

Polyester의 개질에 관한 연구
Ⅶ. Pentane 혹은 Hexane Diol Unit가
Poly(ethylene terephthalate)의 물성에 미치는 영향

안 태 완 · 김 정 호 · 이 상 원*
서울대학교 공과대학 공업화학과 · *송실대학교 공과대학 화학공학과
(1988년 1월·25일 접수)

Copolyester Studies
Ⅶ. The Effect of Pentane or Hexane Diol Unit on the
Physical Properties of Poly(ethylene terephthalate)

Tae-Oan Ahn, Jung Ho Kim, and Sang Won Lee*
Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
**Dept. of Chemical Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea*
(Received January 25, 1988)

요 약 : PET에 제3의 단량체로 PD 혹은 HD unit를 도입한 copolyester를 합성하고 조성을 핵자기 공명 분석으로 확인하였으며 조성에 따른 열적 성질의 변화를 조사하였다. PD 혹은 HD unit의 함량이 증가함에 따라 copolyester의 T_g , T_m 은 감소하는 경향을 보였으며, 결정화 속도는 T_m 부근에서는 지연되었으나 T_g 부근에서는 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이상의 열적 성질 중에서 T_g 의 변화를 Gibbs-Di Margio식 및 Pochan식으로, T_m 의 경우는 Flory가 제안한 식으로 살펴 보았다. 이 결과 PD 혹은 HD unit가 모두 결정화 할 수 없는 부분으로 작용하나 주쇄를 유연하게 해주는 것으로 판단되었다.

Abstract : The thermal properties of poly(ethylene terephthalate) (PET) modified by 1,5-pentanediol(PD) unit or 1,6-hexanediol(HD) unit were studied. Glass transition temperature (T_g), melting temperature(T_m) and crystallization rate near T_m were decreased by the added PD or HD unit, but the crystallization rate near T_g was increased by the added PD or HD unit. The tendency of T_g variation is discussed with Gibbs-Di Margio's, Pochan's equation and that of T_m is confirmed to Flory's equation. Above results show that the PD or HD unit does not crystallize but improves the flexibility of main chain.

서 론

고결정성 고분자인 polyethylene terephthalate (PET)는 물리적, 기계적 성질이 우수하며 섬유, 필름 및 기타 성형재료로써 널리 사용되나 흡습성, 난연성, 제전성 및 염색성등이 좋지 않으며 성형가공시 늦은 결정화 속도로 인한 수축변형등으로 공업적인 어려움이 있다. 이상의 단점을 보완할 목적으로 PET의 개질에 관한 연구가 많이 진행되어 오고 있는데 PET의 개질에는 첨가제의 도입, grafting등 다양한 방법이 있으나 합성 반응시 제3의 단량체를 이용하여 이를 공축합시켜 copolyester를 제조하는 방법이 널리 알려져 있으며 특히 poly(ethylene glycol), 1,2-propanediol 및 1,3-propanediol등을 다올로 사용한 경우 이러한 제3의 단량체들이 copolyester의 녹는점, 유리전이온도등 열적성질과 결정화도에 미치는 영향을 전번 보고서에서 상세히 고찰하였다.^{1,2}

본 연구에서는 1,5-pentanediol(PD)와 1,6-hexanediol(HD) unit를 PET의 main chain에 도입하여 chain flexibility가 증가된 copolyester를 합성하였으며 첨가된 PD 및 HD unit가 copolyester의 열적성질에 미치는 영향을 고찰해 보았다.

실 험

합 성

Dimethyl terephthalate (DMT)는 methanol에 재결정하여 사용하였으며 ethylene glycol(EG)은 황산나트륨으로 수분을 제거한 후 진공증류하여 사용하였고 1,5-PD 및 1,6-HD는 일본 동경화성사 특급시약을 그대로 사용하였다. 공축합 반응은 전번 보고서와 동일한 방법으로 하였으며,¹ 반응물 중 diol인 EG, PD 및 HD의 조성은 Table 1에 나타내었다.

분 석

합성된 copolyester의 점도는 phenol과 1,1,2,2-tetrachloroethane을 6:4의 무게비로 혼합한 용

Table 1. Copolyester Samples.

