

기능성 폴리에스테르 공중합체의 합성, PET와의 블렌드 및 카본 블랙 Dry Color의 물성

박 이 순 · 이 동 찬 · 김 진 곤* · 허 완 수**

경북대학교 고분자공학과, *포항공과대학교 화학공학과, **숭실대학교 화학공학과
(1996년 2월 5일 접수, 1996년 4월 1일 채택)

Synthesis of Functional Copolyester, its Blend with PET, and Properties of Carbon Black Dry Color

Lee Soon Park, Dong Chan Lee, Jin Kon Kim*, and Wan Soo Huh**

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Pohang Institute of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

**Dept. of Chem. Eng., Soongsil Univ., Seoul 156-743, Korea

(Received February 5, 1996, Accepted April 1, 1996)

요 약 : 고농도 안료 분산용 매스터 배취 제조를 위해 방향족 및 지방족형 폴리에스테르 공중합체들을 에스테르화 반응 및 중축합반응의 두 단계 반응으로 합성하였으며 이들을 안료 없이 PET에 블렌드하였을 때 열적성질과 유변학적 특성의 변화를 조사하였다. GPC 분석결과 합성된 폴리에스테르 공중합체는 $M_n \approx 30000$ g/mol, $M_w \approx 65000$ g/mol의 분자량을 가졌고, DSC 분석결과 90~150°C의 T_m 을 가졌으며 ¹H-NMR 분석결과 공단량체 공급비와 공중합체내 조성비가 거의 일치하였다. 합성된 공중합체 중 90~120°C의 T_m 을 갖는 방향족, 지방족 폴리에스테르 공중합체, 그리고 표준시료인 SPA를 각각 PET와 용융 블렌드 하였으며 DSC 분석결과 상용성이 있음을 확인하였다. 그리고 이들의 전단속도 변화에 따른 용융점도의 변화를 조사하였는데 방향족 폴리에스테르 공중합체의 경우 PET내 폴리에스테르 공중합체의 함량이 증가할수록 용융점도가 증가하였으며, 지방족 폴리에스테르 공중합체와 표준시료 SPA의 경우는 이와 반대의 경향을 나타내었다. 카이본 블랙 dry color의 분산시간에 따른 체적저항은 방향족 폴리에스테르 공중합체가 가장 큰 값을 보였으며 이로부터 방향족 폴리에스테르 공중합체가 가장 적합한 분산제임을 알았다.

Abstract: Aromatic and aliphatic copolyesters for the dispersing agent were synthesized by two stage reaction, esterification and polycondensation. Copolyesters were blended with PET in the melt state and their thermal and rheological properties were investigated. From GPC analysis M_n 's and M_w 's of copolyesters were about 30000 and 65000g/mol, respectively. From DSC experiment copolyesters had melting range of 90~150°C. Copolymer composition was in good agreement with comonomer feed ratio from ¹H-NMR analysis. Copolyesters and SPA (standard sample) were blended with PET in the melt state. From DSC experiment, copolyesters and SPA were miscible with PET. From the dynamic melt viscosity experiment, melt viscosity of blended sample was increased as the content of aromatic copolyester was increased, while it was decreased as the content of aliphatic and SPA were increased. As for volume resistivity of dry color containing carbon black and copolyesters with dispersing time, aromatic copolyester showed highest value. It was conferred from this result that aromatic copolyester was the best dispersing agent for carbon black in PET resin.

1. 서 론

폴리에스테르(Poly(ethylene terephthalate), PET)는 1950년대 ICI 및 Du Pont사에 의해 공업적인 생산이 개시된 이래 질적 양적인 면에서 성장을 거듭해 오고 있으며 현재 합성섬유 중 선두의 자리를 지키고 있다[1, 2]. 폴리에스테르는 수지 자체로 극성기가 부족하기 때문에 염색의 어려움이 있으며 특히 흑색의 경우는 카아본 블랙을 분산시켜 압출 방사하는 방법이 쓰인다. 이를 위하여는 카아본 블랙을 PET 수지에 바로 분산시키기 어려우므로 분산제의 역할을 하는 수지를 필요로 한다. 용융 상태의 고분자내에 카아본 블랙의 분산은 카아본 블랙과 수지와와의 마찰에 의한 erosion 및 rupture가 동시에 작용한다고 알려져 있다[3-5]. 분산제용 수지는 폴리에스테르와 유사한 구조를 가지고 적절한 용점 및 용융점도를 가져야 한다[6]. 본 연구에서는 이러한 성질을 가지는 폴리에스테르 공중합체의 합성 및 분석, 자체로서의 열적성질 및 매트릭스 수지인 PET와의 블렌드로서의 물성에 대해서 조사하였다.

