

## Poly(ethylene 2,6-naphthalate)/Poly( $\epsilon$ -caprolactone) 블렌드의 열적특성에 관한 연구

한 규 일 · 강 호 중<sup>†</sup>

단국대학교 고분자공학과

(1995년 9월 5일 접수)

### Thermal Properties of Poly(ethylene 2,6-naphthalate)/ Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Blends

Kyuil Han and Ho-Jong Kang<sup>†</sup>

Dept. of Polymer Sci. & Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received September 5, 1995)

**요약:** PEN의 생분해성을 부여하기 위하여 생분해성 합성고분자인 PCL을 블렌딩하여 PEN/PCL 블렌드를 제조하고 블렌딩에 의하여 발현하는 용융온도, 유리전이온도 및 cold crystallization 온도의 변화와 결정화정도의 변화를 살펴보았다. 또한 이들 블렌드의 용융가공시 필연적으로 발현하는 상호에스테르 교환반응에 의한 블렌드의 열적특성 및 결정화 변화에 대하여 고찰하였다. 270°C의 용융블렌딩시 유리전이온도와 용융온도는 변화가 없으나 PCL의 블렌딩에 따른 cold crystallization 온도의 감소 및 상대결정화도가 증가함을 알 수 있었다. PEN/PCL 블렌드 조성비와 가공시 가공기기 내에서의 온도 및 체제시간에 따라 상호에스테르 교환반응의 정도가 달라지며 이에 따른 용융온도, 유리전이온도 및 cold crystallization 온도의 감소가 발현됨을 알 수 있었다. 상호에스테르 교환반응의 증가는 PEN/PCL의 결정화를 저해하며 이러한 결정화의 변화는 상호에스테르 교환반응의 kinetics와도 연관이 있음을 확인 할 수 있었다.

**ABSTRACT:** Thermal properties of biodegradable PEN/PCL blends were investigated. The effects of transesterification between PEN and PCL on the thermal properties and crystallization of PEN/PCL blends were also studied. The blending of PCL without annealing does not cause the change of thermal properties except the cold crystallization temperature and relative crystallinity. Annealing results in the depression of thermal properties due to the transesterification reaction between two polymers which is related the composition ratio of PCL in blends and annealing conditions. Increasing of the level of transesterification results in the decreasing of crystallinity level and it may be related with the kinetics of transesterification.

**Keywords:** poly(ethylene 2,6-naphthalate), poly( $\epsilon$ -caprolactone), blends, transesterification, thermal properties, relative crystallinity.

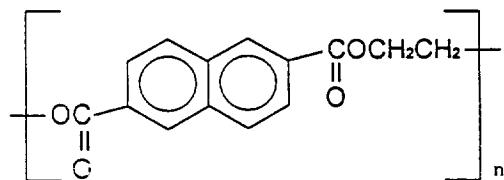
## 서론

Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL)은 다른 고분자와 그 상용성이 매우 우수하여 이를 이용한 블렌딩에 대한 활발한 연구가<sup>1</sup> 오래전부터 진행되어 왔으며 최근 들어 고분자에 대한 환경오염에 관한 인식이 높아짐에 따라 이러한 상용성에 관한 연구와 아울러 PCL이 갖는 생분해성을<sup>2,3</sup> 이용한 생분해성 고분자 블렌드에 대한 연구가<sup>4-6</sup> 진행되고 있다.

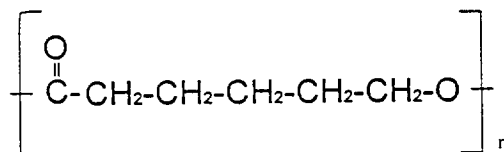
지방족 폴리에스테르인 PCL은 같은 분해성 지방족 폴리에스테르인 polyhydroxy butyrate와 polylactide와는 달리 경제적으로 합성할 수 있다는 장점을 갖고 있어 이를 이용하여 폴리에틸렌과 같은 범용 고분자 혹은 내열성이 우수한 poly(ethylene terephthalate) (PET), poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN)와 같은 엔지니어링 플라스틱과의 블렌딩에 의하여 이들 고분자에 생분해성을 부여하고 폴리에스테르의 경우 상호에스테르 교환반응에 의하여 공중합체를 형성하여 생분해성을 함께 부여할 수 있다.

본 연구에서 사용한 PEN은 유리전이온도가 110 °C 그리고 용융온도가 270 °C 정도로 PET보다 그 내열성이 매우 우수하다. 따라서 최근들어 생산단가의 하락에 의하여 보다 내열성이 요구되는 폴리에스테르 필름 및 음료수 용기에 그 적용 가능성이 날로 증가되고 있다. 이들 사용량의 증가에 따른 환경오염의 방지를 위하여 생분해성 합성 고분자인 PCL의 첨가를 고려할 수 있으나 PCL은 용융온도가 60 °C 정도로 매우 낮기 때문에 블렌드의 열적특성의 저하가 우려된다. 또한 아래에서 보는 바와 같이 폴리에스테르 주쇄에 포함하고 있는 에스테르기 상호의 가알코올 분해, acidolysis 혹은 직접적인 에스테르 교환에 의하여 발현되는 상호에스테르 교환반응은<sup>7-10</sup> 상용성의 증가와 생분해성을 유발시키는 반면 블렌드의 열적특성 저하에 또 다른 요인으로 작용한다.