Sample name	Diol Feed		*Polymer Composition		Reduced viscosity η_{sp}/c (dl/g)
	EG (mole %)	Third component (mole %)	EG (mole %)	Third component (mole %)	
PET	100	0	100	0	0.66
PP5	95	5	96.1	3.9	0.62
PP10	90	10	91.3	8.7	0.65
PP15	85	15	86.5	13.5	0.66
PP20	80	20	82.0	18.0	0.65
PP25	75	25	77.5	22.5	0.65
PP30	70	30	71.7	28.3	0.66
PH5	95	5	96.1	3.9	0.63
PH10	90	10	91.7	8.3	0.65
PH15	85	15	86.4	13.6	0.64
PH20	80	20	81.8	18.2	0.65
PH25	75	25	77.8	22.2	0.68
PH30	70	30	72.2	27.8	0.67

*from NMR Spectrum.

PP series : 1,5-pentanediol unit containing copolyesters

PH series : 1,6-hexanediol unit containing copolyesters

액을 용매로 사용하여 0.4g/dl의 농도를 가지는 시료를 만들어 30±0.05℃의 조건에서 Ostwald 점도계를 사용하여 환원점도를 측정하였다.

적외선 분광분석을 위한 시료는 제조한 copolyester를 분말로 분쇄한 다음 KBr과 혼합하여 분말로 만들고 이를 0.1mm정도의 두께를 가지는 film으로 만들었으며 일본 JASCO사 DS-701G IR Spectrophotometer를 사용하여 분석하였다. 합성된 copolyester 중 PD, HD, unit의 함량은 핵자기공명을 이용하여 분석하였다.

핵자기 공명 분석을 위한 시료는 copolyester를 0.1g/ml의 농도로 trifluoroacetic acid에 녹여 제조 하였으며 상온에서 핵자기 공명 spectrum과 적분곡선을 함께 얻었다. 기기는 일본 Jeol사 JNM-MH-100NMR Spectrometer를 사용하였다.

Copolyester의 열적성질은 시료 5.0±0.1mg을 알루미늄 팬에 넣고 각각의 녹는점(T_m)보다 20℃ 높은 온도에서 5분간 용융시킨후 액체 질소 속에서 급냉시켜 비결정 시료를 만든 후 10℃/min 속도로 승온 시키면서 유리전이 온도(T_g), 저온

결정화 온도(T_{cc}), 녹는점(T_m)을 측정하였으며 강은 결정화 온도(T_{mc})는 각 시료의 T_m 보다 20℃ 높은 온도에서 5분간 녹인 후 10℃/min 속도로 강온시키면서 구하였다. 측정은 Perkin-Elmer 사의 DSC-4를 사용하였다.

결과 및 고찰

분 석

Copolyester의 점도 : 고분자의 열적성질 및 기타 물성들은 분자량에 의존하나 어느 정도 이상의 고분자량을 지니게 되면 이들 물성들의 분자량 의존성이 적어진다.³ 따라서 합성된 copolyester는 제 물성들이 분자량에 의존하지 않을 정도의 충분한 점도를 가져야 한다. Table 1에서 보면 점도는 0.62에서 0.68사이에 위치하는 것을 알 수 있는데 이는 제반 물성측정에 충분한 점도를 지니는 것이라 볼 수 있다.⁴

적외선 분광분석 : 합성된 copolyester의 구조를 조사하기 위하여 적외선 분광분석을 행하였다. Fig. 1의 A)는 결정상태의 PET, B)와 C)는 각각 PD 및 HD unit가 함유된 copolyester의 spectra

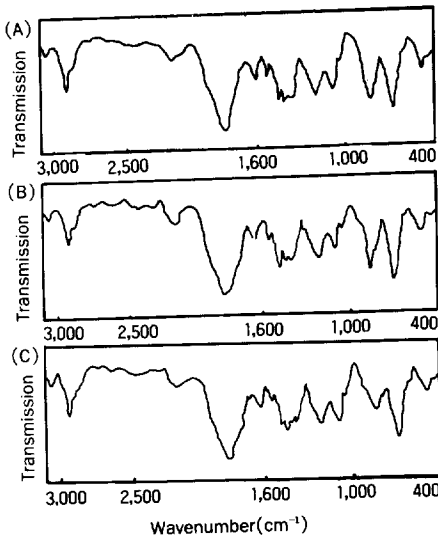


Fig. 1. IR spectra of A) crystalline PET, B) crystalline PD unit, C) crystalline HD unit containing copolyester.

