

Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ethylene 2,6-naphthalate) 블렌드 섬유의 연신에 의한 물성 변화

천상욱* · 박종오 · 강호중†

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과, *단국대학교 화학공학과
(1998년 7월 3일 접수)

A Study on the Structural Changes during Uniaxial Drawing of Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Blend Mono-Filament

Sang Wook Chun*, Jong-Oh Park, and Ho-Jong Kang†

Center for Advanced Functional Polymers

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

*Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

†e-mail : hjkang@ns.dankook.ac.kr

(Received July 3, 1998)

요 약: 폴리에틸렌 테레프탈레이트/폴리에틸렌 나프탈레이트 (PET/PEN) 블렌드 섬유의 저온 연신 시, 블렌드의 조성비와 용융 블렌딩에 의하여 발현된 상호에스테르 교환반응이 연신 섬유의 결정화도에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 연신비 증가에 따른 cold crystallization 엔탈피와 cold crystallization 온도의 감소로서 stress induced crystallization에 의한 결정화가 일어남을 확인하였다. 이러한 현상은 PEN 섬유가 PET 섬유에 비하여 더 잘 일어나며 PET/PEN 블렌드의 경우, 블렌드의 조성비와 상호에스테르 반응에 직접적인 영향을 받음을 알 수 있었다. 블렌드 섬유의 결정화도는 순수 섬유에 비하여 상대적으로 낮으며 상호에스테르 반응정도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: The effects of transesterification and blend composition on the crystallization behavior due to cold drawing of PET/PEN blend fibers have been investigated. It was found that the stress induced crystallization took place with increasing draw down ratio by the determination of decrease in the cold crystallization enthalpy and temperature. The stress induced crystallization for PEN fiber is much stronger than for PET fiber. In the case of PET/PEN blend fibers, blend composition and transesterification level influenced the stress induced crystallization. In general, the crystallinity of blend fiber was relatively less than pure PEN and PET fibers and decreased with increasing transesterification.

Keywords: poly(ethylene terephthalate), poly(ethylene naphthalate), blends, stress induced crystallization, transesterification.

서 론

폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN)는¹ 그 우수한 물성에 의하여 현재 가장 많이 사용되고 있는 폴리에스테르인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)를 대체할

수 있는 폴리에스테르로서 부각되고 있다. 하지만 PEN의 높은 가격으로 인하여 사용영역에 제한을 받아 이를 해결하는 방안으로 용융 블렌딩에 의한 블렌드 제조에 대한 연구가²⁻⁴ 활발히 진행되어지고 있다. 이들 폴리에스테르의 우수한 물성은 가공시 얻을

수 있는 결정화도와 직접적인 관계를 갖는다. 섬유 혹은 필름 가공에서 높은 결정화를 얻는 방법으로는 용융온도와 유리전이온도사이에서 발현되는 thermal induced crystallization과⁵ 연신 과정에서 주로 이루어지는 stress induced crystallization을⁶ 들 수 있다. PET의 경우 thermal induced crystallization에 관한 연구와⁷⁻⁹ stress induced crystallization 연구¹⁰⁻¹² 모두 깊이 있게 진행되어온 반면, 이에 대한 PEN¹³⁻¹⁶ 및 PET/PEN 블렌드에 관한 연구는¹⁷⁻²² 상대적으로 많지 않은 실정이다. 특히 PET/PEN 블렌드의 결정화에 관한 연구는 이들 블렌딩 시 필연적으로 발현하는 상호에스테르 교환반응이²³ thermal induced crystallization에¹⁷⁻¹⁹ 미치는 영향에 대한 연구로 한정되어 있으나 실제 블렌드를 이용한 섬유 및 필름 가공 시 stress induced crystallization이 이들의 결정화도에 미치는 영향은 지대하고 따라서 이에 대한 연구가 필요시 되고 있다.

본 연구에서는 PET/PEN 블렌드 mono filament의 일축 연신 과정에서 블렌드 조성비와 블렌딩 시 필연적으로 발현되는 상호에스테르 교환반응이 저온 연신에 의하여 발현되는 stress induced crystallization에 미치는 영향을 살펴보았다.

실 험

재 료. 본 연구에서 사용한 폴리에스테르는 T_m 이 270 °C, T_g 가 126 °C인 일본 Teijin사의 폴리에틸렌 나프탈레이트와 T_m 이 257 °C이고 T_g 가 81 °C인 한국 SKC의 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 사용하였다. 이들의 블렌드를 얻기 위하여 Brabender사의 sigma blade를 갖춘 internal mixer를 사용하였으며 블렌딩 시 발현하는 상호에스테르 교환반응을 최소화시키기 위하여 270 °C에서 5분동안 용융 블렌딩 하였다. 이때 PET/PEN 블렌드의 조성비는 75/25, 50/50, 25/75로 하였다.

시료의 제조. PET, PEN 그리고 얻어진 PET/PEN 블렌드는 0.052 inch의 방사 다이가 장착된 Instron사 capillary rheometer (Model 3211)를 사용하여 300 °C에서 연신비가 10인 mono filament를 제조하였다. PET/PEN 블렌드의 경우에는 상호에스테르 교환반응의 정도를 조절하기 위하여 rheometer

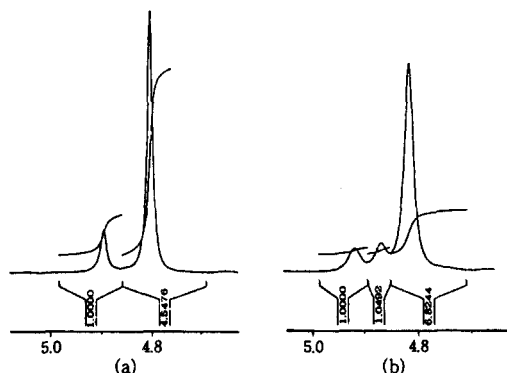


Figure 1. Proton NMR spectrum of PET/PEN blends. (a) without transesterification and (b) with transesterification.