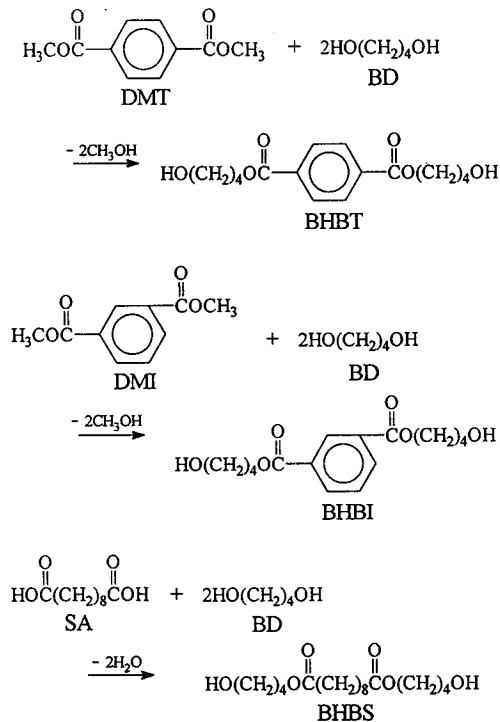
2. 실험

2.1. 재료

분산제용 폴리에스테르 공중합체의 합성에 사용된 dimethyl terephthalate(DMT), dimethyl isophthalate (DMI), sebacic acid(SA), 그리고 1,4-butanediol (BD)는 Aldrich Chemical사의 시약급을 정제없이 사용하였다. 에스테르 교환반응의 촉매로 사용된 zinc acetate dihydrate와 증축합 촉매로 사용된 titanium butoxide, $Ti(OBu)_4$ 및 열안정제로 사용된 triphenyl phosphate(TPP)는 Aldrich Chemical사의 시약급을 정제없이 사용하였다. 용융 블렌드에 사용된 poly(ethylene terephthalate)(IV=0.8)는 삼양사에서 제공받아 사용하였다. 합성된 폴리에스테르 공중합체와의 물성비교를 위해 폴리에스테르 공중합체 상용품(SPA)을 표준시료로 사용하였다.

2.2. 에스테르화 반응

중합 중간체인 bishydroxybutyl terephthalate (BHBT), bishydroxybutyl isophthalate(BHBI), 그리고 bishydroxybutyl sebacate(BHBS)는 각각 DMT, DMI, SA와 BD의 비를 1:2.5(mole ratio)으로 하여



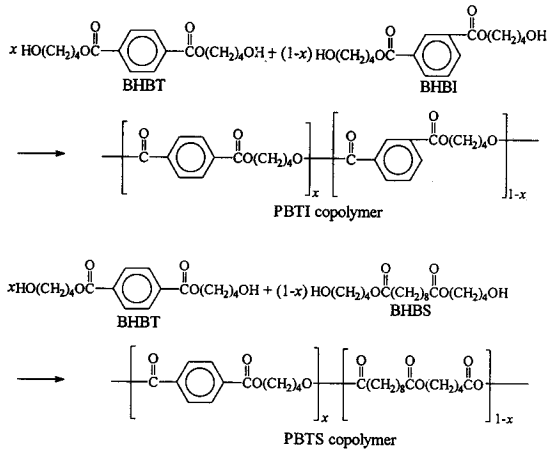
Scheme 1. Synthetic routes to BHBT, BHBI, and BHBS.

1ℓ 반응기에 넣고 질소로 반응기 안을 치환시킨 후, 반응기 내의 온도를 220℃로 올려 반응시켰으며, 촉매로서 200ppm의 zinc acetate dihydrate를 사용하였다(Scheme 1 참조). 부산물인 메탄올(BHBT, BHBI의 경우) 혹은 물(BHBS의 경우)의 회수율이 이론량의 95% 이상이 되면 반응 중점으로 잡고 생성된 올리고머를 알루미늄 팬에 부어 고화시켰다[7, 8].