본 연구에서는 최근들어 우수한 열적특성에 의하여 PET를 대체 할 수 있는 물질로 활발하게 연구가 진행되고 있는 PEN과<sup>11,12</sup> PCL을 용융블렌딩하여 조성비에 따른 블렌드의 열적특성과 결정화도의 변화를 고찰하고 블렌드 가공시 용융과정으로 인하여 필연적으로 수반되는 상호에스테르 교환반응과 이들이 블렌드의 열적특성에 미치는 영향을 블렌드의 조성비와



PEN



PCL

상호에스테르 교환반응 조건에 따라 살펴보았다.

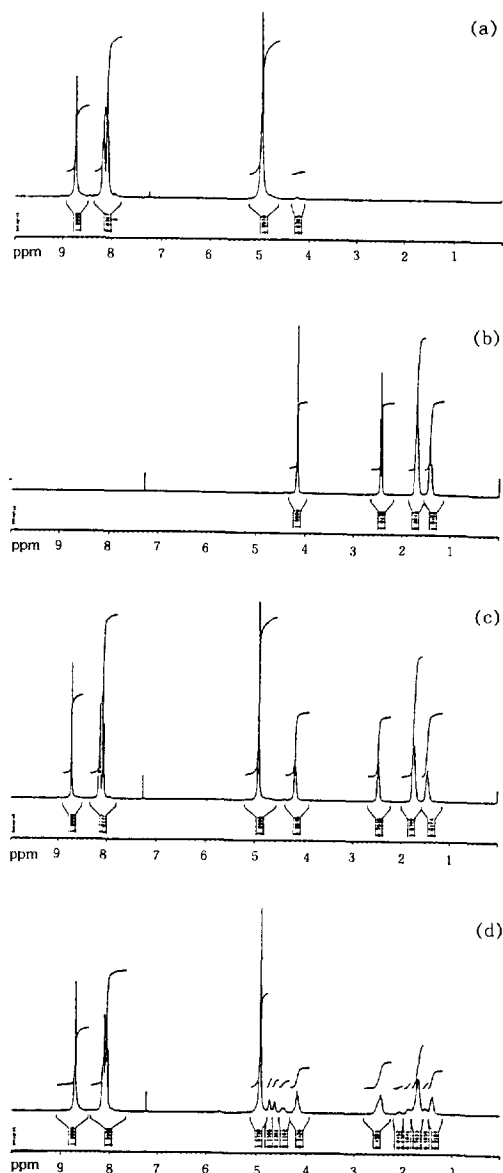
## 실험

**재료 및 블렌딩.** 본 연구에서 사용된 PCL은 분자량이  $M_w$  35,000인 Union Carbide사의 PCL-700을 사용하였으며 PEN은 Teijin사로부터 공급받아 사용하였다. 아울러 PEN과의 블렌딩시 발현하는 열적특성의 변화를 현재 가장 많이 사용되고 있는 폴리에스테르인 PET의 블렌딩시와 비교하기 위하여 SKC의 PET를 사용하였다. PEN 및 PET와 PCL은 sigma blade를 갖는 Brabender사 internal mixer를 사용하여 블렌딩하였고 우선적으로 상호에스테르 교환반응이 없는 블렌드의 열적특성을 고찰하기 위하여 블렌딩시 발현하는 상호에스테르 교환반응의 최소화를 목적으로 블렌딩조건은 270 °C에서 5분 동안으로 하였으며 이때 조성비[PEN(PET)/PCL]는 90/10, 80/20, 70/30, 50/50으로 하였다. PCL의 함량의 증가는 필연적으로 PEN의 우수한 고유물성을 저하시킴에 따라 PEN의 고유물성을 유지하면서 PCL에 의한 생분해성을 유발시키기 위하여 이에 적합한 조성비인 90/10, 80/20, 70/30 블렌드를 열처리 시료로 사용하였다. 열처리된 블렌드는 상호에스테르 교환반응에 의해 블렌드에 PEN/PCL 공중합체가 형성됨으로 80/20 블렌드의 경우 이러한 용융반응 조건에 따른 열적특성의 변화를 아울러 고찰하였다. 열처리 온도는 예비실험을 통하여 PEN의 용

용가공온도이며 용융상태에서 상호에스테르 교환반응 발현에 적절히 300, 330, 350 °C에서 15분에서 최고 1시간까지 열처리하여 상호에스테르 교환반응을 유발시켜 시료로 사용하였다.

