

# Synthesis and Thermal Properties of Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Copolyesters

박상순, 임승순

한양대학교 공과대학 섬유공학과

일반적으로 방향족폴리에스테르중합물들은 제3의 물질을 첨가시켜 구조변화를 주게되면 성형 및 가공이 용이하게 된다고 알려져 있다. 특히 강직한 분자 사슬로 인하여 가공이 어려운 것으로 알려진 PEN중합물은 탄소수가 긴 diols (i.e. 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol etc.)과 diesters등 (i.e. dimethyl terephthalate, dimethyl isophthalate, dimethyl phthalate etc.)을 도입하여 공중합시키면 성형 및 가공에서 매우 효과적일 것이라고 예측할 수 있다.

이와같이 성형 및 가공특성이 변하는 것은 화학적인 구조변화에 따라 용점, 결정화등의 특성이 달라지기 때문이다. 이와같은 예로서 PET는 출발물질들의 조성 변화에 따라 결정화거동이 크게 의존함을 보고하였다. Negi<sup>1</sup>은 poly(ethylene-co-hexamethylene terephthalate) (PEHT)의 연구에서 1,6-hexane diol의 함량증가에 따라 에스테르기간의 유연성이 증가하여 용점이 감소함을 보고하였다. Varma<sup>2</sup>은 poly(ethylene-co-octamethylene terephthalate) (PEOT)의 연구에서 1,8-octane diol의 함량증가에 따라 승온결정화온도 (Tcc) 및 용점이 감소하였고, 비밀도 (specific density:  $\rho_s$ )와 결정화도 (crystallinity: Xc)값은 증가한다고 보고하였다. Izard<sup>3</sup>는 TPA, sebacic acid 및 EG로 부터 얻어진 poly(ethylene terephthalate-co-sebacate)공중합물에서 ethylene unit와 sebacate unit의 연합 (incorporation)으로 결정화속도를 논의하였으며, 또한 Ishibashi<sup>4</sup>는 poly(ether-co-ester)공중합물의 용점이 조성에 따라 최저용점을 갖는 eutetic 형태의 거동을 보임을 발표한 바 있었다.

또한 제3의 출발물질 (i.e. acids 또는 diols)들을 도입한 PET계 공중합물의 연구가 전세계적으로 활발하게 진행되어 왔다. 최근 관심이 높아지고 있는 PEN 중합물은 구조내 강직한 분자사슬로 인하여 가공이 어려운데, 여기에 지방족계 diols등을 도입하여 공중합시키면 성형 및 가공에서 매우 효과적일 것이라고 예측할 수 있다. 이와같이 diols를 1,4-butanediol를 도입시킨 PEN계 공중합물의 연구에서 성형 및 가공특성이 변화하는 것은 화학구조변화에 따라 용점, 결정화,

분해온도등의 특성이 달라지기 때문이라고 생각되며, 이는 주로 도입된 diols류의 methylene unit  $-(CH_2)_n-$ 의 수 (n)에 의존하게 되므로 본 연구에서는 PEN중합물내의 ethylene unit가 hexamethylene unit로 치환된 PEN계 공중합물을 합성할 때의 반응에 대한 속도론적인 고찰과 조성별 열적거동 및 열안정성등을 살펴 보았다.

한편 Chen등<sup>5</sup>은 BIEN과 BHET를 일정비율로 혼합하여 합성한 PEN/PET계 공중합물들의 동역학적인 특성을 관찰하여 조성비에 따라 Tg거동이 선형적임을 보고한 바 있지만 전반적인 열적거동과 열안정성에 대해서는 전혀 언급되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 DMN과 EG외에 1,4-butane diol과 1,6-hexanediol과 같은 diol류와 DMT, dimethyl isophthalate (DMI), dimethyl phthalate (DMP)와 같은 diester류 각각을 투입하여 에스테르교환반응시 속도론적인 고찰을 하였으며, 또한 이들 공중합물을 중축합반응시켜 random copolyesters인 poly(ethylene-co-butylene 2,6-naphthalate) (PEBN), poly(ethylene-co-hexamethylene 2,6-naphthalate) (PEHN), poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate) (PENT), poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-isophthalate) (PENI), poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-phthalate) (PENP)공중합물을 합성하여 얻어진 PEN계 공중합체를 <sup>1</sup>H-NMR으로 조성변화를 확인하였고, 조성별 고유점도, 열적특성 및 열안정성, X-선회절을 이용한 결정화거동 및 밀도법에 의한 결정화도 (Xc)등을 살펴 보았다.

#### 참고문헌

1. V. S. Negi, V. Choudhary, I. K. Varma and D. S. Varma, J. Appl. Polym. Sci., 28, 2291 (1983).
2. D. S. Varma, R. Agarwal and I. K. Varma, Polym. Communications, 26, 346 (1985).
3. E. F. Izard, J. Polym. Sci., 8, 503 (1952).
4. M. Ishbashi, J. Polym. Sci.: Part A, 2, 4361 (1964).
5. D. Chen and H. G. Zachmann, Polymer, 32, 1612 (1991).