

Poly(ethylene 2,6-naphthalate)/Poly(ethylene terephthalate)

블렌드 필름의 자외선 흡수특성에 관한 연구

김환기 · 강호종[†]

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과

(1998년 11월 25일 접수)

Ultraviolet Absorption Properties of Poly(ethylene 2,6-naphthalate)/ Poly(ethylene terephthalate) Blend Films

Whanki Kim and Ho-Jong Kang[†]

Center for Advanced Functional Polymers

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

[†]e-mail: hjkang@ns.dankook.ac.kr

(Received November 25, 1998)

요약: Poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN)/poly(ethylene terephthalate) (PET) 블렌드 필름에 있어서 블렌드 조성비, 결정화도 그리고 블렌딩시 발현한 상호에스테르 교환반응이 자외선 흡수특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 상대적으로 거시적인 aromatic 링인 naphthalene 링을 가지고 있는 PEN은 PET에 비하여 자외선 흡수특성이 우수함을 확인하였다. PEN/PET 블렌드 필름의 경우 5 wt% 정도의 적은 양의 PEN 첨가에 의하여 순수 PEN과 비슷한 자외선 차단특성을 갖음을 알 수 있었다. 순수 PEN과 PET의 경우 필름의 결정화도의 변화는 UV Cutoff 값에 영향을 미치지 못하나 상호에스테르 교환반응 감소에 의한 PEN/PET 블렌드 필름의 결정화도 증가는 UV Cutoff 값을 증가시킴을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Ultraviolet (UV) absorption properties of poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN)/poly(ethylene terephthalate) (PET) blend films have been investigated. The effects of blend composition, crystallinity, and transesterification on the UV absorption properties were considered. It has been shown that PEN consisted with a larger aromatic ring (naphthalene) has absorbed UV at higher wavelength than PET. Similar UV absorption characteristic has been found in PEN/PET blends even if having PEN content as low as 5 wt%. The increase of crystallinity of PEN/PET blend due to the decrease of transesterification caused the increase of UV Cutoff values. However, the UV Cutoff values in PEN and PET films did not affected by the crystallinity of those films.

Keywords: ultraviolet absorption, poly(ethylene terephthalate), poly(ethylene 2,6-naphthalate), blend, crystallinity, transesterification.

서 론

자외선은 200-400 nm의 높은 파장을 가지고 있어 고분자와 접촉에 의하여 고분자 분해에 직접적인 영향을 미친다. 자외선에 의한 고분자의 분해를 최소화

하기 위해서는 일반적으로 광안정제들¹ 고분자소재에 첨가하여 사용한다. 광안정제에 의한 자외선 흡수특성 변화 메카니즘은 확실히 알려져 있지만 고분자에 흡수되는 UV의 양을 감소시키는 UV absorber로서 혹은 UV에 의하여 excite된 카보닐기

가 다른 분자에 에너지를 전이시키는 것을 제어하는 quencher로 사용되어지고 있다. 이러한 광안정제는 대부분 aromatic 구조를 갖는 compound 등이 사용되고 있으며 이들 구조에 의하여 UV에 의한 고분자의 광분해가²⁻³ 차단된다. 같은 관점에서 aromatic 고분자인 폴리에스테르는 폴리에틸렌과 같은 aliphatic 고분자에 비하여 우수한 UV 흡수 특성을 갖는다. 두께에 따라 다소 차이는 있지만 10 nm의 필름의 경우, 폴리에틸렌이 180 nm의 이하의 UV를 차단하는 반면 테레프탈레이트를 분자쇄에 갖고 있는 PET는 310 nm까지의 UV의 차단 효과를 갖는다. 이에 따라 같은 환경조건에서 필름의 기계적 물성이 50%로 저하되는 사용기간은 폴리에틸렌은 1년 미만인 반면 PET는 3년정도의 사용기간을 얻을 수 있다.⁴ 최근 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트 보다 우수한 물성으로 인하여 차세대 폴리에스테르로서 부각되고 있는 PEN와⁵ 이들 블렌드에⁶⁻⁸ 대한 연구가 활발하다. PEN은 PET에 비하여 거시 aromatic 구조인 나프탈레이트기를 갖고 있어 보다 우수한 UV 흡수특성을 가질 것으로 예측된다.

