

PET-PCT 공중합 폴리에스테르의 합성과 물성 (II)

이원옥, 백경호, 박범조, 백두현

충남대학교 섬유공학과

Synthesis and Properties of PET-PCT copolyester (II)

Won-Ok Lee, Kyung-HO Baek, Beom-Cho Park, Doo-Hyun Baik

Department of Textile Engineering, Chung-nam National University, Taejeon, Korea

1. Introduction

Poly(ethylene terephthalate) (PET)는 물리적, 기계적 성질이 우수한 엔지니어링 플라스틱의 하나로 섬유, 필름 및 각종 산업용 소재로 가장 널리 이용되고 있는 고분자 중의 하나이다. 그러나 PET 자체의 성질만으로 고기능성 소재로의 다양한 요구를 충족시키기에는 한계가 있어 PET의 벤젠고리 대신에 나프탈렌 고리로 치환하거나 제 3성분의 2가 알코올을 첨가하여 PET보다 유리전이 온도와 용융 온도가 높고 형태안정성 및 기계적 물성이 우수한 고분자의 개발에 관한 연구가 다수 이루어져 왔다.¹⁻² 특히, 제 3성분의 2가 알코올로 1,4-cyclohexylene dimethanol (CHDM)³⁻⁴을 첨가하여 축합 중합한 PET-PCT copolyester는 toughness, melt viscosity, clarity 등의 향상으로 제품의 성형성이 향상되고 가스배출의 첨가가 필요하지 않으며 유리와 같은 투명성을 갖는다. CHDM의 함량이 증가할수록 copolyester의 내화화성이 크게 증가하여 산이나 알칼리의 조건에서 PET와 비교하여 높은 안정성을 갖는 것으로 보고 되고 있다. CHDM은 순수한 isomer의 분리가 힘들고 정제에 따른 가격 상승 때문에 상업적으로 *trans/cis*의 함량이 70/30인 isomer 형태가 생산되어진다.

본 연구에서는 서로 다른 이성질체(*trans/cis* - 90/10, 70/30)로 이루어진 CHDM을 사용하여 중합되어진 PET-PCT copolyester의 물성을 비교 분석하였다.

2. Experiment

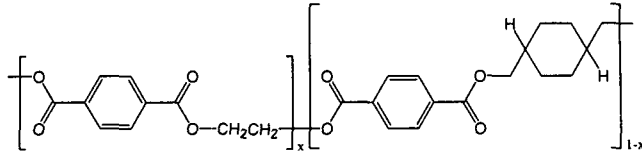
Copolyester의 합성은 2단계 축합 반응으로 하였고, 반응 monomer는 dimethylene terephthalate (DMT), ethylene glycol (EG), 1,4-cyclohexylene dimethanol (CHDM, *trans* - 70,90)을 정제 없이 사용하였다. CHDM의 투입량은 DMT 1mole에 대하여 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9 mole의 조성으로 변화시켜 투입하였고, 각각의 조성에 대하여 EG의 양을 excess로 투입하여 2단계 축합 중합반응을 통해 copolyester를 중합하였다. 중합된 copolyester의 조성은 1H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

CHDM의 함량별로 중합된 copolyester의 열적 특성 및 결정화 거동을 DSC 2910(TA Instruments)을 이용하여 측정하였다. 고분자의 중합 과정 중에 발생한 열 이력을 제거하기 위해 2nd heating을 하였고, 10°C/min의 heating rate으로 상온에서부터 300°C까지 승온하여 각각의 조성에 대한 copolyester의 유리전이온도(T_g)와 용점(T_m)을 확인하였다. copolyester의 비등은 상태에서의 결정화 거동을 분석하기 위해 $T_m+20^\circ\text{C}$ 의 온도에서 5분간 유지하여 열 이력을 제거한 뒤 각각 2, 5, 7.5, 10, 15, 20°C/min의 속도로 냉각하여 결정화 발열곡선을 얻었다. 비등은 결정화 거동의 분석은 Modified-Avrami method를 이용하여 분석하였다.

CHDM의 조성에 따른 copolyester의 내화화성은 5% NaOH solution을 100°C에서 처리하여 알칼리 감량 전후의 중량감소를 측정하여 분석하였다.

3. Results and Discussion

CHDM의 투입 함량을 조절하여 아래와 같은 구조를 갖는 random copolyester를 증합하였다.



DSC를 이용하여 측정한 copolyester (CHDM-trans70)의 thermogram을 Fig. 1에 나타내었다. 순수한 PET에 첨가된 CHDM의 조성에 따라 제조되어진 각각의 공중합체는 단일의 T_g 를 나타내는데 이것으로부터 random 하게 섞여있음을 알 수 있고, T_g 의 값은 CHDM의 함량이 많아질수록 증가하는 경향을 나타낸다. 또한 21, 39, 58mol%의 CHDM조성을 갖는 copolyester에서는 용점이 발견되지 않았는데, 이는 CHDM의 cyclic 구조에 의해 copolyester의 결정구조가 파괴되었기 때문으로 해석된다.

Modified-Avrami method를 이용하여 분석한 copolyester의 비등온 결정화 거동은 CHDM의 이성질체 중 *trans/cis* 함량이 90/10인 경우가 70/30의 경우보다 빠른 반 결정화 시간과 큰 결정화 속도 상수 값을 갖는다. 또한 CHDM의 *trans/cis* 함량이 90/10인 경우에도 copolyester에서 CHDM의 조성이 큰 경우에 빠른 반 결정화 시간과 큰 결정화 속도 상수 값을 갖음을 확인하였다.

CHDM의 조성에 따른 copolyester의 내화학적성은 CHDM의 함량이 증가함에 따라 알칼리 감량 처리 후 중량감소가 작게 나타났다.

4. Reference

- 1) A.E. Tonelli, *Polymer*, **43**, 637(2002)
- 2) Jiro Sadanobu, Hiroo Inata, *Sci. Tech. Poly. and Ad. mat*, Plenum Press, New York(1998)
- 3) Lisa P. Chen, Albert F. Yee, *Macromolecules*, **31**, 5371(1998)
- 4) A.J. Hill, S. Weinhold, *Eur. Polymer. J.* **32**, 843(1996)

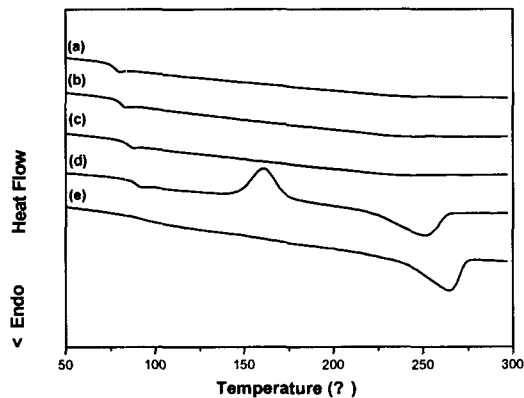


Fig. 1. DSC thermograms of the P(ET-co-CT) copolyesters (CHDM-trans70) as the CHDM contents: (a)P(ET-co-21mol%CT), (b)P(ET-co-39mol%CT), (c)P(ET-co-58mol%CT), (d)P(ET-co-75mol%CT), (e)P(ET-co-84mol%CT)