

Isosorbide가 함유된 바이오 기반 PET와 polycarbonate 블렌드의 제조 및 특성 연구

박지수¹, 남병욱^{1*}, 박준서¹

¹한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부 응용화학공학과

Preparation and characterization of isosorbide based PET/polycarbonate blends

Ji-Soo Park¹, Byeong-Uk Nam^{1*} and Jun-Seo Park¹

¹Department of Applied Chemical Engineering, School of Energy·Materials·Chemical Engineering,
Korea University of Technology and Education

요 약 PEIT는 옥수수과 같은 재생 가능한 자원에서 유래한 isosorbide monomer를 이용하여 bio-contents를 함유하고 있는 PET이다. 하지만 isosorbide contents가 향상될수록 기계적물성이 감소하는 단점이 있다. 본 연구에서는 우수한 기계적 물성을 가지고 있는 polycarbonate를 이용하여 PEIT의 단점을 보완하고, 또한 PEIT를 이용하여 PC의 인장신율을 향상을 통해 성형가공성을 개선하고자 하였다. 이축압출기를 통해 제조한 PEIT/PC 블렌드에서 polycarbonate가 모폴로지, 유리전이온도거동, 열적안정성 및 기계적 물성에 미치는 영향을 확인하기 위해 FE-SEM, DMA, TGA, UTM 및 Izod impact tester를 통하여 분석을 수행하였다. 이로써 우수한 기계적 물성을 가진 polycarbonate는 PEIT와 상용성이 있음을 확인하였으며, 특히 PEIT25PC75 조성에서 열적 안정성 및 기계적 특성의 향상이 뛰어난 것을 알 수 있었다.

Abstract Poly(ethylene-co-isosorbide terephthalate) (PEIT) is interest in polymer which has isosorbide monomer that is renewable resources such as corn. However, there is important drawback which is low mechanical properties as increasing isosorbide contents. In this study, polycarbonate used to make up for drawback of mechanical properties of PEIT. In addition, PEIT used to improve the tensile elongation of polycarbonate because PEIT has good sheet processability. The effect of polycarbonate on morphology, thermal and mechanical properties were investigated using FE-SEM, DMA, TGA, UTM, and notched izod impact strength tester. As a result of this study, PEIT/PC blends were in compatible system and polycarbonate can act as an improvement of thermal stability and mechanical properties in the blends.

Key Words : Poly(ethylene-co-isosorbide terephthalate), Polycarbonate, Morphology, Thermal properties, Mechanical properties.

1. 서론

옥수수와 같은 재생 가능한 자원에서 파생된 글루코스
는 isosorbide 모노머로 전환이 가능하며, Poly(ethylene-

o-isosorbide terephthalate) (PEIT)는 isosorbide 모노머를
이용한 코폴리에스테르이다[1].

현재 PEIT를 이용한 고분자 블렌드 및 나노복합재 제
조에 대한 연구가 이루어져 PEIT의 응용분야를 다양화하

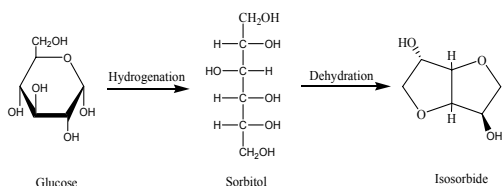
본 논문은 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과(No. 2012025557)이며, 또한 한국기술교육대
학교 교육연구진흥비 지원에 의해 수행되었음.

*Corresponding Author : Byeong-Uk Nam(Korea University of Technology and Education)

Tel: +82-41-560-1345 email: bunam@koreatech.ac.kr

Received October 28, 2013 Revised December 17, 2013 Accepted February 5, 2014

고 있다. 더불어 PET를 제외한 isosorbide 모노머를 이용한 방향족 폴리에스터로는 poly(trimethylene terephthalate) (PTT)[2,3]와 poly(buthylene terephthalate) (PBT)[4,5]가 있으며 지방족 폴리에스터[6,7]도 있다.



[Fig. 1] Steps of making an isosorbide monomer from glucose

Fig. 1은 글루코스의 수소화 과정과 sorbitol의 탈수 과정을 거쳐 isosorbide 모노머를 제조하는 단계를 설명하고 있다[8].

