

## 폴리(에틸렌 나프탈레이트)의 가공 특성 향상 연구

김효갑 · 강호중<sup>†</sup>

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과  
(2005년 6월 2일 접수, 2005년 8월 29일 채택)

### Processability Enhancement in Melt Processing of Poly(ethylene naphthalate)

Hyogap Kim and Ho-Jong Kang<sup>†</sup>

Center for Advanced Functional Polymers,  
Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,  
#8 Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea  
(Received June 2, 2005; accepted August 29, 2005)

**초록 :** 폴리(에틸렌 나프탈레이트)(PEN)의 가공 특성 향상을 위하여 윤활제 첨가와 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)와의 블렌딩에 의한 상호에스테르 교환반응 유발에 따른 용융 점도 변화에 대하여 고찰하여 보았다. PEN에 윤활제로 calcium stearate(CaST)를 첨가한 결과, 점도를 낮출 수 있었으나 2 wt% 이상의 CaST 첨가는 PEN의 열분해를 촉진하여 기계적 물성이 현저히 감소됨을 확인하였다. PEN에 PET를 10 wt% 첨가하여 상호에스테르 교환반응을 유발시킨 PEN/PET 블렌드는 PEN보다 낮은 점도를 가지며 이에 1 wt%의 CaST 윤활제를 같이 첨가하면 CaST가 윤활제 역할을 하는 동시에 상호에스테르 교환반응 촉진제로 작용하여 추가적인 점도 감소가 일어남을 확인하였다.

**Abstract:** The lowering of melt viscosity has been investigated to achieve the processability enhancement in poly(ethylene naphthalate) (PEN) melt processing by the reactive melt blending with poly(ethylene terephthalate) (PET) and introducing lubricant as well. CaST lubricant resulted in the lowering of PEN melt viscosity but noticeable mechanical property drop was found in PEN with more than 2 wt% of lubricant due to the acceleration of thermal degradation by excess lubricant. PEN/PET (90/10) blend has less melt viscosity than PEN and transesterification between two polymers caused the additional viscosity depression. Further viscosity lowering was found in PEN/PET blend with CaST since CaST is acting as the catalyst of transesterification as well as a lubricant in PEN/PET blend.

**Keywords:** poly(ethylene naphthalate), rheological property, calcium stearate, blends, transesterification.

### 1. 서론

폴리(에틸렌 나프탈레이트)(PEN)는<sup>1</sup> 우수한 내열성 및 기계적 특성에 의하여 자기기록용 필름과 산업용 섬유 등의 용도로 그 사용 영역이 점차 확대되어지고 있다.<sup>2,3</sup> 현재 가장 보편적인 폴리에스테르인 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)에 비하여 PEN의 이러한 우수한 내열성 및 기계적 특성은 주사슬에 포함되어 있는 경직된 나프탈레이트 링에 기인되며 이러한 경직된 구조는 PET에 비하여 매우 높은 용융 점도를 나타내는 요인이 된다. 따라서 PEN의 용융가공에 있어서 기존에 PET에 적용되는 가공 방법 및 조건을 적용하는데 PEN의 높은 점도는 가공성을 떨어뜨리는 문제점을 야기시킨다.

PEN의 점도를 조절하는 방법으로는 고온 가공과 가공 첨가제로 윤활제(lubricant)의 적용을 들 수 있다. 가공 온도는 점도 조절에 가장 손쉬운 방법이나 높은 온도로 가공 기기 내에서 수지가 체류되면 열분해가 필연적으로 일어나게 되고 이러한 열분해는<sup>4,5</sup> PEN의 기계적 물성을 저하시키는 직접적인 요인이 된다. 따라서 낮은 온도에서 저점도를 유지하기 위해서는 윤활제의 적용이 필요하다. 윤활제는 크

게 고분자 주사슬의 분자 attraction을 최소화하여 점도를 감소시키는 내부 윤활제와 가공 기기의 금속 표면에 계면을 형성하여 고분자 용융체와 가공 기기 표면의 윤활성을 증가시키는 외부 윤활제를 들 수 있으며 대표적인 윤활제로는 acid ester lubricants와<sup>6</sup> calcium stearate를<sup>7,8</sup> 각각 들 수 있다. 전보에서<sup>9</sup> 확인한 바와 같이 이러한 윤활제를 폴리에스테르에 첨가시키는 경우 점도를 감소시킬 수 있으나 윤활제의 함량이 증가됨에 따라 윤활제가 열분해를 촉진시키는 역할을 하여 폴리에스테르의 기계적 물성이 급격하게 감소하여 그 사용 함량이 매우 제한적이다. 폴리에스테르의 용융 온도 및 점도를 조절하는 또 하나의 방법으로서 중합 시 소량의 공중합체를 형성시키는 것은 이미 잘 알려진 바 있다. PEN에 공중합체를 형성시키는 방법으로 용융 반응 가공이 널리 알려져 있다. 용융 반응 가공에서는 두 가지의 폴리에스테르가 여러 가지 메커니즘에<sup>10-13</sup> 의하여 상호에스테르 교환반응이 발생되고 따라서 이들의 열적 특성 및 결정화 거동 그리고 유변 특성들이 매우 달라지게 된다.

