

## Polyurethane—Poly(butylene terephthalate) Multiblock 공중 합체와 Poly(butylene terephthalate)의 상용성에 관한 연구

안 태 완 · 윤 영 주\* · 정 한 모\*\*  
서울대학교 공업화학과 · \*국방과학 연구소 · \*\*울산대학교 화학과  
(1989년 3월 30일 접수)

### Miscibility of Polyurethane—Poly(butylene terephthalate) Multiblock Copolymers with Poly(butylene terephthalate)

Tae Oan Ahn, Young Joo Youn\*, and Han-Mo Jeong\*\*  
*Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*  
*\*Agency for Defense Development, P. O. Box 35 Daejeon, 300-600, Korea*  
*\*\*Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea*  
(Received March 30, 1989)

**요 약 :** Poly(butylene terephthalate) (PBT)와 polyurethane-PBT multiblock 공중합체(BC)의 상용성을 BC중 각 블록의 함량을 변화시키면서 조사하였다. BC중 PBT블록의 함량이 50, 75, 90wt% 경우 두 고분자는 한개의 유리전이온도 (T<sub>g</sub>)를 갖는 좋은 상용성을 가졌으며, PBT 블록의 함량이 10, 25wt%인 경우는 두 구성 고분자의 T<sub>g</sub>가 이동된 위치에서 각각 독립적으로 나타나는 부분적 상용성을 가졌다. 이러한 상용성의 변화는 주사전자 현미경으로 관찰한 morphology 에서도 확인할 수 있었다. 블렌드물에서 PBT의 녹는점은 BC중 PBT블록의 함량이 증가할수록 크게 감소하는 경향을 보았으며, PBT의 결정화속도는 가해진 BC에 의해 크게 지연되었다.

**Abstract :** The miscibility of poly (butylene terephthalate) with polyurethane-PBT multiblock copolymers(BC's) of various PBT block contents was studied. The blends of PBT with BC's containing 50, 75, or 90wt% PBT block had a good miscibility showing a single glass transition temperature, whereas the blends with the BC's containing 10 or 25wt% PBT block had a partial miscibility showing two glass transition temperatures corresponding to component polymers. This difference in miscibility due to the different content of PBT block in BC was also observed by scanning electron microscopy. The melting point depression of PBT in blends was increased with increasing the PBT block in BC, and the crystallization rate of PBT in blends was greatly retarded by the added BC.

서 론

Poly (butylene terephthalate) (PBT)는 내열성, 내마모성, 내약품성이 우수하며, 30~40℃ 정도의 금형온도에서 충분히 결정화된 성형제품을 얻을 수 있으므로 엔지니어링 플라스틱으로 널리 사용되고 있으나,<sup>1</sup> 내충격성이 좋지 못하므로 이의 향상을 위해 polycarbonate와 블렌드하는 방법등이 사용되고 있다.<sup>2,3</sup> 이에 반해 polyurethane (PU) 탄성체는 기계적 강도는 좋지 못하나 좋은 내충격성을 갖는 탄성체이므로,<sup>4,5</sup> PBT를 PU와 블렌드하는 경우 충격성의 향상을 얻을 수 있을 것으로 예상되나, 두 고분자의 상용성이 좋지 못하여 기계적 성질의 저하가 관찰 되었다.<sup>6</sup>

본 연구에서는 PU-PBT multiblock 공중합체 (BC)의 구조변화에 따른 PBT와의 상용성의 변화를 조사하여 이 BC의 상용화제로의 사용에 필요한 기초자료를 얻었다. 한편 단일 중합체와 이와 공통구조를 갖는 블록 공중합체의 블렌드물의 상용성에 관한 연구는 많이 보고되고 있는데, 이 경우 사용된 블록 공중합체가 대부분 diblock 혹은 triblock 공중합체이며,<sup>7,8</sup> multiblock 공중합체가 사용된 예는 그 수가 많지 않으므로,<sup>9</sup> 본 연

구가 단일중합체 / multiblock 공중합체 블렌드의 상용성에 관한 한 자료로 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

