

# 폴리에스테르계 블렌드의 고분자반응에 관한 연구(1)

## - PET-PBT 공중합체의 특성 -

김준호, 하완식\*

영남대학교 섬유학부, \*서울대학교 섬유고분자공학과

동족 계열의 대표적 폴리에스테르인 Poly(ethylene terephthalate)(PET)와 Poly (butylene terephthalate)(PBT)를 용액상에서 블렌딩한 후 용융상태에서의 에스테르 교환반응을 통하여 생성되는 PET-PBT 공중합체의 특성을 분석하고 PET와 PBT 간 고분자 반응을 조사하였다. 용융상태에서의 교환 반응은 촉매 존재 하에서 진행하였으며, 반응에 사용된 블렌드물은 여러가지 조성비의 flake상으로 제조된 것으로서 고온 반응기 내에서 쉽게 용융될 수 있도록 하였다. 특성 분석에 사용한 공중합체는 반응 생성물로부터 단일 중합체들을 배제하기 위하여 용제 가용성분을 추출한 것으로 취하였다.

PET-PBT 공중합체 중의 에틸렌 단위와 부틸렌 단위의 상대적인 함량은  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼(Fig. 1)으로부터 쉽게 구할 수 있으며, 이를 공중합체의 조성으로 계산하여, 투입한 블렌드물의 초기 조성과 공중합체의 조성과의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. 투입 조성비가 1:1에 가까운 BT-50 시료의 경우에는 투입 조성비와 공중합체의 조성비가 거의 일치할 뿐만 아니라 반응 시간에 관계없이 거의 일정하였으나, 다른 조성비의 경우 반드시 일치하지는 않는 것으로 나타났다.

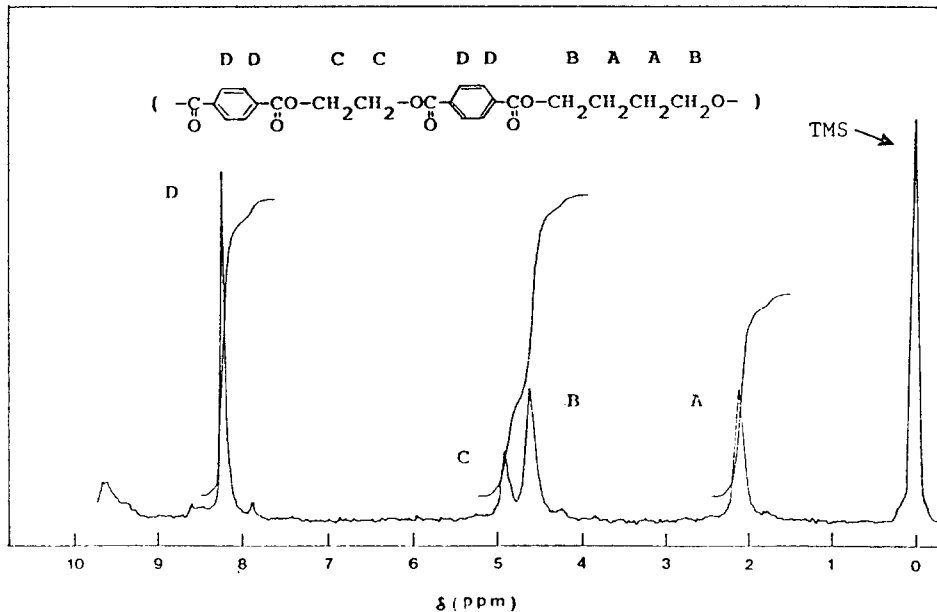


Fig. 1. A typical 100-MHz  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PET-PBT copolymer.

일반적으로 공중합 방정식<sup>1)</sup>은 식(1)과 같이 표시되는데, 반응물 중의 단량체의 몰비를 단일 중합체의 반응 단위의 몰비로 대체하면 이 식은 두 단일 중합체를 블렌딩하고 용융반응시켰을 때 랜덤화에 의한 공중합체의 생성에 관한 조성 방정식으로 응용할 수 있다<sup>2)</sup>.