의 barrel에서 각 블렌드를 10-20분간 체류시켜 서로 다른 상호교환반응 정도를 갖는 mono filament를 제조하였다. 얻어진 미연신 filament는 isothermal chamber가 장착된 Instron tensile tester (Model 4301)에서 각각 100 °C와 150 °C에서 2차 연신비 (DR)가 1-6이 되도록 분당 100 mm로 연신하여 시료로 사용하였다.

상호에스테르 교환반응 측정. 얻어진 블렌드 mono-filament의 상호교환반응 정도를 측정하기 위하여 200 MHz Varian (Gemini 200) proton NMR을 사용하였다. 얻어진 PET/PEN 블렌드 filament는 70/30 조성비의 deuterated chloroform/trifluoroacetic acid의 혼합용액에 20 mg을 용해시켜 PET와 PEN의 특성 피이크 그리고 상호에스테르 교환반응으로 발현된 PET/PEN 공중합체의 특성 피이크를 측정하였다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 4.97 ppm에 나타나는 PEN의 ethylenic proton에 기인하는 피이크, 4.85 ppm에 나타나는 PET의 ethylenic proton에 기인하는 피이크 그리고 Fig. 1(b)에서와 같이 PET/PEN 공중합체로부터 기인된 4.97과 4.85 ppm 피이크 중간에 나타나는 피이크들의 면적 비에 의하여 상호에스테르 교환반응의 정도를 구하였다.

열적 특성 및 결정화거동 변화 측정. 얻어진 mono filament의 열적 특성 및 연신에 의한 결정화거동의 변화를 확인하기 위하여 Mettler사 시차열분석기 (DSC-30)를 이용하여 연신이 이들의 용융온도, 유

리전이온도, 그리고 cold crystallization 온도에 미치는 영향을 확인하였다. 이때 시료의 무게는 5 mg으로 하였으며 분당 10 °C의 승온속도로 30 °C에서 350 °C까지 scanning 하였다. 이와 함께 cold crystallization enthalpy 변화를 측정하여 연신 시 가해진 응력에 의한 stress induced crystallization의 변화를 확인하였다. 연신 filament의 결정화도는 PET/PEN 블렌드의 100% heat of fusion을 알 수 없음에 따라 얻어진 용융 enthalpy에서 cold crystallization enthalpy를 빼주어 상대 결정화도를 구하였다.

결과 및 고찰

PET와 PEN의 연신에 의한 결정화거동의 변화. 폴리에스테르는 semi-crystalline 고분자로서 이들의 섬유 가공 시 섬유의 결정화도를 증가시키기 위해서는 1차 연신 후 2차 연신공정이 필수적이다. 또한 이러한 공정을 단순화시키기 위하여 고속방사에 대한 연구가 지속적으로 진행되어져 왔다. 대부분의 폴리에스테르는 2차 연신을 할 경우 Yey와 Geil이¹⁰ 언급한 것과 같이 가해진 힘에 의하여 무정형에 존재하는 prefolded paracrystalline 부분이 회전과 배향 그리고 내부 질서도의 완벽성에 의하여 결정화가 일어나는 stress induced crystallization 현상을 보인다.

Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 PET와 PEN의 cold crystallization enthalpy는 연신비가 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 이는 연신비를 증가시킬수록 DSC 승온과정에서 결정화가 이루어지는 불안정한 결정들의 양이 감소됨을 의미한다. 미연신 filament의 제조 시 주어진 냉각조건에 따라 thermal induced crystallization에 의하여 결정화가 되지 못한 즉, 결정화 가능한 paracrystalline들이 낮은 온도의 연신 시 가해진 응력에 의하여 완전한 결정으로 변화되어 DSC 승온과정에서 이들의 cold crystallization enthalpy가 감소되는 결과를 초래한다. 100 °C 연신의 경우 PEN의 연신에 의한 결정화가 PET에 비하여 잘 이루어짐을 알 수 있다. 연신온도 100 °C는 PET의 유리전이온도보다 높고 PEN의 유리전이온도보다는 낮아 연신 시 PEN에 가해지는 응력이 상대적으로 높음에 기인한다. 이와 함께 PEN은 주쇄에 갖고 있는 나프탈렌인 링으로 인하여 intrinsic