또한, Fig. 2에 isosorbide 모노머를 이용하여 PEIT를 합성하는 모식도를 나타내었다.

Isosorbide 모노머와 PET의 공중합으로 만들어지는 PEIT에서 isosorbide 모노머는 PET의 열변형 온도 및 유리전이온도를 향상하여 제품의 성형성을 개선시킨다. 또한 PEIT는 무정형고분자로서 투명성이 우수하며, 화학약품에 강하다는 것이 장점이다. 하지만 바이오매스 함량이 어느 일정 mol% 이상으로 증가할 시 isosorbide 모노머가 negative한 성질로 작용하여 기계적 물성이 감소하는 경향을 보인다[9].

상용화된 엔지니어링 플라스틱인 폴리카보네이트는 고투명성과 우수한 기계적 물성을 가지고 있어 다양한 고분자와의 블렌드를 통하여 기계적 물성을 보완해왔다. 하지만 PC의 가장 큰 단점은 화학약품에 취약하다는 점이다.

본 연구에서는 PEIT내 isosorbide 모노머의 mol%에 따른 기계적 물성 감소를 polycarbonate를 이용하여 강인성을 증가함으로써 기계적 물성이 개선된 PEIT/PC 블렌드를 이축압출기를 이용하여 제조하였고, FE-SEM, DMA, TGA, UTM 및 IZOD 충격강도 시험기를 이용하여 모폴로지, 열적 및 기계적 특성을 측정하였다.

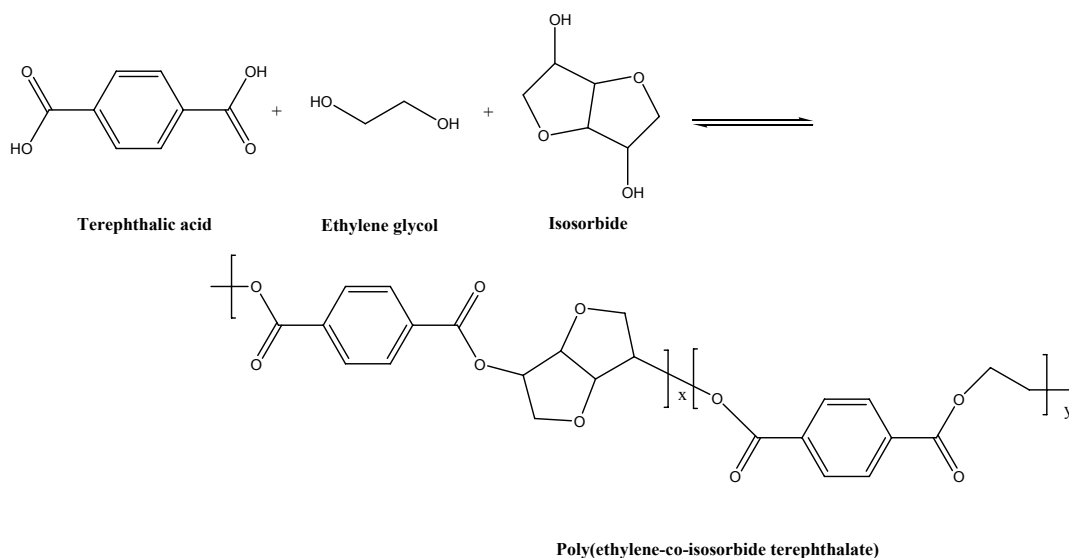
2. 실험방법

2.1 Materials

본 연구에 사용된 poly(ethylene-co-isosorbide terephthalate) (PEIT)는 SK Chemical 社의 Ecozen T-120 (Isosorbide contents=15mol%)을 사용하였으며, polycarbonate는 LOTTE Chemical 社의 HOPELEX P-1150 (Low viscosity, MI=15g/10min at 300℃,1.2kg)을 사용하였다.

