

〈研究論文(學術)〉

## Poly(1,4-cyclohexanedimethylene/ethylene terephthalate)의 합성 및 물성

조인호 · 이종문\* · 이종신\*\*

전북대학교 자연대학 화학과  
\*전북대학교 공과대학 섬유공학과  
\*\*(주)삼양사 종합연구소  
(1991. 9. 4 접수)

## Synthesis and Characterization of Poly(1,4-cyclohexanedimethylene/ethylene terephthalate)

In Ho Cho, Jong M. Rhee\* and Jong Shin Lee\*\*

*Department of Chemistry, The Graduate School, Chonbuk Natl. Univ.*

*\*Department of Textile Eng., College of Eng., Chonbuk Natl. Univ.*

*\*\*R & D Center, Samyangsa Ltd., Chonju, Korea*

(Received September 4, 1991)

**Abstract**—Poly(1,4-cyclohexanedimethylene/ethylene terephthalate), PCET was prepared by condensing 1,4-cyclohexanedimethanol(CHDM) and ethylene glycol with dimethylterephthalate(DMT), and some thermal properties of PCET were studied by DSC at a heating rate 20°C/min. On increasing the CHDM content in PCET up to 20 mole%/DMT, the glass transition temperature( $T_g$ ) decreased a little and the crystallizability reduced sharply, and from 20 to 50 mole %/DMT the  $T_g$  did not changed and the crystallization temperature was not detected. But on increasing the CHDM content above 70 mole %/DMT the  $T_g$  and the melting temperature increased.

### 1. 서 론

Poly(ethylene terephthalate)(PET)는 영국의 J. R. Whinfield와 J. T. Dickson 등에 의하여 1941년 최초로 합성되었으며, 1948년 미국의 Du-Pon't사에 의해서 섬유 용도로 공업화된 이래, 자기 tape나 포장 용도에 주로 사용되는 film과 식품용기 또는 엔지니어링 플라스틱 용도인 성형재료로서도 공업화 되어 각광을 받고 있는 것은 주지의 사실이다.

PET는 비교적 고결정성이므로, 기계적 성질과 화학적 안정성이 우수하여 공업화에 크게 성공하여 왔으나, 반면에 섬유로서는 염색성이 불량하며, 두꺼운 성형물의 경우에는 투명성이 저하되는 단점이 있다. PET의 결정성을 낮추기 위한 연구내용을 살펴보면, PET의 산 또는 글리콜 성분의 일부를 다른 산 또는 글리콜 성분으로 치환하는 copolyester의

합성연구가 가장 활발하게 이루어져 왔으며, 기타 제 3성분의 첨가에 의한 개량 방법<sup>1-3)</sup> 또는 비결정성 고분자와의 blend 방법 등에 의한 연구도 이루어져 왔다.<sup>4-7)</sup>

1958년 미국의 Eastman Kodak 사에서 poly(1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate)(PCT)를 개발하여 Kodel II라는 상표로 PCT 섬유를 시판함으로써 1,4-cyclohexanedimethanol(CHDM)을 이용한 PET 개량연구가 활발히 진행되기 시작하였다. PCT는 염색성이 좋고 내가수분해성은 우수하였지만, PET에 비하여 융점이 약 30°C가 높고 유연성이 부족하여 섬유소재로서는 환영받지 못하였다.<sup>8)</sup>

PCT의 융점은 사용 원료인 CHDM의 이성체(isomers) 함량에 따라서 달라질 수 있으며, CHDM의 일부를 다른 여러 종류의 글리콜 성분으로 치환함으로써 융점과 결정성을 동시에 낮추려는 연구결과

들이 알려져 있고,<sup>3,9)</sup> 또한 TPA의 일부를 isophthalic acid(IPA) 또는 다른 산성분으로 치환하거나<sup>10)</sup> polycarbonate와 같은 비결정성 고분자와의 blend에 의한 연구 등도 병행되어 오고 있다.<sup>4, 7)</sup>