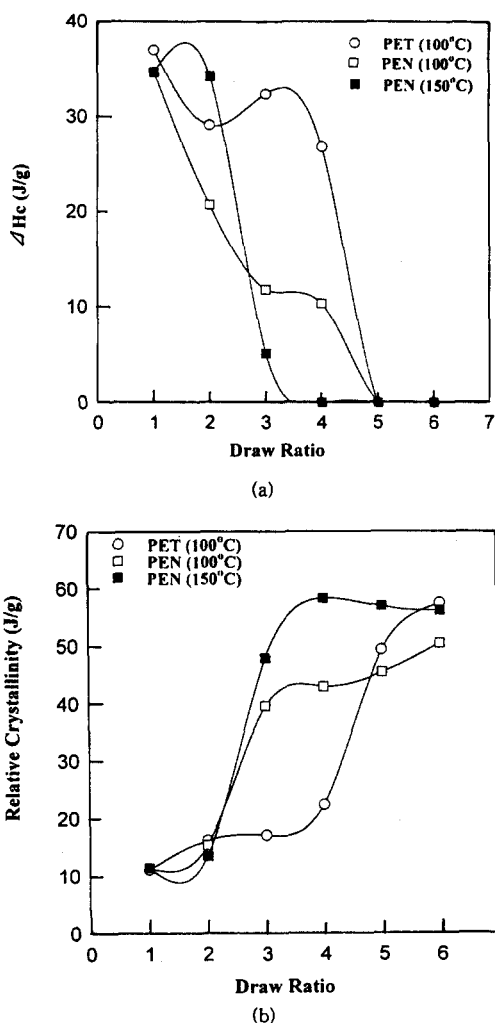


Figure 2. Stress induced crystallization behavior due to the cold drawing of PET and PEN mono filament. (a) cold crystallization enthalpy and (b) relative crystallinity.

birefringence가 0.487정도로 0.244인 PET에 비하여 크며 따라서 같은 응력에서 주쇄가 보다 잘 배향될 수 있기 때문이다. 그리고 이와 아울러 PET보다 상대적으로 낮은 PEN 분자쇄의 relaxation현상도 또 다른 요인으로 작용된다.

연신온도를 150 °C로 증가시키면 PEN의 경우 연신비 2까지는 cold crystallization enthalpy의 감소가 100 °C보다 적은 반면 연신비 3이상에서는 급격히 cold crystallization enthalpy가 거의 0에 가까

워짐을 알 수 있다. 150 °C의 연신의 경우, 높은 온도에 따른 연신 시 가해지는 응력의 감소와 동시에 PEN의 유리전이온도 이상의 연신에 의하여 PEN 주쇄의 유연성을 증가시키는 결과를 초래한다. 따라서 낮은 연신비에서는 상대적으로 가해진 응력이 작아 PEN의 주쇄가 유연함에도 불구하고 연신에 의한 결정화가 증가하지 않으나 연신비를 증가시키면 가해진 응력은 100 °C에 비하여 작으나 PEN의 주쇄가 보다 유연하여 100 °C에 비하여 쉽게 결정화가 일어남을 알 수 있다. PET의 경우, 연신온도 150 °C는 거의 PET의 결정화온도에 근접하여 연신 시 isothermal chamber 안에서 thermal induced crystallization의 발현으로 연신이 가능하지 않았다.

연신에 의한 결정화에 의하여 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 연신된 filament의 상대결정화도가 증가함을 확인할 수 있었다. 앞에서 언급한 바와 같이 PET의 경우 연신비 4배 이상에서 급격한 결정화도의 증가를 보이는 반면 PEN은 연신비 2배 이상에서 쉽게 결정화가 이루어지며 150 °C의 연신이 100 °C 연신에 비하여 보다 높은 결정화도를 얻을 수 있었다. 이는 앞에서 언급된 연신에 의한 stress induced crystallization에 따른 결과로 설명될 수 있다.

Fig. 3에 연신에 의한 cold crystallization 온도의 변화를 나타내었다. Cold crystallization 온도 역시 감소하는 경향을 보이며 이는 연신에 의하여 paracrystalline 결정들이 상대적으로 높은 에너지 준위를 갖음에 따라 DSC승온 시 낮은 온도에서도 쉽게 결정화가 이루어질 수 있음을 의미한다. 전반적으로 PEN의 cold crystallization 온도가 높은 이유는 PEN 주쇄에 포함되어 있는 naphthalene ring이 PET 주쇄가 포함하고 있는 terephthalate ring에 비하여 경직함에 따른 결과이다. PET의 경우 연신에 의한 cold crystallization 온도의 변화가 20 °C 정도로 작은 반면 PEN의 100 °C 연신의 경우 60 °C 이상의 큰 감소를 보이고 연신비 4이하에서 이러한 감소가 급격해짐을 알 수 있고 연신비 6에서는 PEN의 유리전이온도 근처에서 결정화가 발현함을 알 수 있다. PEN의 150 °C 연신의 경우 연신에 의하여 cold crystallization 온도가 다소 낮아지는 현상을 보인다. 이는 100 °C 연신에 비하여 발현된 불완전한 결정들의 에너지 준위가 높음을 의미한다. 즉 PEN

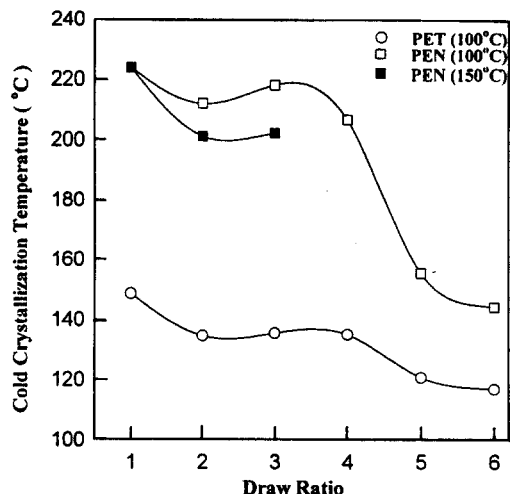
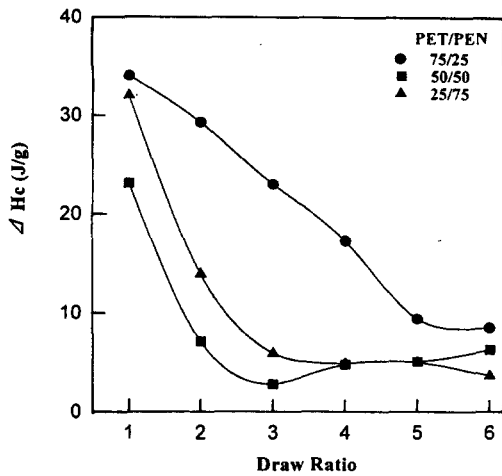


