

PET Copolymer 의 제조와 열적성질 및 결정화거동조사

박광현, 손해식, 임상규, 윤원식, 손태원
영남대학교 섬유학부

1. 서 론

PET는 원료의 저가 및 그 특성의 우수함에 의해서 합성섬유 중 가장 많이 사용되고 있는 섬유이나 흡습성, 결정화 속도, 염색성 등에 취약점을 가지고 있다.⁽¹⁾ PET 는 결정화 속도가 느리기 때문에 사출성형을 하는데 여러 가지 문제점을 가지고 있고 구조자체가 치밀하고 반응성기를 가지고 있지 않기 때문에 염색할 때 분산염료로만 염색이 가능한 문제점이 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 연구자들은 여러 가지 방법으로 PET 를 개질 하고자 하였다.^{(2) (3)} PET의 성질을 개질 시키기 위하여서 촉매를 사용하는 방법, 온도의 조건을 달리하는 방법, 시약을 첨가하는 방법, 수분함량을 달리하는 방법이 사용되어왔다. 그리고 PET의 성질 자체만을 개질시키기 보다는 PET에 다른 성질을 가미하기 위해서 다른 폴리머와의 블렌드가 연구되어왔다.^{(4) (5) (6)} 본 연구에서는 PET 를 고속방사시 방사성을 향상시키고 PET 의 가공성의 향상을 위해서 PET 의 올리고머상태인 BHET (Bis(2-hydroxy-ethyl)terephthalate)) 에 NPG(Neopentyl glycol), BHPP(2,2-BIS [4-(2-hydroxy-ethoxy)phenyl] propane 을 각각 BHET 를 만들때의 ethylene glycol 에 대한 몰비로 공중합 하여 중합도의 정도를 조사하고 공중합물의 구조와 성질을 알고자 한다. 고분자물의 성질은 결정 영역에 많은 영향을 받기 때문에 고분자의 결정화 거동에 관한 조사는 중요하다고 생각한다.

2. 실 험

2-1. 시료 및 시약

Bis(2-hydroxyethyl)terephthalate (BHET) oligomer는 K 사 제품으로 무촉매하에서 제조된 것을 고온건조기에서 10시간 동안 건조한 후 사용하였다.

BHET 와 공중합한 (Neopentyl glycol) NPG 은 Aldrich chem. co. 의 1급시약을 그대로 사용하였다. BHPP 는 T 사 제품으로 정제없이 사용하였다.

2-2 시료 열적 성질 조사

공중합 조건을 조사하기 위해 중합하기전 시료들을 DSC(Differential Scanning Calorimeter DSC 2000 TA Instruments) 와 , TGA 를 사용하여서 열적 성질을 조사하였다.

2-3. 중합

중합조건은 완전히 수분이 제거된 BHET를 잘게 부순후 일정양의 NPG 와 BHPP 를 온도가 260℃ 로 유지된 실험용 oil bath에 넣은후 약 30분 동안 시료들을 완전히 용융시킨다 용융시킬 때 반응기 속의 NPG가 고온에 의해서 승화되지 않도록 반응기를 완전히 봉합을 하였다. 반응기 속의 시료가 완전히 녹았을 때 반응촉매인 Sb_2O_3 400 ppm과 열안정제 H_3PO_4 50ppm 을 첨가한후 시료들의 반응에 의해 자연 가압이 이루어지게 line 들을 완전히 봉합한 후 1시간동안 100 rpm 으로 교반시켜 prepolymerization 반응을 거친후 280℃ 에서 진공도가 1~2 torr 에서 70 rpm 으로 교반하는 polymerazation (PC) 반응 단계를 사용하였다.

2-4 점도, 밀도 측정

공중합한 시료의 점도 (Inherent Viscosity) 는 혼합용매계 (60 : 40) (Phenol / 1,1,2,2-tetrachloroethane wt))를 30℃에서 Ubbelohde 형 모세관 점도계를 사용하여 측정하였다. 중합물의 밀도는 test press 기로 film 을 만든후 차가운 quenching 을 시킨후 CCl_4 와 n-heptane 의 혼합용액을 사용하여 film의 밀도를 측정하였다.

