

Polyester의 개질에 관한 연구 (6) 5-Sulfoisophthalic Acid Sodium Salt로 개질된 Poly(ethylene terephthalate)의 열적 성질

安泰玩 · 鄭漢謨*

서울 대학교 공과대학 공업화학과
*울산 대학교 자연과학대학 화학과
(1987. 5. 25 접수)

Copolyester Studies (6) Thermal Properties of Poly (Ethylene Terephthalate) Modified by 5-Sulfoisophthalic Acid Sodium Salt

Tae Oan Ahn, and Han Mo Jeong*

Department chemical Technology, college of Engineering, Seoul
National University, Seoul 151, Korea

*Department of Chemistry, College of Natural Science University
of Ulsan, Ulsan 690, Korea

(Received May 25, 1987)

요 약, SIAS unit로 개질된 PET의 열적 성질을 조사한 결과, SIAS unit의 함량이 증가함에 따라 T_g 는 증가, T_m 은 감소하는 경향을 보였으며 결정화속도는 크게 감소함을 관찰할 수 있었다. 결정화속도의 감소는 극성과 크기가 큰 술폰산 나트륨기가 쇠의 유연성을 크게 감소시켜 결정표면으로 확산 이동한 고분자 쇠가 결정형태로 재배치 하는 것을 방해하는 것이 중요한 원인으로 생각되며, 결정성장기구는 SIAS unit의 함량에 의해 크게 좌우되어 SIAS unit의 함량이 증가할수록 3차원 공간으로의 결정 성장이 제한 받음을 관찰 할 수 있었다.

ABSTRACT. The thermal properties of poly (ethylene terephthalate)(PET) modified by 5-sulfoisophthalic acid sodium salt(SIAS) were studied. The glass transition temperature was increased, and the melting temperature and the crystallization rate were decreased as the content of SIAS unit was increased. The decrease of crystallization rate is thought to be due to the polar, bulky sulfonic acid sodium salt group which greatly retards the crystallization on to the growing crystal surface of the diffused polymer chain. The crystallization mechanism of copolyester is dependent on the content of SIAS unit and the three dimensional growth of crystal is hindered by the added SIAS unit.

서 론

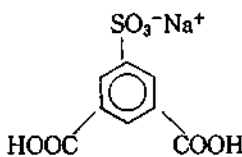
Poly(ethylene terephthalate)(PET)는 분자구

조상용점이 높고 고결정성을 가져 기계적 특성 및 화학적 안정성이 우수하지만 그 기능면에서 흡수성, 염색성, 제전성 등이 불량하고 결정화

속도가 늦어 성형 가공시 수축변형을 초래하는 문제점이 있으므로 이러한 단점들을 보강하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2}

이러한 PET의 개질에 관한 연구로 주체에 여러 종류의 디올을 도입하여 합성된 copolyester의 물성을 조사한 결과들이 많이 보고되고 있으며^{3,4}, 특히 poly(ethylene glycol) 혹은 propane diol을 제 3의 단량체로 사용한 경우 첨가된 디올이 copolyester의 녹는점, 유리전이온도 등 열적성질과 결정화도에 미치는 영향은 전번 보고서에서 상세히 고찰하였다.^{5,6}

PET의 염색성이 좋지 않은 것은 결정성이 높고 그 구조가 산 및 염기와 반응성이 작은 에스테르 결합구조로 이루어져 있기 때문이다. 따라서 PET의 염색성을 향상시키기 위해서는 PET의 결정성을 떨어뜨리기 위하여 bulky하거나 유연한 구조를 갖거나, 산성염료나 염기성 염료에 염색성을 부여해 줄 수 있는 관능기를 갖는 제 3의 성분을 사용하여야 한다. 이 중 특히 다음과 같은 구조를 갖는 5-sulfoisophthalic acid sodium salt(SIAS)를 공중합시켜 염기성 염료에 대한 염색성을 향상시키는 방법은 공업화된지 오래된 방법이나,⁷



아직까지 SIAS로 개질된 copolyester의 열적성질에 관한 체계적 연구는 간단한 단신⁸을 제외하고는 보고된 바가 없다.

따라서 본 보고서에서는 SIAS unit로 개질된 copolyester의 유리전이온도, 녹는점, 결정화과정, 열안정성 등의 변화를 SIAS의 함량에 따라 조사하여 copolyester의 사용에 필요한 기초 자료를 얻었다.