2.3. 증축합 반응

에스테르화 단계에서 제조된 BHBT와 BHBI로부터 PBTI, BHBT와 BHBS부터 PBTS 폴리에스테르 공중합체들을 합성하였으며 이를 Scheme 2에 나타내었다. 먼저 BHBT/BHBI 혹은 BHBT/BHBS 올리고머를 잘게 부수어 유리 반응기에 넣고 중합 촉매로 $Ti(OBu)_4$, 200ppm과 열안정제로 TPP 200ppm을 투입한 후, 온도를 220℃로 상승시켜 올리고머들을 완전히 용융시키고, 약 40분에 걸쳐 온도를 260℃, 진공도를 1mmHg 이하로 조절하였다.

이때부터 일정 시간마다 tachometer로 교반봉의



Scheme 2. Polycondensation reaction to PBTI and PBTS.

회전속도를 rpm 단위로 측정하였다. 중합에 의한 점도의 증가로 인해 교반봉의 교반 속도가 180rpm에서 70rpm으로 떨어지면 교반을 중지하고 서서히 진공을 제거한 다음 반응기 아래 부분을 깨뜨린 후 생성된 중합물을 질소압으로 토출시켜 회수하였다[7, 8] 합성된 폴리에스테르 공중합체들은 모두 100℃에서 24시간 동안 진공 건조한 후 분석 및 물성측정에 사용하였다.

2.4. 분석 및 물성 측정

합성된 폴리에스테르 공중합체들의 조성은 $\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$ (부피비 3:1)를 용매로 300MHz, $^1\text{H-NMR}$ (Bruker AM 300)를 사용하여 분석하였으며 tetramethylsilane을 표준으로 사용하였다. 폴리에스테르 공중합체들의 분자량은 GPC(Waters Basic GPC)를 사용하여 100℃, 0.25%의 농도에서 *o*-chlorophenol을 eluent로 하여 측정하였다. 합성된 공중합체 및 용융 블렌드의 열적성질을 조사하기 위하여는 DuPont사 TA 4000 DSC를 사용하였다. 용융블렌드의 전단속도에 따른 용융 점도의 변화를 조사하기 위해서는 Rheometrics사의 dynamic spectrometer(RDS-II)를 사용하였다.

2.5. PET/폴리에스테르 공중합체 블렌드 및 카아본 블랙 dry color의 제조

합성된 폴리에스테르 공중합체 시료중 PBTI-4, PBTS-3(Table 2 참조)과 PET($IV=0.8$) 기재 수지

와의 블렌드는 각 성분을 적정 무게 비율로 넣은 후 Brabender Plasticorder를 사용하여 275℃에서 50rpm으로 5분 동안 행하였으며 카아본 블랙을 포함하는 dry color는 120℃, 50rpm에서 합성된 폴리에스테르 공중합체와 카아본 블랙을 1:1의 무게비로 섞어 제조하였다.

결과 및 고찰

3.1. 폴리에스테르 공중합체의 합성 및 물성

3.1.1. 폴리에스테르 공중합체의 분자량 및 분자량 분포

에스테르화 반응에서 얻어진 BHBT와 BHBI 및 BHBT와 BHBS 올리고머를 축중합하여 얻어진 PBTI 및 PBTS 폴리에스테르 공중합체 시료들의 GPC 분석에 의한 분자량과 분자량 분포를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Copolyesters

Sample No.	Feed Ratio	M_n	M_w	PDI
PBTI-1	BHBT/BHBI=65/35	31900	76300	2.39
PBTI-2	BHBT/BHBI=55/45	33600	67900	2.02
PBTI-3	BHBT/BHBI=45/55	29400	65100	2.21
PBTI-4	BHBT/BHBI=40/60	30700	64200	2.09
PBTS-1	BHBT/BHBS=65/35	29700	64000	2.15
PBTS-2	BHBT/BHBS=55/45	31200	64300	2.06
PBTS-3	BHBT/BHBS=45/55	36300	62500	1.72
PBTS-4	BHBT/BHBS=40/60	33200	73400	2.21

합성된 폴리에스테르 공중합체들의 수평균 분자량은 약 30,000g/mol, 중량평균 분자량은 약 65,000g/mol 정도의 값을, 그리고 다분산 지수는 약 2 정도로 상용품 SPA($M_n=14,000\sim 18,000\text{g/mol}$)보다 큰 값을 보였다.