본 연구에서는 PEN의 UV 흡수특성을 알아보고 이를 PET와 용융 블렌딩하였을 때 블렌드의 조성비, 결정화도, 그리고 블렌딩에 의하여 발현되는 상호에스테르 교환반응에 따른 이들의 UV 흡수특성의 변화를 살펴보았다.

실 험

재 료. 본 연구에서 사용한 폴리에스테르는 일본 Teijin사의 PEN과 한국 SKC사의 PET를 사용하였다. 이들의 블렌드를 얻기 위하여 신양기전의 cam internal mixer를 사용하였으며 블렌딩시 발현하는 상호에스테르 교환반응을 조절하기 위하여 300 °C에서 10-30분간 용융 블렌딩하였다. 이때 PEN/PET 블렌드의 조성비는 5/95, 10/90, 15/85, 25/75, 50/50, 그리고 75/25로 하였다.

필름 제조. 블렌드의 조성비 및 필름의 두께에 따른 UV 흡수특성을 살펴보기 위하여 순수 PEN과 PET 그리고 300 °C에서 10분간 용융 블렌딩하여 상호에스테르 교환반응이 최소로 발현된 PEN/PET 블렌드를 300 °C에서 compression molding하여 두께

가 0.1-1.5 mm의 필름을 제조하였다. 이때 필름의 냉각속도는 분당 42.5 °C로 하여 결정화도를 최소화하였다. 이와 함께 도가 필름의 UV 흡수특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 제조된 0.1 mm 두께의 필름을 PET의 경우 100 °C에서, PEN의 경우 190 °C에서 5-30분간 열처리하여 결정화도가 다른 필름을 제조하였다. 블렌드 필름의 경우, 상호에스테르 교환반응 정도에 따라 결정화도가 달라진 필름을 제조하기 위하여 300 °C에서 10-30분간 블렌딩한 25/75의 조성을 가지는 PEN/PET 블렌드를 분당 42.5 °C로 냉각하여 결정화도가 낮은 필름을, 그리고 분당 0.94 °C로 냉각하여 상대적으로 결정화도가 높은 0.1 mm 두께의 필름을 제조하였다.

열분석 실험. 얻어진 필름의 결정화도를 측정하기 위하여 Mettler사 시차열분석기(DSC-30)를 이용하였다. 이때 시료의 무게는 10 mg으로 하였으며 분당 10 °C의 승온속도로 350 °C까지 scanning하였다. PEN과 PEN/PET 블렌드의 100% 결정의 용융열은 얻어진 용융 엔탈피에서 cold crystallization 엔탈피를 빼 주어 상대 결정화도를 구하였다.

상호에스테르 교환반응 측정. 얻어진 블렌드 필름의 상호에스테르 교환반응 정도를 측정하기 위하여 200 MHz Varian (Gemini 200) proton NMR을 사용하였다. 시료는 이미 보고된⁹ 바와 같이 준비하였으며 얻어진 NMR spectra로부터 4.9 ppm에 나타나는 PEN의 ethylenic proton에 기인하는 피크, 4.8 ppm에 나타나는 PET의 ethylenic proton에 기인하는 피크 그리고 PEN/PET 공중합체로부터 기인된 4.9 ppm과 4.8 ppm 피크 중간에 나타나는 피크들의 면적 비에 의하여 상호에스테르 교환반응의 정도를 구하였다.

UV 흡수특성 측정실험. PEN, PET 그리고 PEN/PET 블렌드 필름의 자외선 흡수특성을 확인하기 위하여 Shimadzu UV spectrometer (UV-2501PC)를 사용하였다. 이때 측정 UV의 파장대역은 250-550 nm였다. 실험결과로부터 UV가 100% 흡수되는 UV Cutoff 값을 구하였다. UV Cutoff 값 이상에서의 UV 흡수능을 확인하기 위하여 파장에 따른 UV 흡수의 변화 정도가 적어 상대적으로 일정한 흡수능 값을 갖는 파장인 450 nm에서 필름의 두께, 조성비, 결정화도, 그리고 상호에스테르 교환반응에 따