**열적특성 고찰** 열적특성의 변화를 살펴보기 위하여 Mettler사 DSC 30 시차열분석기를 사용하여 블렌딩에 의한 열적특성의 변화를 고찰하였다. DSC pan에 담은 블렌드 시료의 무게는 10 mg 내외로 하였으며 승온속도는 분당 10 °C를 사용하였다. Scanning온도의 범위는 30 °C에서 350 °C였다. 얻어진 DSC thermogram으로부터 블렌딩에 따른 PEN의 유리 전이 온도, cold crystallization 온도 및 용융온도의 변화와 PCL의 용융온도의 변화를 살펴보았다. Semi crystalline polymer인 PEN의 결정화도는 DSC에서 얻은 용융 엔탈피로부터 DSC 승온과정시 발현하는 얻은 cold crystallization의 엔탈피의 차를 100% 결정의 엔탈피로 나눈 값으로 계산할 수 있다. 본 연구에서는 PEN 및 이들 블렌드 결정의 100% heat of fusion이 알려져 있지 않아 용융 및 cold crystallization의 엔탈피차( $\Delta H$ )를 상대 결정화도로 간주하여 이를 비교하였다.

**상호에스테르 교환반응 정도 고찰.** 상호에스테르 교환반응 정도를 측정하기 위하여 200 MHz의 Varian(model Gemini 200) 및 Bruker (model AC200) protor NMR을 사용하였다. 얻어진 블렌드 시료는 70/30 조성비의 deuterated chloroform/trifluoroacetic acid에 20 mg 용해시켜 사용하였다. 상호에스테르 교환반응의 정도의 정량적인 계산은 PEN/PCL 블렌드의 열처리에 의한 상호에스테르 교환반응에 의하여 주위환경이 달라진 PEN/PCL 공중합체중의 EG 및 CL단위의 proton에 기인하여 생긴 새로운 NMR피크의 면적을 계산하여 이를 교환반응 가능한 EG 및 CL단위의 proton에 기인한 면적의 백분율로 표시하였다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 순수 PEN의 경우 나프탈산 단위  $-OC-C_{12}H_{10}-CO$ 의 수소원자에 기인하는 8.1 ppm, 8.7 ppm에서의 피크와 에틸렌 글리콜 단위  $-O-CH_2CH_2-O$ 의 수소원자에 기인하는 4.9 ppm 피크를 볼 수 있으며, 순수 PCL의 경우에는 Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 4.2, 2.5, 1.7, 1.5 ppm에서 각 수소원자에서 기인하는 피크를 확인할 수 있다. Fig. 1(c)는 조성



**Fig. 1.** Proton NMR spectra of (a) PEN, (b) PCL, (c) PEN/PCL blends (80/20), and (d) annealed PEN/PCL blend(80/20).

비 80/20 PEN/PCL 블렌드의 NMR결과로 위에서 언급한 PEN과 PCL의 특성 피크가 모두 존재함을 알 수 있다. Fig. 1(d)에서 보는 바와 같이 열처리된 조성비 80/20 PEN/PCL 블렌드의 경우 기존의 EG 및 CL 단위에 기인하는 피크는 감소하며 이들 피

이크 이외에도 4.5~4.8 ppm 사이에 공중합체의 EG 및 CL단위에서 기인하는 새로운 피크가 발현하는 것으로 보아 상호에스테르 교환반응이 일어남을 알 수 있다.

### 결과 및 고찰

PEN/PCL 블렌드의 열적특성. Fig. 2는 270 °C에서 용융블렌딩된 PEN/PCL 블렌드의 DSC traces이다. 그림에서 보는 바와 같이 블렌딩 온도로서는 다소 낮은 270 °C의 용융 블렌딩시 PCL 용융온도 및 PEN의 유리전이온도와 용융온도는 다소 감소하나 Fig. 1(c)에서 보는 바와 같이 블렌딩시 발현될 것으로 예측된 상호에스테르 교환반응이 일어나지 않음으로서 열적특성의 감소가 크지 않음을 알 수 있었으며 PEN의 cold crystallization 온도는 10~20 wt%의 PCL의 첨가에 의하여 감소되며 첨가하는 PCL의 양을 더 증가시키면 cold crystallization 온도가 다시 증가됨을 알 수 있다. Fig. 3(a)에서 PCL의 함량의 변화에 따른 PEN/PCL 블렌드의 열적특성의 변화를 다시 도시하였다. PCL의 첨가에 따른 cold crystallization 온도의 저하는 PCL의 첨가가 PEN의 결정화에 영향을 미침을 반증한다. 즉 10% 정도의 PCL첨가는 PEN의 결정의 결정형성을 도와 블렌딩후 결정화되지 못했던 PEN결정이 DSC scanning의 승온과정에서 순수 PEN보다 낮은 온도에서 쉽게 결정화를 의미한다. 하지만 첨가 PCL의 함량을 증가시킬수록 cold crystallization 온도가 다

시 증가함으로 보아 일정량 이상의 PCL의 첨가는 PEN의 결정화를 방해함을 알 수 있다. 이는 PCL의

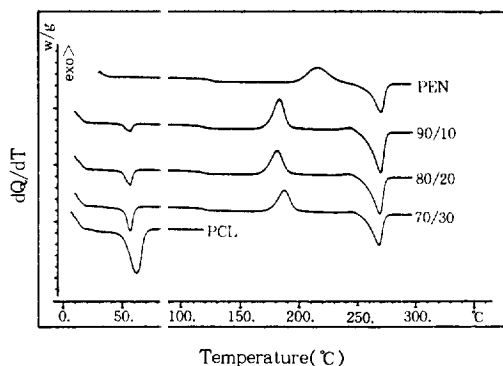


Fig. 2. DSC thermograms of PEN/PCL blends.