실 험

PBT는 동양폴리에스터(주)에서 제조한 중량 평균 분자량( $\bar{M}_w$ ) 45,000인 TOPEX 4010을 사용하였으며, BC는 전번 논문에서<sup>10</sup> 기술한 바와 같이 수평균 분자량( $\bar{M}_n$ )이 각각 1000, 3000, 5000인 PBT oligoester (OE)를 methylenebis-(4-phenylisocyanate) (MDI), 1,4-butanediol (BD)과 반응시켜 합성하였으며, 다음과 같은 구조를 가진다. Table 1에 합성된 BC의  $\bar{M}_n$ , BC중 PU블록의 wt%, BC 합성에 사용된 OE의  $\bar{M}_n$ 을 나타내었다.

PBT와 BC의 블렌드물은 1,1,2,2-tetrachloroethane 을 용매로 메탄올을 비용매로 사용하여 용액 블렌드의 방법으로 제조하였다.

열적 성질은 고분자 시료를 240℃에서 1분간 용융시킨 후 액체질소에 담귀 급냉시킨 후 Perkin Elmer사의 시차열량 분석기(DSC-4)를 사용하여 240℃에서 1분간 머문후 다시 20℃ / min 속도로

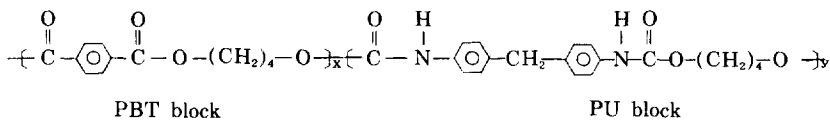


Table 1. Characterization of Polymer Used

Polymer	$\bar{M}_n$	PU Block in BC (wt%)	$\bar{M}_n$ of OE in BC	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>mc</sub> (°C)
PBT	20000	0	-	33	224	190
BC-1000	18000	50	1000	70	175, 187, 196	not observed
BC-3000	25000	50	3000	66	186, 205	182
BC-5000	31000	50	5000	64	189, 212	191
BC-10	15000	10	3000	34	204	173
BC-25	17000	25	3000	44	205	175
BC-50	25000	50	3000	66	186, 205	182
BC-75	36000	75	3000	86	191, 215	183
BC-90	43000	90	3000	95	195, 216	184
BC-100	45000	100	-	104	198, 219	188

강은시키면서 결정화온도를 측정하였다.

블렌드물의 morphology는 용액 블렌드한 블렌드물을 240°C에서 3분간 녹인후 상온으로 서서히 식힌 뒤, 액체 질소에 담귀 냉각 시킨 후, 파쇄 시킨 단면에 금 피막을 입혀 Jeol사의 SEM(JSM T200)으로 관찰하였다.

### 결과 및 고찰

#### 유리전이온도 ( $T_g$ )

BC의 구조 변화에 따른 PBT와의 상용성을 DSC로  $T_g$ 를 관찰하여 조사하였다. 단일 중합체와 diblock 공중합체의 블렌드물의 상용성에 관한 많은 연구 결과들은 단일 중합체와 diblock 공중합체 중 단일 중합체와 동일 구조를 갖는 블록과의 상용성은 두 성분의 분자량에 크게 의존하는 것으로 보고 하고 있다. 즉, 단일 중합체의 분자량이 블록 공중합체 중 동일구조의 블록의 분자량보다 분자량이 작은 경우는 한개의  $T_g$ 를 갖는 좋은 상용성을 가지나, 단일 중합체의 분자량이 큰 경우는 상용성이 떨어져 두개의 독립된  $T_g$ 를 가지는 경우가 있음이 보고 되었다.<sup>7,11</sup>