본 연구에서는 PEN의 가공 특성을 증가시키기 위하여 외부 윤활제인 calcium stearate를 적용시켜 이에 따른 PEN의 점도 및 물성변화를 고찰하고 아울러 PET와 반응 용융 가공을 통하여 PEN에 PEN-PET 공중합체를 형성시키고 이에 따른 용융 점도 변화를 함께 고찰

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed. E-mail: hjkang@dku.edu

하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료 및 시료 제조

본 연구에서 사용한 폴리(에틸렌 나프탈레이트)(PEN)와 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)는 일본 Teijin사와 한국 SKC의 필름용 grade를 각각 공급받아 사용하였다. PEN의 점도를 조절하기 위한 윤활제로는 송원산업으로부터 분자량이 607인 calcium stearate(CaST)을 공급받아 이를 PEN에 1~5 wt% 첨가하여 사용하였다. 윤활제의 첨가를 위하여 Haake사의 Rheomix 600P internal mixer를 이용하였으며 280 °C에서 10분간 윤활제를 PEN에 혼합하였다. PEN과 PET의 블렌드는 조성비(PEN/PET)를 90/10, 75/25, 50/50, 75/25로 하여 internal mixer에서 280 °C에서 10분간 블렌딩하였으며 90/10 블렌드의 경우 윤활제를 1, 3 wt% 각각 첨가하여 윤활제가 함유된 PEN/PET 블렌드를 제조하였다.

### 2.2 유변 물성 측정

PEN과 PEN/PET 그리고 윤활제가 첨가된 PEN과 PEN/PET 블렌드는 100 °C에서 4시간 건조 후 직경이 0.5 mm이고 L/D가 30인 다이가 장착된 Instron 모세관 점도계(model 3211)를 사용하여 질소 기류 하에서 이들의 겔보기 용융 점도를 측정하였다. 이때 측정온도는 290~340 °C 이었으며 전단 속도의 범위는  $10^1 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ 로 하였다. PEN/PET 블렌드의 경우 블렌드의 상호에스테르 교환반응을 증가시키기 위하여 모세관 점도계 바렐에서 290 °C에서 20분간 체류시킨 후 용융 점도를 측정하였다.

### 2.3 열분해에 따른 PEN의 물성 변화

PEN과 윤활제가 첨가된 PEN의 가공 시 열분해에 따른 분자량 변화를 Shott Gerate사의 AVS 400 자동 점도계를 이용하여 이들의 고유 점도를 75 °C에서 측정하였으며 이때 사용한 용매는 o-chlorophenol이었다. LLOYDE사의 만능재료시험기(UTM model : LR-10K)를 사용하여 KS M 3006 규정에 따라 모세관 점도계에서 얻은 extrudate의 인장강도와 신율을 측정하였다.

### 2.4 상호에스테르 교환반응 측정

PEN/PET 블렌드의 상호에스테르 교환반응 정도를 측정하기 위하여 Varian사의 proton NMR(model : Gemini 200, 200MHz) 을 사용하였다. NMR 시료는 이미 보고된 본 연구진의 실험에서와<sup>14</sup> 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 비를 구하여 이를 상호에스테르 교환반응의 정도로 나타내었다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 가공 온도에 의한 PEN의 점도 조절

Figure 1에 PEN 용융 가공에 적용되는 전단 속도에서의 용융 점도를 290~340 °C 온도 범위에서 측정하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 290 °C에서 PET와 비교하여 매우 높은 점도를 나타내며 PEN의 가공 특성 항상 즉, 점도를 감소시키기 위하여 전단 속도를 180에서 540  $\text{sec}^{-1}$ 으로 올려주어도 점도가 낮아지는 shear thinning 현상이 크지 않음을 알 수 있다. 따라서 290 °C의 PET와 유사한 점

도를 얻기 위해서는 가공 온도를 320 °C 까지 올려야 함을 알 수 있다. 가공 온도를 올릴 경우 Figure 2(a)에서 보는 바와 같이 340 °C에