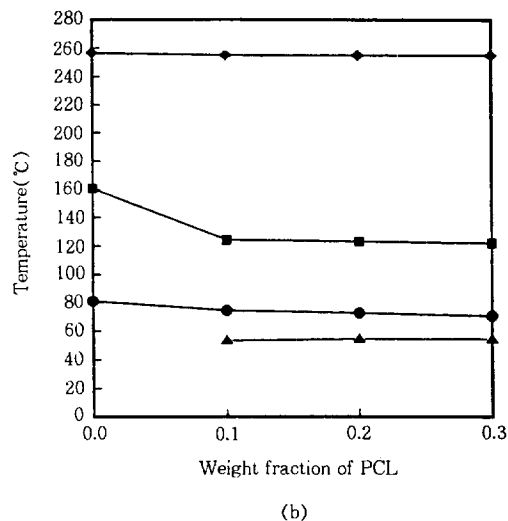
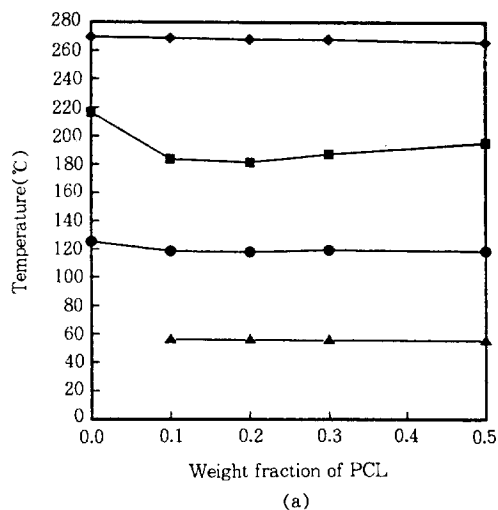


Fig. 3. Thermal properties of PEN/PCL and PET/PCL blends : (a) PEN/PCL blends : (●) glass transition temperature of PEN; (■) cold crystallization temperature of PEN; (▲) melting temperature of PCL; (◆) melting temperature of PEN. (b) PET/PCL blends : (●) glass transition temperature of PET; (■) cold crystallization temperature of PET; (▲) melting temperature of PCL; (◆) melting temperature of PET.

상대적으로 유연한 aliphatic group이 소량의 첨가시에는 PEN결정화에 도움을 주나 과다한 aliphatic group의 증가는 이를 방해하는 것으로 생각된다. Fig. 3(b)는 PET/PCL 블렌드의 PCL함량에 따른 열적특성의 변화로 PEN/PCL 블렌드와 비교하기 위하여 나타내었다. 용융온도 및 유리 전이 온도의 변화 및 10%의 PCL 첨가에 따른 cold crystallization 온도의 감소는 PEN/PCL의 경우와 유사하나 PCL의 함량의 증가에 따른 cold crystallization 온도의 증가가 발견되지 않음을 알 수 있다. 이는 PET의 주쇄에 포함된 테레프탈레이트는 PEN주쇄에 포함된 상대적으로 거시성을 갖는 나프탈렌에 비하여 유연성이 좋으며 따라서 PCL의 유연한 aliphatic group의 증가에 있어서 PEN에 비하여 결정화에 영향을 덜 받음을 알 수 있다.

Fig. 4는 엔탈피값으로부터 얻은 상대결정화도를 도시한 그림이다. 블렌딩에 의한 cold crystallization 온도의 감소와 같은 관점에서 10%의 PCL의 첨가시 상대결정화도가 급격히 증가함을 알 수 있으며 추가 PCL의 함량의 증가에 따라 상대결정화도는 다시 감소함을 알 수 있다. 이러한 결정화도의 증가는 PEN과 비교하여 PCL 주쇄가 갖는 유연성과 이들 aliphatic group의 규칙성이 이를 포함한 블렌드의 PEN의 결정화 형성을 보다 쉽게 유발할 수 있는

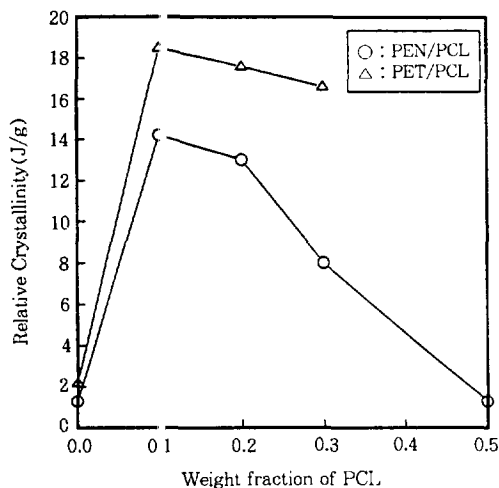


Fig. 4. Relative crystallinity of PEN/PCL and PET/PCL blends.