한편, 단일 중합체와 diblock 공중합체의 상용성에 관한 연구의 경우 블록 공중합체 중 각 블록의 함량은 큰 변수로 취급하지 않고 있는데, 본 연구의 단일 중합체와 multiblock 공중합체의 상용성의 경우는 multiblock 공중합체중 각 블록의 함량이 상용성의 중요 변수임을 관찰할 수 있었다. 즉 Fig. 1에 PBT와 BC-50 블렌드물의 DSC thermogram을 도시하였는데 블렌드물의  $T_g$ 가 두 구성 고분자의  $T_g$ 의 중간 위치에서 하나로 관찰되는 좋은 상용성을 가짐을 볼 수 있다. 이에 반해 Fig. 2에 도시한 PBT와 BC-75 블렌드물의 경우 BC의 중량 비율이 60% 및 80%일때는 각 구성 고분자의  $T_g$ 가 상대편  $T_g$ 쪽으로 조금 이동된 위치에 독립적으로 나타남을 볼 수 있다. BC-10, BC-25의 경우도 PBT와  $T_g$ 가 한개로 관찰되는 좋은 상용성을 가졌으며, 결과를 Fig.

3에 도시하였다. 한편, BC-90의 경우는 BC-75와 마찬가지로 두 구성 고분자의  $T_g$ 가 독립되어 나타났으며, 이 경우 PBT의  $T_g$  이동이 BC-75보다 작음을 Fig. 4에서 볼 수 있다. 이상의 결과로부터 PBT와 BC와의 상용성에는 BC중 PBT 블록의 함량이 중요한 변수가 되며 PBT 블록의 함량이 많을수록 상용성이 좋음을 알 수 있다. 한편 Fig. 3에서  $T_g$  변화 양상이 아래로 볼록한 형태의 곡선을 그리고 있는데, 이러한  $T_g$ 의 변화는 블렌드의 free volume의 증가로 설명되며,<sup>12</sup> polystyrene / poly(2-methyl-styrene),<sup>13</sup> poly( $\epsilon$ -caprolactone) / poly(chlorostyrene)<sup>14</sup> 등의 계에서도 관찰되었다.

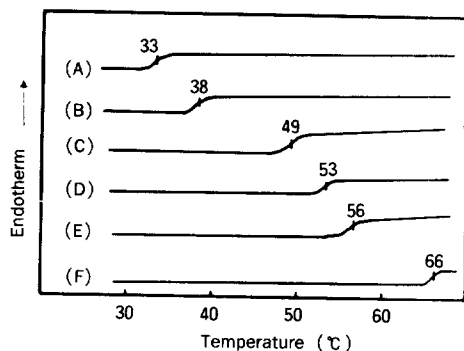


Fig. 1. DSC thermograms of PBT/BC-50 blends containing (A) 0, (B)20, (C)40, (D)60, (E)80, and (F) 10wt% BC-50.

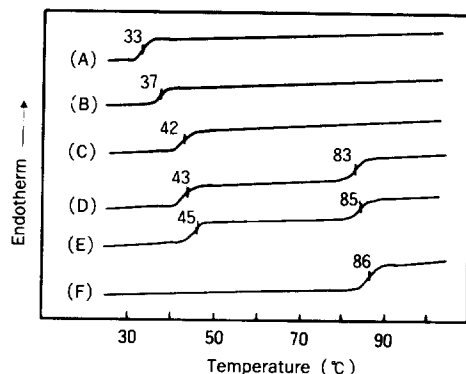


Fig. 2. DSC thermograms of PBT/BC-75 blends containing (A)0, (B)20, (C)40, (D)60, (E)80, and (F) 100wt% BC-75.

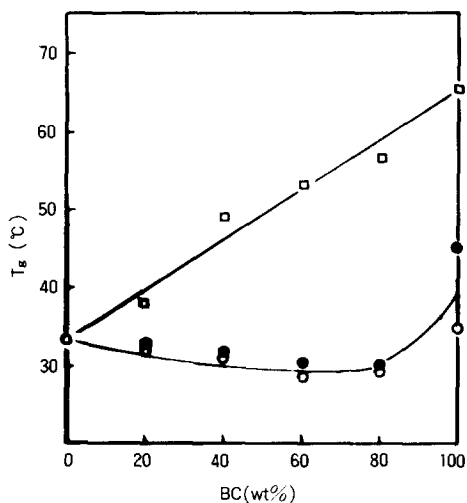


Fig. 3.  $T_g$  vs. wt% of BC in PBT/BC blends : (○)BC-10, (●)BC-25, (□)BC-50.