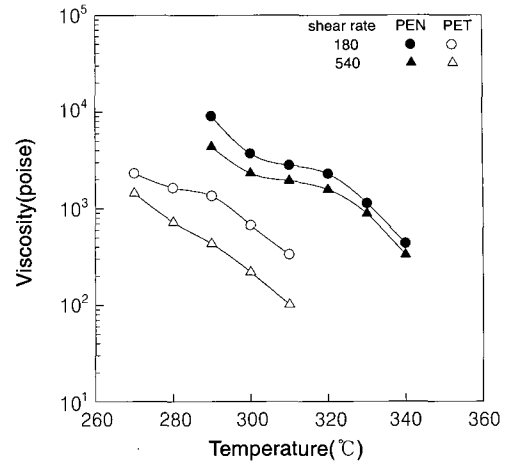


Figure 1. Rheological properties of PEN as a function of processing temperature.

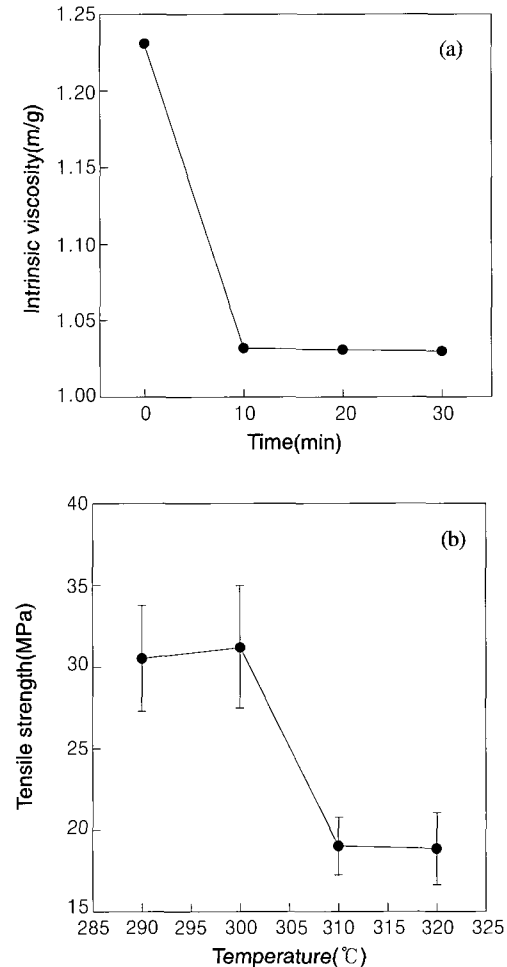


Figure 2. Effect of high temperature processing on (a) the intrinsic viscosity of PEN at 340 °C and (b) the tensile strength of PEN at various processing temperature for 10 min.

서 10분만 유지하더라도 고유 점도가 가공 전 1.24에서 가공 후 1.03으로 현저하게 감소함을 볼 수 있으며 이는 고온에서 PEN의 주사슬 열분해에 의하여 분자량이 감소함에 기인된다. 이러한 분자량의 감소는 Figure 2(b)에서 보는 바와 같이 기계적 특성의 저하로 이어지게 된다. 즉 PEN의 점도를 낮추기 위해서 가공 온도를 310 °C 이상으로 설정하는 경우 얻어진 PEN extrudate의 인장 강도가 40% 이상 감소함을 알 수 있다. 따라서 PEN이 갖는 우수한 기계적 특성을 유지하기 위해서는 300 °C 이하에서 가공하여야 하며 그 이상에서는 가공 기기 내에서의 체류 시간을 최소화할 필요성이 있음을 알 수 있다.