그러나 이러한 연구들이 주로 Eastman Kodak사에서 거의 독점적으로 이루어져 왔으므로 공개된 연구결과들은 Eastman Kodak사 일부 제품에 관한 물질분석에 국한된 것들이 많고, 체계적으로 연구 보고된 예는 매우 적다.<sup>11)</sup>

본 연구에서는 poly(1,4-cyclohexanedimethylene/ethylene terephthalate)(PCET)의 단위량 성분인 CHDM과 ethylene glycol(EG)의 조성 비율을 변경시키면서 Copolyester를 합성하여 그 물성을 평가함으로써, CHDM 함량변화에 따르는 PCET의 열적 특성변화 추이를 조사하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 실험기기

#### 2.1.1 시약

Poly(1,4-cyclohexanedimethylene/ethylene terephthalate) 합성용 dimethyl terephthalate(DMT)는 PET 섬유 제조용의 공업용으로서 일본의 三菱化成(株) 제품을 사용하였으며, 1,4-cyclohexane dimethanol은 일본의 東和化成工業(株) 제 T-90(trans isomer 90%)을 사용했고, ethylene glycol(EG)은 PET 섬유 제조용의 공업용으로서 한국의 호남석유화학(주) 제품을 사용하였다.

합성 PCET의 NMR 측정용 용매는 미국의 Aldrich Chemical Co. Ltd제 trifluoroacetic acid-d(CF<sub>3</sub>COOD)을 사용했으며, 기타 사용된 시약은 1급 또는 특급시약을 사용하였다.

#### 2.1.2 합성장치

에스테르교환 반응장치는 온도조절이 가능하도록 silicone bath 내에 설치된 3구의 실린더형 반응기를 사용하였으며, 질소치환용 호스와 교반기, 환류 콘덴서, 유출물의 graduated receiver 등을 반응기에 부착하였다.

중축합 반응장치는 온도조절이 가능하도록 silicone bath 내에 설치된 3구의 실린더형 반응기를 사용하였으며, 반응기는 cold-trap을 거쳐서 진공펌프와 연결되고, watt meter가 부착된 교반기를 장

착하였다.

#### 2.1.3 분석 및 측정기기

IR은 Bruker IFS-66 FT-IR, NMR은 Bruker AC 100, 100 MHz FT-NMR, DSC는 Perkin Elmer DSC-4, 점도 측정장치는 Shibayama Scientific, Automatic Viscometer(model, SS-250/1) Ubbelohde Capillary type을 사용하였다.

## 2.2 Poly(1,4-cyclohexanedimethylene/ethylene terephthalate) 합성

질소분위기로 치환된 에스테르 반응기에 DMT : CHDM : EG를 각각 1 : 0~2 : 2~0 mole 비율로 투입하고, 촉매는 zinc acetate  $0.4 \times 10^{-4}$  (mole/DMT)를 투입한 후에 질소분위기 하에서 교반하며 가열하여 methanol이 유출되기 시작하는 온도 120 C로부터 250 C까지 4시간 동안 서서히 승온 반응시킨 후에 환류를 중지한 채로 반응온도를 280 C로 승온하여 30분간 미반응물을 유출시킨다. 이 반응물을 중축합 반응기로 옮기고 antimony triacetate  $2 \times 10^{-4}$  (mole/DMT)를 첨가하여 280 C에서 3시간 동안 높은 진공하에서 교반반응을 시킴으로써 최종 반응물을 얻었다.

## 2.3 물성분석

### 2.3.1 고유점도(IV, intrinsic viscosity) 측정

건조시료 0.4g을 phenol과 1,1,2,2-tetrachloroethane의 6 : 4 혼합용매 100 ml에  $130 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 60 분간 교반 용해한 시료용액을 30 C로 냉각시킨 후에, Ubbelohde 점도계에 의하여  $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 에서 상대점도,  $\eta_r$ 를 측정하였으며, 다음의 Huggins 식에서 고유점도,  $[\eta]$ 를 계산하였다.

