

Poly(ethylene terephthalate)와 Polyarylate의 상용성

김 석 준·조 길 원*·정 한 모**

서울대학교 공업화학과 · *포항공과대학 화학공학과 · **울산대학교 화학과

(1990년 1월 5일 접수)

Miscibility of Poly(ethylene terephthalate) with Polyarylate

Seog Jun Kim, Kil Won Cho,* and Han Mo Jeong**

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Pohang Institute of

Science & Technology, P. O. Box 125, Pohang 790-600, Korea

**Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received January 5, 1990)

서 론

고분자 블렌드에서 구성 고분자간의 상용성은 블렌딩 방법에 따라 서로 다른 결과가 얻어지는 경우가 많다.¹ 예를 들면 polycarbonate/poly(methyl methacrylate) 블렌드물의 경우 블렌딩 방법(용융 블렌딩, solution/precipitation, 혹은 casting)에 따라, 동일한 solution/precipitation 방법인 경우도 용매와 비용매의 종류에 따라, 또 동일한 casting 방법인 경우도 casting 온도에 따라 상용성에 대해 서로 다른 결과가 얻어 졌다.^{2~5} 이와 같은 결과는 블렌딩 중 transesterification 반응,^{1,6} 구성 고분자와 용매 혹은 비용매와의 interaction의 차이,^{7,8} 블렌드물의 저온 혹은 고온에서의 상분리 거동^{4,9} 등에 기인하는 것으로 설명 한다.

Poly(ethylene terephthalate) (PET)와 polyarylate (PAR)의 블렌드물의 경우도 두 고분자간 상용성에 관한 많은 연구 결과들이 보고되고 있으나, 두 고분자간 transesterification을 최소로 하는 경우 두 구성 고분자는 상분리 거동을 보이는 것으로 알려져

있다.^{1,10~13} PET/PAR 블렌드물은 용매로 phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane(TCE) 혼합물, 비용매로 메탄올을 사용하여 solution/precipitation 방법으로 만들고 있는데,^{10,11,13} 본 실험실에서 두 구성 고분자의 상분리 정도가 사용 용매의 종류(phenol/TCE 구성비)에 따라 미세하게 변화함을 관찰할 수 있었다. 따라서 본 논문에서는 용매인 phenol/TCE 혼합물의 구성비가 바뀌에 따른 PET/PAR 블렌드물의 상분리 정도의 미세한 변화를 열적 성질과 morphology로부터 조사하여 사용 용매가 상용 정도에 영향을 미치는 한 예를 제시하였다.

실 험

PAR은 일본 Unitika사 제품인 U-100($\bar{M}_n=21,200$, $\bar{M}_w=51,400$)¹⁴을 PET는 동양 폴리에스터사 제품($\bar{M}_n=17,700$, $\bar{M}_w=47,400$)을 사용하였다.

블렌드물은 해당 조성의 고분자 혼합물 0.4g을 phenol/TCE 혼합용매 20ml에 녹여 80°C에서 4시간 동안 교반하여 섞은 후 비용매인 메탄올 200ml에 한

방울씩 부어 침전 형태로 얻었다. 침전을 거름종이로 거르고, 뜨거운 메탄올로 세척한 후 다시 메탄올 200ml에 넣어 수시간 환류시켜 용매를 제거한 후 120°C 진공 건조기에서 5일간 건조한 후 사용하였다.¹¹ 이때 phenol/TCE 혼합용매는 부피비로 80/20, 60/40, 20/80인 세 종류를 사용하여 용매의 종류에 따른 상분리 정도의 차이를 조사하였다.

Perkin Elmer사의 DSC-4를 사용하여 열적성질을 측정하였다. 블렌드물 10.0±0.05mg을 알루미늄 팬에 넣고 DSC 내에서 280°C에서 2분간 녹인 후 320°C/min로 급냉시켜 비결정 시료를 만든 다음 20°C/min로 승온시키면서 PET성분이 결정화하는 저온결정화 온도(T_{cc})와 녹는점(T_m)을 측정하였다. 또 280°C에서 2분간 녹인 시료를 205°C에서 5분간 annealing한 후 320°C/min로 30°C까지 냉각시킨 다음 40°C/min로 승온시키면서 PET-rich 상의 유리전이온도($T_{g,PET}$)와 PAR-rich 상의 유리전이온도($T_{g,PAR}$)를 측정하였다. Annealing시킨 이유는 급냉시킨 시료의 경우 PET의 T_{cc} 와 $T_{g,PAR}$ 이 겹쳐 나타나므로, PET성분을 결정화시켜 T_{cc} 피크를 없애기 위해서이다. 또 블렌드물을 280°C에서 2분간 녹인 후 20°C/min로 강온시키면서 PET 성분이 결정화하는 강온결정화 온도(T_{mc})를 측정하였다. 이때 T_g 는 열용량의 변화(ΔC_p)가 1/2이 되는 온도로 하였고, T_{cc} , T_{mc} , T_m 은 피크의 최대점으로 하였다.