실 험

Copolyester의 합성 및 분석

Dimethyl terephthalate(DMT)는 에탄올에 재결정하여 사용하였으며 5-sulfoisophthalic acid

dimethyl ester sodium salt(SIADMS)는 동경화성제 시약을 그대로 사용하였다. 에틸렌글리콜(EG)는 황산나트륨으로 수분을 제거한 후 진공 증류하여 사용하였고, 촉매 및 용매는 1급 시약을 그대로 사용하였다. 공중합 반응은 전번 보고서와 동일한 방법으로 하였으며⁵, 에스테르 교환반응시에는 SIADMS를 EG와 에스테르 교환반응 시킨 후 DMT를 투입하여 반응성이 나쁜 SIADMS가 충분히 에스테르 교환반응을 하도록 하였다. 반응물중 diacid인 DMT와 SIADMS의 조성은 Table 1에 나타내었다.

합성된 copolyester의 점성도는 용매로서 페놀과 1,1,2,2-tetrachloroethane의 6:4의 무게비로 혼합한 용액을 사용하여 농도 0.4g/dl인 시료를 제조하여 30±0.5°C 조건에서 오스트발트 점성도계를 사용하여 환원점성도를 측정하였다.

합성된 copolyester 중 SIAS unit의 함량은 Fisher사의 황분석기(Model-475)를 사용하여 copolyester 중 황의 함량을 분석하여 확인하였으며 이상의 점성도 및 SIAS unit의 함량을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. PET modified by SIAS unit

Sample	Diacid Feed		Polymer Composition		Reduced Viscosity _{nsp/c} (dl/g)
	DMT (mol%)	SIADMS (mol%)	DMT Unit (mol%)	SIAS Unit (mol%)	
P-1	100.0	0.0	100.0	0.0	0.630
P-2	99.0	1.0	98.8	1.2	0.690
P-3	97.0	3.0	96.9	3.1	0.510
P-4	95.0	5.0	94.8	5.2	0.450
P-5	92.0	8.0	91.9	8.1	0.400

열적 성질

Copolyester의 열적성질은 Perkin Elmer사의 DSC-4를 사용하여 시료 0.5±0.1mg을 알루미늄 펜에 넣고 질소 기류하에서 측정하였다.

각 시료는 녹는점(T_m)보다 20°C 높은 온도에서 5분간 용융시킨 후 액체질소 속에서 급냉시켜 비결정성 시료를 만든 후 10°C/min 속도로 승온시키면서 유리전이온도(T_g), 저온결정화온도(T_{cc}), 녹는점(T_m), 녹음열(ΔH)을 측정하였

으며, 강은 결정화온도(T_{mc})는 각 시료의 T_m 보다 20°C 높은 온도에서 5분간 녹인 후 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 강온시키면서 구하였다. 이때 T_g 는 승온시 열용량 변화의 중간지점을, T_{cc} 는 승온시 발열피크의 최소점을, T_m 은 승온시 흡열피크의 최대점을, 그리고 T_{mc} 는 강온시 발열피크의 최소점으로 하였으며, ΔH 는 T_m 피크의 면적으로부터 구하였다.²⁰

한편 등온 결정화는 각 시료의 T_m 보다 20°C 높은 온도에서 5분간 용융시킨 후 결정화온도까지 급냉시킨 후 일정 온도를 유지하면서 발생하는 결정화열을 측정하여 시간에 따른 결정화 정도의 변화를 관찰하였다.⁹ 이때 t 시간까지의 결정화분율 X_t 는 등온결정화 중 발생하는 열량 (dH/dt)으로 부터 다음 식(1)과 같이 나타낼 수 있으며 결정 가능한 부분중 $\frac{1}{2}$ 이 결정화 하는데 필요한 시간 $t_{\frac{1}{2}}$ 은 X_t 가 $\frac{1}{2}$ 이 되는 시간으로 하였다

$$X_t = \int_0^t (dH/dt) dt / \int_0^\infty (dH/dt) dt \quad (1)$$

식(1)에서 분자는 t 시간까지 결정화하면서 발생한 전체 열량이고, 분모는 무한대 시간까지 결정화 하면서 발생한 전체 열량이다.