환경을 조성함에 기인한다. 과량의 PCL 첨가는 PEN과 PCL의 상용성의 감소를 초래하고 따라서 이들이 두상으로 존재하며 이로부터 발견되는 계면에 의한 결정성장의 저해로 상대 결정화도의 감소를 초래하는 것으로 생각할 수 있다. Fig. 4에 PET/PCL 블렌드의 상대결정화도의 변화도 아울러 나타내었다. PET도 소량의 PCL 첨가에 의하여 결정화도의 증가를 보이고 있으며 이는 PEN과 같은 맥락에서 설명할 수 있다. 하지만 PEN과는 달리 PET의 경우 추가 PCL의 함량이 증가되어도 상대결정화도의 감소가 크지 않음을 알 수 있다. 이는 PEN/PCL의 상용성이 상대적으로 우수하거나 PET의 주쇄가 상대적으로 유연하여 과량의 PCL의 첨가에 따른 결정화 감소에 적게 영향을 받음으로 사료된다.

상호에스테르 교환반응에 따른 열적특성의 변화. 블렌드의 PEN, PET의 용융온도의 변화가 크지 않음과 이들 블렌드의 NMR결과 270 °C에서의 블렌딩시 상호에스테르 교환반응이 발견하지 않음을 확인할 수 있었다. 하지만 실제의 PEN의 성형가공에서는 이보다 높은 가공온도의 사용이 필연적이다. 따라서 이들 블렌드의 가공시 발현하는 상호에스테르 교환반

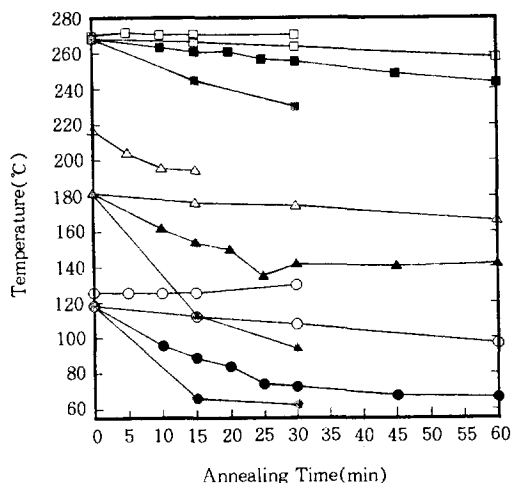
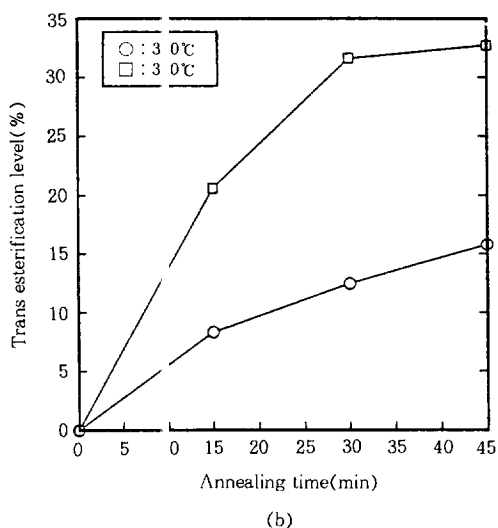
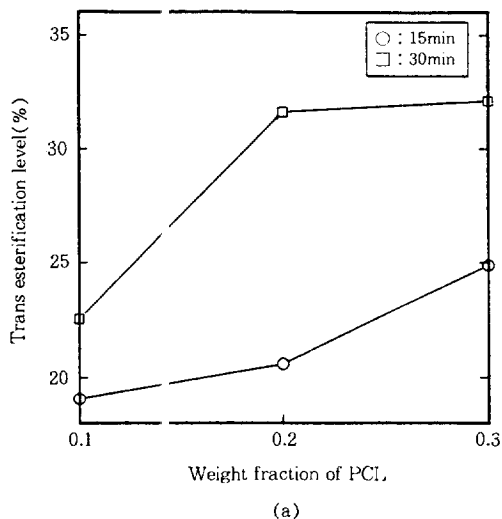


Fig. 5. Thermal properties of annealed PEN/PCL blends : (○) glass transition temperature; (□) melting temperature; (△) cold crystallization temperature. Open symbols for data of 100/0 at 300 °C, dot symbol for data of 80/20 at 300 °C, closed symbol for 80/20 at 330 °C and shade symbol for 80/20 at 350 °C.

용에 따른 PEN/PCL 블렌드의 열적특성의 변화를 고찰하기 위하여 조성비 80/20 블렌드를 열처리하여 이들의 열적특성의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 열처리 시간이 증가함에 따라 용융온도, 유리 전이 온도, cold crystallization 온도 등이 감소함을 알 수 있다. 아울러 열처리 온도의 증가에도 같은 경향의

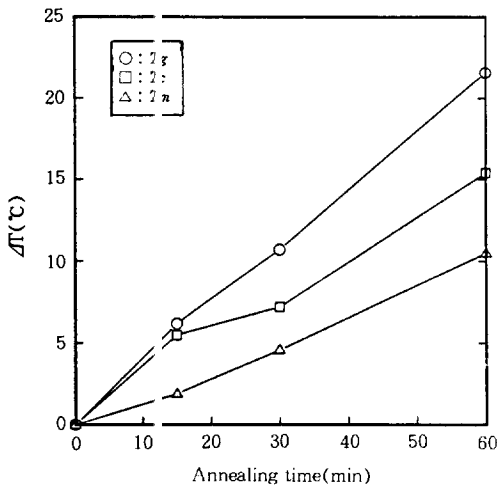


**Fig. 6.** Effects of PCL content and annealing time on transesterification of annealed PEN/PCL blends at 350 °C. (a) Effects of PCL content and (b) effects of annealing time.