Fig. 5에는 BC중 PBT 블록의 함량을 50wt%로 고정시키고 PBT블록의  $\bar{M}_n$ 을 1000, 3000, 5000으로 변화시킨 경우 상용성의 변화를 나타내었는데, 분자량에 무관하게 모두 한개의  $T_g$ 를 갖는 좋은 상용성을 보였다.

파쇄단면의 Morphology

Fig. 6에 PBT와 BC블렌드물의 파쇄단면의 morphology를 SEM으로 관찰하여 나타내었는데, 앞  $T_g$  관찰에서 한개의  $T_g$ 가 관찰된 PBT와 BC-10, 혹은 BC-50의 블렌드물은 상분리가 없는 균일한 morphology를 관찰할 수 있으며 블렌드물에서 두개의 독립된  $T_g$ 를 관찰한 PBT와 BC-75의 블렌드의 경우는 미세한 상 분리를 관찰할 수 있다. 이상의 SEM 결과도 PBT와 BC의 상용성은 BC중 PBT블록의 함량이 증가할수록 좋아짐을 보여 준다.

녹는점( $T_m$ )

PBT와 BC-50의 블렌드물을 용융시킨 뒤 액체 질소에 담겨 급냉 시킨 후 20°C/min로 승온하면서 얻은 DSC thermogram을 Fig. 7에 도시하였는데, 각 고분자는 독립된 녹는점을 가지며 해당 고분자의 함량이 감소할수록 녹는점이 감소하는 경향을 보이고 있다. 한편 Fig. 7에서 MDI와

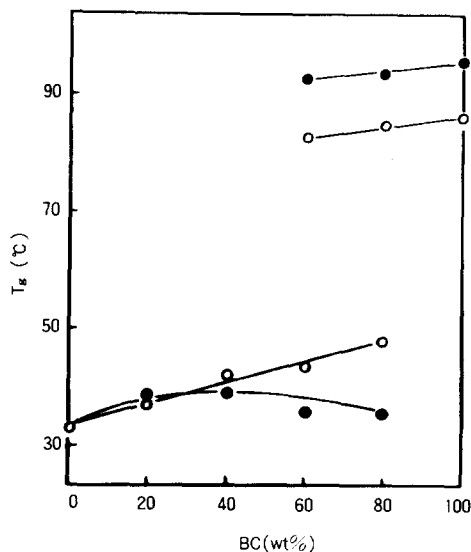


Fig. 4.  $T_g$  vs. wt% of BC in PBT/BC blends : (○)BC-75, (●)BC-90.

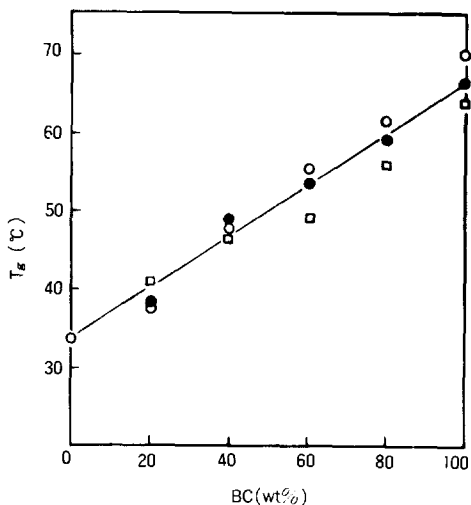


Fig. 5.  $T_g$  vs. wt% of BC in PBT/BC blends : (○)BC-1000, (●)BC-3000, (□)BC-5000.

BD로 합성된 BC는 두개의  $T_m$ 이 관찰되는데 이러한 현상을 segment의 길이의 차이, domain 크기의 차이 등으로 설명된다.<sup>15,16</sup>

일반적으로 고분자 블렌드물의 녹는점 내림 현상은 공결정 형성(cocrystallization), 결정크기의 감소, 비결정 영역에서의 상용성에 의한 희석효