2-5 열적 성질

DSC(Differential Scanning Calorimeter DSC 2000 TA Instruments) 을 사용하여 heating rate 10℃/min cooling rate 10℃/min 으로 측정하여 열적 성질을 조사하였고, cooling rate 5 ℃/min, 10 ℃/min, 20 ℃/min 으로 각각 조사하여 cooling rate 에 따른 중합물들의 열적인 성질들 비교하였다. 중합물의 결정화 거동을 조사하기 위해 290℃ 에서 7분 동안 유지한 다음 20 ℃/min 으로 냉각시켜 원하는 결정화 온도에 이르게 하여 결정화를 시행하였다. TGA (Thermogravimetric analysis) 을 사용하여 heating rate 20℃/min 로 700 ℃까지 측정하여 BHET 만으로 중합한 PET 와 공중합물 들의 열안정성을 비교하였다.

2-6. SEM에 의한 파단면 관찰

중합시에 만들어진 공중합물의 덩어리를 액체질소를 사용하여 파단한 후 파단된 부분을 HITACHI S-4100 주사전자현미경을 사용하여 금으로 진공증착한후 배율 500배로 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 시료 열적 성질 조사

Fig 1 는 PET 중합에 사용되는 oligomer 인 BHET , 공중합에 사용한 NPG, BHPP 의 열적 성질을 조사한 것이다. Fig 1-A 을 보면 NPG 는100℃ 이상의 온도에서 녹기 시작하여 220℃ 부근 중량이 현격히 감소되어짐을 알수 있다.

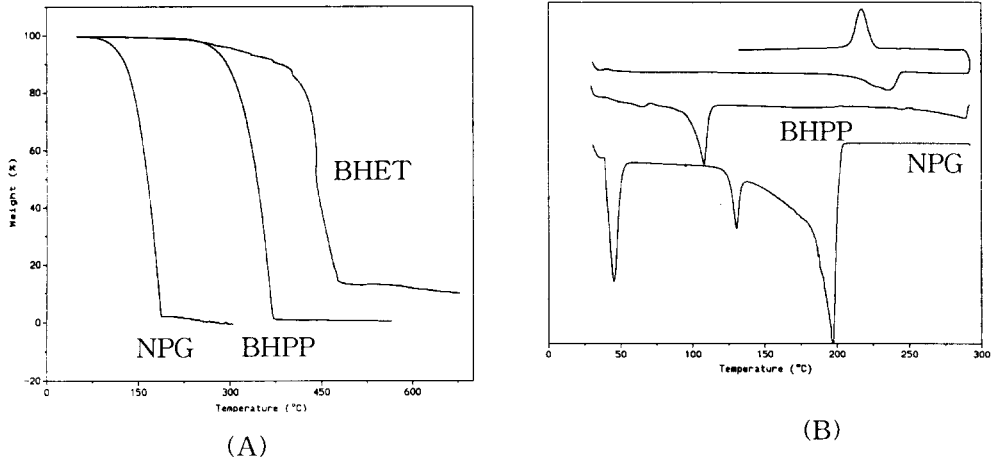


Fig. 1. (A) TGA thermograms of BHET, NPG, BHPP (B) DSC thermograms of BHET, NPG, BHPP

3-2 점도, 밀도, 분자량 측정

Table 1 에서 BHET 에 NPG, BHPP 등을 함께 공중합 한것의 점도가 BHET 만으로 중합한 것의 점도보다 더 크다는 것을 알수 있고, 밀도는 NPG 와 BHPP 의 함량이 많아 질수록 다소 적은 값을 가진다는 것을 알수 있다. 점도와 밀도가 공중합에 의해서 변환하는 것은 PET의 분자구조식의 변화에 의한 것으로 추증된다.

Table 1 . Viscosity and Density of PET, Copolyesters

sample	Inherent viscosity	Density
PET	0.672	1.367
NPG 2.5 %	0.765	1.360
NPG 5.0 %	0.829	1.349
NPG 7.5 %	0.780	1.337
NPG 10 %	0.910	1.335
BHPP 2.5 %	0.748	1.336
BHPP 5.0 %	0.831	1.334
BHPP 7.5 %	0.745	1.324
BHPP 10 %	0.719	1.310

3- 3. 열적 성질 분석

Table 2. Thermal properties of PET, PET copolymer.