2.2 PEIT/PC 블렌드의 제조

용융블렌딩법을 이용하여 무게 조성비 PEIT/PC 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100으로 블렌드를 제조하였다. 제조에 사용된 장비는 Bautek 社의 BA-19 이축압출



[Fig. 2] Synthesis of poly(ethylene-co-isosorbide terephthalate) (PEIT)

기 (L/D=40, 19Φ, co-rotating)를 사용하였으며, 200℃ (hopper)에서 260℃(die)의 배럴 온도에서 200rpm의 속도로 제조하였다. 제조하여 얻어진 샘플을 진공오븐에서 24시간 건조 후 기계적 물성 측정을 위해 황화기계공업의 HVM25VS를 이용하여 사출 성형으로 표준 시편을 만들었다.

2.3 Morphology phase

블렌드의 도메인을 관찰하기 위하여 JEOL 社の FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-7500F)을 사용하였다. FE-SEM 시편은 액체질소에 급랭하여 파단한 후 백금 코팅하여 시편의 단면을 관찰하였다.

2.4 열적 특성

PEIT와 PC사이의 열적거동 변화를 관찰하기 위하여 DMA (Perkin Elmer, DMA 8000)의 damping peak를 이용하여 블렌드의 유리전이온도 거동을 관찰하였다. 또한, TGA (Perkin Elmer, TGA4000)를 통하여 블렌드의 열적 안정성을 측정하였다. DMA는 -10℃에서 200℃까지 2℃/min의 승온 속도로 측정하였으며, TGA는 30℃에서 800℃까지 10℃/min의 승온 속도로 질소분위기에서 측정하였다.

2.5 기계적 특성

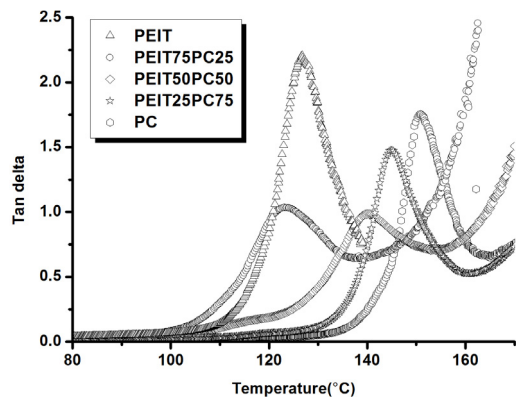
사출 성형기를 이용하여 얻어진 시편을 UTM (Universal Testing Machine, Tinius olsen, H5K-T)을 이용하여 ASTM D638 규격에 따라 인장강도와 인장신율을 동일 조건하에서 5회 측정하였다. 또한, ASTM D256의 규격에 의거하여 제조된 아이조드 충격강도 시편을 노칭 성형기로 Notch한 다음 Izod 충격시험기 (Izod impact tester, QM 700A, Korea)를 이용하여 충격강도를 동일 조건하에서 5회 측정 후 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 DMA 분석

PEIT와 PC 사이의 유리전이온도 거동을 나타낸 DMA thermogram 결과를 Fig. 3에 나타내었다. PC와 PEIT의 경우 각각 150℃와 125℃ 부근에서 유리전이온도가 각각 관찰되었다. 하지만 PEIT/PC 블렌드의 전 조성에서 단일 유리전이온도를 보이는 것을 확인하였다. PEIT25PC75 조성에서는 144.2℃ 그리고 PEIT50PC50 조성에서는

139.1℃로 PEIT와 PC 사이에서 단일 유리전이온도를 나타내었지만, PEIT75PC25 조성에서는 유리전이온도가 122.5℃로 PEIT의 고유 유리전이온도보다 아래에서 관찰되었다. 이는 Fedors의 group contribution method에 의거한 solubility parameter value(δ)[10]에서 δ값의 차이가 3 이내인 것으로 보아 PEIT와 PC 사이에 이론적으로 상용성이 있는 것으로 판단하였고, 이는 실험적으로 얻은 DMA thermogram의 결과와도 일치함을 확인하였다. 또한 PEIT와 PC 사이의 교환에스테르 효과는 유리전이온도 거동에 영향을 미친 것으로 판단된다[11]. PEIT 및 PC의 solubility parameter value는 Table 1에 나타내었다.