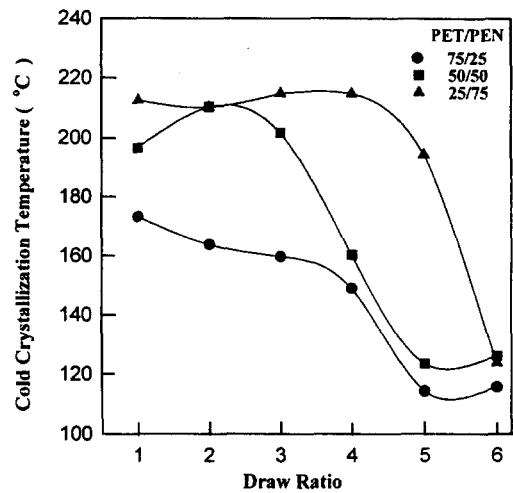
Figure 3. Cold crystallization temperature change due to the cold drawing of PET and PEN mono filament.

의 유리전이온도 이상인 150 °C에서 PEN 주쇄의 유연성이 증가되고 따라서 100 °C 연신에 비하여 상대적으로 보다 완벽한 결정을 형성함을 의미한다.

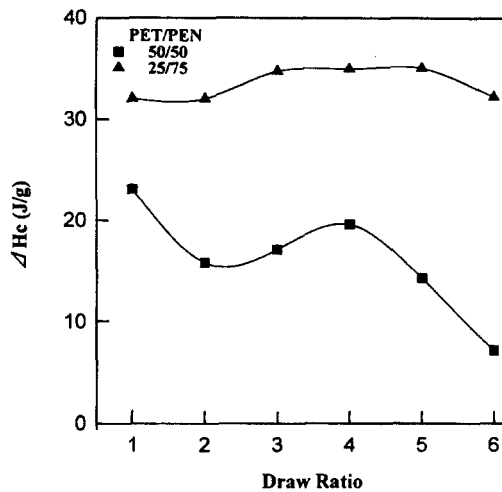
PET/PEN 블렌드의 연신에 의한 결정화거동의 변화. Fig. 4(a)는 100 °C 연신 시 PET/PEN 블렌드의 stress induced crystallization 현상을 나타내었다. Fig. 2(a)와 비교하여 보면 그림에서 보는 바와 같이 블렌드에 있어서 DR이 1인 미연신 filament의 cold crystallization enthalpy가 순수 PET, PEN에 비하여 적음을 알 수 있다. 그 이유로서 PEN 함량 증가에 따른 블렌드 가공 시 발현되는 thermal crystallization의 감소를 생각할 수 있다. 즉 블렌딩으로 발현된 PEN과 PET로 이루어지는 two phase의 morphology에 의하여 서로의 결정성장을 방해하여 thermal crystallization을 방해하는 결과를 초래하게 된다. 이는 블렌드의 조성비가 50/50인 경우 이러한 결정화 감소 경향이 가장 큼으로부터 확인할 수 있다. 2차 연신에 의한 cold crystallization enthalpy는 순수 PEN과 PET의 결과와 마찬가지로 stress induced crystallization에 의하여 연신비가 증가할수록 감소하는 경향을 보이며 일반적으로 PEN의 함량의 증가에 따라 감소 경향이 빠름을 알 수 있다. 하지만 50/50의 경우 25/75 조성비에 비하여 더 급격한 감소를 보이고 있는데 이는 앞에서 언급한 two



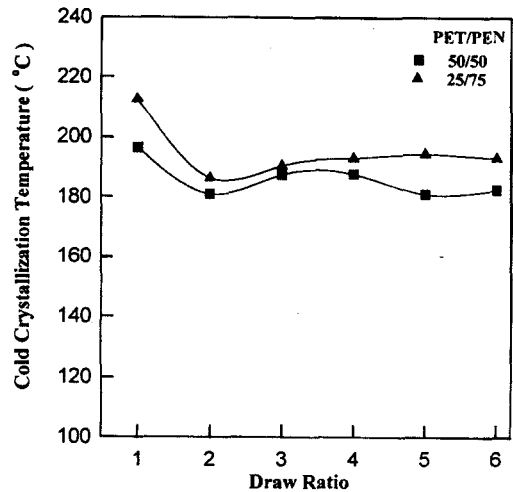
(a)



(a)



(b)



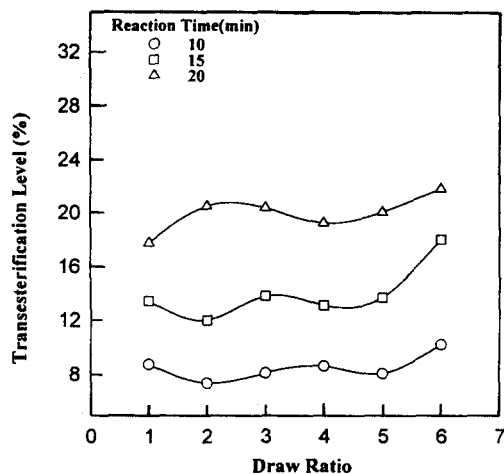
(b)

Figure 4. Effect of blend composition on the cold crystallization behavior of drawn PET/PEN fiber. (a) at 100 °C and (b) at 150 °C.