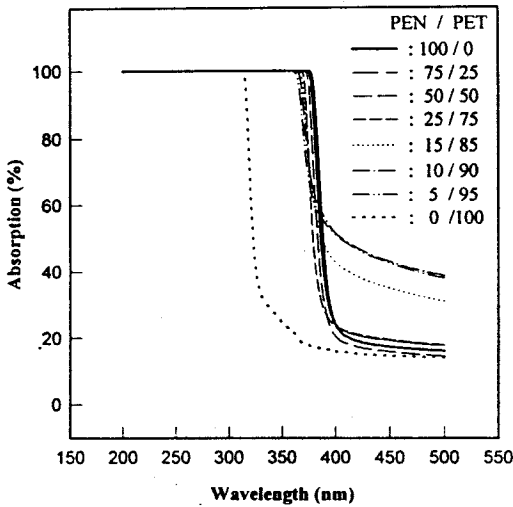
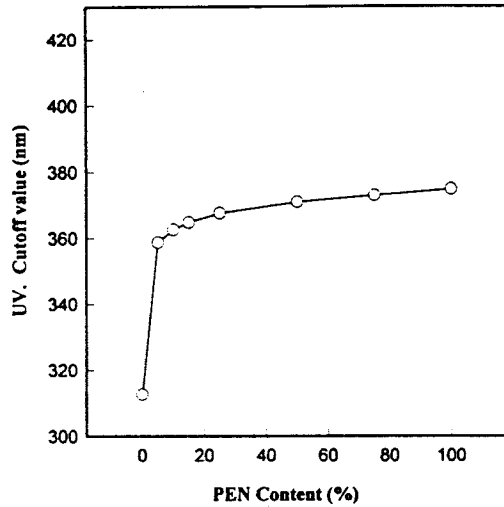


Figure 1. Ultraviolet absorption spectra of PET, PEN, and PEN/PET blends.

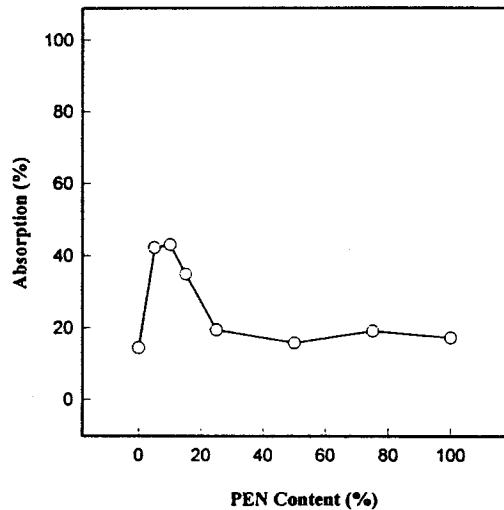
른 흡수정도를 측정하고 이를 비교하였다.

결과 및 고찰

블렌드의 조성비가 UV 흡수특성에 미치는 영향. Fig. 1에 두께가 0.1 mm인 PEN, PET 그리고 PEN/PET 블렌드 필름의 각 조성비에 따른 UV 흡수특성을 나타내었다. 필름의 가공시 발현하는 morphology 변화에 의한 UV 산란특성 변화를 최소화하기 위하여 급냉하여 제조하였으며, 열분석 실험을 통하여 결정화도가 최소화된 필름임을 확인하였다. 블렌드 필름의 경우 블렌딩시 상호에스테르 교환반응을 최소화하기 위하여 300 °C에서 10분 동안 혼합하여 시료로 사용하였다. 그림에서 보는 바와 같이 UV Cutoff 값 즉, UV를 100% 흡수하는 파장과 특정 파장에서의 UV 흡수정도가 각 조성비에 따라 달라짐을 알 수 있다. Fig. 2(a)에 조성비에 따른 UV Cutoff 값을 다시 나타내었다. 순수 PET의 경우 UV Cutoff 값이 310 nm인 반면, 순수 PEN의 경우 370 nm의 Cutoff 값을 갖는다. 블렌드 필름의 경우 PEN의 조성비가 증가할수록 Cutoff 값이 증가함을 알 수 있으며 5 wt% 정도의 소량의 PEN을 첨가하여도 순수 PEN과 거의 유사한 360 nm의 Cutoff 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 PEN이 PET에



(a)



(b)

Figure 2. Effect of blend composition on (a) UV Cutoff values and (b) absorption at 450 nm.