Copolyester의 내열성은 Perkin Elmer사의 thermogravimeter(TGS-2)를 사용하여 $3.00 \pm 0.01\text{mg}$ 의 시료를 질소 기류하에서 50°C 로부터 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 승온시키면서 중량의 감소를 측정하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

T_g 와 T_m

SIAS unit의 함량 변화에 따른 copolyester의 열적성질, 즉 T_g , T_m , T_{cc} 등의 변화를 Table 2에 나타내었는데, SIAS unit의 함량이 증가함에 따라 T_g 가 증가하는 경향을 보이고 하는데 이는 극성과 크기가 큰 술폰산나트륨기의 함량이 증가함에 따라 주쇄의 유연성이 감소한 결과로 생각된다. 이러한 주쇄의 유연성의 감소에 의한 T_g 의 증가는 EG 대신 1,2-propane diol이나,⁶ 방향족 디올을 사용한 경우에서도¹⁰ 관찰된

Table 2. Thermal properties of copolyesters

Sample	Transition Temperature($^\circ\text{C}$)			
	T_g	T_{cc}	T_{mc}	T_m
P-1	81	146	210	258
P-2	82	156	183	255
P-3	83	166	174	251
P-4	84	184	163	247
P-5	85	—	—	—

일반적 현상이다.

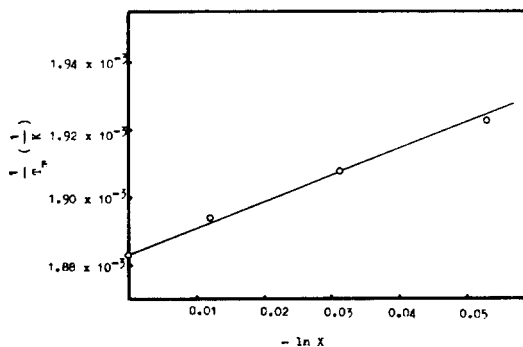


Fig. 1. Relation of melting point with copolyester composition.

한편 SIAS unit의 함량이 증가함에 따라 copolyester의 T_m 은 감소됨을 Table 2에서 볼 수 있는데, 공중합체에서 제 3의 단량체의 첨가에 의한 녹는점내림 현상은 Flory의 다음식 (2)으로 묘사할 수 있다.¹¹

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln X \quad (2)$$

여기서 ΔH_u 는 반복 단위 당 녹음열, T_m 과 T_m^0 는 공중합체와 단일중합체의 녹는점이고 X 는 고분자중 결정화할 수 있는 부분의 분율이다. Fig. 1에 $\frac{1}{T_m}$ 을 $\ln X$ 에 대해 도시했는데 좋은 직선성을 가짐을 볼 수 있으며, 그 기울기로 부터 ΔH_u 를 구하며 그 값이 $2,500\text{cal}/\text{mol}$ 로 poly(ethylene glycol)을 제 3의 단량체로 하여 얻어진 $2,100\text{cal}/\text{mol}$,⁵ $2,800\text{cal}$,¹² 1,2-propane diol을 제 3의 단량체로 하여 얻어진 $2,500\text{cal}/\text{mol}$ ⁶ 등과 비슷한 값이다. 또 SIAS unit의 함량이 큰

P-5에서는 녹는점을 관찰할 수 있었는데 이는 SIAS unit의 결정 방해효과가 커 SIAS unit의 함량이 6몰% 이상인 경우는 결정성분이 없는 비결정성 고분자임을 보여준다.

비등온 결정화

용융 후 액체질소에 급냉시켜 비결정성 상태로 만든 copolyester를 10°C/min로 승온시킬 때 결정화가 일어나는 저온결정화온도(T_{cc})의 변화를 Table 2에 나타내었는데, T_{cc} 는 SIAS unit의 함량이 증가함에 따라 크게 증가함을 볼 수 있으며 이러한 변화는 결정화 동역학 이론으로부터 다음과 같이 설명할 수 있다.

결정의 성장 속도 G 는 고분자 결정화에 관한 동역학 이론으로부터 다음 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.¹³

$$G = G_0 \exp \frac{-\Delta F^*}{RT_c} \exp \frac{-U^*}{RT_c} \quad (3)$$

여기서 ΔF^* 는 고분자 쇄가 성장하고 있는 결정 표면으로 확산 이동하는데 필요한 활성화 에너지이고, $\Delta\phi^*$ 는 임계크기의 결정핵이 형성되는데 소요되는 활성화에너지이고, T_c 는 결정화온도이다. 또 R 은 기체상수, G_0 는 고분자쇄의 확산 이동과 기핵 형성 이외에 고분자 구조가 결정화에 미치는 영향을 포괄하는 항으로 보통 온도와 무관한 것으로 생각한다.²¹ 이중 ΔF^* 는 WLF time temperature superposition principle로부터 다음 식(4)와 같이 표현할 수 있고¹⁴,

$$\Delta F^* = \frac{C_1 T_c}{C_2 + T_c - T_g} \quad (4)$$

$\Delta\phi^*$ 는 다음 식(5)와 같이 표현할 수 있다.¹⁵

$$\Delta\phi^* = \frac{4 b_0 \sigma_n \sigma_e T_m}{\Delta H_v (T_m - T_c)} \quad (5)$$