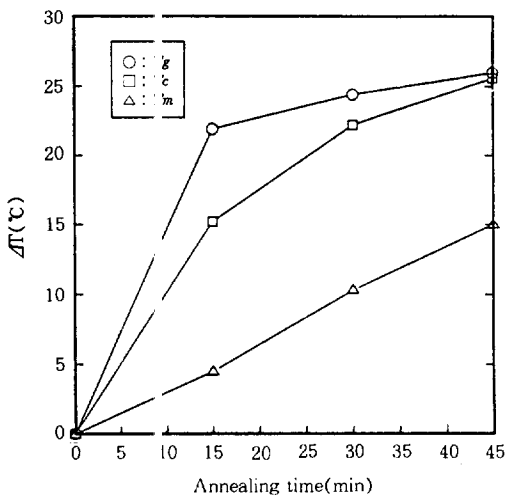
열적특성의 변화가 있음을 알 수 있다.

용융온도 이상에서의 열처리에 따른 블렌드의 열적특성의 변화는 열분해 혹은 상호에스테르 교환반응에 의한 변화로 생각할 수 있다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 순수 PEN은 용융온도 이상에서의 열처리에 따른 용융온도 및 유리 전이 온도의 변화가 없는 것으로 보아 열분해보다는 상호에스테르 교환반응에 의한 공중합체의 형성에 따른 열적특성의 감소임을 알 수 있다. 이는 Fig. 1(d)에서의 NMR spectra에서의 4.5~4.8 ppm에서의 새로운 피크의 발현으로 확인할 수 있다. 아울러 내열특성이 약한 PCL의 분해에 따른 부가 반응에 의하여 1.8~2.3 ppm에서 주위환경이 다른 수소원자의 결합이 이루어짐을 알 수 있다. 새로 생성된 NMR피크로부터 350 °C에서 열처리된 PEN/PCL블렌드의 상호에스테르 교환반응의 정도를 Fig. 6에 각각 나타내었다. PCL의 함량의 증가에 따라 상호에스테르 교환반응의 정도가 증가함을 알 수 있으며 반응온도의 증가 및 열처리시간의 증가 역시 이러한 교환반응을 촉진함을 알 수 있다. 따라서 열처리에 따른 열적특성의 변화는 상호에스테르 교환반응과 밀접한 관계를 갖고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 7은 이러한 상호에스테르 교환반응에 따른 블렌드와 순수 폴리에스테르와의 열적특성의 변화를 비교하였다. 같은 온도 및 열처리 시간에서 PEN/PCL 블렌드, PET/PCL 블렌드와 순수 PEN, PET와의 열적특성의 온도변화의 차를 도시하여 보면 PET/PCL 블렌드의 경우가 상호에스테르 교환반응에 의하여 열적특성의 변화가 심하게 일어남을 알 수 있고 이는 PEN과 비교하여 PET의 주쇄의 상대적인 유연성에 의한 상호에스테르 교환반응이 쉽게 이루어짐과 관계가 있음을 알 수 있다. 아울러 용융온도의 변화보다는 유리 전이 온도 및 cold crystallization 온도의 감소가 큰 상호에스테르 교환반응이 PEN 및 PET의 무정형 영역에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

Fig. 8는 NMR spectra로부터 계산된 상호에스테르 교환반응정도와 열적특성의 변화를 도시한 그림이다. 보는 바와 같이 상호에스테르 교환반응정도가 증가할수록 PEN의 유리 전이 온도, 용융온도 그리고 cold crystallization 온도가 선형적으로 감소함을 알 수 있다. 따라서 열처리에 의한 열적특성의 감소는



(a)

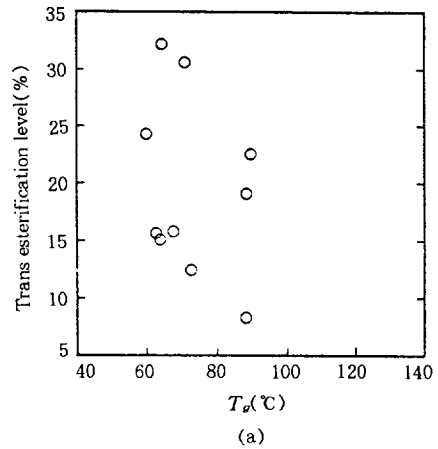


(b)

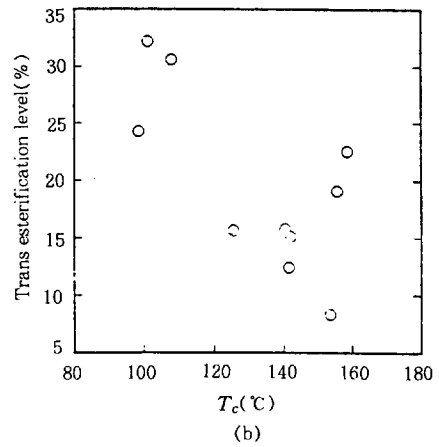
**Fig. 7.** Changes of thermal properties of annealed blends due to the transesterification at 300 °C. (a) PEN/PCL blends and (b) PET/PCL blends.

