

분자량과 분지도 및 말단기가 폴리에틸렌테레프탈레이트의
물리적 성질에 미치는 영향

오성진, 이현주, 김병철*
고분자 구조제어 연구실
한양대학교 응용화학공학과

EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT, DEGREE OF BRANCH, AND
END GROUP ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF PET

Sung Jin Oh, Hyun Joo Lee, Byoung Chul Kim*
Polymer Structuring Lab.

Division of Chemical Engineering, Hanyang University
Seoul 133-791, Korea (E-mail : bckim@email.hanyang.ac.kr)

1. 서론

고분자의 유변 물성은 분자량, 분자량 분포 및 branch 정도에 따라 크게 영향을 받는다. 이 세가지 조건들은 고분자의 물리적 성질 및 가공조건에 많은 영향을 미친다[1]. 현재 널리 사용되고 있는 범용 고분자인 PET는 고분자 주쇄의 선형성으로 연신 연화 거동을 보이고, 또한 용융 점도도 낮다. 따라서 PET의 가공성을 향상시키기 위해서는 PET의 분자량을 높이거나, 주쇄에 부지를 도입시켜 어느 정도 주쇄의 유연성을 감소시키면서 분자간 entanglement할 수 있는 가능성을 높혀 주어야 한다[2,3]. 하지만 기존의 방법으로는 중량평균분자량을 10만 이상으로 높이는 것은 매우 힘들다. 최근에 양말단이 카르복실산과 수산기로 된 지방족 폴리에스테르에 의한 coupling이 가능하다는 보고가 있었고, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4,5].

본 연구에서는 분자량과 분지구조 및 말단기가 PET의 물리적 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 말단기가 수산기인 일반 선형 PET와 분지화된 PET 및 coupling 반응에 의한 고분자량의 선형 PET와 분지화된 PET에 대하여 연구하였다.

2. 실험

실험에 사용된 PET의 기본적인 물리적 성질을 표 1.에 도시하였다.

PET의 열적 성질을 측정하기 위해 DSC-7(Perkin-Elmer co.)를 사용하여 30 °C에서 300 °C까지 1번의 승온실험과 1번의 냉각실험을 실시하였다. 먼저 280 °C에서 5분간 녹인 후 30°C까지 급냉하여 10 °C/min의 속도로 승온 실험을 실시하였다. 승온 실험후 열이력을 제거하기 위해서 300 °C에서 5분간 처리한 후 30 °C까지 10 °C/min의 속도로 냉각 실험을 실시하였다..

PET의 유변학적인 특성은 ARES(Rheometric Scientific Co.)를 사용하여 변형률 10%, 진동수 0.05 ~ 400 rad/sec에서 측정하였다. 실험온도는 200, 210, 220, 230 °C에서 질소 분위기하에서 측정하였으며, plate의 직경은 25 mm, plate 간 간격은 1 mm였다. 모든 시료는 측정전 열이력을 제거하기 위해서 250 °C에서 5분간 고정시켰다.

등은 전단 유도 결정화 실험 역시 ARES를 이용하여 Time sweep mode로 실시하였으며, 변형률은 5%, 전단속도는 5 rad/sec로 측정하였다. 측정온도는 160 ~ 180 °C까지 5 °C 간격으로 질소 분위기하에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 네 가지 PET의 분자량과 I.V. 및 DSC curve로부터 얻은 열적 성질이다. PET4-1과 PET4-2는 각각 말단기가 수산기인 선형 및 분지화된 PET이다. PET7-1은 PET4-1과 말단기가 카르복실산기인 선형 PET(PETCOOH)와의 coupling반응에 의해 얻어진 것이며, PET7-2는 PET4-2와 PETCOOH와의 coupling반응에 의해 얻어진 것이다. coupling반응에 의해 중량평균분자량 10만 이상의 PET7-1과 PET7-2를 얻을 수 있었고, 분지화된 PET4-2와 PET7-2는 상대적으로 분자량분포가 넓어졌다. T_m 은 상용되는 PET 수치보다는 50°C 이상 낮았고, 네 가지 PET 모두 200°C 근처에서 나타났다.