여기서 σ_n 과 σ_e 는 각각 쇄와 평행, 수직 방향을 결정 표면의 단위 면적당 자유에너지이고, b_2 는 두 fold plane 사이의 거리이며, ΔH_v 는 결정성분의 단위 부피당 녹음열이다. 또, C_1 , C_2 는 고분자의 종류에 의존하는, 실험에 의해 결정되는 상수로 대개 4, 120cal/mol, 51.6K 정도의 크기를 갖는다.¹³

식 (3), (4), (5)로부터 T_g 부근에서 결정화

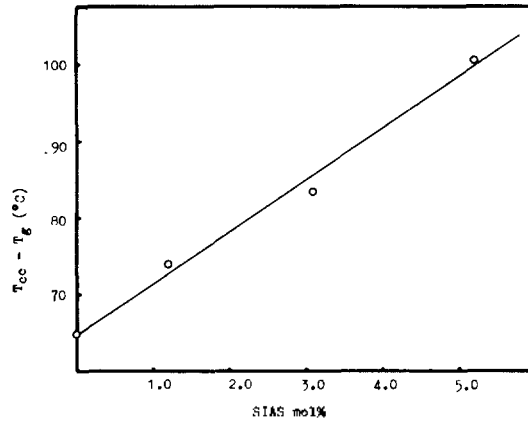


Fig. 2. Effect of SIAS unit on the $T_{cc}-T_g$ values of copolyesters.

하는 경우는 $T_m - T_c$ 가 크므로, 즉 과냉각 정도가 크므로 $\Delta\phi^*$ 는 결정화 속도에 그다지 큰 인자가 되지 못하는 반면, $T_c - T_g$ 가 작으므로 ΔF^* 가 결정화속도에 큰 인자가 될 수 있다. 따라서 Table 2에서 SIAS unit의 함량이 증가함에 따라 T_{cc} 가 크게 증가하는 것은 식(4)에서 T_g 가 증가한 경우 ΔF^* 가 증가하지 않기 위해서는 T_{cc} 가 증가하여야 함이 한 원인임을 알 수 있다.

T_g 부근에서 승온하면서 결정화 시키는 경우 결정화 속도에 미치는 ΔF^* 의 영향을 최소화하고 고분자 쇄의 구조변화에 따른 영향만을 보기 위하여 $T_{cc} - T_g$ 값을 Fig. 2에 도시하였는데 그 값이 SIAS unit의 함량이 증가함에 따라 직선상으로 증가함을 볼 수 있으며 이는 극성과 크기가 큰 술폰산나트륨기의 함량이 증가한 경우 쇄의 유연성이 크게 감소하여 결정표면으로 확산 이동한 고분자쇄가 결정형태로의 재배열이 어려워져 G_0 가 크게 감소한 결과로 생각되며 이러한 제 3의 단량체의 함량의 증가에 따른 $T_{cc} - T_g$ 값의 증가 현상은 1,2-propane diol⁶, diethylene glycol¹⁶을 제 3의 단량체로 사용한 경우에서도 보고되었다.

또 Table 2에 T_m 이상에서 충분히 용융시킨 copolyester를 강온시킬 때 결정화가 일어나는 강온 결정화온도(T_{mc})의 변화를 나타내었는데,

SIAS unit의 함량이 증가함에 따라 크게 감소함을 볼 수 있다. 이는 식(5)에서 보는 바와 같이 T_m 부근에서 결정화하는 경우는 $\Delta\phi^*$ 가 결정화 속도에 큰 영향을 미치며, $T_m - T_c$ 값이 작아지면 $\Delta\phi^*$ 가 커지므로 해당 copolyester의 T_m 이 감소하는 경우 충분한 결정화 속도를 갖기 위해서는 T_{mc} 가 감소하여야 함을 알 수 있다.