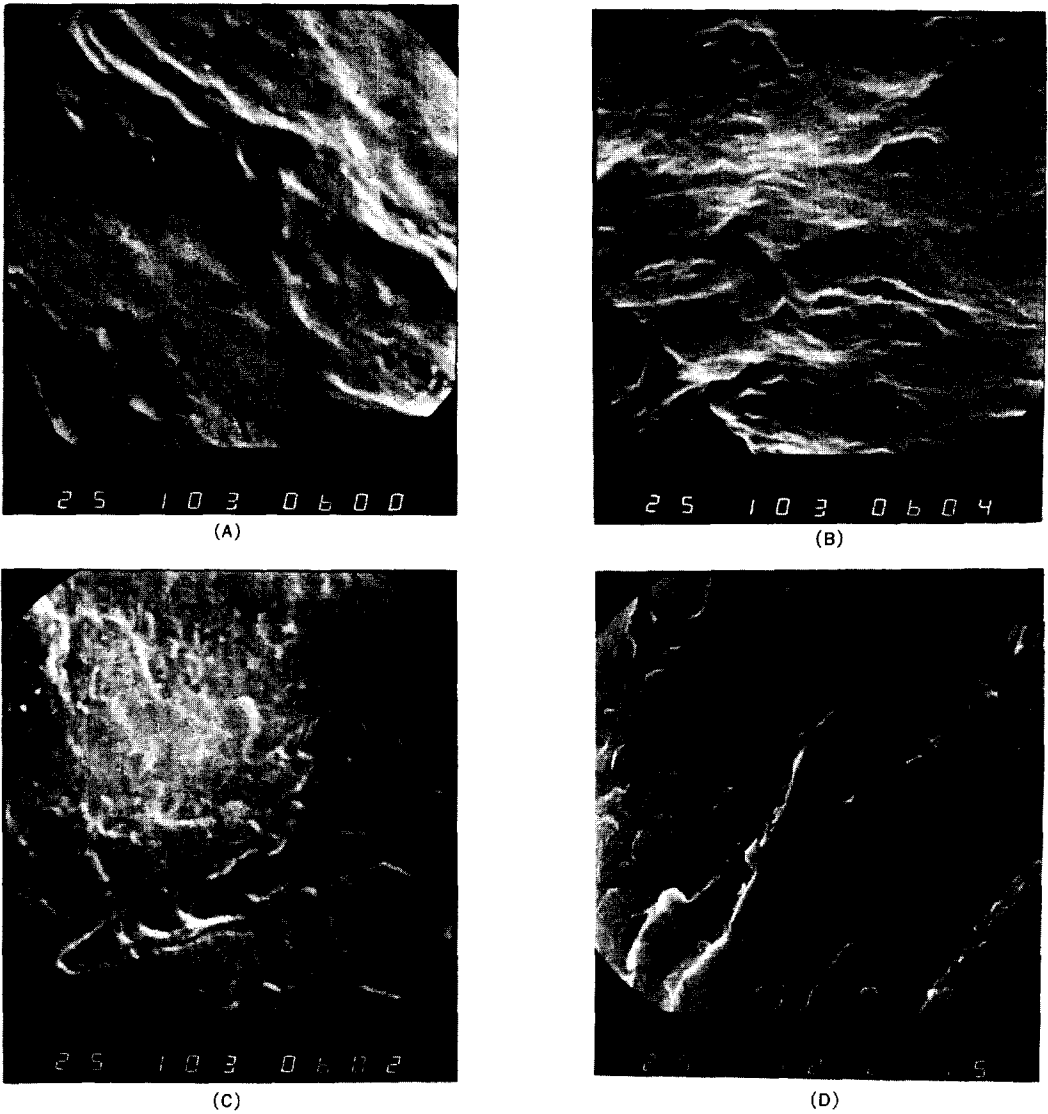


Fig. 6. Scanning electron micrographs of PBT/BC (40/60 wt%) blends : (A) PBT/BC-1000( $\times 10000$ ), (B) PBT/BC-10( $\times 10000$ ), (C) PBT/BC-50( $\times 10000$ ), (D) PBT/BC-75( $\times 1500$ ).