그림 1은 네 가지 PET의 flow curve이다. PET4-1은 low frequency 영역에서 PET4-2는 거의 전 영역에서 shear thinning 현상이 뚜렷하게 나타나고 있으며, PET7-1과 PET7-2는 일반 고분자량의 고분자와 비슷한 low frequency에서 newtonian region이 나타나고 있다[6]. PET 4-1과 PET 4-2의 shear thinning 현상은 200 °C 이상에서도 말단 수산기의 수소결합의 영향이 매우 크다는 것을 보여주고 있다. 이러한 수소 결합의 영향은 polysiloxane계열 고분자 및 suspension계에서 일부 발표된 바 있지만 PET homopolymer에서는 거의 연구된 바가 없다[7,8]. PET 4-1은 1 rad/s의 frequency에서 이 수소결합이 거의 소실되며, PET4-2는 분지화되어 더욱 많은 말단에 의한 수소결합과 가지구조에 의한 entanglement효과 때문에 3-dimensional network 구조 형성으로 거의 전 영역에 걸쳐서 shear thinning 효과가 보여진다. PET7-1은 이러한 수소결합과 가지구조의 부재 때문에 전형적인 PET의 점도 곡선과 유사하고, PET7-2 역시 수소결합의 부재와 가지구조와 선형구조의 혼재로 인해 효과적으로 entanglement되기 어렵기 때문에 PET4-1과 PET4-2와는 다르게 비교적 newtonian한 흐름을 나타내고 있다.

그림 2는 네 가지 PET의 frequency에 따른 $\tan\delta$ 값을 나타내었다. 전 측정온도에서 PET 4-2가 가장 낮은 $\tan\delta$ 값을 갖는 것으로 보아 수소결합과 분지구조에 의한 entanglement에 의해 가장 elastic한 특성을 나타내고 있다. PET7-1과 PET7-2는 분자간 2차 결합중 반데르발스 결합만이 존재하고 chain간의 약한 entanglement만이 존재하기 때문에 low frequency 영역에서 이러한 반데르발스 결합과 분자간 entanglement가 깨지면서 $\tan\delta$ 값이 증가하는 것으로 보인다. PET7-2가 전반적으로 PET7-1보다 낮은 $\tan\delta$ 값을 보이는 것은 분자량과 분지구조의 효과로 판단되어진다. PET4-1은 반데르발스결합 및 분자간의 entanglement이외에 말단기간의 수소결합의 말단기의 수소결합에 의해 낮은 frequency에서 PET7-1이나 PET7-2보다 elastic한 성질을 보이다가 frequency가 증가함에 따라 수소결합의 붕괴로 점차 PET7-1이나 PET7-2보다 $\tan\delta$ 값이 작아지거나 비슷해지는 경향을 나타내고 있다. PET4-1은 이러한 수소결합의 존재로 $\tan\delta$ 값이 증가하는 구간이 high frequency쪽으로 shift되어있다. PET 7-1에서 PET 4-2쪽으로 갈수록 $\tan\delta$ 값의 증가구간이 점차적으로 high frequency로 shift되면서 그 증가폭은 작아지는 것을 볼 수 있다. PET4-2의 경우에는 PET4-1이 갖는

수소결합력 이외에 shear하에서 분지구조에 의해 야기되는 entanglement의 증가로 3-dimensional network 구조를 형성하여 이러한 구조의 분해에 의한 $\tan\delta$ 값의 증가구간이 상당히 high frequency 쪽으로 이동되었으며, 그 증가폭도 상당히 완만해진 것으로 판단된다.

그림 3은 네 가지 PET의 Cole-Cole plot이다. PET7-1과 PET7-2는 측정온도 구간에서 거의 한 직선에 겹쳐지는 경향을 보이고 있다. 그 기울기가 1.6 ~ 1.7 정도로 측정구간 내에서 chain conformation의 변화가 거의 없고, homogeneous한 melt상을 이루고 있는 것으로 판단되어 진다. PET4-1은 200 ~ 210 °C 에서는 직선경향을 보이지 않고 230 °C 이상에서 한 직선에 겹쳐지는 경향을 나타내고 있다. 이로보아 200 ~ 210 °C까지는 수소결합의 존재로 chain conformation이 구속을 받다가 230 °C 이상에서 수소결합의 붕괴로 한 직선에 겹쳐지는 현상을 보이는 것으로 판단되어진다. PET 7-2의 경우는 낮은 G'' 영역에서 변곡점이 보이는데 이것은 수소결합의 붕괴와 chain간 disentanglement에 의해 3-dimensional network 구조가 깨지면서 나타나는 것으로 보여진다.

그림 4는 일정 전단영향 하에서 PET specimen들의 결정화 거동을 도시한 것이다. Coupling 전의 PET4-1과 PET 4-2가 PET7-1이나 PET7-2보다 결정화 속도가 빨랐다. 이는 앞에서 언급했듯이 chain간 수소결합과 분지구조에 의한 것으로 보여진다. 또한 PET 7-2는 분지구조에 의한 free volume의 효과 때문에 PET 7-1보다 결정화 시작전 induction time이 길지만, 일단 결정화가 시작되면 분지구조에 의해 entanglement가 용이하기 때문에 결정화가 더 빨리 진행되는 것으로 나타났다. PET4-2도 역시 PET4-1 보다 induction time이 길지만 결정화 진행간 결정화 속도가 빨라지지는 않았다. 이러한 이유는 결정화간 free volume과 chain entanglement의 측면에서 해석될 수 있다. PET 7-2의 경우에는 coupling 반응에 의해 branch된 PET와 linear한 PET의 공중합체와 같은 구조로 결정화간 linear한 PET부분이 결정화에 있어서 packing성을 향상시켜 주지만 PET4-2의 경우에는 chain 전체가 branch된 구조로 free volume 효과가 커서 packing성이 떨어지기 때문에 induction time과 전체적 결정화속도가 PET4-1보다 느린 것으로 판단된다.