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1+4K'\eta_{sp}-1}}{2K'C} \times 100$$

윗 식에서  $[\eta]$ 는 고유점도로서 단위는 dl/g이며,  $\eta_r$ 은  $\eta_r - 1$ 이고, K'은 상수 0.31, C는 용액농도로 100 ml/당 시료의 무게(g)이다.

### 2.3.2 적외선 분광분석

액체질소로 충전된 냉동 분쇄기에 의하여 합성 폴리머를 분쇄하여 100 mesh 정도의 시료로 준비하고, 분쇄된 시료와 KBr을 1 : 30 정도로 혼합 및

가압(약 1 ton/cm<sup>2</sup>)하여 Pellet으로 만들어서 측정용 시료로 사용하였다. Bruker IFS-66 FTIR을 이용하여 측정하였으며 측정조건은 주사횟수 32회, 분해능 4 cm<sup>-1</sup>로 하였다.

### 2.3.3 NMR Spectrum 측정

건조 및 분쇄된 시료를 CF<sub>3</sub>COOD에 약 7 wt% 되도록 용해하여 측정시료로 준비하였으며, Bruker AC 100 model, 100 MHz FT NMR Spectrometer에서 측정하였다.

### 2.3.4 열분석

시차주사열량 분석은 Perkin Elmer DSC-4, 열중량 분석은 Perkin Elmer TGS-2를 이용하였으며, 시료량은 4~5 mg, 승온속도는 20°C/min로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 반응과정

교환반응 및 중축합반응은 모두 일반적인 PET 합성조건과 유사한 조건으로 반응시켰으며, 합성고분자의 제반특성은 점도에 크게 의존하는 경향이 있으므로 일정한 점도의 고분자를 합성하기 위하여 반응기에 부착된 watt-meter에 의해서 반응의 종료점을 찾아냈으며, 그 결과 다음 표 1에 요약한 바와 같이 비교적 균일한 점도의 고분자를 합성할 수 있었다.

### 3.2 공중합 고분자의 확인 및 조정비율에 관한 검토

합성한 공중합체들의 infrared spectrum은 그림 1~6과 같았으며, PET 분자구조 중의 EG가 CHDM으로 치환됨에 따라서 EG와 CHEM 분자내의 C-H stretch peak(2966~2931 cm<sup>-1</sup>)세기는 커지는 반면에 aromatic ring에 포함된 C-H stretch peak(3140~3070 cm<sup>-1</sup>)세기가 상대적으로 감소할

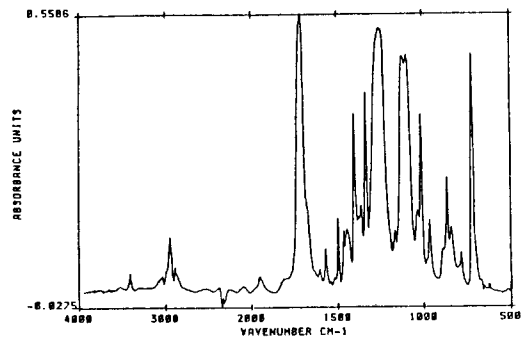


그림 1. IR Spectrum of PET.

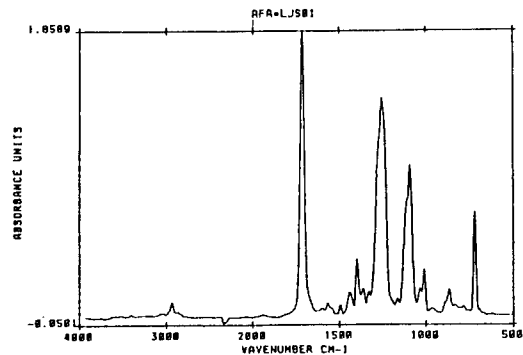


그림 2. IR Spectrum of PCET-05.