3.1.2. 폴리에스테르 공중합체의 조성 분석

합성된 폴리에스테르 공중합체 중 대표적으로 PBTI 공중합체(PBTI-4)와 PBTS 공중합체(PBTS-3)의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타내었다.

PBTI-4(Fig. 1)의 경우 수소 'a'는 8.2ppm 부근에서 singlet으로, 수소 'b'는 8.8ppm 부근에서 singlet

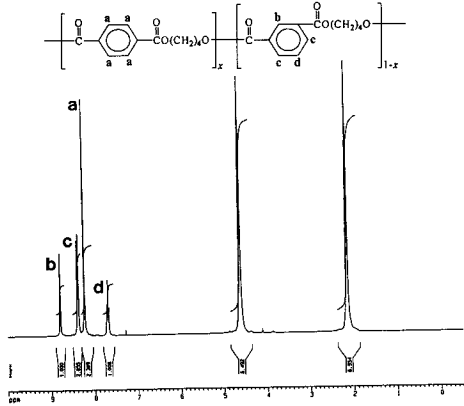


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of PBTI-4.

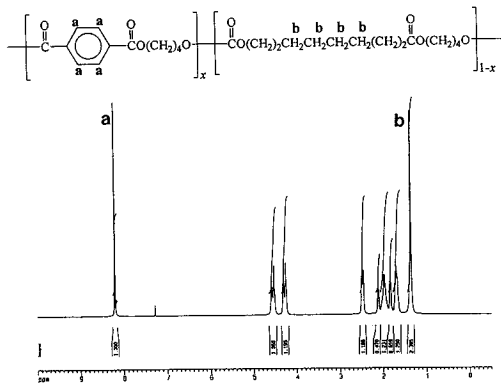


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of PBTS-3.

으로, 수소 'c'는 8.4ppm 부근에서 doublet으로, 수소 'd'는 7.7ppm 부근에서 triplet으로 확인하였으며 이들 피이크의 면적비로부터 PBTI-4의 공중합체 조성을 아래 식 (1)로부터 구하였다.

$$4x:2(1-x)=m:n$$

$$x = \frac{m}{2n+m} \quad (1)$$

여기서 m=8.2ppm에서의 피이크 면적
n=8.4ppm에서의 피이크 면적

PBTS의 경우(Fig. 2)는 수소 'a'가 8.2ppm 부근에서 singlet으로 나타나고, 수소 'b'가 1.4ppm 부근에서 singlet으로 나타났으며 이들 면적비로부터 이용한 식 (2)를 써서 공중합체 조성이 결정되어 진다.

Table 2. Copolymer Composition of PBTI-4 and PBTS-3 by ¹H-NMR

Sample	Feed Ratio	Copolymer composition
PBTI-4	BHBT/BHBI=60/40	BHBT/BHBI=64/36
PBTS-3	BHBT/BHBS=45/55	BHBT/BHBS=45/55

Table 3. Thermal Properties of PBTI, PBTS Copolymers, and SPA

Sample No.	Feed Ratio	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH (J/g)
PBTI-1	BHBT/BHBI=65/35	29.6	161.6	21.3
PBTI-2	BHBT/BHBI=55/45	28.6	144.1	14.8
PBTI-3	BHBT/BHBI=45/55	27.3	-	-
PBTI-4	BHBT/BHBI=40/60	27.4	-	-
PBTS-1	BHBT/BHBS=65/35	-	167.1	27.3
PBTS-2	BHBT/BHBS=55/45	-37.1	113.6	19.3
PBTS-3	BHBT/BHBS=45/55	-37.2	109.6	19.5
PBTS-4	BHBT/BHBS=40/60	-	86.8	10.3
SPA		-4.0	108.3	10.2

$$4x:8(1-x)=p:q$$

$$x = \frac{2p}{2p+q} \quad (2)$$

여기서 p=8.2ppm에서의 피이크 면적
q=1.4ppm에서의 피이크 면적

식 (1)과 (2)를 이용해 결정되어진 공중합체 조성들을 Table 2에 나타내었다. 공중합체의 조성은 공단량체 공급비와 대체로 유사하게 나타났으며 PBTI-4의 경우 DMT와 DMI diacid 단량체의 반응성으로 인해 약간의 차이가 나타난 것으로 생각된다.