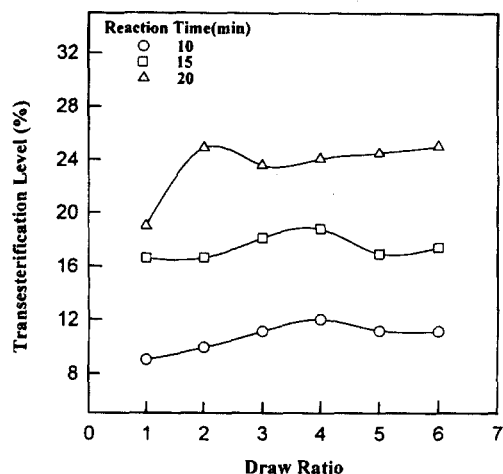
Figure 5. Effect of blend composition on the cold crystallization temperature of drawn PET/PEN fiber. (a) at 100 °C and (b) at 150 °C.

phase 모폴로지에 따른 thermal induced crystallization의 감소 이외의 또 다른 요인이 있음을 알 수 있다. Fig. 4(b)에 150 °C 연신 시 PET/PEN 블렌드의 cold crystallization enthalpy 변화를 나타내었다. 조성비 75/25에서는 연신온도가 PET의 결정화 온도인 150 °C에 근접하여 PET의 thermal crystallization이 발현함에 따라 연신이 가능하지 않았다.

100 °C 연신과는 달리 PEN의 함량이 많은 25/75의 경우, 높은 연신온도에 따라 가해진 응력이 작아 연신에 의한 cold crystallization enthalpy의 변화 즉 stress induced crystallization이 일어나지 않으며 50/50의 경우 연신에 의하여 stress induced crystallization은 발현하나 100 °C에 비하여 그 발현정도가 상대적으로 작음을 알 수 있다.



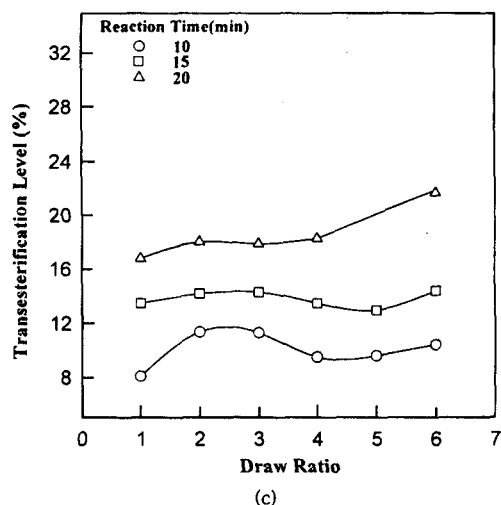
(a)



(b)

PET/PEN 블렌드의 cold crystallization 온도는 Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 PEN의 함량이 증가될수록 증가함을 알 수 있다. Fig. 4(a)에서 조성비 50/50의 경우 가장 작은 cold crystallization enthalpy를 갖는 것과는 달리 PEN의 조성비가 증가될수록 cold crystallization 온도가 증가됨을 알 수 있다. 이는 연신에 의하여 발현되는 불안정한 결정의 양과는 관계없이 PEN 결정의 함량에 따라 cold crystallization 온도가 좌우됨을 알 수 있다. 연신에 의한 cold crystallization 온도의 감소는 PET, PEN에서와 같은 이유로 설명될 수 있다. 하지만 Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 150 °C 연신 시 연신에 의한 cold crystallization 온도의 변화가 없음을 알 수 있다. 즉 150 °C 연신의 경우 연신에 의하여 발현된 불완전한 결정의 양은 블렌드 조성비에 따라 감소될 수도 있으나 이들의 에너지 준위는 가해진 낮은 응력에 의하여 증가되지 않음을 의미한다. 이러한 결과로 보아 PET/PEN 블렌드의 경우 상대적으로 높은 결정화도를 얻기 위해서는 PET의 유리전이온도 근처에서의 연신이 가장 효과적임을 알 수 있었다.

상호교환반응이 PET/PEN 블렌드의 연신에 의한 결정화에 미치는 영향. 50/50 블렌드 조성비에서 가장 작은 cold crystallization enthalpy를 보이고 연신에 의한 이들의 감소 경향이 큰 이유는 블렌딩에 따른 모폴로지의 변화와 이들 블렌드의 블렌딩 시 필



(c)

Figure 6. Transesterification level of drawn PET/PEN fibers. (a) 75/25, (b) 50/50, and (c) 25/75.