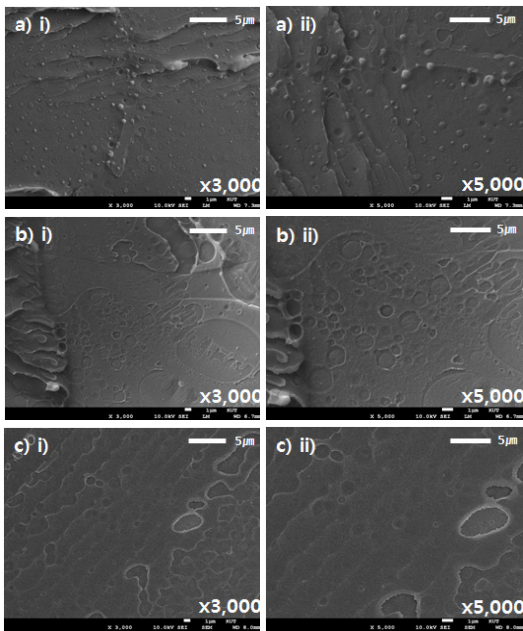
[Fig. 3] DMA thermograms of PEIT/PC blends

[Table 1] Calculated solubility parameter by group contribution methods

Materials	Solubility parameter (δ) according to Ferdors ((J/cm ³) ^{1/2})
PEIT	25.85
PC	22.99

3.2 Morphology 관찰

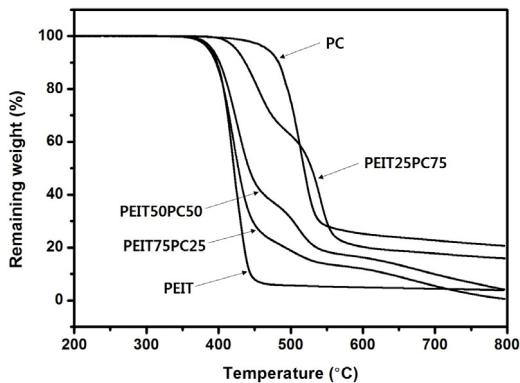
다양한 조성의 PEIT/PC 블렌드 모폴로지를 Fig. 4에 나타내었다. PEIT75PC25 조성에서는 전형적인 sea island 현상을 보여 다른 조성에 비해 상용성이 떨어지는 조성임을 확인하였다. 이는 DMA thermogram에서 PEIT75PC25 조성에서 유리전이온도가 감소한 결과와 일치한다. 반면에 PEIT50PC50 조성과 PEIT25PC75 조성의 경우 매트릭스와 도메인 사이의 계면 접착력이 우수하여 도메인이 균일상으로 분산된 것으로 보아 PEIT50PC50, PEIT25PC75 조성에 한하여 상용성이 있는 것으로 판단하였다.



[Fig. 4] FE-SEM images of PEIT/PC blends (a) PEIT75PC25 (b) PEIT50PC50, and (c) PEIT25PC75

3.3 TGA 분석

원재료의 분해 거동을 보면 PEIT는 온도에 따른 열적 분해가 민감하지만, PC는 매우 뛰어난 열적 안정성을 보이는 것을 Fig. 5를 통해 알 수 있다. PEIT major phase에서는 PEIT가 PC에 비해 열적 분해가 민감하기 때문에 열적 안정성 향상이 일어나지 않은 것으로 판단된다. 하지만 PC가 rich한 영역에서는 PEIT의 분해 온도가 향상된 것을 확인하였다. 이는 PC matrix가 분산된 PEIT의 도메인들의 열적 분해를 방해하기 때문인 것으로 판단된다



[Fig. 5] Remaining weight versus temperature for PEIT, PC, and PEIT/PC blends

다.[12] 이러한 경향은 초기 분해 온도 및 최대분해온도에서 모두 나타났다. 또한, FE-SEM에서 PEIT75PC25 조성에서 sea island 현상으로 인한 상용성의 저하와도 일치하는 현상이다. PEIT/PC 블렌드의 초기분해온도와 최대분해온도를 Table 2에 나타내었다.