과 등에 기인할 수 있는데 PBT와 BC-50의 블렌드물의 경우 한개의  $T_g$ 를 갖는 좋은 상용성을 가지므로 Fig. 7에서 볼 수 있는 녹는점 내림은 상용성에 의한 희석효과에 주로 기인하는 것으로 생각 된다.<sup>17</sup> 이 경우 녹는점 내림의 크기는 다음 식(1)로 표현되며,<sup>18</sup>

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -(R V_{1u} / \Delta H_{1u} V_{2u}) \chi_{12} V_2^2 \quad (1)$$

$T_m^0$ 는 순수한 결정성 고분자의 녹는점,  $T_m$ 은 블렌드물에서의 고분자의 녹는점,  $\Delta H_{1u} / V_{1u}$ 는 순수한 결정의 단위 부피당 녹음열,  $V_{2u}$ 는 타성분의 몰부피,  $R$ 는 기체 상수,  $\chi_{12}$ 는 Flory-Huggins

interaction parameter,  $\nu_2$ 는 타성분 고분자의 부피 분율이다. 따라서 식(1)로 부터 두 고분자 간 상용성이 좋을수록 interaction parameter  $\chi_{12}$  값이 음으로 커져 녹는점 내림이 클 것임을 알 수 있다.

Fig. 8에 PBT와 BC의 블렌드물에서 PBT의 녹는점 변화를 도시 하였는데 BC중 PBT블록의 함량이 증가 할수록 PBT의 녹는점 내림의 정도가 큼을 볼 수 있는데, 이는 앞의  $T_g$  및 SEM 관찰에서와 같이 BC중 PBT블록의 함량이 증가함에 따라 PBT와의 상용성이 증가함을 보여 준다.

**결정화 온도( $T_{mc}$ )**

240°C에서 1분간 용융시킨 PBT와 BC-50의 블렌드물을 20°C/min로 강운시킬 때 얻어지는 강운 결정화 피크( $T_{mc}$ )를 Fig. 9에 도시하였는데, 모든 블렌드물에서 두 구성 고분자의  $T_{mc}$ 의 중간 위치에  $T_{mc}$  피크가 분리되지 않고 한 온도에서 나타남을 볼 수 있다. 이와 같이  $T_{mc}$ 가 분리되지 않고 한 온도에서 관찰되는 것은 두 구성 고분자의 공통구조를 가지므로 동시에 결정화하기 때문으로 생각되며, 이런 현상은 Nylon-6/PMMA-oligoamide 그래프트 공중합체 계에서도 관찰되었다.<sup>19</sup> 한편  $T_{mc}$ 의 위치가 두 구성 고분자

의  $T_{mc}$ 의 중간 위치에서 관찰되는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 녹는점 부근에서의 고분자의 결정화 속도는 녹는점으로부터의 과냉각 정도에 크게 의존하므로,<sup>20</sup> 상용성이 좋은 고분자 블렌드물에서 고분자의 녹는점 부근의 일정온도에서의 결정화 속도는 녹는점의 감소와 타성분의 희석효과에 의해 감소되며, 그 결과  $T_{mc}$ 의 감소가 수반된다. 그러나 결정성 고분자-결정성 고분자 블렌드물에서 녹는점이 낮은 고분자의 결정화

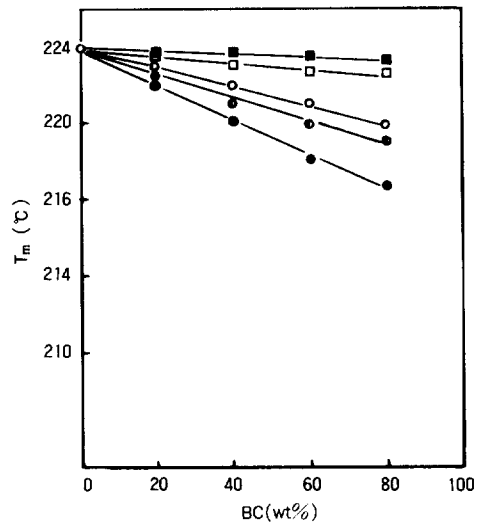


Fig. 8.  $T_m$  of PBT in PBT/BC blends : (●)BC-10, (●)BC-25, (○)BC-50, (□)BC-75, (■)BC-90.