연적으로 발현되는 상호에스테르 교환반응 정도의 변화에 기인된다. Fig. 6에 25/75, 50/50, 75/25 블렌드 조성비의 미연신 filament의 반응시간과 연신에 따른 상호에스테르 교환반응의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 미연신 mono filament는 최소 8%에서 최고 19% 정도의 상호에스테르 교환반응이 발현되며 반응시간을 증가시킬수록 상호에스테르 교환반응이 증가됨을 확인할 수 있었으며 조성비 50/50의 경우 가장 높은 상호에스테르 교환반응

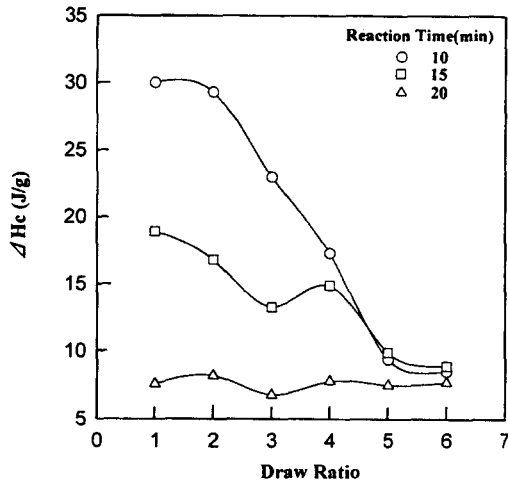
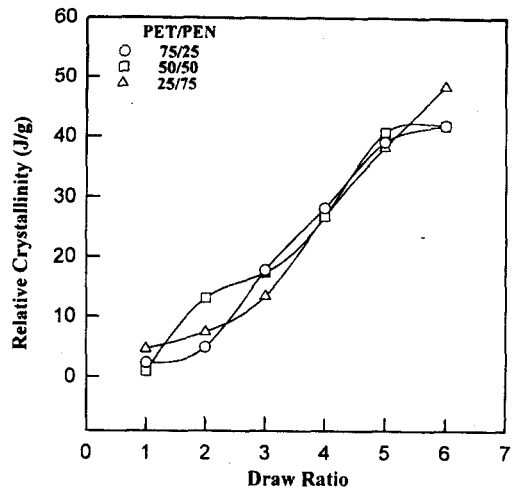


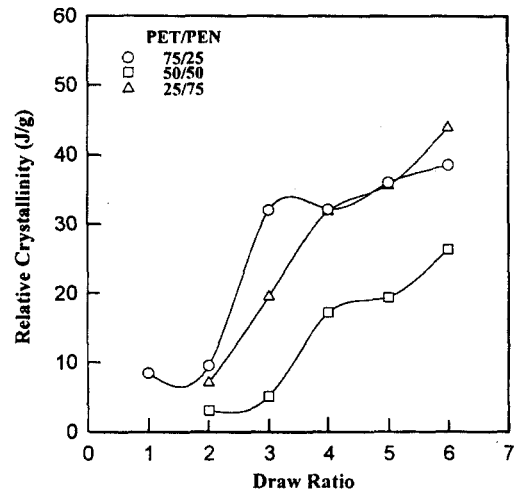
Figure 7. Effect of transesterification level on the cold crystallization enthalpy for 75/25 blend fibers.

을 가짐을 알 수 있었다. 또한 연신비의 증가에 따라 이러한 상호에스테르 교환반응이 다소 증가하는 경향을 보이고 있는데 이에 대한 이유는 알 수가 없었다. 다만 응력에 의한 상호에스테르 교환반응 증가 가능성에 대하여 보다 깊은 연구를 할 필요가 있을 것으로 사료된다.

블렌딩에 의한 공중합체의 형성은 PET/PEN 블렌드의 상용성을 증가시키고 이들의 결정화거동에도 직접적인 영향을 미칠 것으로 사료된다. Fig. 7은 75/25 블렌드의 상호에스테르 교환반응 시간에 따른 cold crystallization enthalpy의 변화를 나타내었다. 300 °C에서 10분, 15분 그리고 20분동안의 반응에 따라 얻어진 상호에스테르 교환반응 정도는 각각 8.0%, 13.5% 그리고 16.8%였다. 보는 바와 같이 반응 시간이 증가될수록, 즉 상호에스테르 교환반응이 증가될수록 미연신 블렌드 섬유의 cold crystallization은 현저히 감소함을 보인다. 이는 두 가지 맥락에서 설명할 수 있다. 우선 상호에스테르 교환반응에 따른 상용성의 증가는 앞에서 언급된 two phase 블렌드 모폴로지의 co-domain 크기를 줄여주어 PET와 PEN 서로의 결정화 방해가 심해질 것으로 생각되고 아울러 상호에스테르 교환반응에 의하여 발현한 공중합체가 PET 혹은 PEN 주쇄에 random하게 존재함에 따라 이들이 PEN과 PET 자체 결정화를 방해하는 요인으로 작용할 것으로 생각된다. 결과적으로 상



(a)



(b)

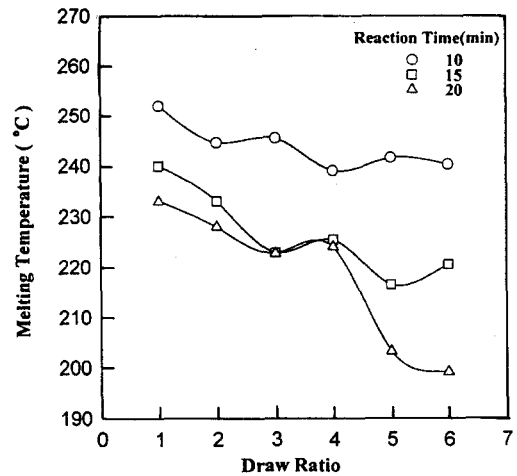
Figure 8. Relative crystallinity as a function of draw down ratio for PET/PEN drawn filament at 100 °C. (a) reaction time 10 min and (b) reaction time 20 min.