3.2 윤활제 첨가에 의한 PEN의 점도 조절

PEN의 용융 점도를 낮추는 방법으로 외부 윤활제인 CaST를 적용할 수 있다. 내부 윤활제의 경우 윤활제가 PEN 내에 존재함에 따라 분자량이 작은 윤활제 자체가 PEN의 기계적 물성을 감소시키는 결과를 초래할 수 있다. 본 연구에서는 외부 윤활제인 CaST를 PEN에 적용시키고 용융 점도의 변화 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 1 wt%의 적은 양의 윤활제 첨가에 의하여 점도가 현저하게 감소함을 확인할 수 있으며 윤활제의 함량을 증가시킬수록 점도의 감소가 더 일어남을 알 수 있다. 이러한 점도의 감소는 낮은 전단 속도에서 더 두드러짐을 확인할 수 있다. 윤활제에 의한 점도감소 이유는 잘 알려진 바와 같이 사용 CaST는 모세관 점도계 바렐 금속 표면에 계면을 만들어 PEN과 가공 기기 사이 마찰력을 감소시키고 그 결과 압출 응력을 감소시켜 현저한 점도 저하를 초래한다. 하지만 동일 온도에서 PET의 점도와 유사한 수준의 점도를 얻기 위해서는 최소 5 wt%의 윤활제가 첨가되어야 하나 전보에서<sup>10</sup> 확인된 바와 같이 과다한 CaST의 첨가는 PEN의 열분해를 촉진시키고 그 결과, 기계적 물성 감소를 유발시킨다. Figure 4(a)에 CaST가 5 wt% 첨가된 PEN을 290 °C에서 가공할 때 기기 내의 체류 시간에 따라 고유 점도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 순수 PEN과는 달리 Figure 2(a)에서 확인된 바와 같이 윤활제가 첨가된 PEN의 열처리 전 고유 점도가 1.24에서 1.04 정도로 감소되고 290 °C로 기기 내에 체류시키면 체류 시간이 증가됨에 따라 고유 점도가 1.035 정도로 감소함을 알 수 있다. 고유 점도 감소는 그림에서 보는 바와 같이 340 °C에서 가공한 PEN에 비하여 적

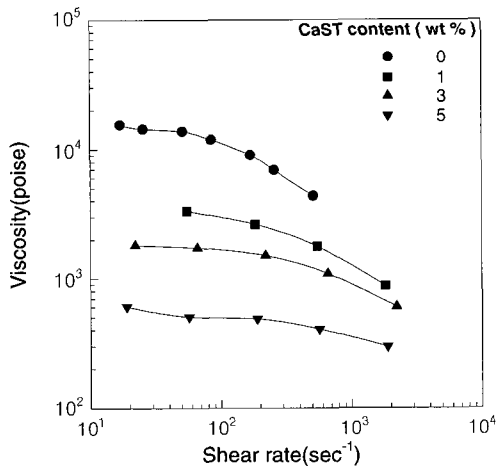


Figure 3. Lowering of melt viscosity of PEN by applying calcium stearate as a lubricant at 290 °C.

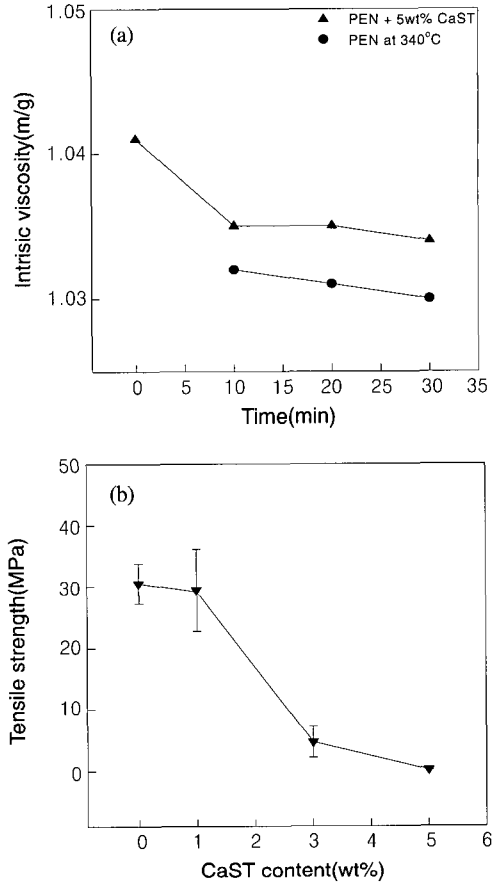


Figure 4. Effect of calcium stearate on physical properties of PEN at 290 °C; (a) intrinsic viscosity and (b) tensile strength.

지만 290 °C라는 낮은 온도에서의 가공을 고려한다면 매우 감소의 폭이 큼을 알 수 있다. 이러한 이유는 CaST가 윤활제 역할을 하는 동시에 열분해를 촉진시키는 역할을 하기 때문이다. Figure 4(b)에 윤활제의 함량의 변화에 따라 기계적 강도의 변화를 나타내었다. 예 측한 바와 같이 윤활제를 3 wt% 이상 첨가하는 경우 인장강도가 급격히 감소함을 알 수 있으며 이러한 감소는 Figure 2(b)의 고온 가공에서의 인장 강도 감소보다도 더 두드러짐을 알 수 있다. 이는 CaST가 열분해를 촉진시키는 동시에 과량의 CaST가 가공기와 바렐의 표면에 존재하지 않고 PEN 안으로 들어가 윤활제의 낮은 분자량에 의하여 PEN의 기계적 물성을 감소시키는 요인으로 작용하며 동시에 고유 점도를 감소시키는 것으로 보아 PEN의 열분해 또한 촉진시키는 것을 알 수 있다. 이상의 결과로 보아 CaST를 이용하여 PEN의 점도를 낮추기 위해서는 CaST의 함량을 2 wt% 이내로 제한해야 함을 알 수 있다.

