Polymer (Korea) Vol. 25, No. 6, pp 848 854 (2001)

폴리에틸렌테레프탈레이트/에틸렌-메틸아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트 공중합물 블렌드의 결정화 거동

성상엽 · 이종관 · 이광희† · 진병석*
기능성고분자신소재연구센타, 인하대학교 화학공학부, *동덕여자대학교 응용화학과
(2001년 9월 14일 접수)

Crystallization Behavior of Poly(ethylene terephthalate) /Ethylene-Methyl acrylate-Glycidyl methacrylate Copolymer Blend

Sang Youb Seong, Jong Kwan Lee, Kwang Hee Lee†, and Byung Suk Jin*
Center for Advanced Functional Polymers, School of Chemical Science and Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea
**Department of Applied Chemistry, Dongduk Women's University, Seoul 136-714, Korea*
†*e-mail : polylee@inha.ac.kr*
(Received September 14, 2001)

요 약 : 무정형 고분자인 ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate 공중합체 (E-MeA-GMA)와 결정성 고분자인 poly(ethylene terephthalate) (PET)와의 블렌드에서 그라프트 반응에 따른 PET의 결정화 거동을 조사하였다. PET와 E-MeA-GMA간의 그라프트 반응 수준을 torque rheometer, FT-IR, SEM을 이용하여 확인하였으며, 반응시간에 따른 결정화 거동 변화를 DSC와 광산란 방법을 이용하여 관찰하였다. 또한 라멜라 수준의 결정구조를 소각 X선 산란법을 이용하여 조사하였다.

ABSTRACT : The crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate) (PET) /ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer (E-MeA-GMA) blend was studied. The extent of reaction and the reaction rate between PET and E-MeA-GMA were measured with torque rheometer, FT-IR and SEM. The effects of the grafting reaction on the crystallization behavior were investigated with DSC and time-resolved light scattering (TR-LS) techniques. The morphological change at the lamellar level was also examined by using a small angle X-ray scattering (SAXS) method.

Keywords : *poly(ethylene terephthalate), grafting reaction, crystallization, ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer.*

서 론

다양한 블렌드계에서 상용화제로 쓰이고 있는 ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate 공중합체 (E-MeA-GMA)는 poly(ethylene terephthalate) (PET) 말단기와 반응할 수 있는 에폭시기를 분자사슬 내에 가지고 있어 PET와 화학적으로 결합할 수 있다.[1] 지금까지 E-MeA-GMA는 반응성 상용화제로서 많이 연구되어져 왔지만[2-11] 그라프트 반응을 통해 PET와 결합한 E-MeA-GMA가 PET의 결정화에 미치는 영향에 대해서는 연구된 바가 없다. E-MeA-GMA는 무정형 고분자이므로 PET와 E-MeA-GMA 블렌드계가 일반적인 결정성 고분자/무정형 고분자 블렌드계와 비슷한 상분리 및 결정화 거동을 보이리라 예상할 수 있다. 그러나 두 성분이 화학반응에 의해 직접적으로 결합하기 때문에 상분리가 반응

정도에 따라 달라지며, PET 결정화 거동 역시 일반적인 결정성 고분자/무정형 고분자 블렌드계와는 다른 거동을 보인다. 결정성 고분자/무정형 고분자 블렌드계에 있어서 제반 물성을 제어하기 위해서는 결정화 거동에 대한 이해가 반드시 필요한데, 이는 결정 성분의 결정화가 전체 블렌드계의 성질에 미치는 영향이 매우 크기 때문이다. 따라서 PET와 E-MeA-GMA 블렌드계에서 그라프트 반응에 따른 PET의 결정화 거동에 대한 이해는 E-MeA-GMA가 상용화제로서 쓰이는 여러 블렌드계의 물성을 예측하고 제어하는데 필요한 정보를 제공할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 E-MeA-GMA가 화학적으로 결합함에 따라 나타나는 PET의 결정화 거동 변화를 실시간 광산란(TR-LS), 소각 X선 산란(SAXS), 열분석 등의 방법으로 관찰하였다.