호에스테르 교환반응은 연신에 의한 섬유의 결정화도 변화에 직접적인 영향을 미치게 된다. 그림에서 보는 바와 같이 상호에스테르 교환반응 정도가 16.8%의 경우에는 연신 전 mono filament의 cold crystallization enthalpy가 매우 작아 연신에 의한 이들의 변화가 크지 않고 따라서 연신에 의한 stress induced crystallization이 발생하지 않음을 알 수 있다.

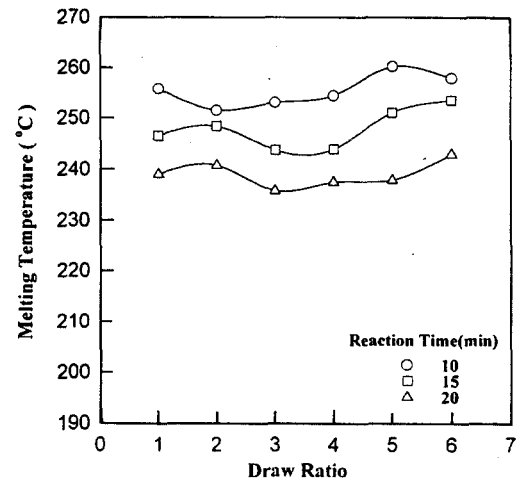
Fig. 8에 블렌드의 조성비가 연신에 따른 상대결정화도의 변화에 미치는 영향을 나타내었다. 조성비에 관계없이 연신 필라멘트의 상호에스테르 교환반응 정도가 8%인 Fig. 8(a)의 경우 블렌드의 조성비가 연신에 의한 결정화도의 변화에 크게 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 그러나 상호에스테르 교환반응 정도가 조성비에 따라 17-19%인 Fig. 8(b)의 경우 블렌드의 조성비가 연신에 의한 결정화도의 변화에 영향을 미침을 알 수 있다. 특히 상호에스테르 교환반응 정도가 가장 큰 50/50의 경우 이에 대한 영향이 두드러짐을 알 수 있다. 이로부터 상호에스테르 교환반응이 연신에 의한 stress induced crystallization을 감소시키는 요인으로 작용함을 재확인할 수 있었다.

연신이 PET/PEN 블렌드 섬유의 열적 특성에 미치는 영향. Fig. 9는 연신에 따른 용융온도의 변화를 나타내었다. 순수 PEN의 용융온도 270 °C 그리고 순수 PET의 용융온도 257 °C와 비교하여 보면 블렌딩에 의하여 용융온도의 감소를 보이고 있으며 상대적으로 용융온도가 높은 PEN을 PET에 블렌딩하였음에도 불구하고 순수 PET보다 낮은 용융온도를 보임을 알 수 있다. 이는 블렌딩 시 상호에스테르 교환반응에 의하여 발현된 PET/PEN의 공중합체에 의한 용융온도 감소의 결과이다. 이러한 결과는 폴리에스테르의 제조 시 폴리에스테르의 용융온도를 조절하기 위하여 공중합체를 첨가하여 사용하는 것과 같은 맥락에서 설명할 수 있다. 상호에스테르 교환반응이 상대적으로 적은 25/75의 경우, 연신에 따른 용융온도의 변화는 그렇게 크지 않으나 Fig. 9(b)에서 보는 바와 같이 상호에스테르 교환반응 정도가 가장 높은 50/50 블렌드의 경우 상호에스테르 교환반응 정도가 높은 미연신 필라멘트를 연신하였을 경우 연신에 따른 용융온도의 감소를 보이고 있다. 이는 연신에 의한 stress induced crystallization의 감소와 아울러 앞에서 언급된 연신에 의한 상호에스테르 교환반응의 증가에 기인된 결과로 유추된다.

Fig. 10은 상호에스테르 교환반응이 유리전이온도에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PEN의 함량이 많은 블렌드의 경우 mixing rule에 의하여 유리전이온도가 증가하는 경향을 보이는 반면 상호에스테르 교환반응 정도의 변화에는 그



(a)



(b)

Figure 9. Effect of the transesterification on the melting temperature of drawn PET/PEN filament at 100 °C. (a) 50/50 and (b) 25/75.

다지 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 연신에 의한 유리전이온도의 변화는 25/75 블렌드의 경우는 그다지 크지 않은 반면 상호교환반응의 정도가 가장 큰 50/50 블렌드에 있어서는 연신비의 증가에 따라 유리전이온도가 감소하는 영향을 보인다. 그 이유는 50/50 조성비의 경우 연신에 따른 결정화도의 증가가 가장 적어 상대적으로 무정형 영역이 많이 존재하게 된다. 이러한 무정형 영역 주쇄는 연신 시 배향이