것으로 예상되며, 이와 같은 경향은 그림 7의 infrared spectrum과도 잘 일치하고 있다. 그리고 CHDM의 함량 증가에 따라서 C-H stretch peak가 장파장으로 이동하는 현상이 관찰되었으며, 이는 cyclohexane 조성의 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

또한 그림 8의 NMR Spectrum에서도  $\delta=8.2$  ppm의 aromatic ring,  $\delta=4.9$  ppm의 EG section,  $\delta=4.4$  및 1.3~2.1 ppm의 CHDM section을 나타내는 특성 peak들에 의해서 PCET가 합성되었음이 확인되었으며, 표 2에서와 같이 각각 해당 peak의

표 1. 합성결과 PET, PCET, PCT의 점도

명칭	PET	PCET-05	PCET-10	PCET-20	PCET-50	PCET-70	PCET
투입 DMT	100	100	100	100	100	100	100
mole비 CHDM	0	5	10	20	50	70	200
EG	200	195	190	180	150	130	0
I.V.	0.60	0.61	0.60	0.61	0.60	0.61	0.55

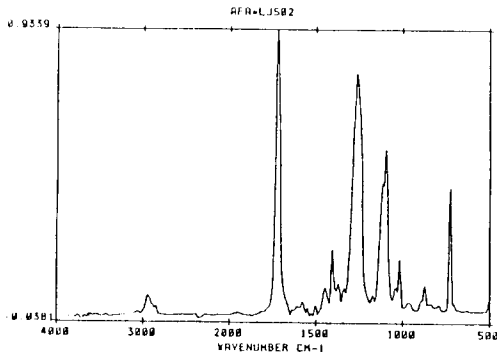


그림 3. IR Spectrum of PCET-20.

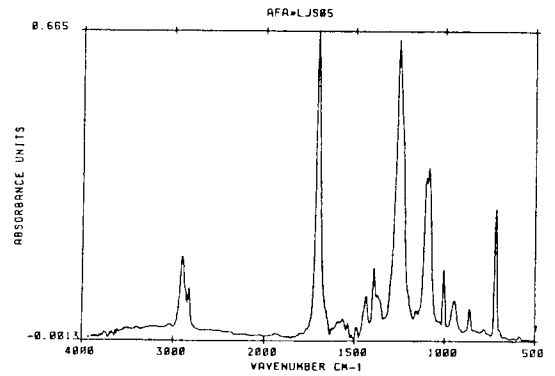


그림 6. IR Spectrum of PCT.

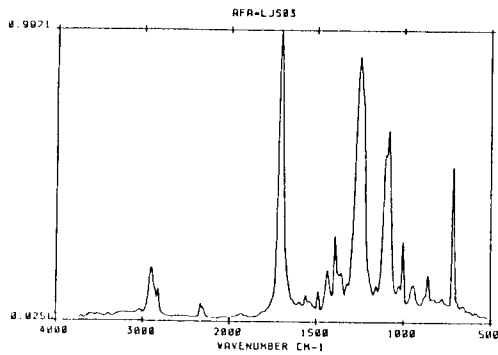


그림 4. IR Spectrum of PCET-50.

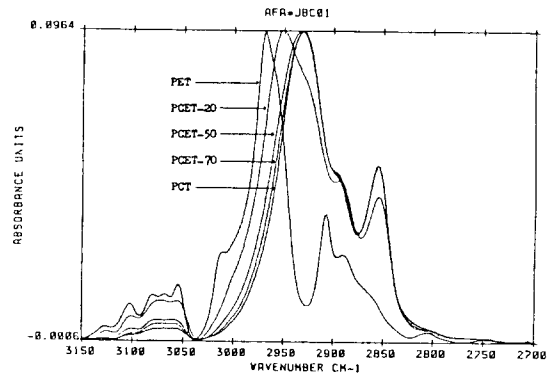


그림 7. Overlapped IR Spectra of PET, PCETs, and PCT.