비하여 상대적으로 거시 aromatic 링인 나프탈레이트 링을 갖고 있어 이들이 높은 UV 파장에서 에너지 공명이 일어나 UV를 흡수함에 기인된다. 일반적으로 자외선은 C=O, RCOOH, 그리고 aromatic 링과 같은 chromophore들에 의하여 광안정제 컴파운드의 원리와 같이 UV를 흡수하거나 또는 excite된 카보닐기를 quench시키는 역할을 하게 된다. 따라서

PEN의 조성비를 증가시키면 나프탈레이트 링의 함량이 증가되고 결과적으로 UV Cutoff 값이 증가되는 결과를 초래한다. 본 연구결과에서 특이한 점은 5 wt% 정도의 소량의 PEN만 첨가하여도 순수 PEN과 유사한 UV Cutoff 값을 갖는다는 것이다. 따라서 PET의 UV 흡수능을 증가시키기 위하여 PET에 소량의 PEN을 첨가하여 사용하면 매우 효과적일 것으로 사료된다.

Fig. 2(b)에 UV Cutoff 값 이상의 파장대역인 450 nm에서의 PEN/PET의 조성비에 따른 UV 흡수능을 나타내었다. 보는 바와 같이 순수 PEN과 PET는 450 nm의 파장대역에서 유사한 UV 흡수특성을 갖음을 알 수 있다. 즉 Cutoff 값 이상의 UV 파장대역에서의 UV 흡수능은 PEN 및 PET의 aromatic 구조와는 관계가 없음을 알 수 있다. 이는 Cutoff 값 이상의 파장대역에서 UV 흡수능은 에너지 공명에 의한 UV 흡수와 아울러 결정화도 및 블렌드 상용성 등과 연관이 있는 필름의 광학특성에 따른 UV의 산란에 의한 손실에 좌우되기 때문이다. PEN/PET 블렌드의 경우 PEN의 함량이 5-15 wt%인 경우가 순수 PEN 및 PET 그리고 20 wt%이상의 PEN이 함유되어 있는 블렌드에 비하여 UV가 보다 효과적으로 흡수됨을 알 수 있다. 또한 이들의 UV의 흡수능은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 다른 조성비에서와는 달리 Cutoff 값 이후 UV 파장이 증가함에 따라 UV 흡수능이 서서히 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 5-15 wt%의 PEN을 블렌딩할 경우 필름의 morphology가 매우 달라짐에 기인한다. 열분석 결과, 같은 가공조건에서 순수 PEN 및 PET, 그리고 다른 조성비의 블렌드의 상대 결정화도가 거의 0에 가까우나 5-15 wt% PEN 조성비 영역에서는 8 J/g의 상대적으로 높은 용융열을 갖고며 따라서 이러한 결정화도의 증가에 의하여 필름의 투명도가 떨어져 UV의 산란이 증가된 결과이다.

필름의 두께가 UV 흡수특성에 미치는 영향. Fig. 3에 PET, PEN 그리고 PEN/PET 블렌드 필름의 두께가 UV 흡수특성에 미치는 영향을 나타내었다. 사용된 필름은 Fig. 1에서와 같은 조건에서 제조된 것을 사용하였다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 조성비에 관계없이 두께가 두꺼울수록 Cutoff 값이 증가함을 알 수 있다. 필름의 두께가 0.1 mm에서 1.5 mm