$$Z = \frac{1 + r_1 ([M_1]/[M_2])}{1 + r_2 ([M_2]/[M_1])} \quad (1)$$

단, Z : 공중합체 중 구성단위 2의 수에 대한 구성단위 1의 수의 비

$r_1, r_2$  : 단량체의 반응성비

$$r_1 = k_{11} / k_{12}$$

$$r_2 = k_{22} / k_{21}$$

$[M_1], [M_2]$  : 반응물 중의 단량체의 몰수

첨자 1, 2 : 단량체 1 및 단량체 2

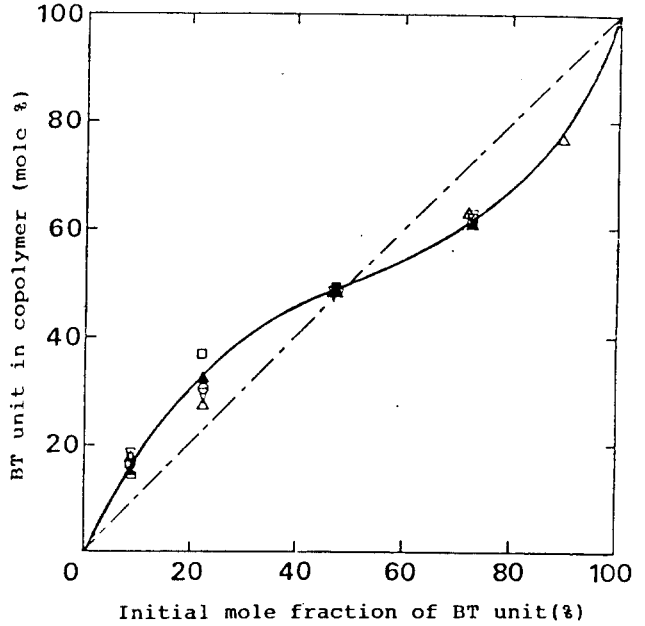
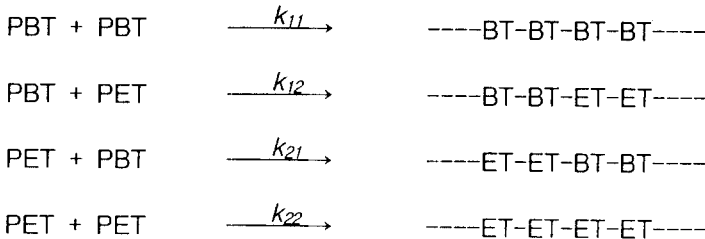


Fig. 2. Dependence of copolymer composition on the initial mole fraction of BT unit in PET/PBT blend (reaction time : □, 30min; ▲, 60min; ○, 90min; ▽, 120min; △, 180min).

PET/PBT 블렌드계에서는 다음과 같은 반응들을 고려할 수 있다.



단, B : 부틸렌 단위  
 E : 에틸렌 단위  
 T : 테레프탈로일 단위

위의 반응식들과 Fineman-Ross 의 방법<sup>3)</sup> 을 사용하여 공중합 조성 방정식으로 부터 두 반응 단위의 반응성비를 구하였다.

Fig. 3은 PET-PBT 공중합체의 고유점도를 용융반응 시간에 따라 플롯한 것으로, 반응에 투입한 블렌드물의 조성비에 관계없이 반응시간 약 120분을 정점으로 하여 증가하다가 감소하는 변화를 보이고 있는데 이러한 분자량의 변화는 공중합체의 블록의 길이와 열분해 반응 등과 관련이 있는 것으로 해석된다.

또한 PET-PBT 공중합체의 열적 특성들도 분석하였으며, 그 결과를 공중합체의 조성과 사슬의 결합구조 변화와 관련지어 고찰하였다.

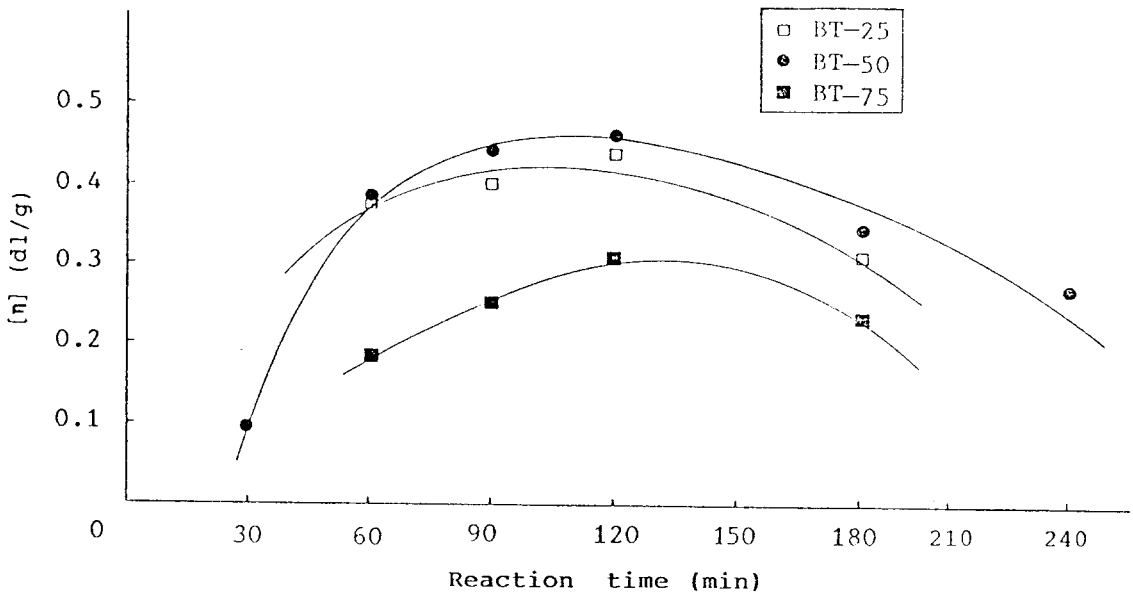


Fig. 3. Change of intrinsic viscosity of PET-PBT copolymer with reaction time.

### 참고 문헌

1. F. R. Mayo and F. M. Lewis, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594(1944).
2. M. J. Han, *Macromolecules*, **13**, 1009(1980).
3. M. Fineman and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259(1950).