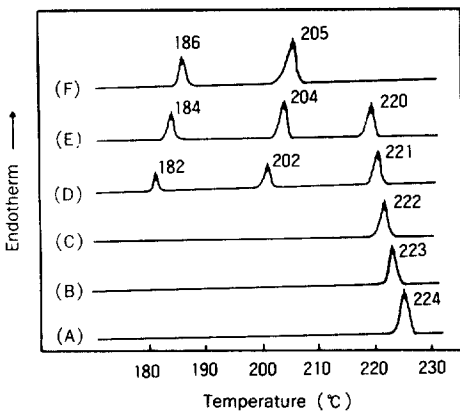


Fig. 7. Melting endothermic peaks of PBT/BC-50 blends containing (A)0, (B)20, (C)40, (D)60 (E)80, and (F) 100 wt% BC.

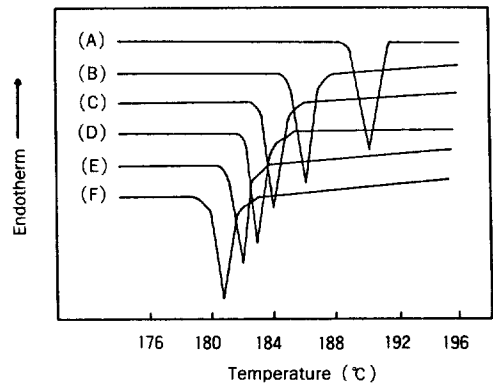


Fig. 9. DSC thermograms of  $T_{mc}$  of PBT/BC-50 blends containing (A)0, (B)20, (C)40, (D)60, (E)80, and (F) 100wt% BC-50.

속도는 먼저 결정화한 고분자의 기핵효과에 의해 증가됨을 관찰할 수 있다.<sup>17,20</sup>

따라서 Fig. 9에서  $T_{mc}$  가 두 구성 고분자의  $T_{mc}$  의 중간 위치에서 관찰되는 것은 녹는점이 높은 고분자의 결정화 속도의 지연효과와 녹는점이 낮은 고분자의 결정화 속도의 증가효과가 함께 나타난 것으로 생각된다. 이러한  $T_{mc}$  의 경향은 Fig. 10의 PBT와 BC-10 혹은 BC-50와의 블렌드물에서도 관찰할 수 있었다. 한편, Fig. 10의 PBT와 BC-75, BC-90과의 블렌드물의 경우는  $T_{mc}$  의 변화 양상이 아래로 볼록한 곡선 모양을 즉 조성고분자의 additive rule에 의한  $T_{mc}$  보다 아래로 변화하고 있는데, 이 경우는 두 구성 고분자의 녹는점이 비슷하여 녹는점이 낮은 고분자 PU의 결정화에서 기핵효과 보다 녹는점의 감소와 PBT에 의한 희석효과가 크게 나타난 결과로 생각되며, 이러한 경향은 Fig. 11에서 PBT와 BC-5000의 블렌드물에서도 관찰할 수 있었다.

이상의 비등온 결정화 거동에서 PBT의 결정화 속도는 가해진 BC에 의해 크게 지연되며, BC의 결정화 속도는 PBT와 녹는점 차이가 큰 경

우는 먼저 결정화한 PBT의 기핵효과가 크게 나타나 증가되나, 녹는점 차이가 작은 경우에는 녹는점 감소와 PBT의 희석효과가 크게 나타나 감소됨을 알 수 있다.

## 결론

PBT와 BC의 상용성은 BC중 PBT블록의 함량이 많을수록 좋아 PBT와 BC-75 혹은 BC-90 블렌드물에서는 구성 고분자의  $T_g$ 가 상대편 고분자의  $T_g$ 쪽으로 조금 이동되어 나타나는 부분적 상용성을 보였으나, PBT와 BC-10, BC-25 혹은 BC-50의 블렌드물은 한개의  $T_g$ 를 갖는 좋은 상용성을 가졌으며, PBT의  $T_m$ 도 BC중 PBT블록의 함량이 많을수록 크게 감소하였다.

블렌드물에서 PBT의 결정화 속도는 BC에 반해 지연되었으며, BC의 결정화 속도는 PBT와  $T_{mc}$  차이가 큰 경우는 가해진 PBT에 의해 증가하나,  $T_{mc}$  가 비슷한 경우는 오히려 감소하는 경향을 보였다.