등온결정화는 DSC 내에서 블렌드물을 280°C에서 2분간 녹인 후 해당 결정화 온도까지 급냉시킨 후 일정온도를 유지하면서 발생하는 결정화열을 측정하여 시간에 따른 결정화 정도의 변화를 관찰하였다. 그리고 결정가능한부분 중 1/2이 결정화 하는데 필요한 시간 $t_{1/2}$ 은 t시간까지의 결정화열 ΔH_t 가 무한대 시간까지의 결정화열 ΔH^* 의 1/2이 되는 시간으로 하였다.

Solution/precipitation 방법으로 만든 블렌드물을 시험관에 담아 280°C 질소 기류 하에서 2분 30초간 녹인 후 상온으로 서서히 식힌 다음, 액체질소에 담겨 충분히 냉각시킨 후 파쇄하여 그 단면을 주사전자현미경(Jeol사의 JSM-35)으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

Table 1에 PET/PAR 블렌드물의 T_g 를 나타내었는데, $T_{g,PET}$ 와 $T_{g,PAR}$ 이 구분되어 나타나는 상분리 거동을 보이고 있다. 사용 용매가 일정한 경우 $T_{g,PET}$ 는 PAR의 양이 증가함에 따라 순수한 PET의 T_g 에 비해 증가하였다 감소하는 경향을, $T_{g,PAR}$ 은 PET의 양이 증가함에 따라 감소하였다 증가하는 경향을 보이고 있다. $T_{g,PET}$ 가 증가하였다 감소하는 것을 블렌드물을 구성하는 PAR의 양이 증가함에 따라 PET-rich 상으로 녹아 들어온 PAR의 양이 증가하여 $T_{g,PET}$ 가 증가하였다가, PAR의 양이 크게 증가하는 경우 PET의 결정화 정도가 감소하여 $T_{g,PET}$ 가 다시 감소하는 경향을 보이는 것으로 생각된다. 또, $T_{g,PAR}$ 은 PET가 첨가되는 경우 PAR-rich 상으로 녹아 들어오는 PET의 양이 증가하여 감소하다가, PET의 양이 많은 경우 PET의 결정화에 의해 상분리 정도가 커져 $T_{g,PAR}$ 이 다시 증가하는 것으로 생각된다. 한편, $T_{g,PET}$ 는 순수한 PET의 T_g 와 차이가 크지 않는데 비해, $T_{g,PAR}$ 은 PET의 함량이 증가함에 따라 순수한 PAR의 T_g 에 비해 크게 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 PET/PAR 블렌드물에서 PET-rich상으로 PAR이 녹는 정도에 비해 PAR-rich 상에 PET가 녹는 정도가 큰 것으로 보고한 논문의 결과와 일치한다.^{11,13} 한편, $T_{g,PAR}$ 의 감소 정도와 $T_{g,PET}$ 의 변화정도가 사용한 phenol/TCE 혼합 용매 중 phenol의 함량이 증가함에 따라 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 두 구성 고분자의 상용정도가 사용 용매에 따라 미세하게 변화함을 보이고 있는데, TCE에 비해 phenol이 PET에 대한 좋은 용매임이 한 원인으로 생각되나, 정확한 설명을 위해서는 더 많은 실험이 필요한 것으로 생각된다.

비결정 상태의 PET/PAR 블렌드물을 승온시킬 때 PET 성분이 결정화하는 T_{cc} 의 변화를 Table 1에 나타내었는데, 블렌드 중 PAR의 함량이 증가함에 따라 T_{cc} 가 증가하며, 이러한 경향은 phenol/TCE 혼합 용매 중 phenol의 함량이 증가함에 따라 크게 나타

남을 볼 수 있다. 이와 같은 T_{cc} 의 증가 현상은 PET가 결정화하기 위해 필요한 T_g 로 부터의 over-heating 정도가 큼을 나타내며,¹⁵ 이는 PET의 결정화가 PET-rich 상으로 녹아 들어온 PAR의 희석효과에 의해 방해 받음에 의한 것으로 생각되며, PET-rich 상으로 녹아 들어온 PAR의 함량이 블렌드물을 구성하는 PAR의 함량이 많을수록, 사용 용매 중 phenol의 함량이 많아 두 고분자간 상용정도가 클수록, 큼에 따른 결과로 생각된다. 또, PET/PAR 50/50 블렌드물의 경우 phenol/TCE의 부피비가 80/20인 용매를 사용한 경우 T_{cc} 를 관찰할 수 없었는데 이는 PET와 PAR의 상용정도가 다른 조성의 용매를 사용한 경우보다 커 PET의 결정화가 크게 방해 받음에 의한 것으로 생각된다.