실 험

Materials. 호남석유화학의 고유점도가 0.8 dL/g인 PET (TB-180)를 사용하였다. PET의 수평균 분자량과 중량평균 분자량은 각각 26000 g/mol과 52000 g/mol이었다. PET말단기와 반응하는 E-MeA-GMA는 Atochem사의 Latarder AX8920으로 구성성분 비가 70/29/1 wt%이었다.

Torque Rheometer. PET와 E-MeA-GMA를 무게비 2:1로 건식 블렌딩한 후, Hakke rheometer를 사용하여 용융혼합하였다. 용융혼합 조건은 280 ℃, 60 rpm이었으며, 혼합 시간에 따른 torque 값의 변화는 실시간으로 측정되었다.

Twin Extruder. PET와 E-MeA-GMA를 무게비 2:1로 건식 블렌딩한 후, Bau-tech사의 BA-19 이축 압출기를 사용하여 용융혼합하였다. 이 때 barrel 온도는 280 ℃, screw 회전은 200 rpm, 체류시간은 약 1분 정도였다. 용융 압출물은 고온 반응을 최대한 억제하기 위하여 토출 즉시 얼음물로 냉각시켰다.

FT-IR. Hot press를 사용하여 용융 압출물을 280 ℃에서 일정 시간 압축 성형하여 그라프트 반응을 유도한 후, 얼음물로 급냉시켰다. FT-IR 측정은 Perkin Elmer사의 Model Spectrum 2000을 사용하였다.

TR-LS. 용융 압출물을 두 개의 cover glass 사이에 두고 용융압착하여 얇은 두께 (15㎜)의 필름으로 만든 다음, 280 ℃의 Mettler hot stage에서 일정 시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 시료는 charge coupled device camera가 장착된 광산란 장치로 옮겨 반응 정도에 따른 결정화 속도의 변화를 결정화 온도 180 ℃에서 측정하였다.

DSC. 용융 압출물을 DSC를 이용하여 280 ℃에서 일정 시간 동안 반응시킨 후, 10 ℃/min로 냉각하면서 용융결정화 거동을 관찰하였다. 사용기기는 Perkin Elmer사의 DSC-7이었다.

SAXS. 용융 압출물을 280 ℃ Mini-Max 사출기에서 일정 시간 동안 유지시킨 후, 사출성형하였다. 사출 직후 몰드를 180 ℃의 oil bath에 넣어 약 1시간 동안 등온결정화를 유도하였다. 시편의 두께는 1.7 mm이었으며, SAXS 실험은 포항 방사광 가속기 연구소의 방사광 (beam line 4C1)을 사용하였다.

결과 및 고찰

그라프트 반응. 반응성 상용화제를 사용하여 용융혼합을 할 경우 특정 반응기들 사이의 화학반응이 가공 시간 내에 완결되어야만 상용화제로서의 역할을 높일 수 있다. 본 연구에서는 torque rheometer를 사용하여 PET와 E-MeA-GMA의 반응성을 확인한 후, FT-IR로 반응 정도를 조사하였다. 또한 SEM을 이용하여 그라프트 반응에 따른 모폴로지 변화를 관찰하였다.

Figure 1은 용융혼합 시 일어나는 그라프트 반응에 의한 torque 값의 변화이다. PET와 E-MeA-GMA간의 그라프트 반응이 진행됨에 따라 고분자량의 성분이 증가하며, 이는 점도 증가를 유도하여 용융혼합 시 torque 값의 상승을 가져온다. Torque 값이 지속적으로 상승되는 동안을 반응 진행 중이라 할 수 있으며, 더 이상 torque 값이 증가하지 않는 시점을 반응 완결 시간이라 볼 수 있다.[12,13] 따라서 반응온도가 280 ℃인 경우 PET와 E-MeA-GMA간의 그라프트 반응이 약 3분 이내에서 빠르게 진행된다는 것을 알 수 있다. 3분이 경과한 후에 torque 값이 감소하는 것은 높은 혼합 온도와 전단력에 의해 PET, E-MeA-GMA, 또는 반응에 의해 생성된 (E-MeA-