3. 1. 3. 폴리에스테르 공중합체의 열적 성질

합성된 지방족(PBTS) 및 방향족(PBTI) 폴리에스테르 공중합체 및 SPA 표준시료의 열적 전이온도를 Table 3에, 그리고 PBTI 시료들의 DSC 곡선을 Fig. 3에, PBTS 시료들의 DSC 곡선을 Fig. 4에 각각 나타내었다.

PBTI 공중합체의 경우 공중합체내 BHBI의 함량이 증가할수록 결정성이 감소하고 BHBI의 함량이 60mol%가 되면 결정성이 완전히 소멸되었다. 그러나 구조가 거의 같은 공단량체끼리의 공중합이므로

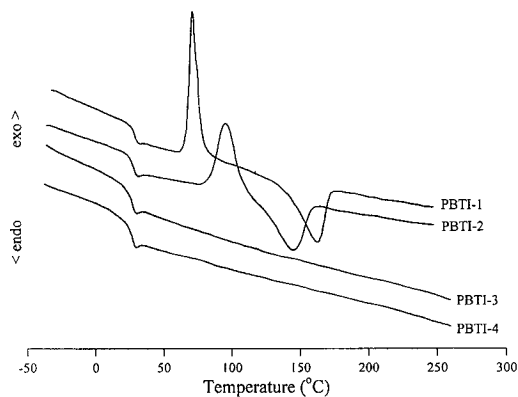


Fig. 3. DSC traces of PBTI copolymers.

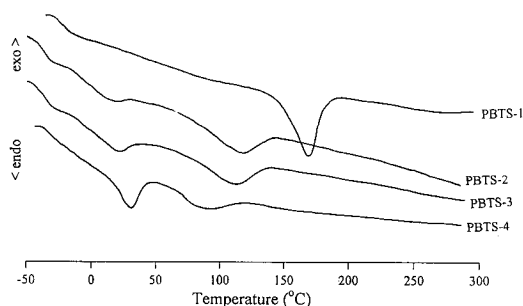


Fig. 4. DSC traces of PBTS copolymers.

Table 3 및 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 공중합체내 BHBI의 함량이 증가하여도 T_g 는 크게 변화하지 않았다.

PBTS 공중합체의 경우에도 PBTI 공중합체와 마찬가지로 공중합체내 BHBS의 함량이 증가할수록 T_m 이 감소하였으나 PBTI와는 달리 결정성이 계속해서 존재하였다. 이는 공단량체인 BHBS의 규칙적인 메틸렌기로 인한 결과로 생각된다. PBTS 시료의 T_g 는 PBTS-2과 PBTS-3의 경우에만 확실히 결정할 수 있었으며 BHBS 공단량체내 유연한 메틸렌기의 존재로 인해 T_g 가 크게 감소한 값을 나타내었다.

3. 2. PET/폴리에스테르 공중합체 블렌드 및 카아본 블랙 dry color

3. 2. 1. PET/폴리에스테르 공중합체 블렌드의 열적성질 및 용융점도

용융 블렌드 제조에 사용된 표준시료인 PET 및 SPA의 DSC 곡선을 Fig. 5에, 그리고 PET/PBTI, PET/PBTS, PET/SPA 용융 블렌드들의 DSC 곡선을 각각 Fig. 6, 7, 8에 나타내었다. 또 이들 열적 성

Table 4. Thermal Properties of PET/PBTI, PET/PBTS, PET/SPA Blends Prepared by Melt Blends

Sample No.	Weight % (Feed)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)
PET		82.37	250.44	31.32
PBTI-10	PET/PBTI=90/10	69	251.35	40.02
PBTI-20	PET/PBTI=80/20	67.45	248.62	35.03
PBTI-30	PET/PBTI=70/30	42.76 ^a	243.85	29.85
PBTS-10	PET/PBTS=90/10	ND ^b	251.27	35.92
PBTS-20	PET/PBTS=80/20	ND ^b	249.79	35.05
PBTS-30	PET/PBTS=70/30	ND ^b	248.77	32.60
SPA-10	PET/SPA=90/10	58.61 ^a	251.60	37.26
SPA-20	PET/SPA=80/20	54.61 ^a	246.08	38.92
SPA-30	PET/SPA=70/30	10.85	249.13	32.53