T_m 부근에서 결정화하는 경우 결정화속도에 미치는 $\Delta\phi^*$ 의 영향을 최소로 하고 고분자 쇄의 구조변화에 의한 G_0 의 변화 및 ΔF^* 의 변화에 따른 영향을 보기 위해 $T_m - T_{mc}$ 값을 Fig. 3에 도시하였는데 그 값이 SIAS unit의 함량이 증가함에 따라 크게 증가함을 볼 수 있는데 이는 해당 copolyester의 T_g 가 증가하여 ΔF^* 가 증가한 효과와 극성과 크기가 큰 술폰산나트륨기에 의해 쇄의 유연성이 감소하여 결정표면으로 확산 이동한 고분자쇄가 결정형태로 배열하기가 어려워 G_0 가 크게 감소한 효과가 함께 나타난 결과로 생각되며, 이러한 $T_m - T_{mc}$ 값의 제3의 단량체의 첨가에 의한 증가현상은 1,2-propanediol을 제3의 단량체로 사용한 경우에도 관찰할 수 있었다.⁶

이상의 T_{cc} , T_{mc} 변화 양상은 SIAS unit의 함량이 증가함에 따라 G_0 값은 크게 감소하고 ΔF^* , $\Delta\phi^*$ 는 증가하여 copolyester의 결정화가 크게 지연됨을 보여준다. 이러한 SIAS unit의 함량에 따른 copolyester의 결정 지연효과는 Fig. 4에 도시한 ΔH 값에서도 관찰할 수 있는데

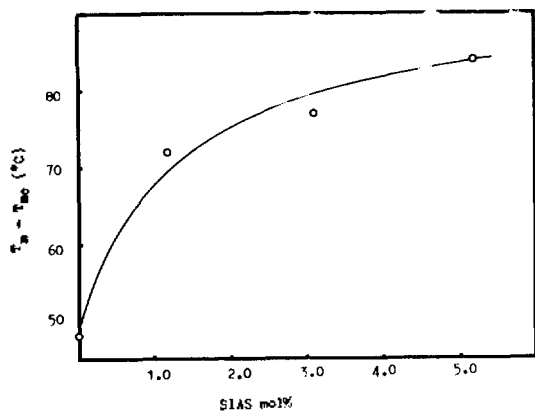


Fig. 3. Effect of SIAS unit on the $T_m - T_{mc}$ values of copolyesters.

녹음열을 결정가능한 부분의 무게로 나눈 값이 SIAS unit의 함량에 따라 크게 감소하여 6몰% 이상에서는 결정의 녹음 현상을 관찰할 수 없음을 볼 수 있다.

등온 결정화

일정 온도를 유지시키면서 등온 결정화시킨 경우 결정 가능한 부분중 $\frac{1}{2}$ 이 결정화하는데 필

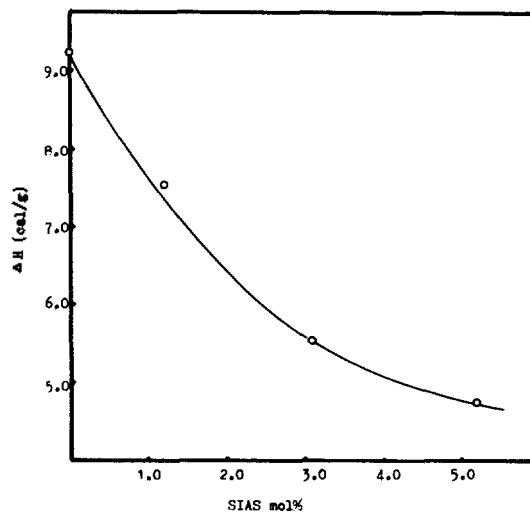


Fig. 4. Effect of SIAS unit on the heat of fusion per weight of crystallizable fraction of copolyesters.

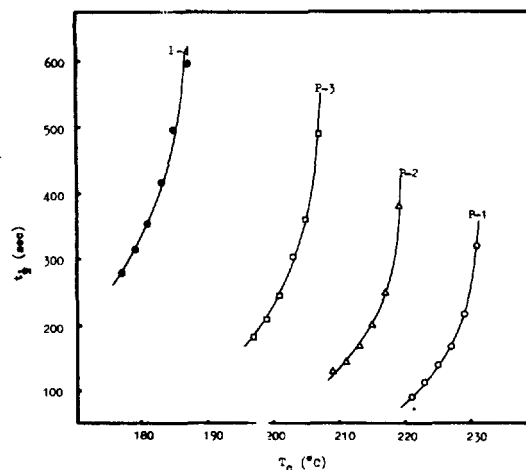


Fig. 5. Crystallization half time versus crystallization temperature in isothermal crystallization of copolyesters.

