

Poly(ethylene glycol)로 개질된 PET의 열적 거동

최경림, 조창기

한양대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

Polyethylene terephthalate(PET)는 물리적, 기계적 성질이 우수한 결정성고분자의 하나로 섬유, 필름 및 여러 가지 용도의 성형재료로 다양하게 사용되고 있으나, 흡습성, 염색성, 난연성 등이 좋지 않으며, 결정화 속도가 늦어 수축변형이 일어나서 성형가공시 어려움이 대두되었다.¹ 따라서 이러한 결점을 개선하기 위한 연구로 PET주사슬에 PEG를 공중합시켜 사슬의 유연성을 증가 시킴으로써 물리적, 기계적 성질의 저하가 극히 적고 향상된 염색성 및 흡습성을 갖는 PET가 얻어진다고 보고되고 있다. 하지만 PEG unit에 의해 개질된 copolymer의 결정화 거동에 관한 연구는 diethylene glycol(DEG) unit를 갖는 copolyester에 관해서 비교적 상세히 보고되고 있으나², 분자량이 큰 PEG에 관한 연구는 구체적이지 못하고 있다.

본 연구에서는 PEG를 단량체로 도입하여 공중합체를 제조함에 있어 각기 다른 분자량을 갖는 PEG를 포함하는 PET-PEG 블록공중합체를 대상으로 PEG 분자량과 함량에 따라서 PET 결정화 거동에 미치는 영향에 대해 알아보았다.

2. 실험

2-1. BHET 합성

Pyrex로 제작된 에스테르 반응장치를 이용하여 dimethyl terephthalate(DMT), ethylene glycol(EG)를 투입하고 동시에 calcium acetate를 촉매로써 넣는다. 이후 상압하에서 온도 210℃로 하여 반응물을 교반하면서 반응시켰다. 유출물(CH₃OH)이 더 이상 나오지 않을 때까지 반응을 진행시켰으며 반응물을 공기 중에서 12시간 냉각시킨 후 BHET를 얻었다.

2-2. Multi-block 공중합체의 합성

공중합체 중 계산된 함량의 PEG를 포함하는 PET-PEG multi-block 공중합체를 합성하기 위해 BHET와 각각 다른 분자량의 PEG를 반응기에 투입하여 반응시켰으며, 촉매로는 Sb₂O₃ (antimony trioxide 1% EG 용액)을 중합물에 대하여 약 500ppm 되게 사용하였다. PEG는 충분히 용융건조된 것을 사용하였다. 반응물은 먼저 질소 분위기하에서 130℃로 가열하여 용융된 다음, 온도를 230℃로 올리고 진공을 7mmHg로 유지시켜 EG를 제거하였다. 이후 EG의 제거가 연속적으로 이루어지도록 온도를 약 30분을 걸쳐 285℃로 승온시킨후 진공을 약 0.5mmHg까지 올려 등온에서 축중합반응을 3시간에 걸쳐 진행시켰다.³

2-3. 고유점도 측정

o-Chlorophenol (OCP)를 용매로 사용하고, $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 로 유지되는 점도측정용 항온조에서 Ubbelohde점도계를 사용해 연속희석방법으로 0.1g/dl, 0.3g/dl, 0.5g/dl의 세 농도에서 점도를 측정하였다. 다음 식으로 부터 고유점도 [$I \cdot V$: Intrinsic Viscosity(η)]를 결정하고, Mark-Houwinks 상수 $K = 1.7 \times 10^{-4}$, $a = 0.83$ 을 사용하여 점도평균 분자량을 구하였다.

$$I \cdot V = 1.7 \times 10^{-4} (Mv)^{0.83}$$

2-4. 적외선 분광분석

FT-IR(Prospect FT-IR, Midac co.)을 이용하여 시료를 막자사발로 같은 후 가압하여 KBr pellet으로 만들어 측정하였다.

2-5. NMR 실험

얻어진 공중합체는 CDCl_3 - CF_3COOH 혼합용액에 녹여 핵자기공명 분석에 의하여 PEG의 함량이 구하여졌다. 공중합 시료를 0.05~0.1g/ml의 농도로 CDCl_3 - CF_3COOH (20/80 Wt%)혼합용액에 핵자기 공명 Spectra와 적분곡선을 함께 얻었다. 기기는 Varian Germini 200MHz 핵자기 공명기를 사용하였으며 내부 표준물질로는 tetramethylsilane을 사용하였다.