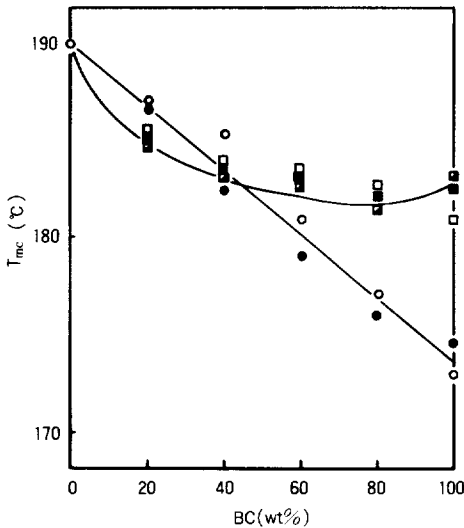


Fig. 10. Variation of  $T_{mc}$  of PBT/BC blends : (○)BC-10, (●)BC-25, (□)BC-50, (■)BC-75, (▣)BC-90.

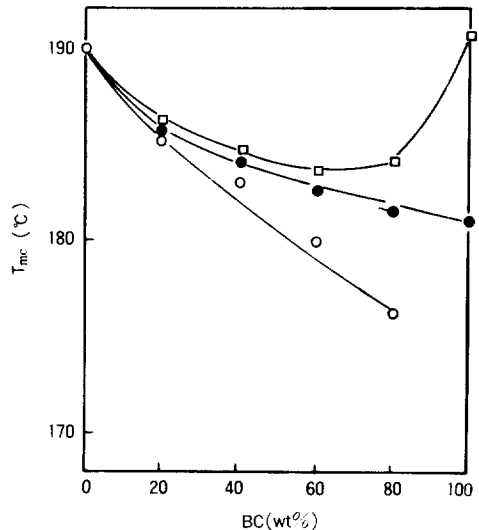


Fig. 11. Variation of  $T_{mc}$  of PBT/BC blends : (○)BC-1000, (●)BC-50, (□)BC-5000.

## 참 고 문 헌

1. 森川正信, 山本善行, *Japan Plastics*, **26**, 45 (1975).
2. A. W. Birley and X. Y. Chen, *Br. Polym. J.*, **17**, 297(1985).
3. S. Y. Hobbs, M. E. J. Dekkers, and V. H. Watkins, *Polym. Bull.*, **17**, 341(1987).
4. C. G. Seefriend, Jr., J. V. Koleske, and F. E. Critchfield, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 771(1976).
5. R. D. Deanin, S. B. Driscoll, and J. T. Krowchun, Jr., *Polym. Prepr.*, **20**, 664(1979).
6. K. Kosai and T. Higashino, *Nippon Setchaku Kyokai Shi.*, **11**, 2(1975).
7. S. Krause and B. Wang, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **24**, 35(1986).
8. W-C. Zin, R-J. Roe, *Macromolecules*, **17**, 183 (1984).
9. G. Goldbach, M. Kita, K. Meyer, and K. P. Richter, *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, **72**, 83(1986).
10. T. O. Ahn, Y. J. Youn, and H. M. Jeong, *Polymer (Korea)*, **13**, 221(1989).
11. Z. Lu, S. Krause, and M. Iskandar, *Macromolecules*, **15**, 367(1982).
12. A. K. Nandi, B. M. Mandal, and S. N. Bhattachayya, *Polym. Commun.*, **27**, 151(1986).
13. S. Saeki, J. M. G. Cowie, and I. J. McEwen, *Polymer*, **24**, 60(1983).
14. D. Allard, and R. E. Prud homme, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 559(1982).
15. S. L. Samuels and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 807(1973).
16. J. Blackwell and C. D. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 2169(1983).
17. A. Siemann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1053 (1982).
18. T. Nishi, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B17**, 517 (1980).
19. S. W. Seo, W. H. Jo, and W. S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 567 (1984).
20. T. O. Ahn and H. M. Jeong, *Polymer (Korea)*, **10**, 245(1986).