^a Showed broad range

^b ND : not detected

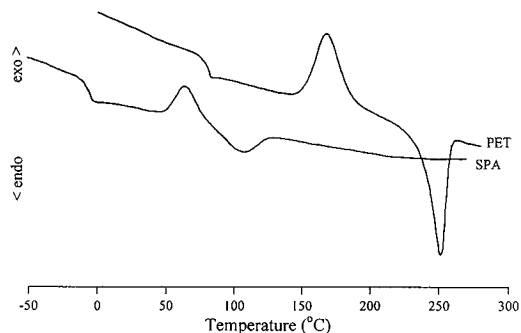


Fig. 5. DSC traces of PET and SPA.

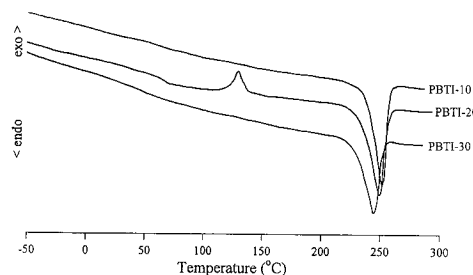


Fig. 6. DSC traces of PET/PBTI series.

질의 종합을 Table 4에 나타내었다.

PET/PBTI와 PET/PBTS 용융 블렌드를 위해서는 합성된 공중합체 중 각각 PBTI-4와 PBTS-3을 사용하였다.

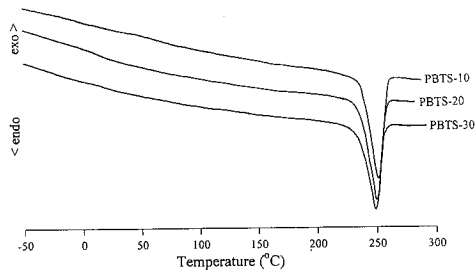


Fig. 7. DSC traces of PET/PBTS series.

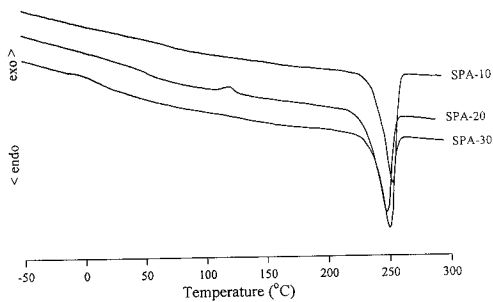


Fig. 8. DSC traces of PET/SPA series.

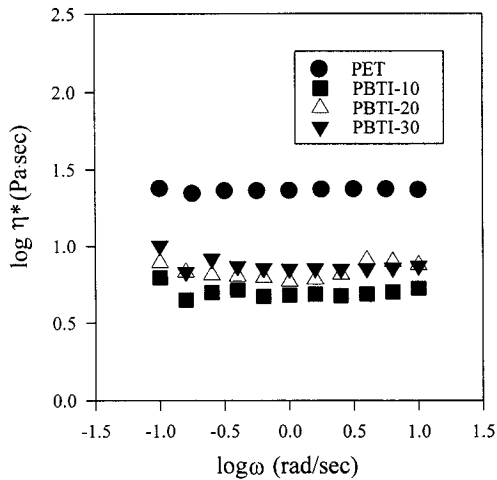


Fig. 9. Plot of $\log \eta^*$ versus $\log \omega$ measured at 270 °C for PET/PBTI series.

결정성이 거의 없는 PBTI를 사용한 PET/PBTI 블렌드 시료의 경우에는 T_g 가 확실히 드러났으며 PET/SPA 블렌드는 broad한 T_g 를, 그리고 PET/PBTS 블렌드에서는 T_g 를 거의 관찰할 수 없었다.