2-6. 열적 성질의 측정

열적성질은 DSC (Perkin-Elmer, DSC-7)를 사용하여 질소기류하에서 측정하였다. 상온 이하로 온도를 낮추는 경우에는 -70°C 로 유지되는 Perkin-Elmer Intercooler II를 사용하였다. 공중합체 시료 5~10 mg 정도를 알루미늄팬에 넣고 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 300°C 까지 승온시킨다음 급냉시킨 것을 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온 시켜 유리전이온도(T_g), 용점(T_m), 저온결정화온도(T_{cc})를 구하였고, 시료를 300°C 에서 10분간 유지시킨 후 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 강온시켜 결정화온도(T_{cm})를 구하였다. 또한 등온 결정화는 모든 시료들을 각 시료의 T_m 보다 20°C 높은 온도에서 5분간 용융시킨 후 DSC에서 허용되는 최대 냉각속도($500^\circ\text{C}/\text{min}$)로 결정화온도까지 급냉시킨 후 일정 온도를 유지하면서 발생하는 결정화열을 측정하여 시간에 따른 결정화 정도의 변화를 관찰하였다. 이때 t시간까지의 결정화 분율 $X_c(t)$ 는 등온결정화 중 발생하는 열량(dH/dt)으로부터 다음식과 같이 나타낼 수 있으며

$$X_c(t) = \frac{\int_0^t \frac{dH_t}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH_t}{dt} dt} \quad (1)$$

(1)식에서 분자는 t시간까지 결정화하면서 발생한 열량이고 분모는 무한대 시간까지 결정화하면서 발생한 전체 열량이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 공중합물의 조성확인

IR결과로부터 PET와 PET-PEG공중합체는 모두 1720cm^{-1} 의 C=O, 1120 , 1104cm^{-1} 에서의 C-O-C(ester) 및 1410cm^{-1} 의 phenyl stretching band 등을 가지고 있으나 공중합체의 경우 954cm^{-1} 에서 C-O-C(ether)band를 확인함으로써 PEG unit가 공중합체에 함유되어 있다는 것을 알 수 있었고, 얻어진 공중합체는 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 통해 실제 공중합체에 포함된 PEG 함량이 결정되어졌다.

3-2. 공중합물의 열적성질

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 PEG의 분자량이 증가하면서 PET 결정의 용융온도가 증가하는 것을 관찰할 수 있으며 약 4000 이상이 되면 PEG에 의한 용융온도의 저하가 거의 사라지는 것을 볼 수 있다. 즉 PEG의 분자량이 4000에서 10,000 사이가 되면 PET와 PEG의 상이 거의 완전히 분리된다는 것을 알 수 있으며, PEG의 분자량이 10,000과 20,000의 경우 PEG 자체의 결정용융 peak가 뚜렷하게 보인다. 또한 Fig. 2는 PEG400의 함량이 증가함에 따라 Tg, Tm이 감소함을 보여주고 있다.

3-3. 공중합물의 결정화 거동

Fig. 3는 일정온도에서 등온결정화시켰을 경우 DSC의 발열곡선이다. 온도가 높아질수록 결정화에 있어서 시간이 많이 걸리는 것을 알 수 있다. 이와 같은 등온 결정화 거동을 해석하기 위하여 Avrami equation을 사용하였다.

$$X_c(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

여기에서 K는 결정성장속도를 그리고 n은 Avrami지수를 나타내며, 식(2)의 양변에 double logarithm을 취하면,

$$\ln[-\ln(1-X_c(t))] = \ln k + n \ln t \quad (3)$$

위 식(3)를 이용한 Avrami plot을 Fig. 4에 나타내었다 Fig. 4에서 보는 바와 같이 ln t값이 큰 경우에는 선형관계가 큰 경우에는 선형관계에서 벗어나며 이 부분을 제거하고 직선 부분에서의 절편과 기울기 값으로 부터 각각 Avrami 지수(n)와 결정성장속도상수(K)값을 각각 구하였다. Fig. 4는 온도가 높을수록 대수값인 K값은 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 일반적으로 K값에는 두 개의 factor가 작용하는 것으로 알려져 있다. 첫째, 열역학적인 측면에서 nucleation rate는 stability에 의존하기 때문에 온도가 낮을수록 K값은 커진다. 둘째, 동

력학적인 측면에서 온도가 높을수록 고분자사슬의 mobility 증가로 인해 K값이 커진다. 따라서 이 두 요인이 동시에 작용하여 균형을 이루는 적정온도(Tmax)에서 최대 결정화 속도를 나타낸다.

그러나 Tmax에서 벗어날수록 결정화에 관여하는 핵의 수는 적어져서 결정화속도는 늦어지지만, 결정성장시 인접한 결정끼리 입체장애에 의한 결정성장의 방해는 오히려 줄어들어 보다 완벽한 형태의 결정이 생성될 수 있다. 본 실험에서 사용한 온도 범위는 Tmax를 기준으로 고온영역이기 때문에 온도가 높을수록 K값은 감소하고 있는 것이 나타났다.

한편 일정온도에서 등온결정화 시킨 경우 PEG의 함량에 따라 결정화 속도는 지연되었고, PEG 분자량에 따라서는 증가함을 알 수 있다. 또한 Avrami 지수는 PEG의 분자량에 관계없이 거의 변화하지 않았는데 이는 copolyester의 결정화 기구가 PEG의 분자량에 무관하게 거의 동일함을 보여준다.

4. 참고 문헌

1. D. K. Gilding, and A. M. Reed, *Polymer*, **20**, 1454, (1979).
2. T. Yu, H. Bu, and J. Chen, *Macromol. Chem.*, **187**, 2697, (1986).
3. L. Szego, *Adv. Polym. Sci.*, **341**, 89, (1979).