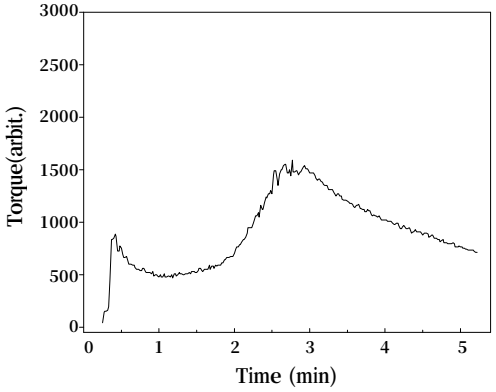


Figure 1. Change in the mixing torque due to the grafting reaction.

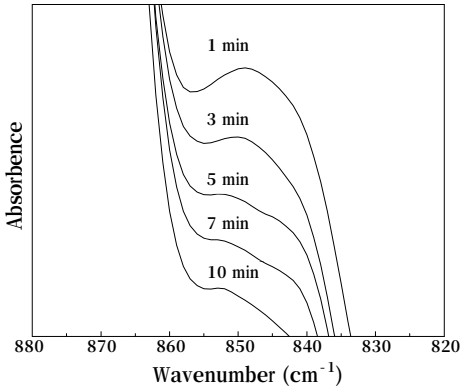


Figure 3. Relative absorbence at 847 cm^{-1} as a function of reaction time.

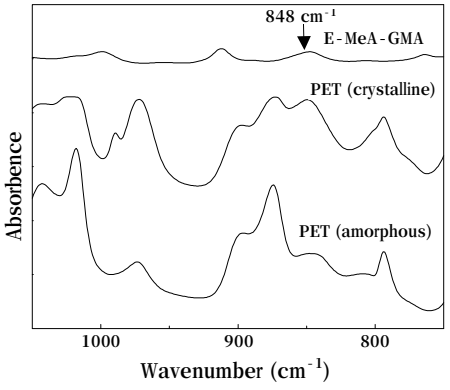


Figure 2. FT-IR spectra of E-MeA-GMA, crystalline PET and amorphous PET samples.

GMA)-*g*-PET가 열화되기 때문으로 사료된다.

FT-IR을 이용하여 에폭시기의 특성피크 면적을 조사하면 그라프트 반응 정도를 보다 정량적으로 평가할 수 있다. Figure 2는 무정형 PET, 결정성 PET, 그리고 E-MeA-GMA의 IR 스펙트럼으로 실험상 고려해야할 문제점을 보여준다. 즉, PET 결정에 의한 특성피크(848 cm^{-1})와[14] E-MeA-GMA의 에폭시 특성피크(847 cm^{-1})가 서로 중첩된다. 따라서 본 연구에서는 PET 결정에 의한 특성피크의 영향을 배제하기 위하여 그라프트 반응시킨 시료를 얼음물로 급냉하여 PET 성분을 무정형 상태로 만드는 과정을 거쳤다. Figure 3은 반응시간에 따른 블렌드 시료의 IR 스펙트럼으로 에폭시 특성피크가 나타나는 847 cm^{-1}을 중심으로 840 855 cm^{-1} 영역을 확대한 것이다. 약 5분 이상 반응시킬 경우 에폭시 특성피크가 소멸함을 확인할 수 있다.