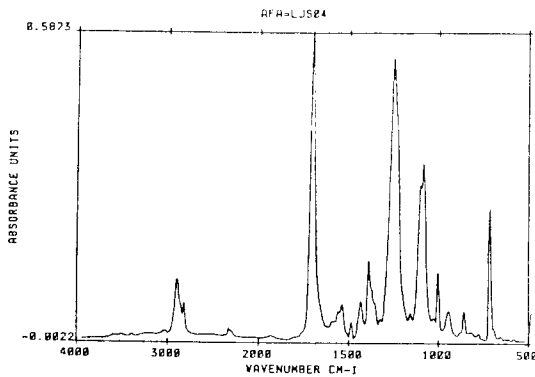


그림 5. IR Spectrum of PCET-70.

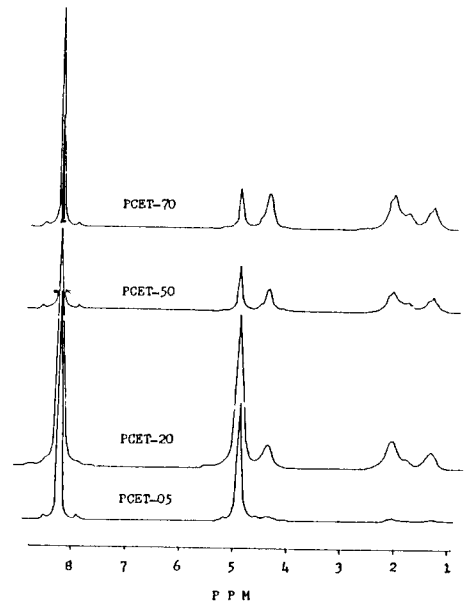


그림 8. Overlapped NMR Spectra of PCETs.

세기를 적분하여 서로 비교한 결과 합성된 공중합체의 조성은 반응물 투입량과 유사하게 합성되었음을 알 수가 있었다.

표 2. 공중합체 중의 aromatic ring 특성 peak와 CHDM 특성 peak를 적분하여 비교한 값

peak	Ar. ring $\delta=8.2$ ppm	CHDM $\delta=4.4$ ppm	CHDM/Ar 비율
PCET-20	94.79	18.94	0.19
PCET-50	10.64	5.01	0.47
PCET-70	9.47	5.89	0.62

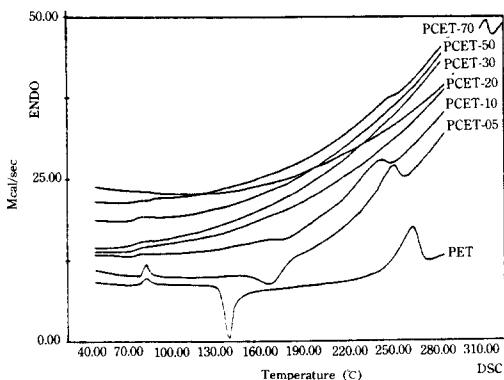


그림 9. Overlapped DSC Thermograms of PET and PCETs.

### 3.3 열적특성 고찰

#### 3.3.1 공중합체의 유리전이온도

합성고분자들의 DSC thermogram을 그림 9에 중첩하여 도시하였으며, 표 3에서 보는 바와 같이 PCET의 유리전이온도는 CHDM 함량이 5, 10, 20 mole%로 증가할 때 각각 76, 75, 74°C로 PET(78°C)보다 약간 감소하는 경향을 보였으나, CHDM 함량이 20~50 mole%일 때는 변화를 보이지 않았으며, 다시 70 mole%에서는 84°C로 상승하였다. 이러한 현상은 제 3성분의 diacid 또는 diol에 의하여 합성되는 일반적인 copolyester의 유리전이온도가 제 3성분의 함량이 증가할수록 계속 하락하는 경우<sup>3)</sup>와는 다른 현상으로써 CHDM이 약간의 강직성 구조를 갖는 것에 기인하는 것으로 해석된다.

