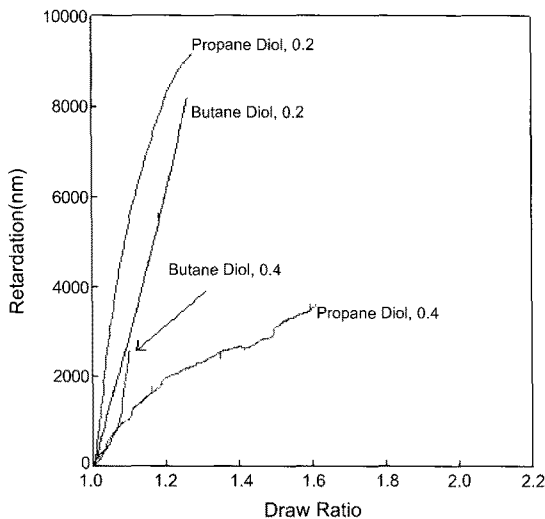


Figure 6. Orientation behavior of synthesized PEN/PPN¹⁸ and PEN/PBN copolymers. EG/PD and EG/BD ratios are 0.2 and 0.4.

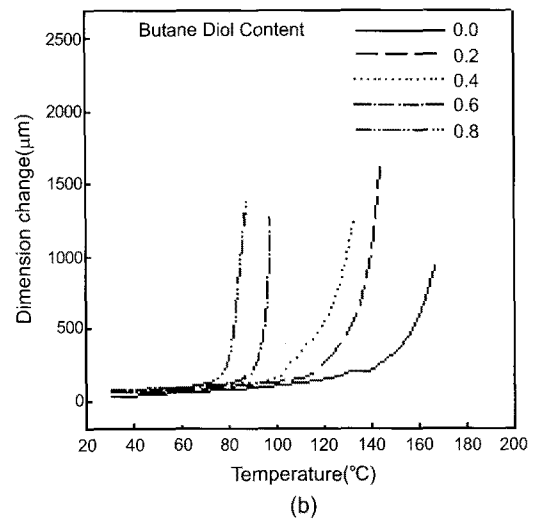
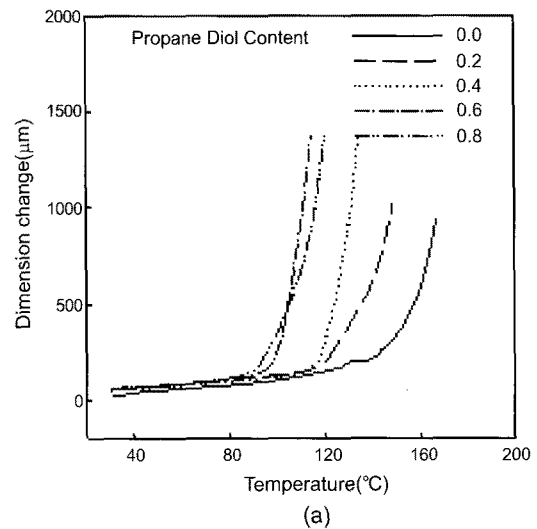


Figure 7. Dimensional change behavior of synthesized (a) PEN/PPN¹⁸; (b) PEN/PBN copolymers.

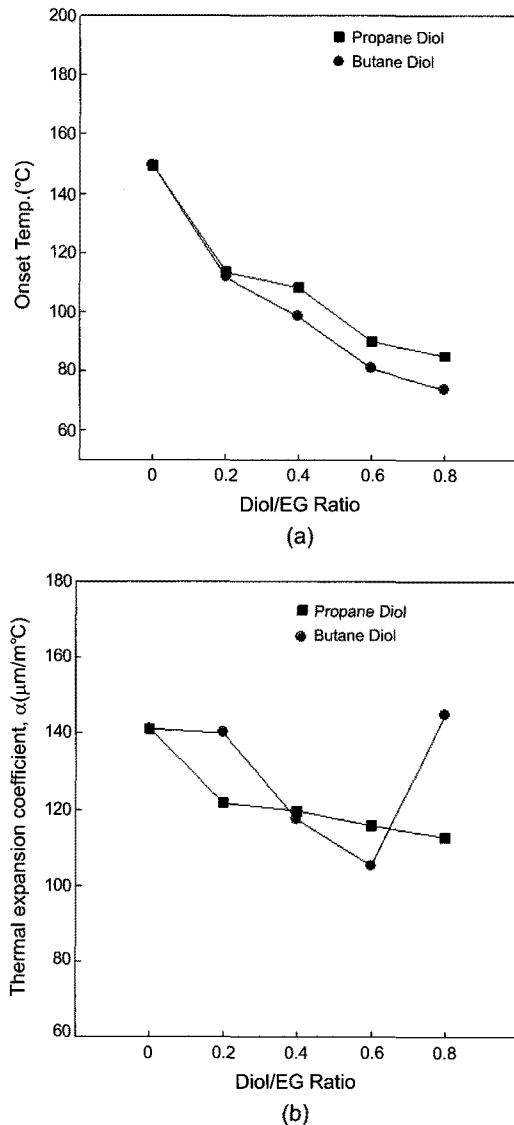


Figure 8. Dimensional stability synthesized PEN/PPN¹⁸ and PEN/PBN copolymers: (a) onset expansion temperature; (b) thermal expansion coefficient.

의한 치수변화가 급격하게 일어나는 것을 알 수 있다. 순수 PEN과 비교하여 열팽창이 시작되는 온도의 감소가 보이며 이러한 감소는 공단량체를 BD로 사용하는 경우 더 커짐을 알 수 있다. 이러한 열팽창 온도의 감소는 공중합체로 인한 결정성 감소가 주된 원인을 알 수 있다.