이다. 이들 3개의 spectrum은 공히 polyester의 특징적인 band들인 2955, 2880cm⁻¹의 aliphatic CH₂ stretching, 1720cm⁻¹의 C=O stretching, 1120, 1104cm⁻¹의 C-O-C stretching, 1410cm⁻¹의 phenyl stretching band들이 모두 공통적으로 나타나 있음을 볼 수 있고 971cm⁻¹의 결정영역 흡수 band 또한 동일함을 보여준다. 이는 PET와 copolyester의 화학적 구조가 diol unit의 chain의 길이가 다를 뿐 모두 같은 관능기를 가지고 있음을 고려할 때 수긍할 수 있는 결과라 생각된다.⁵

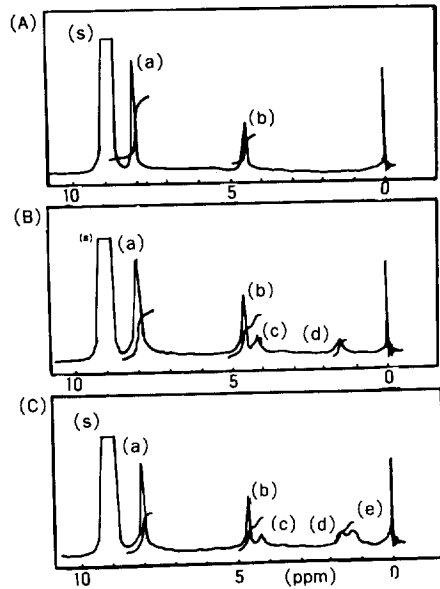
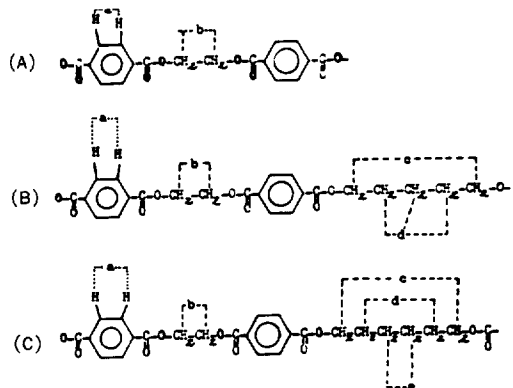


Fig. 2. NMR spectra of A) PET, B) PD unit, C) HD unit containing copolyester.



핵자기공명 분석: 핵자기공명 분석에 의하여 copolyester의 구조를 확인 하였고 PD, HD unit의 함량도 정량 하였다. Fig. 2의 A)는 PET, B)와 C)는 각각 PD 및 HD unit가 함유된 copolyester의 spectra인데 그림에서 볼 수 있듯이 (a)로 표시한 aromatic proton이 7.9 ppm에서 나타나 있음을 볼 있으며 methylene proton (b)가 4.6 ppm에서, (c)가 4.2 ppm에서 (d)가 1.7 ppm에서 (e)가 1.4 ppm에서 나타나 있음을 볼 수 있는데 copolyester spectra의 경우 PET의 그것에는 나타나지 않는 (c), (d) 및 (e) proton의 peak가 나타나는 것으로 보아 copolyester chain 내에 PD 및 HD unit가 각각 존재하고 있음을 입증한다고 볼 수 있다.

한편 핵자기공명 분석으로 PD 및 HD unit의 함량을 정량 하였다.^{6,7} 즉 copolyester의 spectrum에서 PD 혹은 HD unit에 의한 4.2ppm의 (c)peak에 해당되는 proton의 갯수는 4개이고 EG unit에 의한 4.6ppm의 (b)peak에 해당되는 proton의

갯수도 4개이므로 이 두 peak 면적의 합에 대한 4.2 ppm peak의 면적의 비가 PD 혹은 HD unit의 함량이 된다. 이렇게 구한 PD 혹은 HD unit의 함량을 Table 1에 나타내었으며 Table 1에서 보면 copolyester내에 함유된 PD 혹은 HD unit의 함량이 처음 반응물로 넣어준 양보다 적은 것을 알 수 있다. 이는 oligomer 제조시 PD나 HD의 반응성이 EG보다 작아서 DMT와 반응하지 못한 채 남아 있다가 중합 반응시에 일부가 condensate와 함께 반응계 밖으로 배출되는데 기인하는 것이라 생각된다.