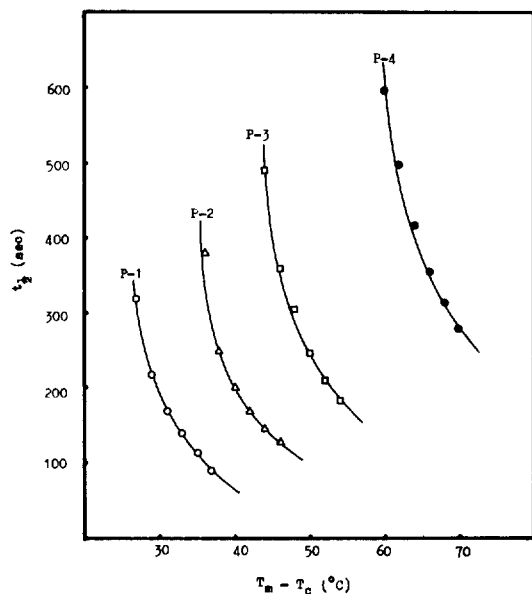


Fig. 6. Crystallization half time versus degree of supercooling in isothermal crystallization of copolyesters.

요한 시간, $t_{1/2}$ 의 변화를 Fig. 5에 나타내었는데 T_c 와 SIAS unit의 함량이 증가함에 따라 $t_{1/2}$ 이 크게 증가하고 있음을 볼 수 있다. T_c 가 증가함에 따라 $t_{1/2}$ 이 증가하는 현상은 T_m 부근에서 결정화할 경우 $\Delta\phi^*$ 의 변화가 전체 결정화속도에 큰 영향을 미치며 식(5)에서 T_c 가 증가하는 경우 $T_m - T_c$ 가 감소하여 $\Delta\phi^*$ 가 증가하므로 기핵형성이 어려워 결정화가 크게 지연된 결과로 설명할 수 있다. 한편 SIAS unit의 함량증가에 따른 $t_{1/2}$ 의 증가는 앞 비등온 결정화에서 관찰한 바와 같이 G_0 의 감소, ΔF^* 와 $\Delta\phi^*$ 의 증가효과가 복합적으로 나타난 것으로 생각되며, 이중 T_m 부근에서 결정화하는 경우 고분자 쇄의 확산이동에 필요한 충분한 활성화에너지를 가지므로, 즉 식(4)에서 $T_c - T_g$ 값이 크므로 ΔF^* 가 그다지 큰 인자가 되지 못하므로 결정화 속도의 감소는 G_0 의 감소와 $\Delta\phi^*$ 의 증가가 주요 원인을 알 수 있다.

Fig. 6에는 $\Delta\phi^*$ 값이 거의 같은 동일한 과냉각 상태에서의 copolyester의 결정화속도를 비교해 보기 위하여 각 copolyester의 $t_{1/2}$ 값을 $T_m -$

T_c 값에 대해 도시하였는데, 이 경우 SIAS unit의 함량 변화에 따른 $t_{1/2}$ 의 변화가 Fig. 5와 큰 차이가 없음을 볼 수 있는데 이러한 결과는 SIAS unit의 함량에 따른 $t_{1/2}$ 의 증가는 $\Delta\phi^*$ 의 증가에 의한 효과보다 G_0 의 감소에 의한 효과가 큼을 보여준다. 이에 반해 전번 보고서¹⁷에서의 poly(ethylene glycol) (PEG)을 제 3의 단량체로 사용한 경우는 $t_{1/2}$ 을 T_c 에 대해 도시한 경우보다 $T_m - T_c$ 에 대해 도시한 경우 PEG unit의 함량에 따른 $t_{1/2}$ 의 차이가 크게 감소함을 볼 수 있었는데 이 경우는 PEG unit의 함량에 따른 G_0 의 변화가 그다지 크지 않음에 기인하는 것으로 생각된다. 따라서 SIAS unit를 갖는 copolyester를 T_m 부근에서 등온 결정화시킨 경우 SIAS unit의 함량이 증가함에 따라 결정화속도가 크게 감소하는 것은 결정표면으로 확산이동한 고분자가 결정형태로 재배치하기가 어려워진 효과, 즉 G_0 가 크게 감소한 효과가 중요한 원인임을 알 수 있다.