Figure 4는 반응에 참여하지 않고 남아있는 E-MeA-GMA 성분을 톨루엔으로 추출한 다음 SEM으로 관찰한 사진으로 그라프트 반응에 따른 블렌드의 모폴로지 변화를 보여준다. 반응이 진행됨에 따라 구멍 갯수와 크기는 감소하며, 파단면은 보다 더 매끄러운 모습을 보여준다. 반응시간이 6분 정도 지나면 구멍의 대부분은 사라지며, 8분이 지나면 구멍을 찾기 어렵다. 사진상의 구멍은 반응에 참여하지 못한 E-MeA-GMA 성분이 녹아나와 생긴 것이라 생각되기 때문에 약간의 시간적 차이는 있지만 SEM 관찰 결과는 그라프트 반응이 대략 5분 내외에서 종결된다는 앞의 torque rheometer와 FT-IR의 실험 결과를 뒷받침하는 것이라 할 수 있다.

그라프트 반응이 PET 결정화에 미치는 영향. PET가 E-MeA-GMA와 반응하여 그라프됨에 따른 결정화 속도의 변화를 DSC를 이용하여 관찰하였다. 280 ℃로 설정된 DSC 내에서 블렌드 시료를 일정시간 동안 반응시킨 후, 10 ℃/min으로 냉각하면서 DSC thermogram을 얻었다. Figure 5는 DSC thermogram 상의 용융결정화 피크온도의 변화를 나타낸 것으로, PET의 결정화 속도가 그라프트 반응 수준에 따라 점차 느려진다는 것을 말해준다.

일반적으로 결정화 속도는 초기 기핵 숫자와 구정 성장속도의 함수로 표현할 수 있으며, 본 연구에서는

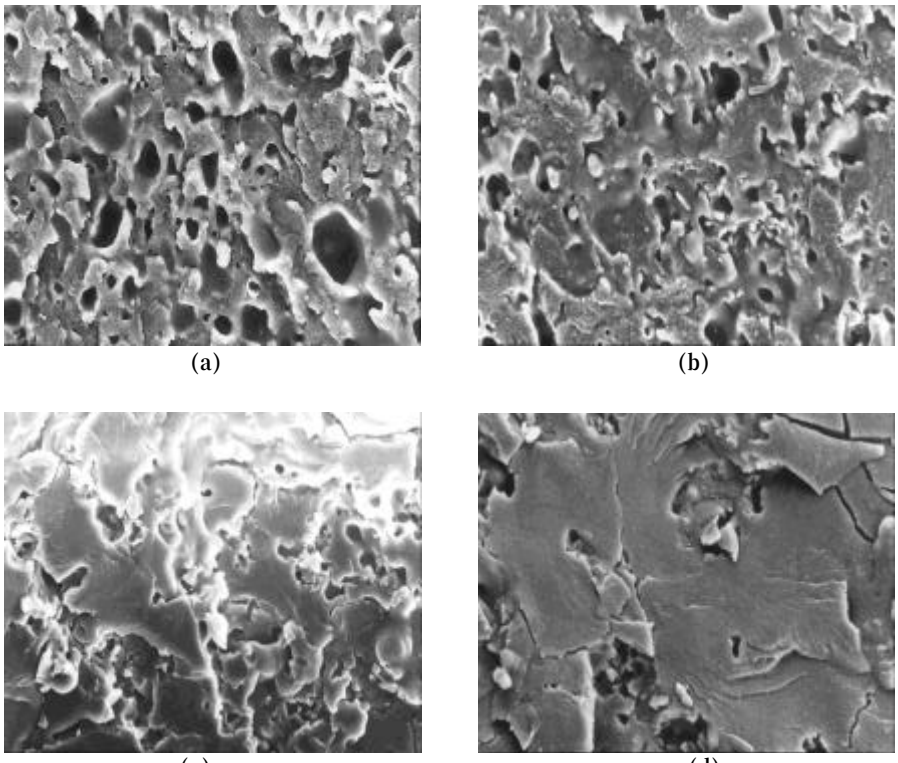


Figure 4. Scanning electron micrographs of the blend samples. Reaction time: (a) 2 min, (b) 4 min, (c) 6 min, and (d) 8 min.