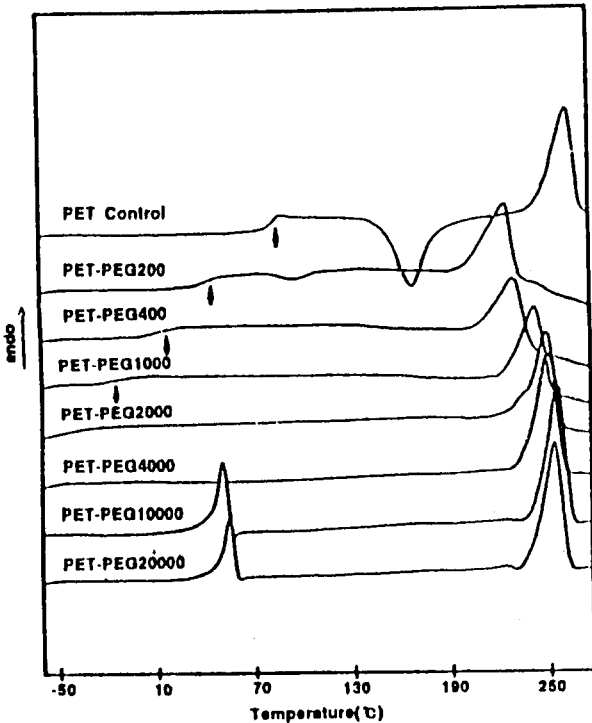


Fig.1. DSC Thermograms (2nd Heating Scan) of PET-PEG copolymers.

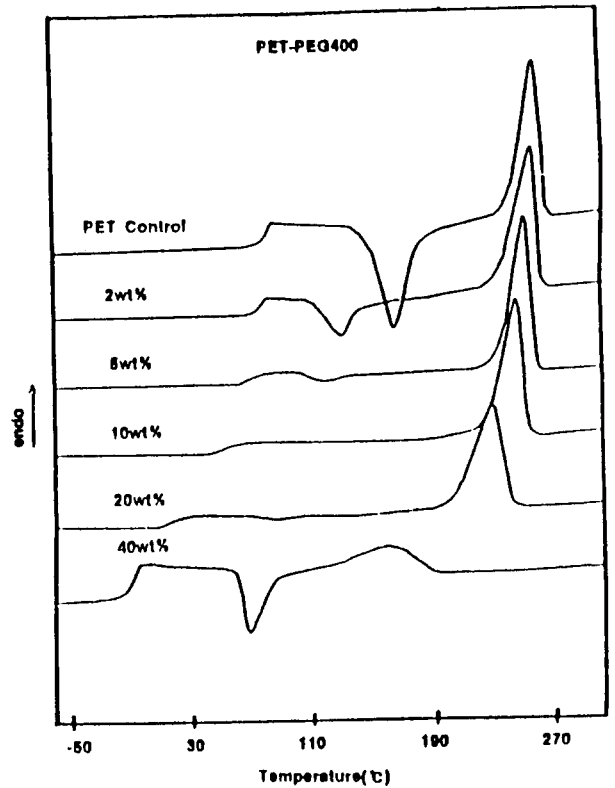


Fig.2. DSC Thermograms (2nd Heating Scan) of PET-PEG400 block copolymers containing different wt% of PEG.

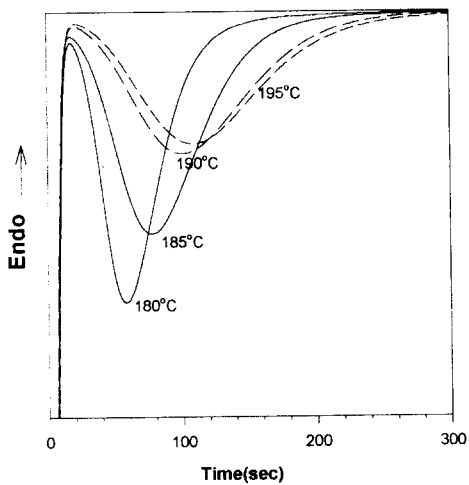


Fig.3. Isothermal Crystallization of PET-PEG400(10wt%) block copolymer at various temperature.

Double logarithmic plot vs following Avrami eqn.

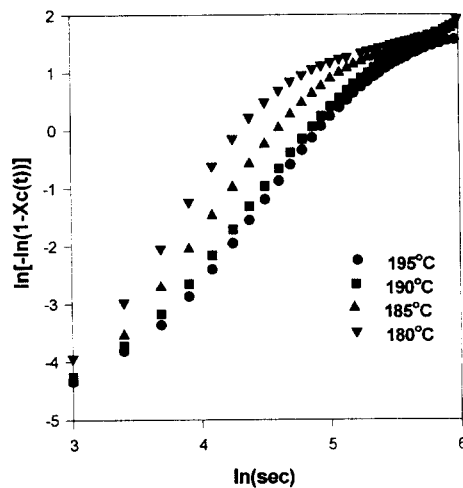


Fig.4. Avrami plot of isothermal DSC data for PET-PEG400(10wt%) block copolymer at various temperature.