Figure 8에 Figure 7에서 확인된 열팽창 온도와 onset 온도의 변화에 따른 치수변화로 표시되는 열팽창계수를 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열팽창 온도는 BD와 PD의 함량이 20% 이하인 경우 유사하나 함량이 증가됨에 따라 BD의 경우 현저히 감소함을 알 수 있다. 하지만 열팽창계수는 Figure 8(b)에서 보는 바와 같이 BD와 PD 사용하는 경우 모두 공중합체의 형성에 따른 결정성 감소로 감소됨을 알 수 있다. PD를 사용하는 경우, 전 조성비에서 얻어진 폴리에스터가 무정형을 보임에 따라 PD의 조성비가 증가됨에 따라 열팽창계수가 지속적으로 감소하는 반면 BD의 경우 Figure 3(b)에서 보는 바와 같이 조성비 60% 이상에서 합성된 폴리에스터가 결정

성을 보임에 따라 열팽창계수가 다시 증가함을 알 수 있다. 이상의 결과로 보아 열팽창 온도의 감소 최소화와 열팽창계수의 감소를 위하여 PD 혹은 BD 공단량체의 사용은 20% 이하로 하여야 합성 폴리에스터를 유연기판 소재로 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 PEN의 중합 시 다음 화합물로 사용되는 EG에 PD와 BD를 혼합하여 PEN/PPN 공중합체와 PEN/PBN 공중합체를 합성하고 이들의 물성을 살펴본 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 상대적으로 사슬의 길이가 짧은 PD를 사용하는 경우 BD를 사용하는 것보다 랜덤 공중합체를 형성하여 디올의 비에 관계없이 무정형 폴리에스터를 형성함을 알 수 있었다.

2) 디올의 비가 증가됨에 따라 유리전이 온도가 낮아짐을 알 수 있었으며 PEN/PPN 공중합체가 PEN/PBN 공중합체에 비하여 높은 유리전이 온도를 가짐을 알 수 있었다.

3) 합성된 공중합체의 인장강도 및 탄성률은 감소하며 신율은 증가함을 알 수 있으며 혼합 디올로 PD를 사용하는 것이 이러한 감소를 최소화시킬 수 있음을 알 수 있었다.

4) 합성된 공중합체는 PEN과 비교하여 상온에서 유리전이 온도 전의 온도 구간에서 CTE가 감소되는 것으로 보아 치수안정성이 우수해짐을 알 수 있으나 유리전이 온도의 변화에 의하여 치수가 급격하게 변화되는 온도는 감소됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부의 선진기술국가 국제공동기술개발사업 [적층형 차세대 유기태양전지 소재 및 소자 개발, 2009-선진-B-015]과 지식경제부 중기거점 사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. S. B. Park, J. Y. Kim, B. G. Lim, J. Y. Lim, I. H. Yeo, S. K. Ahn, S. Y. Kweon, J. H. Park, and D. G. Lim, *J. KIEME*, **23**, 374 (2010).
2. L. H. Strait and R. D. Jamison, *J. Comp. Mater.*, **28**, 211 (1994).
3. S. M. Kim and K. H. Kim, *J. KIEME*, **20**, 1072 (2007).
4. S. J. Hwang, M. C. Tseng, J. R. Shu, and H. H. Yu, *Surf. Coat. Tech.*, **202**, 3669 (2008).
5. V. L. Calil, C. Legnani, G. F. Moreira, C. Vilani, K. C. Teixeira, W. G. Quirino, R. Machado, C. A. Achete, and M. Cremona, *Thin Solid Films*, **518**, 1419 (2009).
6. S. R. Lim, J. S. Song, Y. J. Choi, and J. H. Kim, *J. Kor. Vac. Sci. Tech.*, **2**, 101 (1998).
7. B. Čyžiūtė, S. Tamulevičius, P. Goudeau, M. Andrulevičius, and A. Guobienė, *Surf. Coat. Tech.*, **200**, 6490 (2006).
8. N. W. Hayes, G. Beamson, D. T. Clark, D. T. Clarke, and D. S. Law, *Polymer*, **37**, 523 (1996).
9. Y. Letierrier, L. Boogh, J. Andersons, and J. A. Manson, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **35**, 1449 (1997).
10. C. C. McDowell, B. D. Freeman, and G. W. McNeely, *J.*

- Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **37**, 2973 (1999).
11. K. H. Yoon, H. N. Cho, and O. O. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2900 (1999).
 12. G. P. Karayannidis, N. Papachristos, D. N. Bikiaris, and G. Z. Papageorgiou, *Polymer*, **44**, 7801 (2003).
 13. S. I. Ida and M. Ito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1814 (2008).
 14. C. C. McDowell, B. D. Freeman, G. W. McNeely, M. I. Haider, and A. J. Hill, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **36**, 2981 (1998).
 15. J. S. Son and D. S. Ji, *Fibers and Polymers*, **4**, 156 (2003).
 16. G. P. Karayannidis, G. Z. Papageorgiou, and D. N. Bikiaris, *Polymer*, **39**, 4129 (1998).
 17. S. S. Park, I. K. Kim, and S. S. Im, *Polymer*, **37**, 2165 (1996).
 18. J. Kim, H. Y. Heo, T. H. Jung, J. H. Han, and H.-J. Kang, *Polymer(Korea)*, **33**, 371 (2009).