

폴리에틸렌글리콜을 이용한 폴리에틸렌나프탈레이트 공중합체의 분석 및 특성

손준식, 지동선
단국대학교 섬유공학과

Analysis and Properties of Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Copolymer Using Poly(ethylene glycol)

Jun-Sik Son and Dong-Sun Ji

Department of Textile Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

1. 서 론

폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)는 열적 및 물리적 특성이 우수한 고분자로서 포장재료, 필름, tire cord 등으로 그 이용범위가 확대되고 있는 고분자이다[1]. 그러나 강직한 분자사슬을 가지고 있는 PEN은 고결정성과 소수성 등으로 인해 흡습성, 제전성 및 염색성이 좋지 못하고 성형가공이 어려운 단점도 있다. 이미 동종계열인 PET의 경우 그러한 단점을 개선하고자 합성반응시 diol과 같은 제 3의 단량체를 사용하여 공중합하는 연구[2-3]가 시도된바 있으나 PEN의 경우 아직 이에 관한 연구보고가 없는 실정이다. 한편 친수성 고분자인 폴리에틸렌 글리콜(PEG)은 분자량이 큰 diol로서 중합도에 따라 물성이 다양하게 변하는 특성이 있기 때문에 제 3의 단량체로서 많이 응용되고 있다[4]. 따라서 PET와 구조적으로 유사한 PEN에 합성반응시 PEG를 도입하여 공중합시키면 친수화에 따른 흡습성이 개선될 것으로 기대된다.

본 연구에서는 소수성 PEN을 개질하기 위하여 각기 다른 분자량의 PEG를 합성과정중 공단량체로 사용하여 PEN-PEG 공중합체를 합성하였고, PEG의 분자량이 제조된 공중합체의 열적 특성에 미치는 영향과 물에 대한 표면 접촉각 측정을 통해 표면친수성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

단량체인 dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate(2,6-NDC)는 (주)효성에서 제공받았으며, Poly(ethylene glycol)(Mn 400, 900, 2000), ethylene glycol(EG), zinc acetate, antimony(III) oxide 및 o-chlorolphenol은 Aldrich사 특급시약을 정제없이 사용하였다.

2.2 공중합물의 합성

2,6-NDC와 EG를 1:2.2 mol비로 반응기에 투입하고 동시에 zinc acetate를 촉매로 투입하였다. 이후 상압하에서 온도를 230℃로 하여 메탄올이 더 이상 나오지 않을때까지 교반하면서 반응시켜 bishydroxyethylnaphthalate(BHEN)을 얻었다. PEN-PEG 공중합체를 합성하기 위하여 BHEN과 각각 다른 분자량의 PEG를 반응기에 투입하고 촉매로는 antimony(III) oxide를 반응물에 300 ppm 되게 사용하였다. 반응물은 질소 분위기하에서 240℃로 가열하여 용융시킨 다음 진공을 7 mmHg 유지하고 온도를 40분에 걸쳐 285℃로 승온 시키면서 EG를 제거하였다. 이후 진공을 0.5 mmHg 이하까지 감압시키고 축중합반응을 2시간동안 진행시켜 공중합체를 합성하였다.

2.3 분석

공중합물의 열적성질은 DSC를 사용하였고, 시료를 알루미늄 팬에 넣고 용융시킨 후 액체질소에

급냉시켜 10 °C/min 속도로 측정하였다. 점도는 o-chlorophenol을 사용하여 30±0.01 °C로 유지되는 항온조에 Ubbelohde 점도계가 장착된 자동점도측정장치(AVS 360, Schott Co., Germany)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 PEN-PEG 공중합체의 PEG 분자량에 따른 환원점도를 나타낸 것이다. PEG의 분자량이 높을수록 공중합체의 점도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 고분자량의 PEG가 PEN chain에 결합되면서 공중합체의 점도가 상승하는 것으로 생각된다. 또한 공중합체의 점도는 0.64에서 0.89 dl/g 사이의 값을 갖는데 이는 제반물성측정에 충분한 점도인 것으로 생각된다.

Table 1. Reduced specific viscosity of copolymers

| Mn of polymer | PEG feed (mole%) | Reduced viscosity (η_{sp}/c) |
|---------------|------------------|-------------------------------------|
| PEN | | 0.64 |
| PEG400 | 10 | 0.66 |
| PEG900 | 10 | 0.78 |
| PEG2000 | 10 | 0.82 |

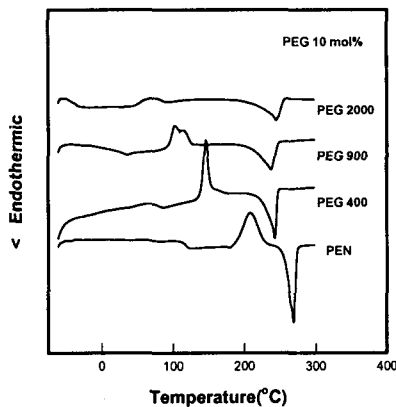


Figure 1. DSC thermograms of melt-quenched samples for PEG 10 mol% copolymers.

Figure 1은 PEG가 10 mol% 함유한 공중합체의 열분석곡선을 나타낸 것이다. 용점은 순수 PEN이 268.9, PEG 400, 900, 2000이 237.8, 238.9, 244.7°C로 PEG의 분자량에 따라 증가하는 경향을 보이고 있으며 PEG의 용점은 나타나지 않았다. 이는 PEG의 분자량이 증가하면서 공중합체의 분자량이 증가하고 PEG의 결정화를 PEN이 방해함으로써 나타나는 결과라고 생각된다. 유리전이온도는 순수 PEN이 117.3°C, PEG 400, 900이 각각 77.5, 30.5°C로 PEG 분자량이 증가하면서 저온결정화 온도 또한 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 PEN chain에 유연한 PEG의 chain이 결합되면서 고분자 chain의 mobility가 증가하여 나타나는 결과라고 생각된다. PEG 2000의 유리전이온도는 본 실험에서 관찰되지 않았다.

4. 결론

소수성 PEN을 개질하기 위해 친수성 고분자인 PEG를 합성과정중 공단량체로 사용하여 PEN-PEG 공중합체를 합성한 결과 유연한 PEG chain이 PEN chain에 도입되면서 PEG의 분자량이 증가하면서 공중합체의 점도와 용점은 증가하는 경향을 나타내고, 유리전이 온도와 저온결정화 온도는 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

참고문헌

1. J. R. Kim, K. S. Park, and W. J. Yoon, *Polymer Science and Technology*, **12**, 210(2001).
2. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer(korea)*, **8**, 415(1984).
3. T. Kiyotsukuri, T. Masuda, N. Tsutsumi and W. Sakai, *Polymer*, **36**, 2629(1995).
4. C. G. Cho, S. W. Woo, K. L. Choi, and S. S. Hwang, *Polymer(korea)*, **21**, 821(1997).