3.3 상호에스테르 교환반응에 의한 PEN의 점도 조절

윤활제의 첨가가 PEN의 분자량 감소 및 기계적 특성 감소를 유발함에 따라 또 하나의 방법인 용융 반응 가공을 통하여 PEN에 PEN-PET 공중합체를 형성시키고 형성된 공중합체가 용융 점도를 감소시키는 방법을 적용하였다. Figure 5에 PEN/PET의 조성비를 다르게 하여 290 °C에서 점도를 측정하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PET의 함량이 증가될수록 점도가 감소됨을 알 수 있다. 이 방법의 경우 PEN의 우수한 특성 중에 하나인 내열

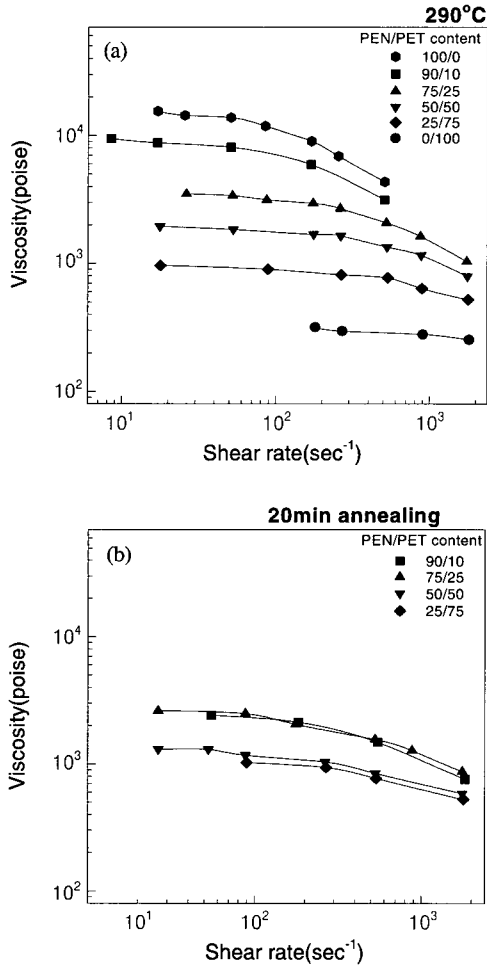


Figure 5. Rheological properties of PEN/PET blends at 290 °C as a function of (a) blend composition and (b) transesterification (20 min annealing).

및 기계적 특성을 유지하기 위해서는 PET의 함량을 최소화하여야 한다. 하지만 PET의 함량을 최소화하였을 경우 블렌딩에 따른 점도 감소는 매우 미미하다. Figure 5(b)에서와 같이 이들 블렌드를 열처리하면 상호에스테르 교환반응의 증가에 의하여 PET의 함량을 최소화시키면서 PEN의 점도를 낮출 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 PET의 함량이 10~25% 첨가된 PEN/PET 블렌드는 유사한 용융점도를 가짐을 알 수 있다. 이러한 이유는 열처리하기 전의 PEN/PET 블렌드에서는 낮은 온도에서의 블렌딩하였기 때문에 Figure 6(a)에서 보는 바와 같이 PEN/PET 공중합체로부터 기인된 4.9와 4.8 ppm 피크 중간에 나타나는 피크의 발현이 매우 미약함을 알 수 있으며 특히 90/10 블렌드의 경우 상호에스테르 교환반응이 매우 적음을 알 수 있다. 하지만 이들 블렌드를 열처리했을 경우, Figure 6(b)에서 보는 바와 같이 PEN-PET 공중합체에서 기인되는 피크가 현저하게 증가함을 확인할 수 있다. 4.9 ppm과 4.8 ppm 피크와 이들 중간 피크의 면적 비로부터 상호에스테르 교환반응 정도를 계산하여 Figure 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 전의 PEN/PET 블렌드의 상호에스테르 교환반응의 정도 즉 공중합체의 형성 정도는 조성비에 따라 다르지만 5~10% 정도 형성된 것을 알 수 있으나 열처리 후의 PEN/PET 블렌드의 경우 상호에스테르 교환반응이