열적성질

Copolyester중에 함유된 PD 혹은 HD unit의 함량변화에 따른 열적성질의 변화를 DSC를 이용하여 관찰하였다.

유리전이 온도(T_g): PD 혹은 HD unit의 함량 변화에 따른 T_g 의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 PD, HD unit의 함량이 증가함에 따라 T_g 는 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 copolyester chain내에 PD, HD unit가 들어감에 따라 chain의 flexibility가 증가되어 T_g 가 감소하는 것으로 생각된다. 그림에서 실선과 점선은 공중합체에서 각 component들의 chain flexibility와 T_g 와의 관계를 나타내는 Gibbs-Di Margio⁸식과 Pochan⁹식에 의한 이론치이며 이 두 이론치는 실험치와 부합하는 걸로 봐서 copolyester chain의 flexibility가 증가 한다는 사실을 뒷받침해준다고 할 수 있다.

저온 결정화 온도(T_{cc}): 용융후 액체질소에 급냉시켜 비결정상태로 만든 copolyester를 승온할 때 결정화가 일어나는 저온결정화온도(T_{cc})의, PD, HD unit의 함량변화에 따른 경향을 Fig. 4에 도시 하였다. Fig. 4에서 PD, HD unit의 함량이 증가함에 따라 결정화 속도가 증가했다가 과량 첨가된 경우 다시 감소함을 볼 수 있다.

고분자의 결정화에 관한 동력학 이론으로 부터 결정의 성장속도는 다음 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.^{10,11} 여기서 ΔF^* 는

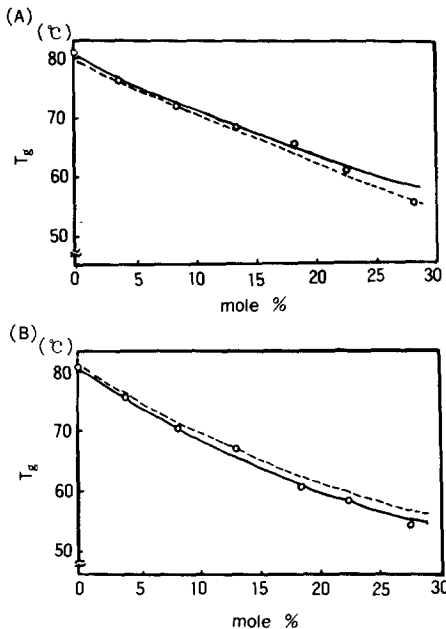


Fig. 3. Effect of A) PD unit on T_g , B) HD unit on T_g of copolyester. ○ : experimental point — : calculated by Gibbs-Di Margio equation, --- : calculated by Pochan equation.

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{RT_c}\right) \exp\left(-\frac{\Delta \phi^*}{RT_c}\right) \quad (1)$$

고분자 쇄가 성장하고 있는 결정표면으로 확산 이동하는데 필요한 활성화 에너지이고 $\Delta \phi^*$ 는 임계크기의 결정이 형성되는데 소요되는 활성화 에너지이며 T_c 는 결정화 온도이다. 또 R 은 기체 상수 G_0 는 copolyester의 종류에 의해 결정되는 온도와 무관한 상수이다. 이중 ΔF^* 는 WLF time-temperature superposition principle로부터 다음 (2)식으로 표현 할 수 있고¹² $\Delta \phi^*$ 는 다음

$$\Delta F^* = \frac{4120T_c}{51.6 + T_c - T_g} \quad (2)$$

(3)식으로 표현 할 수 있다.¹³ 여기서 σ_n 과

$$\Delta \phi^* = \frac{4b_0\sigma_n\sigma_e T_m}{\Delta H(T_m - T_c)} \quad (3)$$