상호에스테르 교환반응에 따른 결과임을 재확인할 수 있다. 이로부터 블렌딩시 적절한 가공조건의 설정에 의하여 상호에스테르 교환반응의 정도를 조절하여 원하는 열적특성을 갖는 PEN/PCL, PET/PCL 블렌드를 만들 수 있음을 알 수 있었다.

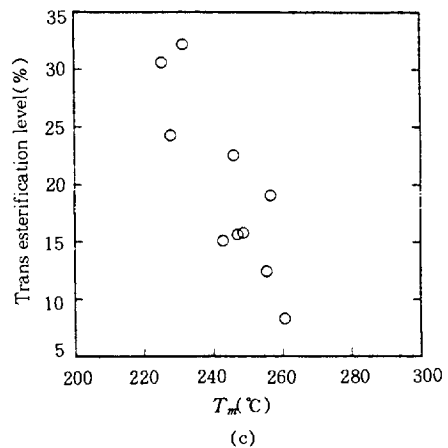
상호에스테르 교환반응에 따른 결정화도의 변화. 일반적으로 PEN/PCL 블렌드에서 상호에스테르 교



(a)



(b)



(c)

**Fig. 8.** Changes of thermal properties due to the level of transesterification. (a) Glass transition temperature, (b) cold crystallization temperature, and (c) melting temperature.

환반응이 발현하면 이로부터 공중합체가 형성되며 이러한 공중합체의 형성은 PEN의 결정의 형성에 영향을 주리라 생각된다. Fig. 9는 상호에스테르 교환반응에 의한 PEN/PCL 블렌드의 상대결정화도의 변화를 나타내었다. 예상한 것과 같이 열처리 시간이 증가할수록, 즉 상호에스테르 교환반응이 증가할수록 상대결정화도가 감소함을 알 수 있었다. PET/PCL 블렌드 역시 매우 유사한 경향을 보임을 알 수 있다. 하지만 열처리 온도가 높을수록 이러한 감소가 둔화됨을 알 수 있는데 이는 높은 온도에서는 PCL의 열분해에 따른 저분자량의 PCL이 생성되고 이들이 PEN주쇄와 반응하여 분자량이 작은 혹은 PCL의 sequence가 짧은 공중합체를 형성하여 주쇄의 결정화의 변화에는 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 사료된다. 이는 Fig. 10에서 보는 바와 같이 DSC spectra로부터 분자량 분포와 밀접한 관계를 갖고 있는 용융 피크의 시작과 끝의 온도 차의 변화가 높은 온도에서 열처리한 시료의 경우 큼으로서 확인할 수 있다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 PCL의 용융 엔탈피가 높은 온도에서 열처리한 경우 짧은 열처리 시간에도 불구하고 급격하게 변함을 알 수 있다. 즉 높은 온도에서의 열처리한 경우 상대적으로 빨리 상호에스테르 교환반응이 일어남을 알 수 있고 이러한 상호에스테르 교환반응의 kinetics에 따라 결정화에 대한 영향의 유도가 관계 있음을 알 수 있다. PET/

PCL의 경우 PEN/PCL에 비하여 PCL의 엔탈피가 급격하게 주는 것을 알 수 있으며 이것은 PET의 주쇄가 PEN의 주쇄보다 상대적으로 유연하여 상호에스테르 교환반응이 손쉽게 일어남에 기인함을 알 수 있다.

## 결론

PEN의 생분해성을 부여하기 위하여 생분해성 합

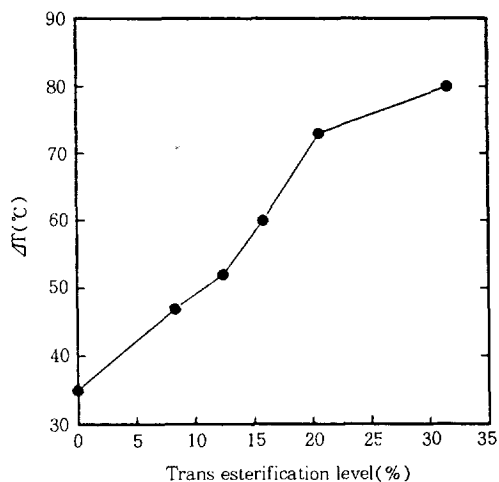


Fig. 10. Broadness of melting temperature due to the transesterification.