블렌드된 중합체 각각의 T_g 가 보이지 않고 하나의

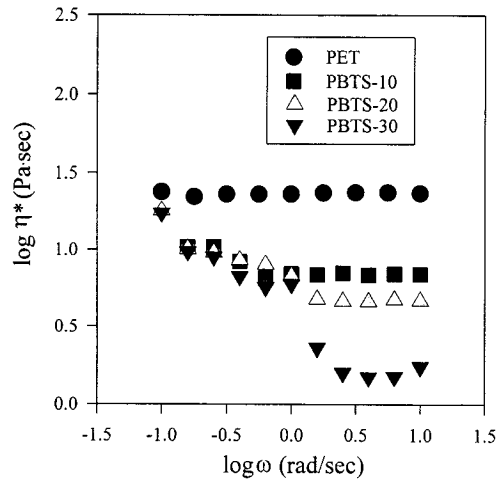


Fig. 10. Plot of $\log \eta^*$ versus $\log \omega$ measured at 270 °C for PET/PBTS series.

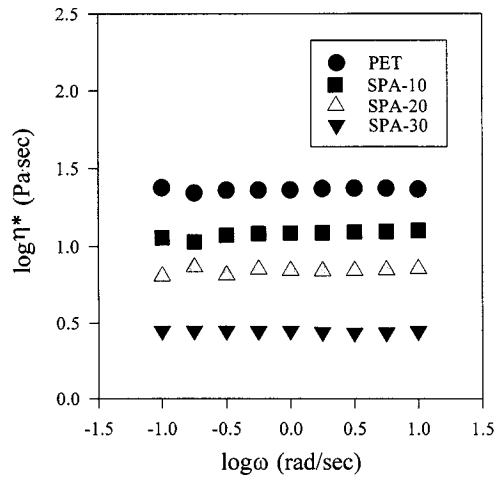


Fig. 11. Plot of $\log \eta^*$ versus $\log \omega$ measured at 270 °C for PET/SPA series.

T_g 를 나타내는 것으로부터 이들 용융 블렌드들의 상용성이 좋다는 것을 알 수 있었다. 전체적으로 폴리에스테르 공중합체 시료의 함량이 증가할수록 T_g 는 감소하고 T_m 및 ΔH 또한 감소하는 것을 볼 수 있었는데 T_g 의 감소는 PET 수지에 폴리에스테르 공중합체를 많이 첨가할수록 블렌드의 T_g 가 분산체의 낮은 T_g 쪽으로 이동하기 때문이고 T_m 및 ΔH 의 감소는 폴리에스테르 공중합체의 함량이 증가할수록 PET의

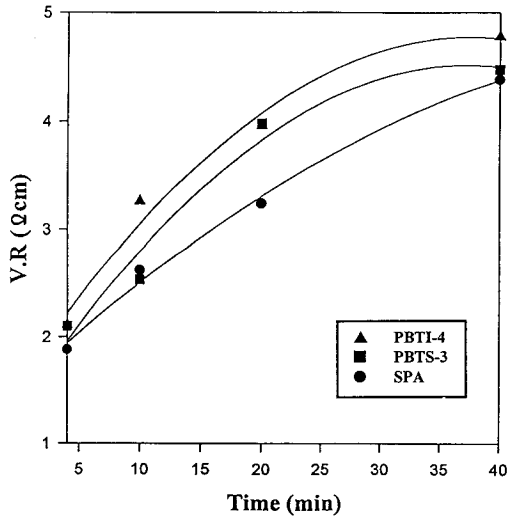


Fig. 12. Volume resistivity of dry color as a function of shearing time in the various dispersing agents.

결정성이 감소하기 때문으로 생각된다.

PET/PBTI, PET/PBTS, PET/SPA 블렌드 시료들의 전단속도 변화에 따른 용융점도의 변화를 각각 Fig. 9(PET/PBTI series), Fig. 10(PET/PBTS series), Fig. 11(PET/SPA series)에 나타내었다.