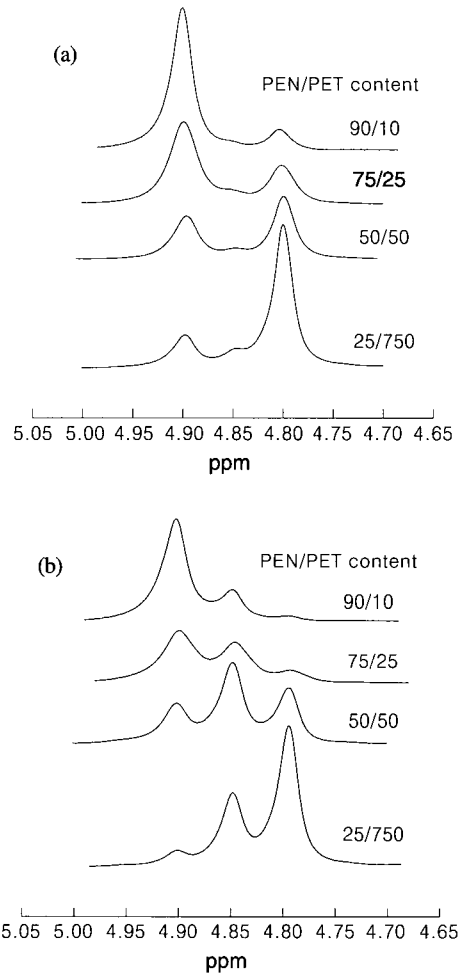


Figure 6. NMR spectra of PEN/PET blends; (a) unannealed PEN/PET blends and (b) annealed PEN/PET blend at 290 °C for 20 min.

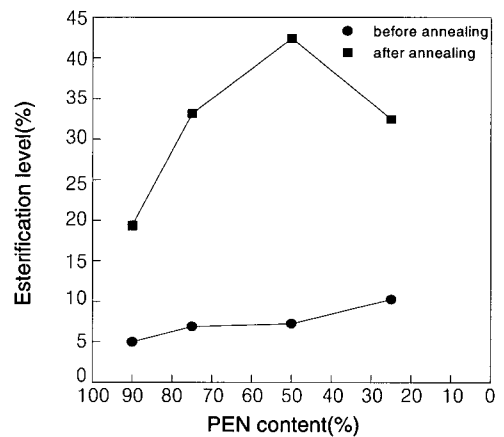
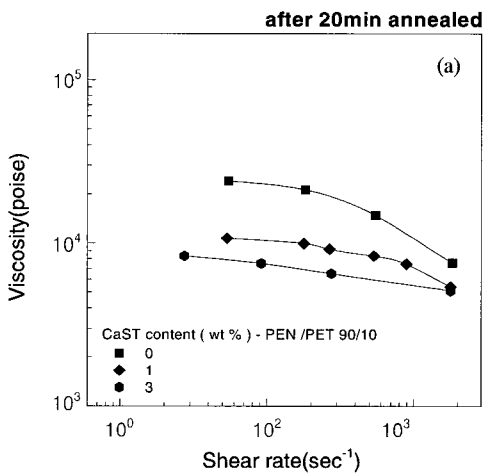
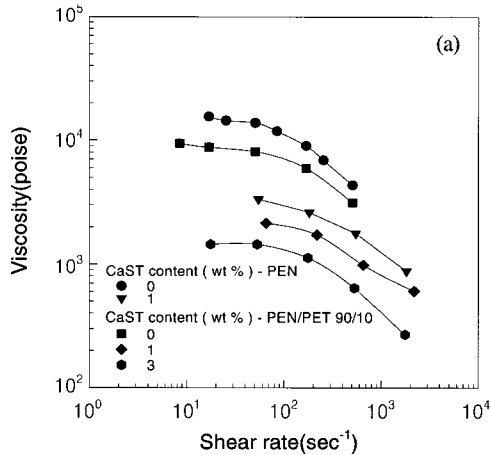


Figure 7. The level of transesterification of PEN/PET blends at 290 °C for 20 min.