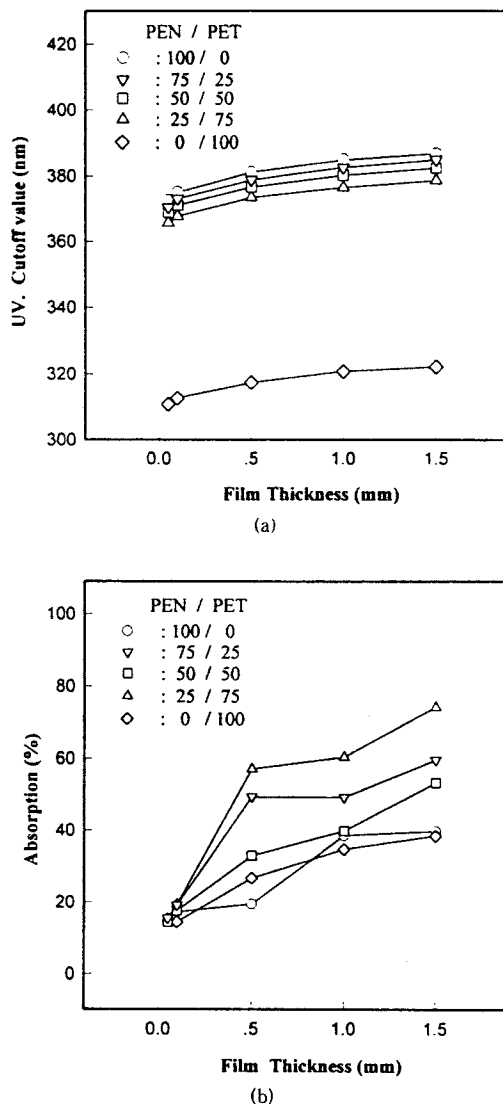


Figure 3. Effect of film thickness of PEN, PET, PEN/PET on (a) UV Cutoff values and (b) absorption at 450 nm.

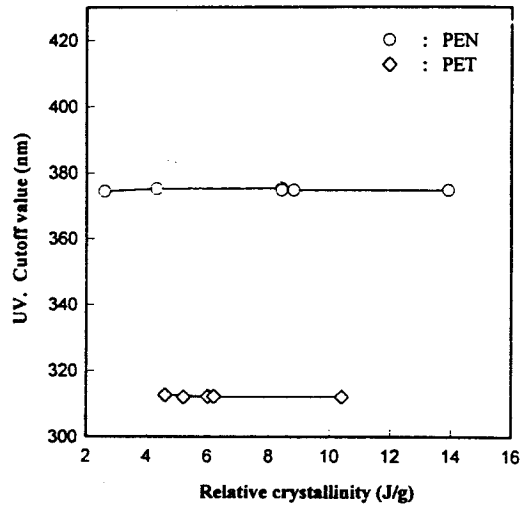
로 증가할 경우 전 조성비에서 10 nm 이상의 Cutoff 값이 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 자외선의 파장대역에 따라 고분자 필름을 투과하는 두께가 다르다. 높은 에너지를 갖는 짧은 파장의 자외선은 일반적으로 고분자 필름의 표면에 영향을 주는 반면 낮은 에너지를 갖는 긴 파장의 필름의 내부에 영향을 미친다. 따라서 필름의 두께는 UV Cutoff 값에 직

접적인 연관관계를 갖는다. 아울러 이러한 과정에 따라 서로 달라지는 투과능은 필름의 표면과 내부의 물성 변화 특히 고분자 분해에 서로 다른 영향을 미칠 것으로 생각된다.

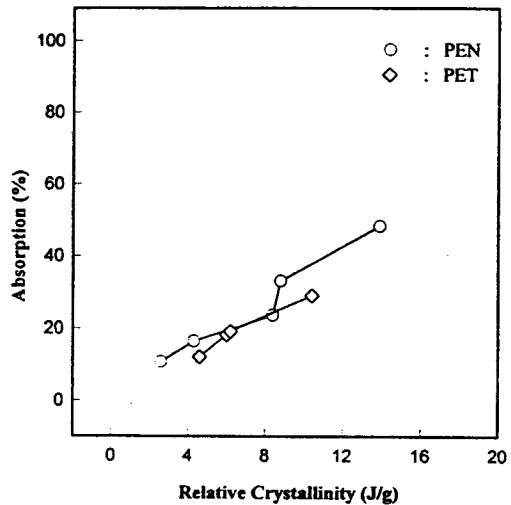
Fig. 3(b)에 450 nm에서의 두께에 따른 UV 흡수능을 나타내었다. UV Cutoff 값과 유사하게 두께가 증가할수록 UV 흡수능이 증가함을 알 수 있다. 아울러 순수 PEN과 PET 필름에 비하여 블렌드 필름의 UV 흡수능이 높음을 알 수 있다. 이는 블렌드의 투명성과 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 필름의 투명성은 결정화도와 밀접한 관계가 있으나 Fig. 3에서 사용된 필름은 급냉에 의하여 최소의 결정화도를 갖도록 제조된 필름이므로 이 경우 고려할 수 있는 것은 블렌드 필름이 서로 다른 PEN과 PET로 이루어져 있는 two phase morphology를 갖고 있기 때문에 필름의 투명성이 현저히 떨어져 UV의 산란이 증가하고 따라서 UV 흡수능이 상대적으로 높은 것으로 생각된다. 블렌드 조성비에 의한 UV 흡수능의 변화는 25/75, 75/25, 50/50 순으로 흡수능이 적음을 알 수 있다. 이는 각 조성비에서의 블렌드의 상용성 정도와 밀접한 관계가 있으리라 생각된다.

