

폴리에틸렌기를 함유한 폴리에틸렌 나프탈레이트 공중합체의 합성 및 특성

손준식, 지동선
단국대학교 섬유공학과

- Synthesis and Properties of Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Copolymer Containing Poly(ethylene glycol) Groups -

Jun-Sik Son and Dong-Sun Ji

Department of Textile Engineering, Dankook University, Seoul, Korea

1. 서 론

Dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate(2,6-NDC)와 ethylene glycol(EG)로부터 유도되는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)보다 열적 및 기계적 특성이 우수한 열가소성 고분자이며[1-2], 폴리에틸렌 글리콜(PEG)은 diol기를 함유한 친수성 고분자로서 의약품 및 기타 가공제로 널리 쓰이는 물질이다. 이미 PET는 이러한 PEG를 PET 합성과정에서 공단량체로 사용해 공중합시킴으로써 친수성을 갖는 PET로 개질하고자 하는 연구[3-4]가 다수 보고되어 왔으나, PEN의 경우는 아직 이에 관한 연구보고가 없는 실정이다.

본 연구에서는 소수성 PEN을 친수성으로 개질하기 위하여 PEN 합성과정중 PEG를 도입하여 PEN-PEG 공중합체를 합성하였고, PEG의 분자량에 따른 공중합체의 특성 변화를 분석하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

단량체인 2,6-NDC는 (주)효성에서 제공받았으며, Poly(ethylene glycol)(MW 400, 900, 2000, 3400, 4600), ethylene glycol(EG), zinc acetate 및 antimony(III) oxide, Aldrich사 특급시약을 정제없이 사용하였다.

2.2. 공중합물의 합성 및 분석

PEN-PEG 공중합물은 2단계 중합반응으로 합성하였다. 1단계에서는 에스테르 교환반응으로 2,6-NDC와 EG를 반응시켰고, 2단계에서는 분자량이 각각 다른 PEG를 10 mol% 투입하여 고진공하에서 중축합 반응으로 공중합물을 중합하였다.

공중합물의 열적거동은 DSC 2010(TA Instrument, U.S.A)를 사용하였고, 시료를 알루미늄 팬에 넣고 용융시킨 후 액체질소에 급냉시켜 10 °C/min 속도로 -50 ~ 300°C까지 승온하여 유리전이온도(T_g)와 용점(T_m) 및 저온결정화온도(T_{cc})를 측정하였다. 공중합물의 표면접촉각은 두께가 0.2 mm인 필름 표면에 1 μ l의 물방울을 떨어뜨린 후 contact angle Phoenix 300(SEO, U.S.A)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 PEN과 PEG가 10 mol% 함유된 PEN-PEG 공중합체들의 T_g 와 T_m 및 T_{cc} 를 나타내었다. T_m 은 PEN의 경우 268°C에서 나타났으며 PEG의 분자량이 400인 공중합체의 경우 238°C에서 나타나

20℃정도의 차이를 보이고 있으며 PEG의 분자량이 증가할수록 T_m 이 다소 증가하는 경향을 보이고 있다. 순수 PEN보다 저하되어 나타나는 T_m 은 PEG의 결합에 따른 PEN-PEG 공중합체의 chain disorder에 기인한 것으로 생각되며 PEG 분자량에 따른 T_m 의 상승은 두 고분자의 상분리에 기인한 현상으로 생각된다. 그리고 PEG의 분자량이 3400과 4600인 공중합체에서는 PEG에 기인한 T_m 만이 각각 43℃와 48℃에서 나타났다. 이는 PEG가 PEN의 결정화에 필요한 분자 세그먼트 운동에 영향을 미침으로서 나타나는 결과라고 생각된다. PEN-PEG 공중합체의 T_g 와 T_{cc} 는 PEG의 분자량이 증가할수록 감소하는 경향을 보이고 있으며 PEG의 분자량이 2000 이상에서는 T_g 가 나타나지 않았다. 이는 PEG chain이 PEN chain과 결합되면서 공중합체 chain의 유연성의 증가와 빠른 결정화에 기인한 것으로 생각된다.

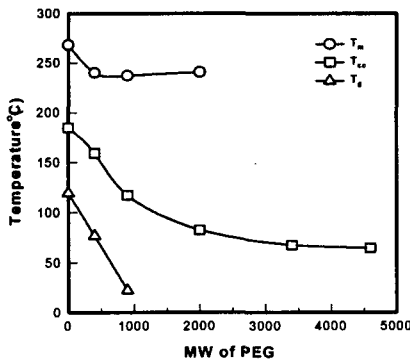


Figure 1. T_m , T_{cc} and T_g of PEN and PEN-PEG copolymers.

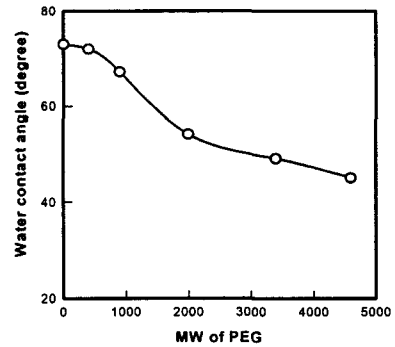


Figure 2. Water contact angle of PEN and PEN-PEG copolymers.

Figure 2는 PEN과 PEG의 분자량에 따른 PEN-PEG 공중합체들의 물에 대한 접촉각을 나타내었다. PEG의 분자량이 증가하면서 공중합체의 접촉각이 감소하는 경향을 나타내고 있으며 순수 PEN은 73° 그리고 PEG의 분자량이 4600인 공중합체는 45°로 약 28° 정도의 차이를 보이고 있다. 이는 PEG의 분자량이 증가하면서 PEG가 공중합체 표면에 보다 큰상으로 많이 분포되어 PEG와 물분자사이의 상호작용이 증가함으로서 나타나는 결과라고 생각된다.

4. 결론

소수성 PEN을 개질하기 위하여 PEN 합성과정중 친수성 PEG를 도입하여 PEN-PEG 공중합체를 합성한 결과 PEG의 분자량이 증가하면서 공중합체 chain의 유연성의 증가와 빠른 결정화로 T_g 와 T_{cc} 는 감소하는 경향을 나타내었으며 순수 PEN에 비해 T_m 또한 감소하였다. 물에 대한 접촉각은 PEG의 분자량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타냄으로서 PEN의 친수성이 증가되었음을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. T. R. Kim, K. S. Park, and S. W. Lee, *Polymer(Korea)*, **8**, 415(1984)
2. T. Yamaoka, Y. Tabata, and Y. Ikada, *J. Pharm. Sci.*, **83**, 601(1994).
3. D. J. Coleman, *J. Polym. Sci.*, **14**, 15(1954).
4. T. Kiyotsukuri, T. Masuda, N. Tsutsumi, and W. Sakai, *Polymer*, **36**, 2629(1995).