

Sequence distribution and its relationship in thermal properties of Poly(ethylene-co-hexamethylene 2,6-naphthalate)(PEHN) copolyesters

김인기, 박상순, 임승순
한양대학교 공과대학 섬유공학과

서 론

일반적으로 공중합물을 연구할때 합성물이 실제로 공중합되었는지 확인할 필요가 있다. 용융중합으로 제조된 copolyester의 경우 그 sequence가 random하게 분포되었다고 간주되어지는데 이는 polycondensation과정중 chain간에 일어나는 transesterification반응때문이다. 그러나 이러한 가정은 NMR을 이용한 sequence length분석을 통하여 확인할 필요가 있으며 중합물의 조성의 함수로써 열적성질과 관련하여 설명될 수 있다. 1967년에 YAMADERA¹등이 ¹H-NMR을 이용하여 Poly(ethylene terephthalate)(PET)를 기본으로한 공중합물의 sequence분석을 처음으로 발표하였고 최근에는 1982년에 DEVAUX²등이 공중합물의 sequence distribution을 분석하여 반응시간에따라 중합물이 random분포를 보임을 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 기존에 본 물질에 대한 연구³에서 합성과 열적성질을 기술한 바 있으므로 ¹³C-NMR로 분석한 sequence 분포와 관련하여 조성에 따른 열적성질의 변화를 설명하고자한다.

실 험

batch식 에스테르반응장치를 이용하여 dimethyl 2,6-naphthalate, ethylene glycol, 1,6-hexanediol을 취한 후 촉매로 zinc acetate를 넣고 240℃에서 반응시켜 co-oligomer를 합성하였다. 얻어진 co-oligomer를 285℃에서 감압하여 3시간 동안 중축합 반응시켜 PEHN공중합물을 제조하였다. ¹³C-NMR은 Bruker AMX-500 FT spectrometer를 이용하여 500MHz로 측정하였다. 그 밖에 고유점도는 o-chlorophenol을 용매로 사용하여 25±0.1℃에서 측정하였고 밀도구배관으로 결정화도를 DSC와 TGA로 열적성질을 측정하였다.

결과 및 고찰

중합물에 flexible한 methylene unit가 증가함에 따라 결정화도는 증가하나 열 분해온도는 낮아짐을 알 수 있었고 용융온도의 변화는 최저용점을 가지는 eutectic point가 40.2mol% HD에서 존재하였다. 그 밖에 Flory의 용점이론식을 이용하여 용융점 강하를 예측한 결과 sequence length를 고려한 식이 실험치와 일치함을 확인하였다. 따라서 용점강하와 각 homopolymer unit의 sequence length와 관련이 있음을 알 수 있었다. 그리고 최저용점을 보이는 조성이 평균 sequence length가 가장 짧음을 알 수 있었으며 이는 sequence length가 결정의 완전성과 관련이 있음을 말하는 것이다.

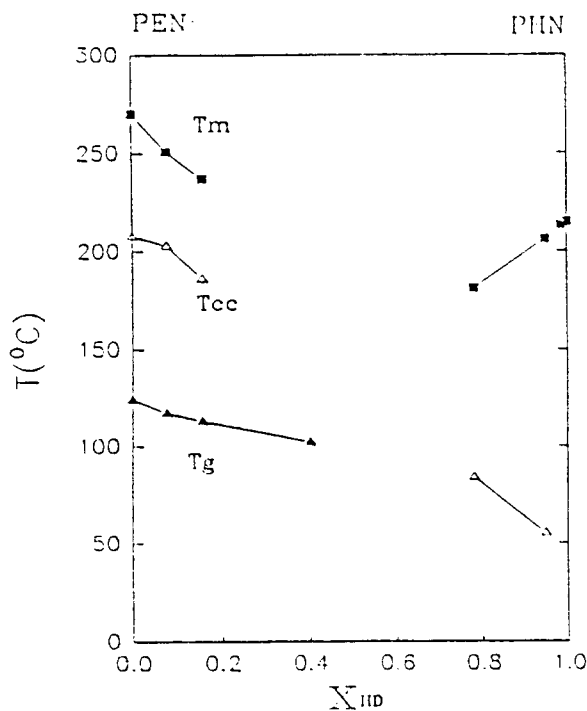


Fig. Melting temperature(T_m), crystallization temperature(T_{cc}) and glass transition temperature(T_g) as a function of copolymer composition expressed as HD molar fraction(X_{HD})

Reference

1. R. Yamadera, M. Murano, J. Polym. Sci., 5, 2259(1967)
2. J. Devaux, P. Godard and J. P. Mercier, J. Polym. sci., 20, 1881(1982)
3. S. S. Park, I. K. Kim, S. S. Im, J. Korean Fiber Soc., 31(9), to be published(1994)