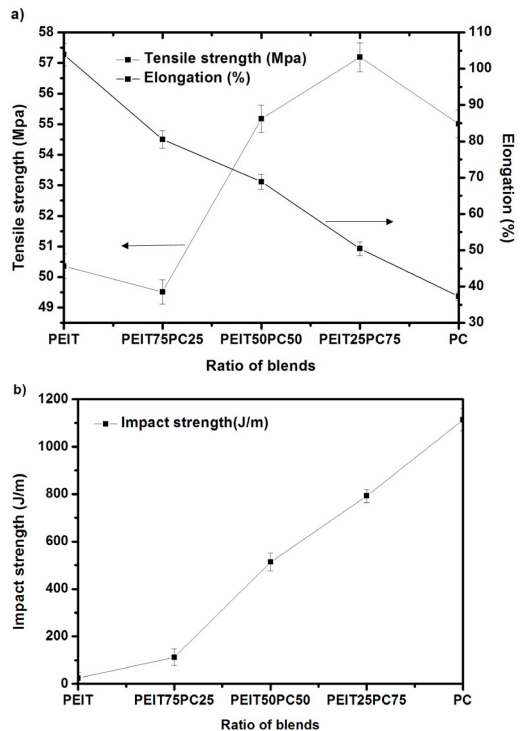
[Table 2] Decomposition temperature of PEIT/PC blends

Grade	^{a)} T ₉₅ (°C)	^{b)} T _{max-1} (°C)	^{c)} T _{max-2} (°C)
PEIT	389	423	-
PEIT75PC25	386	420	-
PEIT50PC50	392	426	512
PEIT25PC75	405	434	522
PC	469	-	512

- a) Decomposit temperature about thermal weight loss about 5%
- b) First maximum decomposition temperature
- c) Second maximum decomposition temperature

3.4 기계적 특성

PEIT/PC 블렌드의 인장특성과 충격강도를 측정한 결과는 Fig. 6에 나타내었다.



[Fig. 6] Mechanical properties of PEIT/PC blends (a) Tensile property and (b) Impact strength

PEIT와 PC의 블렌드를 통하여 PC의 인장신율이 향상되는 것을 관찰하였다. 이는 PEIT가 PC에 비하여 일반적으로 sheet 가공성이 우수하기 때문인 것으로 판단된다. 인장강도에서 PEIT25PC75 조성의 경우 PC보다 높은 인장강도를 보였고, PEIT50PC50 조성의 경우 중간값과 PEIT75PC25 조성은 PEIT의 인장강도보다 낮은 값에서 관찰되었다. 이 결과는 앞서 FE-SEM image와 DMA thermograms 결과와 일치하며 PEIT75PC25 조성은 상대적으로 상용성이 떨어져 기계적 물성의 향상이 미비한 것으로 판단된다. Izod 충격강도 시험에서는 PC 25wt% 첨가 시 블렌드물의 충격강도가 약 5배 가량 향상되는 것을 확인하였다. 이는 우수한 충격강도를 가지고 있는 PC가 PEIT의 충격에 대한 흡수에너지를 증가시킨 것으로 판단되며, PEIT50PC50 조성부터는 충격강도가 급격히 상승하는 것으로 보아 우수한 상용성으로 인해 시너지 효과가 일어난 것으로 판단된다.

4. 결론

Bio-based PET/polycarbonate 블렌드에서 상용성, 열적 및 기계적 특성 결과는 다음과 같이 정리할 수 있다.

- (1) DMA thermograms에서는 블렌드 조성 모두 단일 유리전이온도를 보이는 것으로 보아 PEIT와 PC 사이의 상용성이 있는 것을 확인하였다. 하지만 PEIT75PC25 조성에서는 PEIT의 유리전이온도보다 아래에서 damping peak가 관찰되는 것으로 보아 다른 조성에 비하여 상용성이 떨어지는 것으로 판단하였다.
- (2) TGA에서 PC의 함량이 많아질수록 열분해 온도가 상승하는 것으로 보아 PC가 PEIT의 열분해 거동을 방해하여 나타나는 결과인 것으로 판단된다.
- (3) PEIT25PC75 조성에서 raw material 보다 높은 인장강도를 보였으며, sheet 가공성이 좋은 PEIT의 함량이 많아질수록 PC의 인장신율이 향상되는 것을 확인하였다. 또한 우수한 충격강도를 가지고 있는 PC의 함량이 많아질수록 PEIT의 충격강도가 향상되는 것을 확인하였다. 하지만 상용성이 떨어지는 PEIT75PC25 조성인 경우 가장 낮은 기계적 물성 값을 기록하였다. 이는 앞서 언급했던 FE-SEM 분석 결과 및 DMA thermogram의 결과와 상응한다.