필름 결정화도 및 상호에스테르 교환반응이 UV 흡수특성에 미치는 영향. Fig. 4에 PEN과 PET 필름의 결정화도에 따른 UV Cutoff 값과 UV 흡수능의 변화를 나타내었다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 결정화도가 증가하여도 두 필름의 UV Cutoff 값이 변하지 않음을 알 수 있다. 따라서 UV Cutoff 값은 필름의 morphology보다는 각 고분자의 구조 즉, 각 UV 파장대에서 에너지 공명을 유발시킬 수 있는 chromophore의 종류 및 존재 유무에 관련이 있음을 알 수 있다. 하지만 Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 UV Cutoff 이상에서의 UV 흡수능은 PET와 PEN이 테레프탈레이트와 나프탈레이트와 같은 각기 다른 chromophore를 가지고 있음에도 이에는 관계없이 UV Cutoff 이상에서의 UV 흡수능과 결정화도가 선형적인 관계를 갖고 있음으로 보아 Cutoff 값 이상에서의 UV 흡수능은 고분자의 구조보다는 결정화도에 따른 이들 필름의 광학적 특성과 연관관계가 있음을 알 수 있다.

PEN/PET의 블렌딩시 가공조건 즉 온도 및 혼합 시간에 따라 상호에스테르 교환반응이 발현하고 이로



(a)



(b)

Figure 4. Effect of relative crystallinity of PEN and PET on (a) UV Cutoff values and (b) absorption at 450 nm.

인하여 PEN/PET 공중합체를 형성한다.⁷⁻⁹ 이러한 공중합체는 블렌드의 상용성,¹⁰ 그리고 결정화거동에 지대한 영향을 주게 된다.¹¹⁻¹³ 상호에스테르 교환반응과 결정화도의 상관관계를 나타낸 Fig. 5에서 보는 바와 같이 상호에스테르 교환반응이 증가할수록 결정화도의 감소를 초래하고 이와 아울러 상용성을 증가

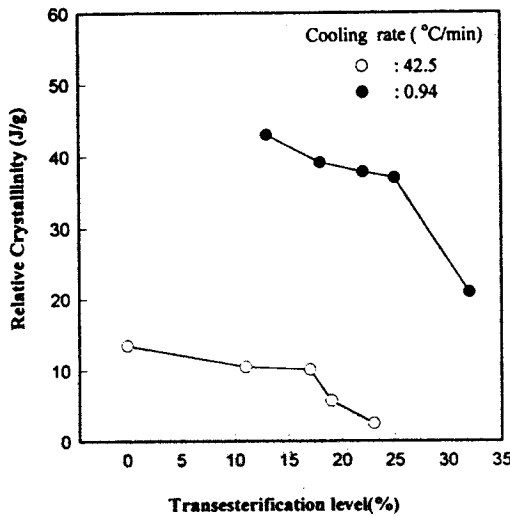
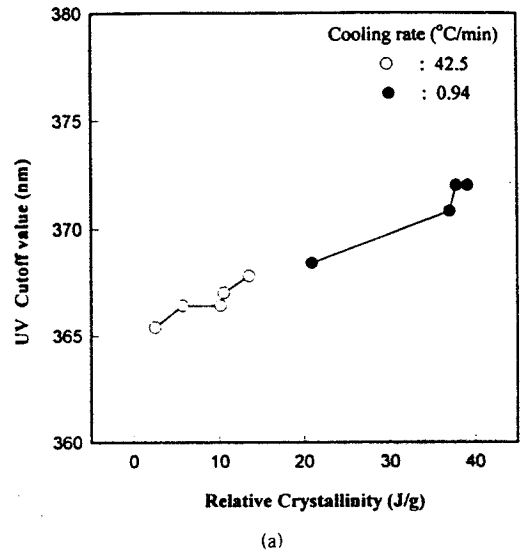