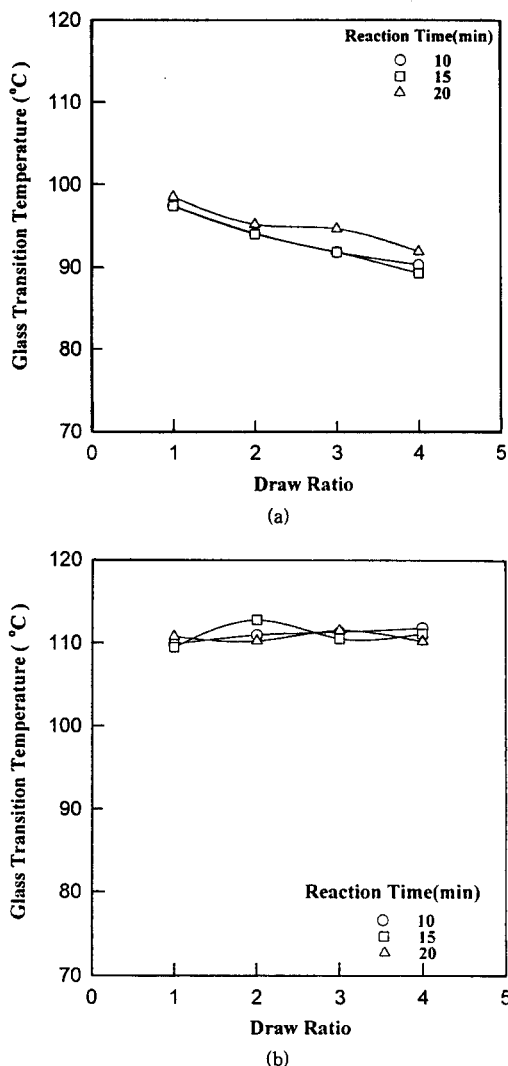


Figure 10. Effect of the transesterification on the glass transition temperature of drawn PET/PEN filament at 100 °C. (a) 50/50 and (b) 25/75.

이루어지게 되고 따라서 DSC 승온 시 낮은 온도에서도 무정형 주쇄들이 쉽게 움직이게 되며 결과적으로 유리전이온도의 감소를 초래하게 된다. 이와 함께 앞에서 언급된 바 있는 연신에 의한 상호에스테르 교환반응의 증가도 유리전이온도의 감소의 다른 요인으로 작용할 것으로 생각된다.

결론

본 연구에서는 PET/PEN 블렌드 mono filament의 일축 연신 과정에서 블렌드 조성비와 블렌딩 시 필연적으로 발현되는 상호에스테르 교환반응이 저온 연신에 의하여 발현되는 stress induced crystallization에 미치는 영향을 살펴보고자 다음의 결론을 얻었다.

1. 저온 연신에 의한 stress induced crystallization은 PEN과 PET의 결정화도를 증가시키며 이러한 현상은 PET보다는 PEN에서 보다 잘 일어나고 연신비 및 연신온도와 밀접한 관계를 갖음을 알 수 있다.

2. PET/PEN 블렌드의 경우 블렌딩에 의하여 발현된 two phase 모폴로지에 의하여 stress induced crystallization이 감소하며 cold crystallization 온도의 변화는 블렌드 조성비에 직접적인 영향을 받음을 확인하였다.

3. PET와 PEN 블렌딩 시 발현되는 상호에스테르 교환반응은 stress induced crystallization을 감소시키며 결과적으로 결정화도의 감소를 초래한다. 이러한 감소 경향은 상호에스테르 교환반응이 가장 많이 일어나는 50/50 조성비 블렌드에서 두드러짐을 알 수 있었다.

4. PET/PEN의 용융온도 및 유리전이온도는 상호에스테르 교환반응 정도와 밀접한 관계를 갖으며 높은 상호에스테르 교환반응을 갖는 50/50 블렌드 조성비에서 연신비의 증가에 따라 감소함을 알 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 한국과학재단 핵심전문연구 (과제번호 : 951-1101-049-2)지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. J. P. Cook, H. P. W. Hugill, and A. R. Lowe, British Patent 604073 (1948).
2. S. Buchner, D. Wiswe, and H. G. Zachmann, *Polymer*, **30**, 480 (1989).
3. M. E. Stewart, A. J. Cox, and D. M. Naylor, *Polymer*, **34**, 4060 (1993).
4. M. Guo and H. G. Zachmann, *Polymer*, **34**, 2503 (1993).

5. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
6. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **15**, 396 (1947).
7. W. H. Cobbs and R. L. Burton, *J. Polym. Sci.*, **10**, 275 (1954).
8. A. Keller, G. R. Lester, and L. B. Morgan, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **A247**, 1 (1954).
9. S. A. Jabarin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 85 (1987); *ibid.*, **34**, 97 (1987); *ibid.*, **34**, 103 (1987).
10. G. S. Y. Yey and P. H. Geil, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B1**, 251 (1967).
11. T. Asano and T. Seto, *Polymer J.*, **5**, 72 (1973).
12. M. J. Napolitano and A. Moet, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1285 (1987).
13. S. Z. D. Cheng and B. Wunderlich, *Macromolecules*, **21**, 789 (1988).
14. H. G. Zachmann, D. Wiswe, R. Gehrke, and C. Riekel, *Makromol. Chem. Suppl.*, **12**, 175 (1985).
15. Z. Menick, *Chem. Prim.*, **17**, 78 (1967).
16. F. J. Medellin-Rodriguez, P. J. Phillips, and J. S. Lin, *Macromolecules*, **26**, 7491 (1996).
17. C. L. Heisey, D. C. Hoffman, and J. A. Zawada, *Polym. Prepr.*, 231 (1996).
18. D. W. Ihm, S. Y. Park, C. G. Chang, Y. S. Kim, and H. K. Lee, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **34**, 2841 (1996).
19. K. Han and H. J. Kang, *Polymer* (submitted).
20. M. T. Connor, M. C. G. Gutierrez, D. R. Ruead, and F. J. B. Calleja, *J. Material Science*, **32**, 5615 (1997).
21. X. Lu and A. H. Windle, *Polymer*, **36**, 451 (1995).
22. E. Andersen and H. G. Zachmann, *Colloid & Polym. Sci.*, **272**, 1352 (1994).
23. R. S. Poter and L. H. Wang, *Polymer*, **33**, 2019 (1992).