

PET-PCT 공중합체의 합성과 물성 I

- 열적성질과 분해거동 -

이원옥 · 김해영 · 백두현

충남대학교 섬유공학과

Synthesis and Properties of PET-PCT Copolyester I

- Thermal Property and Degradation Behavior -

Won-Ok Lee, Hae-Young Kim, Doo Hyun Baik

Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Taejeon, Korea

1. 서 론

Poly(ethylene terephthalate) (PET)는 물리적, 기계적 성질이 우수한 엔지니어링 플라스틱의 하나로 섬유, 필름, 및 여러 가지 용도로 다양하게 사용되고 있다. PET는 DMT(dimethyl terephthalate) 또는 TPA(terephthalic acid)와 EG(ethylene glycol)를 축합 중합하여 제조한다. 제 3성분으로 2가 알코올 중에 DEG(diethylene glycol), 1,4-butanediol, 1,3-propanediol, PEG(polyethylene glycol), 등을 첨가하거나 2가 산으로 DMI(dimethyl isophthalate), NDC(dimethyl-2,6-naphthalene dicarboxylate) 등을 첨가하여 이에 따른 열적 특성이나 중합에 관한 연구가 다수 이루어져 있다.¹ 한편 DMT와 EG, CHDM (1,4-cyclohexanedimethanol)²⁻⁴을 축합 중합하여 제조한 PET-PCT copolyester는 toughness, melt viscosity, clarity 등의 향상으로 제품의 성형성이 향상되고 가소제의 첨가가 필요하지 않으며 유리와 같은 투명성을 갖는 환경 친화적 고분자로, 전 세계적으로 미국의 Eastman사와 국내의 SK 케미칼사 등에서 생산하고 있다. 본 연구에서는 CHDM의 함량을 조절하여 중합되어진 각각의 PET-PCT copolyesters의 열적 특성 및 분해 거동⁵을 PET와 비교하여 분석하였다.

2. 실험

2.1. 원료 및 중합

Dimethylene terephthalate (DMT), ethylene glycol (EG), 1,4-cyclohexane dimethanol (CHDM, trans 90%)을 정제 없이 사용하였다. CHDM을 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mole%의 조성으로 변화시켜 2단계로 축합 중합하여 copolyester를 중합하였다. 1단계는 monomer인 DMT, EG를 촉매 t-butyl titanate, zinc acetate와 함께 반응기에 넣고 230°C까지 교반 하면서 서서히 승온 시켰다. 1단계 ester교환 반응은 부산물인 methanol이 충분히 빠져 나올 때까지 진행 시킨 후, CHDM과 열 안정제를 첨가 후 260~280°C, 0.5~0.1 torr 진공 하에서 polycondensation 반응을 하였다.

2.2. 분석

CHDM의 함량별로 제조된 공중합 폴리에스테르의 열적 특성을 분석하기 위하여 DSC 2910(TA instruments)과 TGA-7(Perkin Elmer)을 이용하였다. DSC는 10°C/min의 heating rate으로 상온에서부터 300°C까지 승온하여 공중합체의 유리전이온도(T_g)와 용점(T_m)을 구하였고, TGA는 10°C/min의 heating rate으로 500°C까지 승온하여 분해온도(T_d)를 구했다. 중합된 고분자 시료는 phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane(6/4, v/v)의 solvent로 30°C에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 고유점도를 측정하였다.

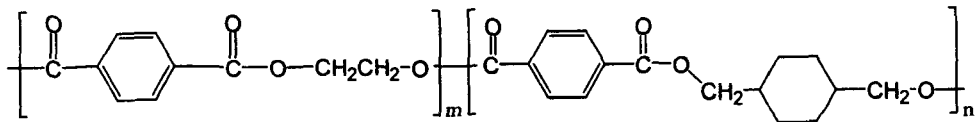
2.3. 가수분해 측정

Chip 형태의 시료를 실험 전에 충분히 건조한 후 무게를 측정하고, 100°C(고압)의 끓는 물에서 3시간 동안 가수분해 처리하고 3일 동안 건조시킨 후 무게를 측정하여 각각의 시료들에 대한 중량 감소율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중합

CHDM의 투입 함량을 조절하여 아래와 같은 구조식을 갖는 random copolyester를 중합하였다.



ester 교환반응 후 투입한 CHDM은 bulky한 cyclic 구조에 의해 낮은 휘발성을 갖고 EG(197°C)에 비하여 높은 boiling 온도(286°C)를 갖기 때문에 polycondensation 반응후에도 투입한 함량이 거의 유지된다.