#### 3.3.2 공중합체의 결정성

DSC의 온도를 20°C/min으로 상승하면서 얻은 thermogram에서 결정화 되기 시작하는 온도와 결

정화시 발열량 비교를 하는 간편 방법으로 결정화 속도의 변화를 분석하였다. 즉, 결정화되기 시작하는 온도는 PET가 121°C, CHDM 5 mole%일 때 147°C, CHDM 10 mole%일 때 151°C로서 CHDM 함량증가에 따라서 결정화 온도는 높아지고 발열량은 점점 감소되는 것으로 보아서 CHDM 함량 20 mole%까지는 CHDM 함량이 증가할수록 공중합체의 결정화 속도가 느려짐을 알 수 있었으나, CHDM 20~50 mole% 범위에서는 180~200°C에서 30분간 정온분석을 하여도 결정화되는 아무런 thermogram을 얻을 수 없었다.

#### 3.3.3 용융온도

공중합체의 용융온도는 PET가 252°C로부터 CHDM 함량이 5 mole%일 때 235°C, 10 mole%일 때 230°C까지 하락하는 현상이 관찰되었으나 CHDM 함량이 20~50 mole%에서는 용융 peak를 DSC thermogram에서 찾아볼 수가 없었지만, 다시 70 mole%와 100 mole%(PCT) 때에는 용융온도가 나타났으며 각각 236, 298°C로 상승하였다. 이러한 현상은 일반 copolyester에서는 볼 수 없는 것으로써 CHDM이 약간의 강직성 구조를 갖는 것에 기인하는 것으로 해석된다.

## 4. 결 론

1,4-Cyclohexanedimethanol(CHDM) 함량을 변화시키면서 공중합체 PCET를 합성하고, IR과 NMR을 이용하여 PCET의 합성결과를 확인하였으며, PCET의 열적특성을 DSC로 측정 검토함으로써 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) PCET 중의 CHDM 함량이 0~20 mole% 범위내에서 증가할 때 유리전이온도는 PET 보다 0~4°C, 용융온도는 0~22°C가 낮아졌으며, 결정화 속도도 점점 느려지는 현상을 보였고, 20~50 mole% 범위에서는 유리전이온도 변화는 거의 없고 용융온도의 DSC peak는 보이지 않았으나, 70 mole% 이상에서는 유리전이온도와 용융온도 모두가 급상승하는 경향을 나타냈다.

표 3. 공중합체의 유리전이온도(°C)

중합체	PET	PCET-05	PCET-10	PCET-20	PCET-50	PECT-70
유리전이온도	78	76	75	74	75	84

(2) CHDM 함량 20 mole%까지는 CHDM 함량이 증가할수록 PCET 결정화 속도가 느려졌으며, CHDM 30~50 mole% 범위에서는 큰 변화를 보이지 않았다.

### 참고문헌

1. Du Pont, USP 3, 018, 272.
2. Eastman Kodak Co., USP 3, 528, 947.
3. 앞태완, 고분자, Vol. 10, No. 5, 448-454 (1986).
4. Eastman Kodak Co., USP 4, 287, 325.
5. Union Carbide Co., USP 4, 246, 381.
6. R. N. Mohn, E. R. Poul, J. W. Barlow, and C. A. Cruz, *Journal of Applied Polymer Sci.*, **23**, 575-587 (1979).
7. W. A. Smith, J. W. Barlow, E. R. Paul, *Journal of Applied Polymer Sci.*, **26**, 4233-4245 (1981).
8. 熊本 裕郎외, 일본 플라스틱, Vol. 41, No. 12, 104-110 (1990).
9. Eastman Kodak Co., USP 2, 901, 466.
10. R. M. Schulken, JR., R. E. Boy, and R. H. Cox, *Journal of Polymer: part C* No. 6, 17-25 (1964).
11. A. Golovoy, *Polymer eng. and Sci.*, Vol. 29, No. 6, 1103-1106 (1989).
12. A. Golovoy and M. F. Cheung, *Journal of Applied Polymer Sci.*, **37**, 1019-1028 (1989).