σ_e 는 각각 쇄와 평행, 수직방향의 결정표면의 단위 면적당 자유에너지 이고 b_0 는 두 fold plane사

이의 거리이며 ΔH 와 T_m 은 각각 결정성분의 단위 부피당 녹음열, 녹는점이다. 식(1), (2), (3)으로부터 T_m 이 감소하거나 T_c 가 증가할수록 ($T_m - T_c$)가 감소하여 $\Delta \phi^*$ 가 증가하므로 결정핵이 형성되기 어렵고 ($T_c - T_g$)가 감소할수록 ΔF^* 가 증가하여 고분자 쇄의 확산이동이 어려워져서 결정화 속도가 늦어질 것임을 알수 있다. 그런데 T_m 부근에서 결정화 할 경우는 고분자 쇄가 확산이동 할 수 있는 충분한 에너지를 갖고 있는데 반해 과냉각 정도가 작아 결정핵의 형성이 어려우나 T_g 부근에서는 과냉각 정도가 크기 때문에 결정핵의 형성은 용이한데 비해 확산이동이 어렵다. 따라서 T_m 부근에서 결정화 할 경우는 $\Delta \phi^*$ 의 변화가 전체 결정화 속도에 큰 영향을 주는데 반해 T_g 부근에서 결정화 할 경우는 ΔF^* 의 변화가 전체 결정화 속도에 큰 영향을 미치며 식(2)로부터 Fig. 4의 T_g 부근에서의 저온 결정화에는 T_g 의 변화가 결정화 속도에 큰 인자가 됨을 알 수 있다.

따라서 Fig. 4에서 소량의 PD, HD unit가 첨가됨에 따라 copolyester의 결정화 속도가 증가하

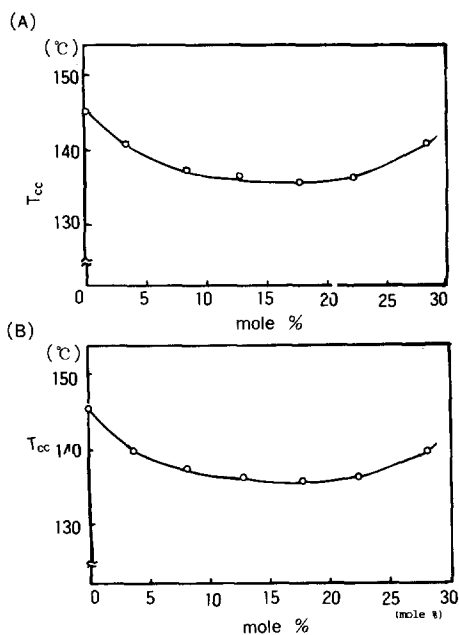


Fig. 4. Effect of A) PD unit on T_{cc} ,
B) HD unit on T_{cc} of copolyester.

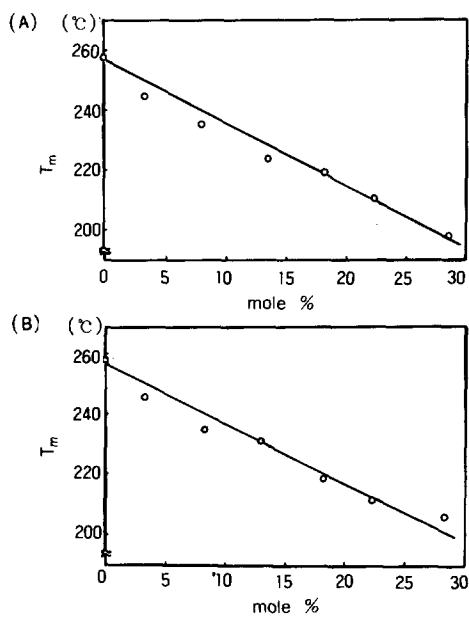


Fig. 5. Effect of A) PD unit on T_m ,
B) HD unit on T_m of copolyester.

는 것은 T_g 가 감소하여 ΔF^* 가 감소하고 확산이동이 쉬워진 효과와 PD, HD unit의 첨가에 의해 주쇄의 유연성이 증가하여 확산 이동한 고분자쇄가 결정격자로의 배열이 용이해진 결과로 생각되며 과량의 PD, HD unit가 첨가된 경우는 결정화에 참여할 수 없는 주쇄의 부분이 늘어남에 따라 결정화 속도가 늦어지는 것으로 생각된다.