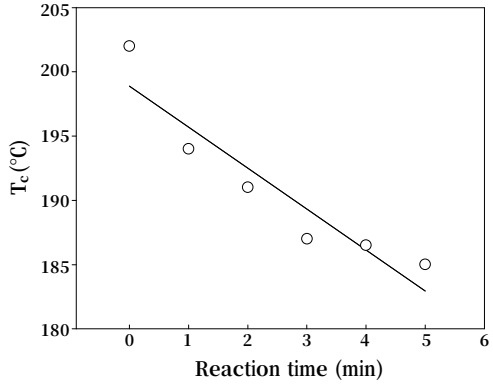


Figure 5. Variation of melt crystallization peak temperature (T_c) as a function of reaction time.

광산란법을 이용하여 구정 성장속도를 측정하였다. 광산란 실험은 검광기(analyzer) 광축과 편광기(polarizer) 광축이 서로 수직인 H_v 광학계를 이용하였다. Figure 6은 블렌드 시료를 280 ℃의 hot stage 상에서 3분간 반응시킨 후, 180 ℃에서 결정화시킬 때 나타나는 H_v 패턴의 변화이다. 결정화 시간 증가에 따라 최대 산란각도가 소각 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이러한 최대 산란각도의 변화를 추적하면 다음 식을 통하여 실제 구정 성장속도, G 를 구할 수 있다.

$$R_s = \frac{4.1}{(4p/l)\sin(q_{max}/2)} \quad (1)$$

$$G = \frac{dR_s}{dt} \quad (2)$$

여기서 R_s는 구정의 반경, λ는 입사광의 파장, θ_{max}는 최대 산란각도, t는 시간이다. Figure 7은 반응시간에 따른 구정 성장속도 변화를 도시한 것이다. 반응이 진행됨에 따라 구정 성장속도가 빠르게 감소하는 경향을 보이는데, 이는 그라프트 반응에 의해

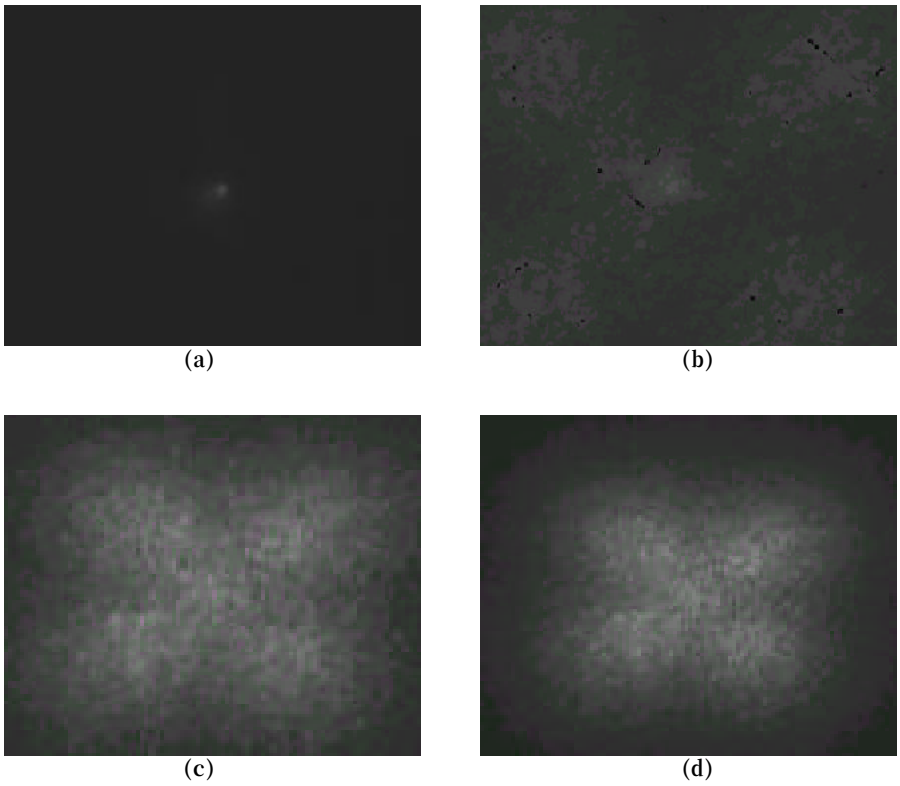


Figure 6. H_v scattering patterns of the blend sample crystallized at 180 ℃ after annealing at 280 ℃ for 3 min. Crystallization time: (a) 10 s, (b) 25 s, (c) 75 s, and (d) 150 s.