그림에서 볼 수 있듯이 PET/PBTS, PET/SPA계의 경우에는 폴리에스테르 공중합체의 함량이 증가할수록 complex viscosity(η^*)도 감소하는 경향을 보이지만 PET/PBTI계의 경우에는 반대경향을 보여준다. PET/PBTS의 경우에는 폴리에스테르 공중합체내에 유연한 지방족기가 포함되어 있기 때문에 분산제 함량 증가에 따라 용융점도가 감소하고 PET/SPA의 경우도 비슷한 경향을 보였다. 그러나 PET/PBTI계의 경우 PBTI-10은 PET와 비교시 지방족 group의 구조는 거의 같으나 더 긴 지방족기를 가지는 폴리에스테르 공중합체의 첨가로 인해 complex viscosity가 PET에 비해 감소하지만 PBTI-20, PBTI-30은 다시 지방족기가 증가되기 때문에 complex viscosity 또한 증가하는 것으로 생각된다. 전단속도 증가에 따라서는 전단박화(shear thinning)가 보이지 않는 데 이는 PET 계통 고분자의 뉴튼유체의 성질과 고온(270°C)에서 측정하였기 때문에 고분자의 완화시간이 최대 전단속도에서도 아주 낮기 때문이다.

3.2.2. 카아본 블랙 dry color의 분산

Fig. 12에는 카아본 블랙의 분산시간에 따른 dry color의 체적 저항값을 분산제 별로 나타내었다. 분산이 진행될수록 카아본 블랙은 연쇄구조를 형성하게 되어 전기전도도는 높아지지만 분산이 지속되면 카아본 블랙의 연쇄구조가 파괴되어 미세구조가 됨에 따라 전기전도도는 감소하고 체적 저항값이 커지게 된다. 그림에서 PBTI-3이 가장 높은 전기저항값을 보이는 데 이는 PBTI-3의 용융점도가 가장 높아 카아본 블랙 agglomerates 표면에 가해지는 전단응력이 가장 높아짐으로써 agglomerates의 분쇄가 가장 효과적으로 일어났기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

카아본 블랙 분산을 위해 방향족, 지방족 폴리에스테르 공중합체를 통상의 폴리에스테르 제조에 사용되는 에스테르 교환반응과 중축합반응의 두 단계 반응으로 합성하였다. 합성된 폴리에스테르 공중합체를 PET에 용융 블렌드하여 물성을 조사하였으며 또한 카아본 블랙 dry color를 제조하여 분산성을 비교하였으며 주요 결과는 다음과 같다.

1. 합성된 폴리에스테르 공중합체의 분자량은 $M_n = 30000\text{g/mol}$, $M_w = 65000\text{g/mol}$ 정도의 값을 보였으며, $^1\text{H-NMR}$ 분석결과 공단량체 공급비와 공중합체내 조성비가 거의 일치하였다. 중합체의 열분석 결과 PBTI copolymer의 경우는 BHBI가 증가할수록, PBTS의 경우는 BHBS가 증가할수록 T_m 은 낮아지는 경향을 보였으나 T_g 는 거의 같은 값을 보였다.

2. 중합체를 PET에 블렌드한 후 열분석 결과 중합체들은 PET와 상용성이 있음을 확인하였다.

3. 중합체의 complex viscosity 실험 결과 PET내 지방족 폴리에스테르 공중합체의 함량이 증가할수록 점도는 증가하고, 지방족 폴리에스테르 공중합체의 함량이 증가할수록 점도는 감소하는 경향을 나타내었다.

4. 중합체와 카아본 블랙과의 dry color를 제조하여 분산시간에 따른 체적저항값을 조사한 결과 PBTI가 가장 적합한 분산제임을 알았다.

감 사

이 연구는 '94년도 한국과학재단 연구비 지원에 의

한 결과(과제번호 : 94-10-00-03-1)이므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. R. Whinfield, *Nature*, **158**, 930(1946).
2. 한국화섬협회, 화섬편람(1994).
3. S. P. Rwei and I. M.-Zloczower, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 701(1990).
4. S. P. Rwei and I. M.-Zloczower, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 558(1991).
5. S. P. Rwei and I. M.-Zloczower, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 130(1992).
6. I. Skeist, "Handbook of Adhesives", 478, 3rd Ed., Van Nostrand Reinhold, New York(1990).
7. 박이순, 도정희, 박남규, *Polymer(Korea)*, **18**, 686 (1994).
8. 박이순, 윤정훈, *Polymer(Korea)*, **18**, 693(1994).
9. M. H. Polley and B. B. Boonstra, *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 170 (1957).
10. L. K. H. V. Beek and B. I. C. F. V. Pul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 651(1962).
11. P. Sheng, E. K. Sichel, and J. I. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 1197(1978).
12. W. M. Hess, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 386 (1991).
13. ASTM D 991-89.