References

- [1] J. A. Douglas, F. C. Larry, U. Sophie, "Process for making poly(ethylene-co-isosorbide) terephthalate polymer", US Patent 6,646,577 B1, 2003.
- [2] V. K. Joseph, L. Yuanfeng, "Ester-modified dicarboxylate polymers", US Patent 6,737,481 B1, 2004.
- [3] J. A. Douglas, N. G. Robin, E. P. Donald, "Poly(1,3-propylene-co-1,4:3,6-dianhydro-D-sorbitol terephthalate) and manufacturing process", US Patent 2003-0232960 A1, 2003.
- [4] H. R. Kricheldorf, G. Behnken, "Influence of isosorbide on Glass-Transition Temperature and Crystallinity of Poly(butylene terephthalate)", Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, vol.44, pp.679-684, 2007.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10601320701351128>
- [5] R. Sablong, R. Duchateau, C. Koning, G. Wit, G. de, Es, D. s. Van, Kolewijn, "Incorporation of isosorbide into poly(butylene terephthalate) via solid-state polymerization", Biomacromolecules, vol.9, pp.3090-3097, 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/bm800627d>
- [6] B. A. J. Noorderover, V. G. van Staalduinen, R. Duchateau, C. E. Koning, B. van, M. Mak, A. Heise, A. E. Frissen, J. van Haveren, "Co- and terpolyesters based on isosorbide and succinic acid for coating applications: Synthesis and characterization", Biomacromolecules, vol.7, pp.3406-3416, 2006.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/bm060713v>
- [7] J. Haveren, E. a. Oostveen, F. Miccic h, B. a. J. Noorderover, C. E. Koning, R. a. T. M. Benthem, a. E. Frissen, J. G. J. Weijnen, "Resins and additives for powder coatings and alkyd paints, based on renewable resources", Journal of Coatings Technology and Research, vol.4, pp.177-186, 2007.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-007-9020-5>
- [8] R. M. Gohil, "Properties and strain hardening character of polyethylene terephthalate containing Isosorbide", Polymer Engineering & Science, vol.49, pp.544-553, 2009.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20840>
- [9] G. Khanarian, F. Charbonneau, B. Witteler, E. Johnson, G. Lee, B. Sandor, V. Nelson, "SHEETS FORMED FROM POLYESTERS INCLUDING ISOSORBIDE", EP Patent 1,085,976 B1, 2001.
- [10] O. Fuch, J. Brandrup, EH. Immergut, "Polymer handbook 3rd ed", New York: John Wiley and Sons,

pp. VII/524 - 6, 1989 and D. W. V. Krevelen, "Properties of polymers", Elsevier Publishers, 1990.

[11] M. O. Jang, S. B. Kim, B. U. Nam, "Transesterification effect on miscibility polycarbonate/poly(butylene adipate-co-terephthalate)blends", Polymer Bulletin, vol.68, pp.287-298, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-011-0630-9>

[12] I. Aravind, A. Boumod, Y. Grohens, S. Thomas, "Morphology, Dynamic Mechanical, Thermal, and Crystallization Behaviors of Poly(trimethylene terephthalate)/Polycarbonate Blends", Industrial & Engineering Chemistry Research, vol.49, pp.3873-3882, 2010.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie901767y>

박 준 서(Jun-Seo Park)

[준회원]



- 2008년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 공학사 과정

<관심분야>

블렌드 및 나노복합재 제조, 복합소재 개발

남 병 욱(Byeong-Uk Namg)

[정회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 공업화학과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 공업화학과 (공학석사)
- 1993년 8월 : 서울대학교 공업화학과 고분자재료 (공학박사)
- 1993년 9월 ~ 2002년 2월 : SK innovation 대덕 R&D센터 고분자연구소 수석연구원
- 2008년 8월 ~ 2009년 8월 : 미국 RPI공대 화학화 방문교수
- 2002년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 교수

<관심분야>

고분자 복합재료, 친환경 고분자 소재

박 지 수(Ji-Soo Park)

[준회원]



- 2012년 2월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2012년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학부 석사과정

<관심분야>

고분자 얼로이 및 나노복합소재, 친환경 고분자 소재