참고문헌

1. A. Goettfelt, E-O. Reher, and V. Schulze, ANTEC '95, 1166 (1995).
2. T. Kiyotsukuri, N. Tsutsumi, and H. Okada, *Polymer*, **33**, 4990 (1992).
3. J. R. Jones, C. L. Liotta, D. M. Collard, and D. A. Schiraldi, *Macromolecules*, **32**, 5786 (1999)
4. A. Kenwright, S.K. Peace, R.W. Richards, A. Bunn, and W.A. MacDonald, *polymer*, **40**, 2035 (1999)
5. M. Nagata, H. Ibuki, W. Sakai, and N. Tsutsumi, *Macromolecules*, **30**, 6525 (1997)
6. S. Tate, and H. Narusawa, *Polymer*, **37**, 1583 (1996)
7. T. Aubry, B. Largenton, and M. Moan, *Langmuir*, **15**, 2380 (1999)
8. H-A. Klok, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, W. Michelberger, M. Möller *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. Ed.*, **37**, 485 (1999)

Table 1. Molecular characterization and thermal properties of PET.

Code	Mn	Mw	MWD	I.V.	T _m (°C)	T _{hc} (°C)	T _{cc} (°C)
7-1	54,500	114,200	2.1	0.89	203	127.7	132.9
7-2	54,700	154,900	2.83	1.01	204	138.9	129.3
4-1	30,100	55,100	1.83	0.41	203	-	-
4-2	32,300	97,000	3.00	0.60	200	-	-

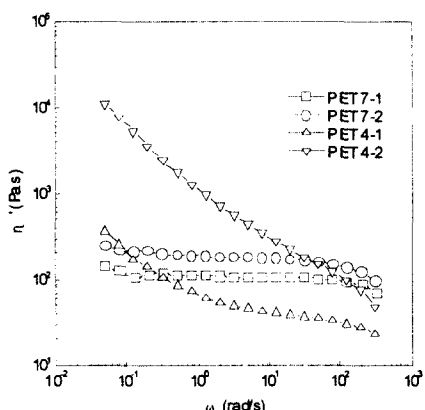


Figure 1. Dynamic viscosity as a function of shear rate at 210°C.

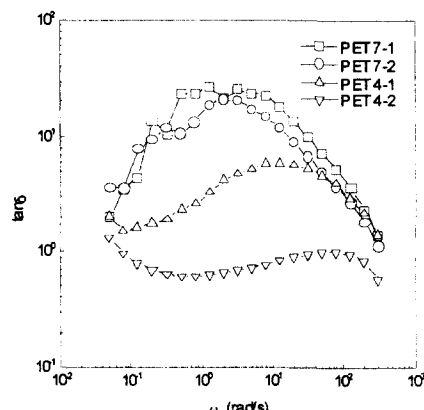


Figure 2. $\tan \delta$ as a function of shear rate at 210°C.

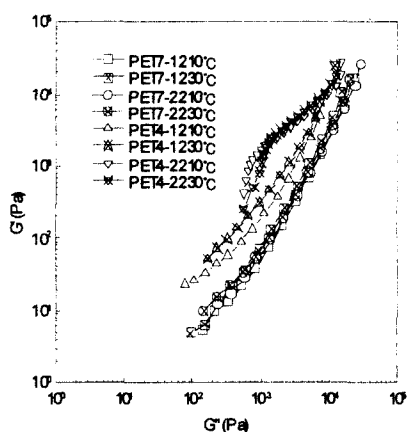


Figure 3. Cde-Cde plot at various temperature

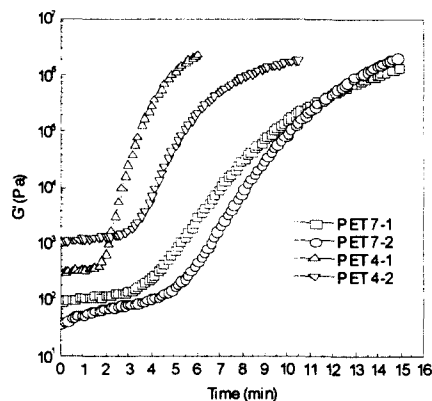


Figure 4. storage modulus as a function of time at 180°C.