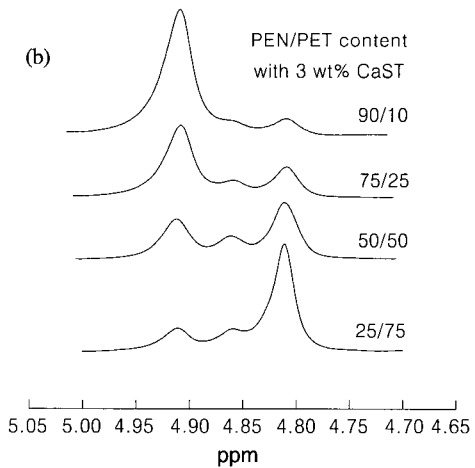
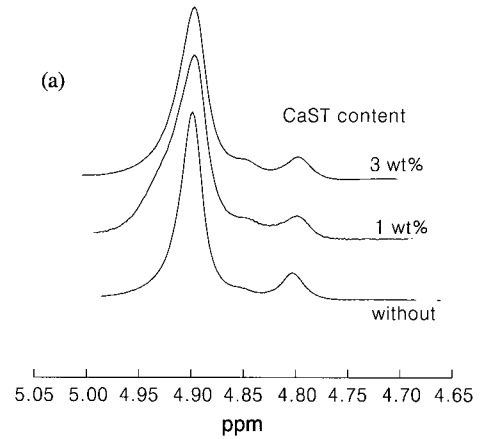
환반응이 20~45% 까지 증가함을 알 수 있으며 50/50 조성비에서 상호에스테르 교환반응 정도가 가장 많이 증가함을 알 수 있다. PEN의 조성이 가장 많은 즉 PEN의 고유 특성을 가질 수 있는 90/10 블렌드에서도 상호교환반응이 열처리에 의하여 5%에서 20%로 증가되



**Figure 8.** Rheological properties of PEN/PET blends at 290 °C with calcium stearate as a function of (a) blend composition and (b) transesterification (20 min annealing at 290 °C).

있음을 알 수 있으며 이러한 상호에스테르 교환반응에 의하여 형성된 공중합체는 Figure 6(b)에서와 같은 점도의 감소를 초래하게 된다.

Figure 8(a)에 90/10 PEN/PET 블렌드와 이들 블렌드에 윤활제로 CaST를 1 wt% 첨가한 블렌드의 점도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 블렌드에 의한 점도 감소와 함께 윤활제의 첨가에 의한 점도 감소가 동시에 일어나는 윤활제를 첨가한 PEN/PET 블렌드를 열처리하여 점도를 측정된 결과 Figure 8(b)에서 보는 바와 같이 윤활제를 첨가하지 않은 75/25의 블렌드와 유사한 점도 그리고 PEN에 3 wt%의 윤활제를 첨가한 정도의 점도를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 PEN/PET 90/10 블렌드에 윤활제를 첨가하는 경우 시너지 효과에 의하여 점도가 더욱 더 감소됨을 의미한다. 시너지 효과의 이유를 확인하기 위하여 이들 블렌드의 NMR spectra를 확인하여 Figure 9에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PEN/PET 블렌드에 CaST를 첨가하면 열처리 전에도 4.9와 4.8 ppm의 중간에 PEN-PET 공중합체에 기인되는 피크가 생김을 알 수 있다. 이는 CaST가 PEN의 윤활제로 작용하는 한편 PEN과 PET의 상호에스테르 교환반응의 촉매로서 작용함을 의미한다. Figure 10에 윤활제가 첨가된 90/10 블렌드의 기계적 물성을 290와 320 °C에서 가공된 PEN 그리고 윤활제가 5 wt% 첨가된 PEN과 비교하여 나타내었다. 그림에서



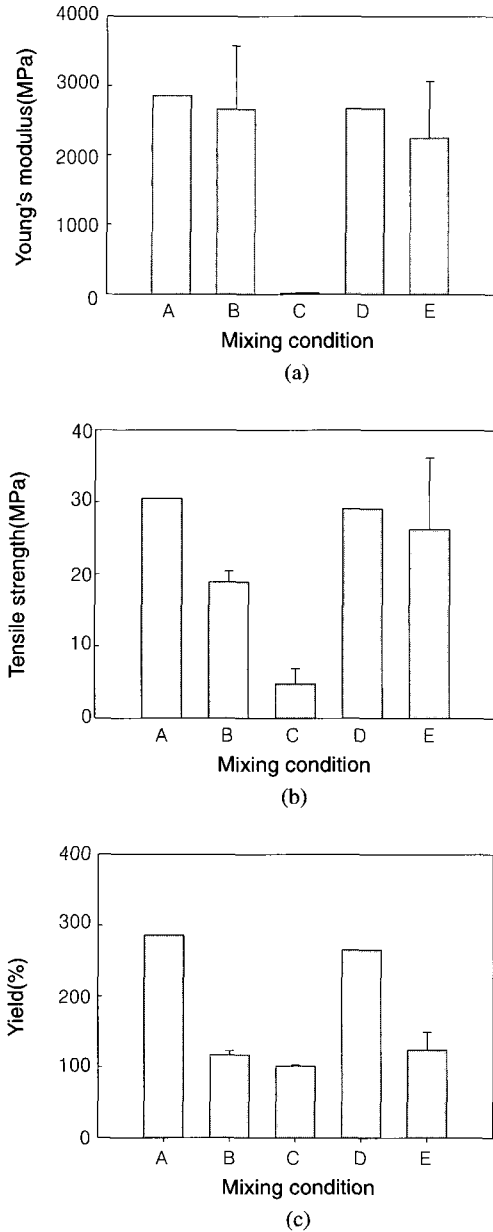
**Figure 9.** Effect of calcium stearate on the transesterification in PEN/PET blends. Annealing temperature is 290 °C for 20 min; (a) CaST content (90/10) and (b) blend composition (CaST 1 wt%).