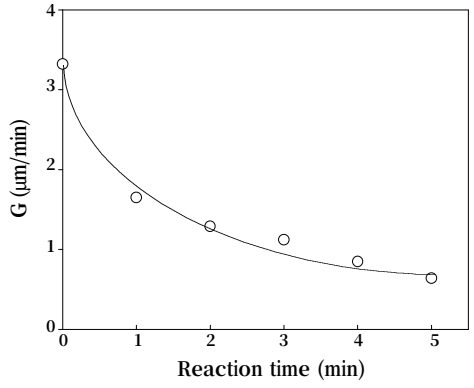
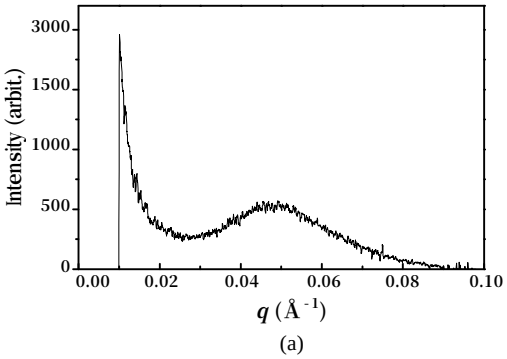


Figure 7. Variation of spherulite growth rate (G) as a function of reaction time.

PET 상으로 도입된 E-MeA-GMA가 PET의 결정화를 크게 방해한다는 것을 의미한다.

PET와 E-MeA-GMA간의 그라프트 반응에 따른 라멜라 수준에서의 결정구조 변화를 SAXS를 이용하여 고찰하였다. Figure 8 (a)는 SAXS에서 얻은 전형적인 산란 profile이다. 라멜라 결정 변수인 장주기 (L_C^M), 라멜라 두께 (l_c), 비정 두께 (l_a)는 Lorentz corrected plot의 Fourier transform인 상관함수로부터 구할 수 있다.[15] 즉, Figure 8 (b)에 나타낸 바와 같이 상관함수의 첫번째 최대값으로부터 L_C^M 값을, 기준선 접근방법으로부터 l_c 값을 얻는다.

Figure 9는 180 ℃ 결정화 온도에 반응 시간에 따른 L_C^M, l_c와 l_a 값의 변화이다. 반응 시간이 증가함에 따라 L_C^M 값이 감소하는데, 그 원인이 주로 l_c 값의 감소 보다는 l_a 값의 감소에 기인함을 볼 수 있다. 다시 말하면, 라멜라 사이의 간격이 라멜라 두께에 비하여 상대적으로 더욱 민감하게 그라프트 반응에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 다음과



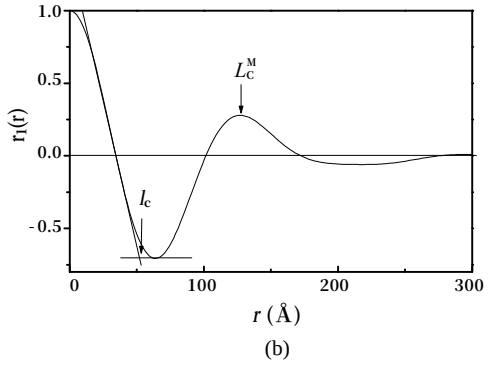


Figure 8. (a) Raw SAXS profile and (b) normalized correlation function.