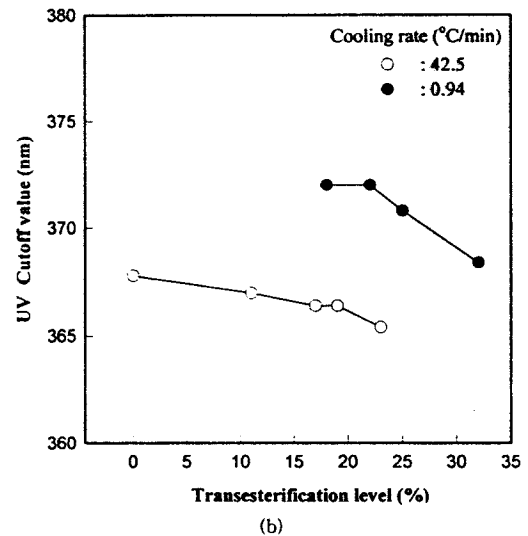
Figure 5. Relationship between transesterification and relative crystallinity in PEN/PET(25/75) blend made at 300 °C.

시켜 PEN/PET 블렌드의 투명도는 증가될 것으로 예측된다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 결정화도는 같은 상호에스테르 교환반응 정도를 갖고 있어도 필름의 냉각속도에 따라 달라질 수도 있다. Fig. 6에 상호에스테르 교환반응 정도가 다른 PEN/PET(25/75) 블렌드를 이용하여 제조된 필름에 있어서 상호에스테르 교환반응 정도와 상대 결정화도가 UV Cut-off 값에 미치는 영향을 살펴보았다. 그림에서 보는 바와 같이 순수 PEN 및 PET 필름의 경우에는 달리 결정화도가 증가할수록 즉, 상호에스테르 교환반응이 감소할수록 UV Cutoff 값은 다소 증가함을 보인다. 순수 PEN과 PET의 결정화도의 변화는 UV를 흡수하는 chromophore 즉 aromatic 링에는 변화가 없이 결정 형성 유무의 변화인 반면 PEN/PET 블렌드의 경우에는 상호에스테르 교환반응에 따라 이들 블렌드의 공중합체가 형성되고 따라서 상호에스테르 교환반응이 증가할수록 공중합체의 함량의 증가함으로 UV를 흡수하는 chromophore의 구조가 이들 공중합체의 함량에 따라 변화되기 때문에 UV Cutoff 값이 달라지는 것으로 사료된다.

Fig. 7에 PEN/PET 블렌드의 UV Cutoff 값 이 상에서 UV 흡수특성을 이들 블렌드의 결정화도와 상호에스테르 교환반응의 정도로 나타내었다. Fig. 4(b)



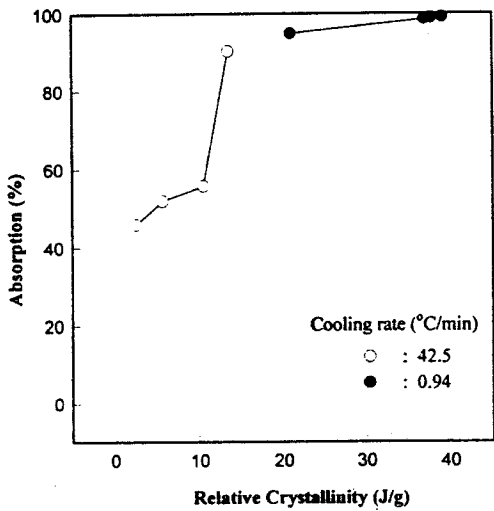
(a)



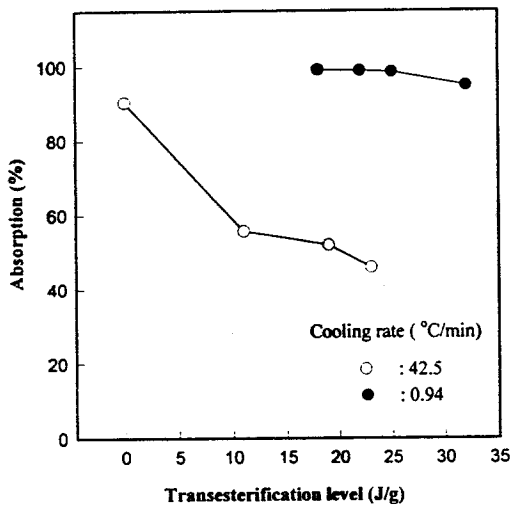
(b)

Figure 6. UV Cutoff values of PEN/PET(25/75) blend films (a) as a function of crystallinity and (b) as a function of transesterification.