보는 바와 같이 점도를 낮추기 위해 PEN에 윤활제가 과량 첨가되는 경우 PEN의 우수한 특징 중에 하나인 기계적 특성이 현저히 감소됨을 알 수 있으며 320 °C 고온 가공 또한 기계적 물성이 현저히 감소되는 반면 90/10 블렌드의 경우 Figure 8에서 보는 바와 같이 상당한 점도 감소와 함께 기계적 물성 특히 기계적 강도가 유지됨을 알 수 있다. 하지만 신율은 다른 두 경우와 마찬가지로 감소됨을 보인다.

**4. 결론**

본 연구에서는 PEN의 가공 특성을 향상하기 위한 방안으로 윤활제의 첨가와 PET와의 반응 용융 가공을 시도하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) PEN의 용융 점도는 고온 가공에 의하여 낮출 수 있으나 필연적으로 열분해가 발생하여 분자량을 감소시키고 그 결과, PEN의 기계적 물성이 현저히 감소함을 확인하였다.
- 2) 윤활제 CaST의 첨가에 의하여 PEN의 점도를 낮출 수 있으나 과량의 CaST의 첨가는 낮은 온도에서 PEN의 열분해를 촉진시켜 분자량의 감소와 함께 기계적 물성이 감소됨을 알 수 있어 윤활제는



**Figure 10.** Mechanical properties of PEN at 290 °C (A), PEN at 320 °C (B), PEN at 290 °C with 5 wt% calcium stearate (C), PEN/PET(90/10) at blend 290 °C (D), and PEN/PET blend (90/10) with calcium stearate 1 wt% at 290 °C (E). (a) Young's modulus, (b) tensile strength, and (c) elongation at break.

2 wt% 이내로 첨가해야함을 알 수 있었다.

3) PET와의 반응 용융 가공에 의하여 PEN의 점도를 낮출 수 있으나 PEN의 우수한 열적 기계적 특성을 유지하기 위해서는 PET의 함량을 10 wt% 내외로 조절하여야 함을 알 수 있었다. 열처리에 의한 상호에스테르 교환반응을 유도하여 공중합체의 양을 증가시킴으로 PEN/PET 블렌드의 점도를 더 낮출 수 있었다.

4) PEN/PET 블렌드에 1 wt% 이하의 윤활제를 첨가하면 추가적인 점도 감소를 얻을 수 있으며 이는 윤활제가 윤활기능과 함께 PEN/PET의 상호에스테르 교환반응의 촉매로 작용함을 기인되며 이로부터 얻어진 PEN/PET 블렌드는 낮은 점도를 가짐과 동시에 유사한 기계적 강도를 유지함을 알 수 있었다.

**감사의 글 :** 이 연구는 2004학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

1. J. P. Cook, H. P. W. Hugill, and A. R. Lowe, British Patent 604073 (1948).
2. S. Shimotsuma, T. Asai, M. Hosoi, and H. M. Masuda, U.S. Patent 3,937,754 (1976).
3. T. Kuratsuji, S. Kawase, T. Shima, S. Shimotsuma, and M. Hosoi, U.S. Patent 3,961,008 (1974).
4. J. Lee, S. Park, S. Park, and D. Baek, U.S. Patent 6,270,851(2001).
5. K. Lee, J. Lee, and H. Chung, Koran Patent 0343518 (2002).
6. J. Edenbaum, *Plastic Additives and Modifiers Handbook*, Chapter 55, Chapman & Hall, New York, 1992.
7. R. Lindner, *Plastic Compounding*, 35 (1981).
8. E. B. Rabinovitch, E. Lacatus, and J. W. Summer, *J. Vinyl. Technol.*, **6**, 98 (1984).
9. H. Kim, J. Kim, S. Lim, K. Lee, M. Park, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **28**, 239 (2004).
10. A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci.*, **16**, 367 (1981).
11. R. S. Poter and L. Wang, *Polymer*, **33**, 2019 (1992).
12. M. E. Stewart, A. J. Cox, and D. M. Naylor, *Polymer*, **34**, 4060 (1993).
13. M. Guo and H. G. Zachmann, *Polymer*, **34**, 2503 (1993).
14. J. O. Park, S. W. Chun, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **22**, 943 (1998).