용융 상태의 PET/PAR 블렌드물을 강온시킬 때 PET 성분이 결정화하는 T_{mc} 의 변화를 Table 1에 나타내었는데, 블렌드 중 PAR의 함량이 증가함에 따라 T_{mc} 가 감소하여, 이러한 경향이 phenol/TCE 혼합 용매 중 phenol의 함량이 증가함에 따라 크게 나타남을 볼 수 있다. 이러한 T_{mc} 의 감소현상은 PET가 결정화하기 위해 필요한 T_m 으로 부터의 과냉각 정도가 큼을 나타내며,^{16,17} 이는 가해진 PAR과의 상용성에 의한 희석효과에 기인하는 것으로 생각된다. 한편 이러한 희석효과에 의한 PET의 결정화 방해 정도는 PAR의 함량이 많을수록, 사용 용매 중 phenol의 함량이 많아 두 구성 고분자 간 상용정도가 클수록 크게 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 1에 PET/PAR 블렌드물을 등온결정화 시킨

Table 1. Thermal Properties of PET/PAR Blends

Composition (PET/PAR)	Solvent (Phenol/TCE)	$T_{g,PET}$ (°C)	$T_{g,PAR}$ (°C)	T_{cc} (°C)	T_{mc} (°C)	T_m (°C)
100/0	80/20	87	—	144	199	257
	60/40	88	—	142	200	256
	20/80	87	—	141	201	256
90/10	80/20	91	—	147	197	254
	60/40	90	—	145	198	254
	20/80	89	—	145	199	255
70/30	80/20	96	165	165	189	253
	60/40	95	180	163	191	253
	20/80	93	183	156	193	254
50/50	80/20	93	178	—	—	—
	60/40	92	179	169	182	253
	20/80	92	180	161	189	254
30/70	80/20	86	170	—	—	—
	60/40	85	173	—	—	—
	20/80	84	179	—	—	—
10/90	80/20	—	178	—	—	—
	60/40	—	181	—	—	—
	20/80	—	182	—	—	—
0/100	80/20	—	196	—	—	—
	60/40	—	197	—	—	—
	20/80	—	197	—	—	—

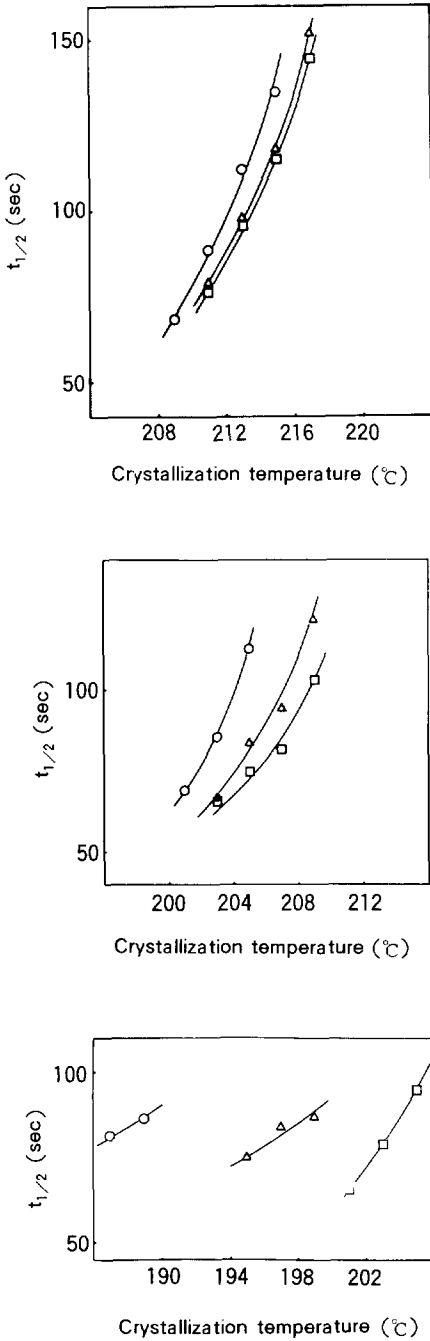
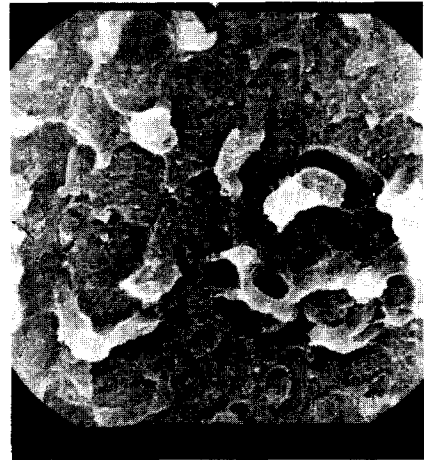


Fig. 1. Effect of crystallization temperature on isothermal crystallization of PET/PAR (A) 90/10, (B) 70/30, and (C) 50/50 blends : (○) phenol/TCE 80/20, (△) phenol/TCE 60/40, (□) phenol/TCE 20/80.