의 순수 PEN과 PET 필름을 비교하여 보면 같은 정도의 결정화도를 갖는 필름이라도 블렌드의 필름이 현저하게 높은 UV 흡수능을 보이며 용융열이 20 J/g 이상일 경우 거의 100%의 UV 흡수능을 갖음을 알 수 있다. 이는 앞에서 언급한 블렌드에 의한 two phase morphology가 결정화도와 함께 UV 산



(a)



(b)

Figure 7. UV absorption at 450 nm of PEN/PET(25/75) blend films (a) as a function of crystallinity and (b) as a function of transesterification.

란을 증가시키는 요인이기 때문이다. 따라서 Fig. 7 (b)에서 보는 바와 같이 상호에스테르 교환반응이 증가하면 결정화도의 감소와 함께 블렌드의 상용성도 좋아져 이들에 의한 UV 산란이 현저히 줄어들어, 결과적으로 UV 흡수능을 감소시키는 결과를 초래한다. 하지만 서냉에 의하여 제조된 필름에서 볼 수 있듯이

상대 용융열이 20 J/g 이상 높으면 상호에스테르 교환반응의 정도가 높아 상용성이 증가되어도 UV 흡수능에는 크게 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서 UV Cutoff 이상에서의 UV 흡수능을 좌우하는 요인은 필름의 결정화도가 우선함을 알 수 있다.

결론

본 연구에서는 폴리에틸렌 나프탈레이트의 UV 흡수특성과 이를 폴리에틸렌 테레프탈레이트에 용융 블렌딩하였을 때 블렌드의 조성비, 결정화도, 그리고 블렌딩에 의하여 발현되는 상호에스테르 교환반응에 따른 이들의 UV 흡수특성의 변화를 살펴본 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PEN은 거시 aromatic 링에 의하여 PET보다 높은 UV Cutoff 값을 갖음을 알 수 있었으며 PEN/PET 블렌드의 경우 5 wt%의 소량의 PEN의 첨가에 의하여 PEN과 유사한 UV Cutoff 값을 갖음을 알 수 있었다.

2. PEN, PET, PEN/PET 블렌드 필름의 두께가 증가할수록 UV Cutoff 값이 증가함을 알 수 있으며 블렌드 필름의 경우 two phase morphology에 의한 UV 산란에 의하여 PEN 및 PET 필름에 비하여 높은 UV 흡수능을 보인다.

3. PEN, PET 필름의 결정화도의 변화는 UV Cutoff 값에 영향을 미치지 못하는 반면 PEN/PET의 경우 상호에스테르 교환반응에 의하여 발현된 공중합체로 인하여 달라진 결정화도의 변화는 UV Cutoff에 영향을 미침을 알 수 있다.

4. UV Cutoff 이상의 UV 흡수능은 PEN, PET 그리고 PEN/PET 블렌드가 가지고 있는 chromophore의 종류보다는 결정화도 및 상용성과 같은 필름의 morphology와 관계가 깊음을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1998년도 기능성 고분자 신소재 연구센터를 통한 한국과학재단의 지원 (과제번호: 98K3-1005-03-12-3)에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. M. Oh and J. J. Sim, *Polymer Science and Technology (Korea)*, **6**(2), 108 (1995).
2. W. Schnable, "Polymer Degradation", p. 95, Hanser, 1981.
3. J. F. Rabek, "Polymer Photodegradation", p. 495, Chapman & Hall, 1995.
4. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 17, p. 796, John Wiley & Sons, 1985.
5. J. P. Cook, H. P. W. Hugill, and A. R. Lowe, British Patent 604073 (1948).
6. S. Buchner, D. Wiswe, and H. G. Zachmann, *Polymer*, **30**, 480 (1989).
7. M. E. Stewart, A. J. Cox, and D. M. Naylor, *Polymer*, **34**, 4060 (1993).
8. M. Guo and H. G. Zachmann, *Polymer*, **34**, 2503 (1993).
9. J. O. Park, S. W. Chun, and H. J. Kang, *Polymer (Korea)*, **22**(6), 943 (1998).
10. 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).
11. X. Lu and A. H. Windle, *Polymer*, **36**, 451 (1995).
12. A. Andresen and H. G. Zachmann, *Colloid & Polym. Sci.*, **272**, 1352 (1994).
13. K. Han and H. J. Kang, *Polymer* (accepted).