3.2. 가수분해 거동

100°C(고압)에서 가수분해에 의한 PET-PCT 공중합체 시료들의 중량 감소율은 아래의 Table 1과 같다. CHDM의 함량이 증가할수록 가수분해에 의한 중량감소율이 증가하는 경향을 보인다.

Table 1. Weight loss of PET-PCT copolyester by hydrolysis

CHDM (mol%)	-	0.2	0.4	0.6	0.8
중량감소율 (%)	0.15	0.16	0.17	0.22	0.23

3.2. 열적 성질의 분석

CHDM의 조성에 따라 중합되어진 PET-PCT 공중합체의 열적 성질은 DSC 와 TGA 을 이용하여 측정하였다. 중합된 copolyester의 DSC thermogram을 Fig. 1에 나타내었다.

순수한 PET에 첨가된 CHDM의 조성에 따라 제조되어진 각각의 공중합체는 단일의 T_g 를 나타내는데 이것으로부터 random 하게 섞여있음을 알 수 있다. 각각의 조성에 따른 T_g 와 T_m , T_d 의 값은 아래 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Variation of T_g , T_m and T_d as the CHDM contents for PET-PCT copolyester.

CHDM (mol%)	-	0.2	0.4	0.6	0.8
T_g (°C)	81.91	76.56	79.28	82.65	89.15
T_m (°C)	248.54	-	-	226.37	261.11
T_d (°C)	421.65	414.38	420.88	424.31	425.28

* T_d is onset point of TGA

T_g 의 값은 CHDM의 함량이 많아질수록 증가하는 경향을 나타낸다. 또한 0.2, 0.4 mol%의 CHDM을 투입한 공중합체에서는 융점이 발견되지 않았는데, 이는 CHDM의 cyclic 구조에 의해 공중합 폴리에스테르의 결정구조가 파괴되었기 때문으로 해석된다. CHDM 0.6, 0.8mol%의 조성에서 나타나는 융점은 CHDM에 의해 생성된 PCT의 결정상으로 보여진다.

5. 참고문헌

- 1) C. G. Cho, S. W. Woo, K. L. Choi, S. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **21**, 821(1997).
- 2) H. C. Ki, O. OK Park, *Polymer*, **42**, 1849(2001).
- 3) McCredey, Russell J., US Patent 4714755 (1987).
- 4) Davis, Burns, Gray, Theodore F., US Patent 4349469 (1982).

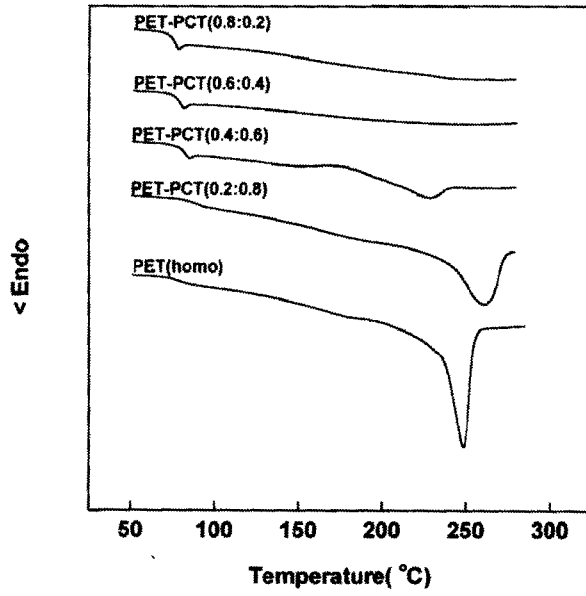


Figure 1. DSC thermograms of PET-PCT random copolymer as the CHDM contents