녹는점(T_m): Fig. 5에는 PD, HD unit의 함량변화에 따른 T_m 의 변화를 나타내었는데 함량이 증가함에 따라 T_m 이 직선적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 공축합체의 T_m 에 관하여 Flory¹⁴가 제안한 다음식에 의한 이론치(Fig.5의 실선)와 잘 부합한다. 여기서 ΔH_u 는 결정영역의 반복

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln X$$

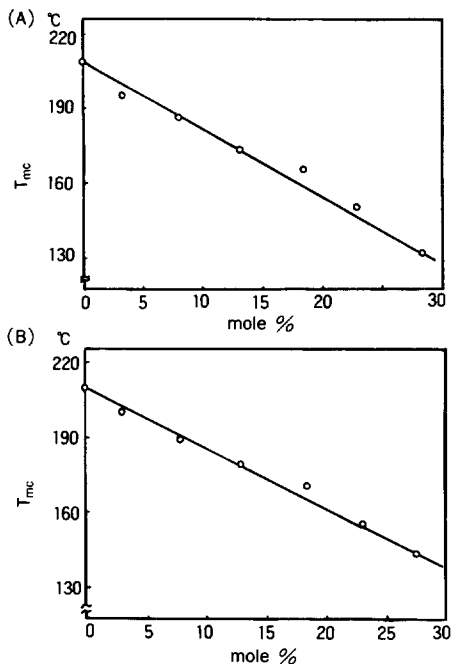


Fig. 6. Effect of A) PD unit on T_{cc} ,
B) HD unit on T_{cc} of copolyester.

단위당 용해열을, T_m 과 T_m^0 는 각각 copolymer와 homopolymer의 용점을, X 는 결정화 할 수 있는 분율을 나타낸다. 한편 실험치로 부터 얻어진 ΔH_u 의 값은 2900 cal/mole로서 이는 Edgar¹⁵의 2200 cal/mole, Takahashi¹⁶의 2600 cal/mole과 비슷한 값을 가짐을 볼 수 있다.

강온결정화 온도(T_{mc}): DSC 강온 thermogram에서 각 copolyester의 결정화온도(T_{mc})를 구할 수 있었고 그 결과를 Fig. 6의 A)와 B)에 나타내어 보았다. Fig. 6의 A)는 PD unit의 함량변화에 따른 B)는 HD unit의 함량변화에 따른 T_{mc} 의 변화를 나타낸다. 이 그림에서 보면 PD, HD unit의 함량이 증가함에 따라 T_{mc} 는 감소함을 볼 수 있는데 이러한 결과는 PD, HD unit가 copolyester chain에 첨가됨에 따라 이들이 PET의 결정성장을 방해하여 보다 낮은 온도에서 T_{mc} 가 나타나게 되는 것이라고 생각된다.

결 론

PD, HD unit를 PET chain 내에 첨가시킨 copolyester를 합성하고 핵자기공명 분석에 의해 조성을 확인 하였으며 조성에 따른 열적성질의 변화를 관찰하였다. PD, HD unit의 함량이 증가함에 따라 copolyester의 T_g , T_m 은 감소하는 경향을 보였으며 결정화 속도는 T_m 부근에서는 오히려 증가되는 경향을 보였다. 이로부터 PD, HD unit가 함유됨에 따라 copolyester의 chain flexibility가 증가하며 또한 PD, HD unit가 copolyester의 결정화를 저해함을 확인 하였다.

참 고 문 헌

1. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, 8, 415(1984).
2. T. O. Ahn, T. W. Hwang, J. H. Kim, and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, 11, 361(1987).
3. T. G. Fox and S. Loshack, *J. Polym. Sci.*,

- A-1, **6**, 889(1968).
4. W. Maars, R. H. Peters, and R. H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1063(1979).
 5. Y. Negi, V. Choudhary, I. K. Varma, and D. S. Varma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2291 (1983).
 6. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **6**, 205(1982).
 7. T. Harada and N. Ueda, *Kobunshi Kagaku*, **22**, 685(1965).
 8. E. A. Di Margio and J. H. Gibbs, *J. Polym. Sci.*, **40**, 121(1959).
 9. J. M. Pochan, C. L. Beathy, and D. F. Pochan, *Polymer*, **20**, 897(1979).
 10. D. Turnbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71(1949).
 11. E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 563(1984).
 12. H. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Sci.*, **77**, 3701(1955).
 13. N. A. Peppas and P. J. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4787(1982).
 14. P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848(1955).
 15. O. P. Edgar and R. Hill, *J. Polym. Sci.*, **8**, 1(1952).
 16. M. Takahashi and H. Nishio, *Kobunshi Kagaku*, **14**, 649(1957).