Table 3. $t_{1/2}$, k_n , and n Values of Copolyesters

Sample	T_c (°C)	$t_{1/2}$ (sec)	k_n (sec ⁻ⁿ)	n
P-1	229	218	2.10×10^{-6}	2.36
	227	168	2.21×10^{-6}	2.47
	225	140	2.71×10^{-6}	2.52
	223	113	3.50×10^{-6}	2.58
	221	90	4.39×10^{-6}	2.66
P-2	217	249	2.52×10^{-6}	2.27
	215	198	3.81×10^{-6}	2.29
	213	168	5.28×10^{-6}	2.30
	211	144	7.91×10^{-6}	2.29
	209	128	9.40×10^{-6}	2.31
P-3	205	360	2.49×10^{-6}	2.13
	203	304	4.00×10^{-6}	2.11
	201	246	5.60×10^{-6}	2.13
	199	208	7.59×10^{-6}	2.14
	197	184	10.39×10^{-6}	2.13
P-4	187	596	5.09×10^{-6}	1.85
	185	496	7.61×10^{-6}	1.84
	183	417	9.85×10^{-6}	1.85
	181	355	14.07×10^{-6}	1.84
	179	315	15.63×10^{-6}	1.86

앞에서 관찰한 SIAS unit의 함량 및 T_c 의 변화에 따른 $t_{1/2}$ 의 변화를 Avrami equation [식(6)]을 이용하여 해석하였다.¹⁶

$$\log[-\ln(1-X_t)] = \log k_n + n \log t \quad (6)$$

여기서 n 은 Avrami index, k_n 은 전체속도상수(overall kinetic rate constant), X_t 는 t 시간까지의 결정화분율이다.

Copolyester를 등은 결정화시켜 $\log[-\ln(1-X_t)]$ 값을 $\log t$ 값에 대해 도기한 결과 좋은 직선성을 볼 수 있었으며 그 기울기와 식(7)로부터 n, k_n 값을 구하여 Table 3에 나타내었는데 동일 T_c 에서 SIAS unit의 함량이 증가함에 따라 n, k_n 값 모두가 감소함을 볼 수 있다.

$$k_n = \ln 2 / t_{1/2}^n \quad (7)$$

Fig. 7에 k_n 값을 $T_m - T_c$ 에 대해 도시하였는데 이로부터 동일 과냉각 상태에서 SIAS unit의 함량이 증가함에 따라 k_n 값이 감소함을 볼 수 있으며 이는 Fig. 6의 결과와 함께 SIAS unit가 copolyester의 결정화속도를 크게 감소시

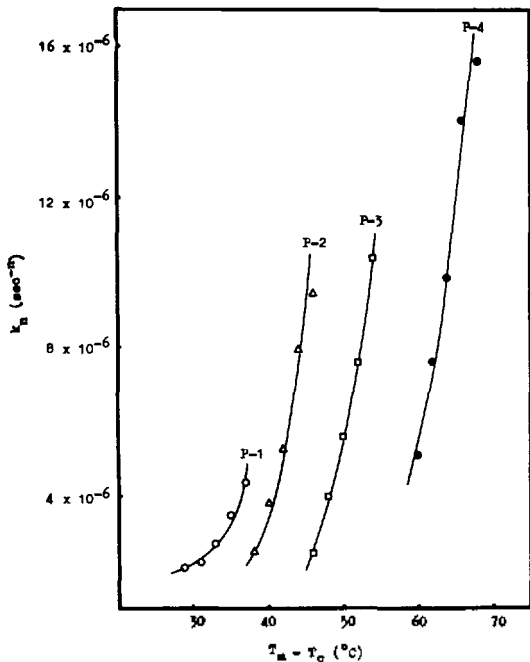


Fig. 7. k_n values versus degree of supercooling in isothermal crystallization of copolyesters.

킴을 보여준다.

한편 Fig. 8에는 n 값을 $T_m - T_c$ 에 대해 도시하였는데 이 경우도 SIAS unit의 함량이 증가함에 따라 n 가 감소함을 볼 수 있으며, n 값이 결정성장의 차원과 관련이 있는 상수이므로 SIAS unit의 함량이 증가할수록 3차원 공간으로의 결정 성장이 크게 제한됨을 보여준다. 또 SIAS unit가 없는 PET의 경우는 과냉각 정도가 증가함에 따라 n 값이 증가하는 일반적인 경향을 보이고 있으나, SIAS unit가 포함된 copolyester의 경우는 n 값이 과냉각 정도에 따라