경우 PET 성분의 결정 가능한 부분 중 1/2이 결정화하는데 필요한 시간, $t_{1/2}$ 의 변화를 도시하였는데, ^{15,16} $t_{1/2}$ 이 증가하는 정도, 즉 PET의 결정화 속도가 지연되는 정도가 블렌드물 중 PAR의 함량이 많을수록, 사용 용매 중 phenol의 함량이 많을수록 크게 나타남을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 앞 T_{cc} , T_{mc} 의 변화 양상과 일치하며 사용 용매 중 phenol의



(A)



(B)

Fig. 2. Scanning electron microphotographs of PET/ PAR 50/50 blends : (A) phenol/TCE 80/20, (B) phenol/TCE 20/80 ($\times 6300$).

함량이 많을수록 PET와 PAR의 상용 정도가 커 PET의 결정화 방해효과가 크게 나타난 결과로 생각된다.

한편 Fig. 2에는 PET/PAR 블렌드물의 파쇄단면의 SEM을 나타내었는데 phenol 함량이 작은 용매를 사용한 경우 상분리 정도가 더 뚜렷함을 볼 수 있으며, 이는 앞의 열적 성질에서 관찰한 결과와 일치한다.

한편, 용매를 phenol 단독으로 사용한 경우는 phenol/TCE 비가 80/20인 경우에 비해 더 나은 상용 거동을 볼 수 있었으나, 이 경우 SEM에서 상분리가 관찰되는데도 DSC에서 한개의 T_g 가 관찰되는 등, 본 논문의 결과와 일괄 설명하기에는 힘든 현상이 몇가지 관찰되어 본 논문에 포함시키지 않았다. 이러한 T_g 거동과 DSC 관찰의 차이는 용융블렌드한 시료에서도 관찰할 수 있었다.¹⁸

이상에서 관찰한 사용 용매의 차이에 따른 상용 정도의 차이는 다음과 같은 두가지 가능성을 제시한다. 첫째는 침전 상태로 얻어질때의 비평형 상태가 비교적 오랫동안 고체상태의 상평형에 영향을 미치는 것이고, 둘째는 시료의 이력을 동일하게 하기 위하여 DSC 내에서 280°C에서 2분간 용융시킬 때(시료를 일단 녹이지 않고는 DSC로 정확한 T_g 를 측정할 수 없음), 얻어진 침전의 상태에 따라 미세한 transesterification 반응의 차이가 존재하는 것이다. Transesterification 반응은 혼합상태가 균일할수록 빨리 일어남을 PAR/phenoxy/PBT 삼원 블렌드물에서 관찰한 바 있다.¹⁹

참 고 문 헌

1. R. S. Porter, J. M. Jonza, M. Kimura, C. R. Desper, and E. R. George, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 55 (1989).
2. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
3. J. S. Chiou, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1459 (1987).
4. T. Kyu and J. M. Saldanha, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **26**, 33 (1988).
5. T. Kyu and D. -S. Lim, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **27**, 421 (1989).
6. I. Mondragon and J. Nazabal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6191 (1986).
7. A. Robard, D. Patterson, and G. Gelmas, *Macromolecules*, **10**, 706 (1977).
8. D. J. Walsh and V. B. Singh, *Makromol. Chem.*, **185**, 1979 (1984).
9. T. Kyu and P. Zhuang, *Polym. Commun.*, **29**, 99 (1988).
10. J. I. Eguiazabal, M. E. Calahorra, M. M. Cortazar, and J. J. Iruin, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 608 (1984).
11. M. Kimura, G. Salee, and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1629 (1984).
12. L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4081 (1985).
13. J. I. Eguiazabal, G. Ucar, M. Cortazar, and J. J. Iruin, *Polymer*, **27**, 2013 (1986).
14. I. Mondragon and J. Nazabal, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 178 (1985).
15. T. O. Ahn, J. H. Kim, and H. M. Jeong, *J. Kor. Chem. Soc.*, **32**, 276 (1988).
16. T. O. Ahn and H. M. Jeong, *Polymer (Korea)*, **10**, 245 (1986).
17. T. O. Ahn, Y. J. Youn, and H. M. Jeong, *Polymer (Korea)*, **13**, 581 (1989).
18. B. K. Kim, H. M. Jeong, and Y. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
19. T. O. Ahn, S. M. Lee, K. W. Cho, and H. M. Jeong, in preparation.