같이 설명할 수 있다. PET와 E-MeA-GMA는 근본적으로 비상용성이기 때문에 그라프트 반응이 일어나지 않은 상태에서는 두 블렌드 성분이 독립된 상을 이룬다. 따라서 결정에 참여하지 못하는 무정형 PET 분자사슬은 순수 PET 상의 interlamellar 영역에 존재한다. 그러나 그라프트 반응에 의해 E-MeA-GMA가 interlamellar 영역으로 도입되면 그라프트되지 못한 무정형 PET 사슬은 E-MeA-GMA와의 비상용성으로 인하여 interlamellar 영역에서 interfibril 영역으로 이동하게 된다. 그 결과로 라멜라 사이의 간격이 감소한 것이다. 이러한 현상이 그라프트 반응 수준에 따라 지속적으로 일어날 경우에는 interfibril 영역에는 그라프트되지 못한 무정형 PET 사슬이, interlamellar 영역에는 E-MeA-GMA-*g*-PET 사슬이 주로 존재할 것으로 사료된다.

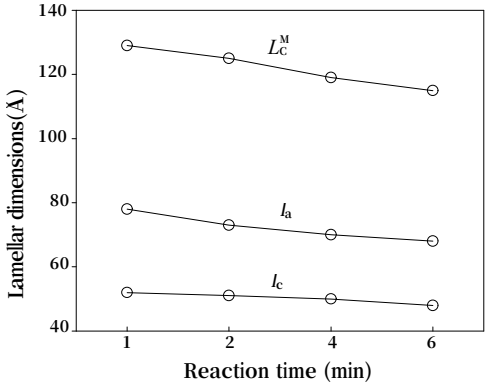


Figure 9. Structural parameters for the blend samples crystallized at 180 °C as a function of reaction time.

결 론

결정성 고분자와 무정형 고분자로 구성된 비상용성 블렌드에서 구성성분간 그라프트 반응에 따른 결정화 거동의 변화를 관찰하였다. Torque rheometer, FT-IR, SEM을 이용하여 관찰한 결과, 그라프트 반응은 280 °C에서 약 5분 정도에 완결됨을 알 수 있었다. 그라프트 반응에 의해 PET 상에 E-MeA-GMA가 도입됨에 따라 PET의 결정화는 방해를 받으며, 그 결과 구정 성장속도가 크게 감소하였다. 한편 반응시간에 따라 비정 두께(l_a)는 계속적으로 감소하였다. 이는 그라프트 반응에 참여하지 않은 무정형 PET 사슬이 E-MeA-GMA와의 비상용성 때문에 interlamellar 영역에서 interfibril 영역으로 이동하기 때문이다.

감사의 글 : 본 연구는 기능성고분자신소재연구센타를 통한 한국과학재단의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, “Polymer Blends”, Academic Press, New York, 1978.
2. R. Fayl, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *Makromol. Chem.*, 187, 837 (1986).
3. R. Fayl, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 328 (1987).

4. J. Noolandi, *Polym. Eng. Sci*., 24, 70 (1984).
5. J. Noolandi and K. M. Hong, *Macromolecules*, 15, 382 (1982).
6. J. Noolandi, *Makromol. Chem. Rapid Commun*., 12, 517 (1991).
7. K. Shull and E. J. Kramer, *Macromolecules*, 23, 4769 (1990).
8. L. Leibler, *Makromol. Chem. Makromol. Symp*., 16, 1 (1988).
9. M. Xanthos, "Reactive Extrusion : Principles and Practice", Hanser, New York, 1992.
10. M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci*., 28, 1392 (1988).
11. N. C. Liu and W. E. Baker, *Adv. Polym. Tech*., 11, 249 (1992).
12. S. S. Dagli and K. M. Kamdar, *Polym. Eng. Sci*., 34, 1709 (1994).
13. J. K. Kim and H. Lee, *Polymer*, 37, 305 (1996).
14. K. H. Lee and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, 26, 3289 (1993).
15. G. R. Strobl, M. J. Schneider, and I. G. Voigt-Martin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed*., 18, 1361 (1980).