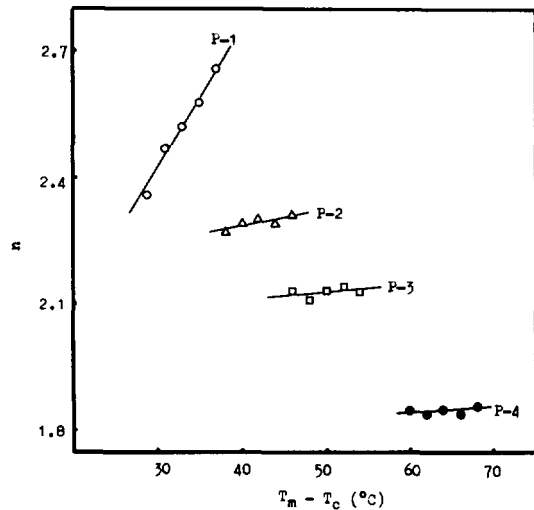


Fig. 8. n values versus degree of supercooling in isothermal crystallization of copolyesters.

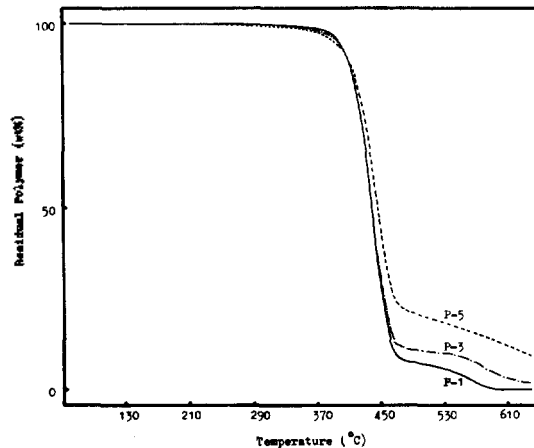


Fig. 9. Thermal degradation of copolyesters.

크게 변화하지 않는 것은 결정성장 기구가 T_c 보다는 SIAS unit의 함량에 크게 좌우됨을 보여 준다.

내열성

Copolyester 시료를 질소 기류하에서 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 승온시키면서 시료의 중량감소를 관찰하여 Fig. 9에 도시하였는데, SIAS unit의 함량이 0 몰%, 3 몰%, 8 몰%로 증가함에 따라 해당 copolyester 중량의 2% 감소가 일어나는 온도가 281, 375, 366°C 로 감소, 즉 열분해가 SIAS unit에 의해 증가됨을 보여주며 이러한 고분자의 금속염에 의한 열분해 촉진현상은 일반적으로 관찰되는 현상으로 금속이온의 라디칼 생성 속도의 촉진현상에 기인하는 것으로 생각된다.¹⁹

인용문헌

1. T. Kashima and K. Etoh, *Kobunshi Ronbunshu*, **37**, 567 (1980).
2. Kiyotsukuri and G. Y. Cho, *Sen'i Gakkaishi*, **39**, T-331 (1983).
3. P. Bajaj and D. N. Khanna, *Polymer*, **22**, 1522 (1981).
4. P. Bajaj and D. N. Khanna, *Eur. Polym. J.*, **17**, 275 (1981).
5. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **8**, 415 (1984).
6. T. O. Ahn, T. W. Hwang, J. H. Kim, and H. M. Jeong, submitted to *Polymer (Korea)*.
7. Japan Kokai, 57-23267(1982).
8. J. Vaníček, Thermal Analysis, Proceedings Fourth ICTA (I. Buzas, editor), Budapest, **3**, 379 (1974).
9. E. Martuscelli, F. Riva, C. Sellitti, and C. Silvestre, *Polymer*, **26**, 270 (1985).
10. D. N. Khanna, P. Bajaj, and A. K. Gupta, *Polymer*, **24**, 596 (1983).
11. P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848 (1955).
12. N. Ueda, *Kobunshi Kagaku*, **22**, 679 (1965).
13. E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 563 (1984).
14. M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
15. N. A. Peppas and P. J. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4787 (1982).
16. T. Yu, H. Bu, and J. Chen, *Makromol. Chem.*, **187**, 2697 (1986).
17. T. O. Ahn, O. Y. Kim, and H. M. Jeong, submitted to *Polymer (Korea)*.
18. L. Mandelkern, "Crystallization of Polymer", McGraw-Hill, 1964.
19. A. T. Beets and N. Uri, *Makromol. Chem.*, **95**, 22 (1966).
20. K. H. Illers, *Coll. Polym. Sci.*, **258**, 117(1980)
21. A. J. Kovacs, C. Straupe, and A. Gonthier, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **59**, 31 (1976).