	Melting (Endotherm)					Cooling (Exotherm)	
	Tg °C	Tc °C	ΔH_{CRY} J/g	Tm °C	ΔH_{melt} J/g	Tc °C	ΔH_{CRY} J/g
PET	80.35	131.76	27.29	256.86	37.59	196.54	40.76
NPG 2.5 %	75.68	133.80	27.30	252.06	36.61	198.49	38.67
NPG 5.0 %	77.91	141.57	25.70	245.39	30.86	181.01	37.28
NPG 7.5 %	77.42	146.74	24.04	239.17	26.27	173.87	38.02
NPG 10 %	73.80	144.57	11.57	223.52	26.50	-	-
BHPP 2.5 %	72.34	136.04	25.34	255.75	34.66	195.05	37.52
BHPP 5.0 %	74.95	139.93	27.21	248.87	33.65	183.18	37.16
BHPP 7.5 %	72.77	141.02	29.88	249.98	33.87	176.11	34.64
BHPP 10 %	80.39	148.82	23.64	243.13	25.14	157.06	16.12

comonomer 에 의해 핵성장이 원활히 이루어지지 않아 결정상태에서의 무질서도의 증가에 의해 Tm 이 감소하였다는 것을 알수 있다. 특히 NPG 의 함량이 10% 인 경우에는 cooling 시킬 때 결정이 형성되지 않는 무정형 고분자의 거동을 하고 있다는 것을 알수 있다.

3-4 등온 결정화

Table 3 Kinetic parameters of the studied PET, Copolyesters(Comonomer NPG)

sample	Tc (°C)	t _{1/2} (sec)	k _n (sec ⁻ⁿ)	n	t _{max}
PET	209	102	5.56 × 10 ⁻³	2.04	87.734
	215	180	1.666 × 10 ⁻⁶	2.49	170.23
	221	323.4	1.07 × 10 ⁻¹	2.7139	312.556
NPG 2.5 %	208	220	1.39 × 10 ⁻⁴	1.58	146.9
	214	307	4.65 × 10 ⁻⁶	2.08	267
	220	531	2.45 × 10 ⁻⁶	2	451.7
NPG 5.0 %	199	300	9.47 × 10 ⁻³	1.56	196
	205	558	3.59 × 10 ⁻³	1.56	366
	211	947	2.8 × 10 ⁻⁶	1.81	749
NPG 7.5 %	186	176	5.54 × 10 ⁻³	1.824	139.4
	192	197.4	3.10 × 10 ⁻⁶	2.33	182
	198	416.4	1 × 10 ⁻³	1.847	334

Table 4. Kinetic parameters of the studied Copolyesters(Comonomer BHPP)

sample	T _c (°C)	t _{1/2} (sec)	kn (sec ⁻ⁿ)	n	t _{max}
BHPP 2.5%	208	98.5	7.42 × 10 ⁻⁴	1.30	82.7
	214	281.4	2.73 × 10 ⁻³	1.89	173
	220	558	1.33 × 10 ⁻³	2.081	486
BHPP 5%	198	102	1.75 × 10 ⁻⁴	179	79.5
	204	201.6	3.31 × 10 ⁻³	2.309	184.7
	210	462.6	6.3 × 10 ⁻³	2.643	442.9
BHPP 7.5%	200	171.6	1.69 × 10 ⁻³	2.064	148.8
	206	335.4	9.81 × 10 ⁻⁴	2.316	307.8
	212	406.2	8.65 × 10 ⁻⁴	2.263	369
BHPP 10 %	195	376	1.93 × 10 ⁻⁴	2.545	357
	201	459	6.06 × 10 ⁻⁴	2.276	418
	207	665	3.9 × 10 ⁻³	2.568	633

참고 문헌

1. 한국 섬유 공업회, 인조섬유, 337 (1994)
2. 이덕용, 한국섬유공학회지, Vol 27, No.8, (1990)
3. P. Bajaj and D.N. Khanna, Eur. Polym. J., 17, 275 (1981)
4. Przygocki, Acta, Polym., 33, 729 (1982)
5. F.L. Binsbergen, Polym., 11, 253 (1970)
6. L. Z. Pillon, J. Lara, Polymer, Vol 27, No 13 (1987)
7. Y. G. Lin , H. W. Lee, Polymer, Vol 34, Num 22, (1993)