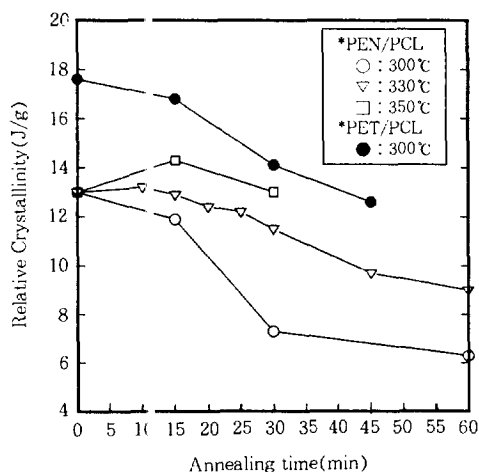


Fig. 9. Relative crystallinity of annealed PEN/PCL and PET/PCL blends.

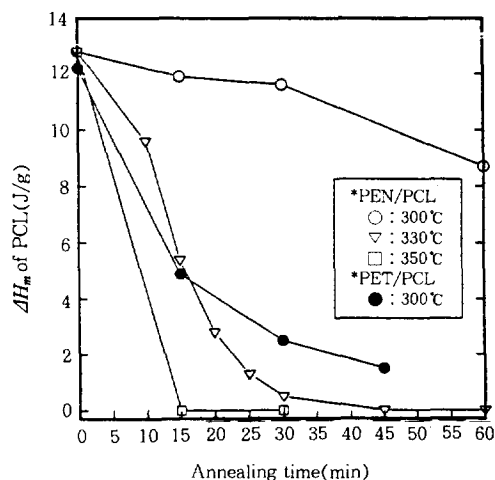


Fig. 11. Melting endotherms( $H_m$ ) of PCL in PEN/PCL and PET/PCL blends.

성고분자인 PCL을 블렌딩하여 PEN/PCL 블렌드를 제조하였다. 이들 블렌드의 열적특성 및 결정화의 변화에 대하여 고찰하였으며 특히 이들 블렌드의 가공 시 필연적으로 거치는 용융과정에서 발현하는 상호에스테르 교환반응이 의한 열적특성 및 결정화의 변화를 아울러 고찰하였다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다

1. PEN/PCL 블렌드의 열적특성의 변화는 블렌드를 열처리할 경우 발현하는 PEN과 PCL의 상호에스테르 교환반응에 의하여 용융온도의 감소, 유리 전이 온도의 감소 및 cold crystallization 온도의 감소를 보이며 블렌드의 PCL 조성비가 증가할수록, 열처리 온도와 시간이 증가할수록 이러한 현상이 심하며 따라서 이들의 변화는 상호에스테르 교환반응정도와 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있었다.

2. 소량의 PCL과 PEN의 블렌딩은 상호의 결정화에 도움을 주나 PCL의 함량이 증가할수록 상용성 및 주쇄의 유연성을 저하시켜 PEN의 결정화를 방해함을 알 수 있다. 열처리한 블렌드의 경우 상호에스테르 교환반응의 증가에 따라 PEN/PCL 공중합체가 형성되고 이러한 공중합체의 형성이 PEN의 결정화를 저해함을 알 수 있었다. 또한 PEN/PCL 블렌드의 결정화는 상호에스테르 교환반응의 정도 이외에 이들 교환반응의 kinetics에도 영향을 받음을 알 수 있었다.

3. 상호에스테르 교환반응은 PCL의 함량이 많을수록, 열처리 온도가 높을수록, 열처리시간이 길수록 많이 발현되고 상호에스테르 교환반응의 kinetics는 이러한 교환반응을 위한 가공조건과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1994년도 교육부 학술연구 조성비(신소재분야)에 의하여 연구되었으며 이에 감

사드립니다. 아울러 PEN, PET시료를 제공해주신 Teijin Co.와 SKC에 감사드리며 NMR 사용에 도움을 주신 국방과학연구원 이범재 박사님께 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. J. V. Koeske, "Polymer Blend", vol. 2, chap. 22, Academic Press, NewYork, 1978.
2. C. V. Benedict, W. J. Cook, P. Jarrett, J. A. Cameron, S. J. Juang, and J. P. Bell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 327 (1983).
3. R. D. Fields, F. Rodrigues, and R. K. Finn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3571 (1974).
4. M. Gada, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, in "Biodegradable Plastics and Polymers", p.177, Y. Doi and K. Fukuda Eds., Elsevier Sci., 1994.
5. Y. Tokiwa and A. Iwamoto, in "Biodegradable Plastics and Polymers", p.190, Y. Doi and K. Fukuda Eds., Elsevier Sci., 1994.
6. H. S. Jun, B. O. Kim, Y. C. Kim, H. N. Chang, and S. I. Woo, in "Biodegradable Plastics and Polymers", p.498, Y. Doi and K. Fukuda Eds., Elsevier Sci., 1994.
7. F. Pilati, E. Marianucci, and C. Berti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1267 (1985).
8. G. Montaudo, M. S. Montaudo, E. Scamporrino, and D. Vitalini, *Macromolecules*, **25**, 5099 (1992).
9. F. Pilati, *Comp. Polym. Sci.*, **5**, 275 (1989).
10. R. S. Porter and L. H. Wang, *Polymer*, **33**, 2019 (1992).
11. S. Buchner, D. Wiswe, and H. G. Zachmann, *Polymer*, **30**, 480 (1989).
12. M. E. Stewart, A. J. Cox, and M. Naylor, *Polymer*, **34**, 4060 (1993).