

## Diol Unit가 Copolyester의 열적 성질에 미치는 효과

이 선 희 · 심 미 자 · 김 상 욱

서울시립대학교 화학공학과  
(1992년 5월 11일 접수, 1992년 6월 25일 채택)

### The Effect of Diol Unit on the Thermal Properties of Copolyester

Sun-Hee Lee, Mi-Ja Shim, and Sang-Wook Kim

Dept. of Chemical Engineering, Seoul City University, Seoul 130-743, Korea

(Received May 11, 1992, Accepted June 25, 1992)

**요 약 :** PET(polyethylene terephthalate)를 개질하기 위하여 TPA(terephthalic acid)와 EG(ethylene glycol), 그리고 제 3의 단량체로써 pentanediol 이성질체를 사용하였고 EG와 pentanediol의 양을 변화시키면서 용융 중합법으로 공중합하였다. 공중합물의 구조와 조성을 확인하기 위하여 핵자기공명 스펙트럼(NMR)을 이용하고 DSC와 TGA를 사용하여 구조의 차이와 조성 그리고 고분자쇄의 유연성을 열적 성질로서 고찰하였다.

**Abstract:** The copolyester was prepared by melt polycondensation varying the amount of ethylene glycol(EG) and pentanediol from terephthalic acid(TPA), EG and pentanediol isomers were used as the third monomer. The chemical structure and the compositions of the copolyester were determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy. Thermal properties were investigated with the aid of differential scanning calorimetry and thermogravimetric analyzer.

#### 1. 서 론

PET는 합성방법, 분자구조, 물성 및 다방면에 걸쳐 많은 연구 결과들이 보고 되었고[1-3], 유동학적 및 기계적 특성과 공정에 대해서도 많은 연구를 필요로 하고 있다. 예를 들면, 과거에는 산 성분으로 DMT(dimethyl terephthalate)를 EG와 함께 반응하여 부산물인 메탄올을 제거함으로써 trans esterification에 의한 프리폴리머 BHET(bis(hydroxyethyl) terephthalate)를 제조하였지만, 1978년 이후 Arunpal[5]에 의하여 TPA(terephthalic acid)를 EG와 함께 반응시키고 부산물로 생성되는 H<sub>2</sub>O를 제거하는 direct esterification 법을 개발하여 세계 대부분의 공정이 위의 방법을 사용하고 있다. 또한 이러

한 합성공정 중에서 우수한 PET의 생산을 위해서 반응에 참여하는 촉매에 관하여 연구한 결과, trans esterification 촉매로써는 zinc acetate, manganese acetate, sodium acetate 등이 용해도와 촉매효과가 뛰어나고, 이들 촉매의 효과는 zinc acetate > manganese acetate > calcium acetate > sodium acetate라고 Yoda[6]가 보고했다. polyesterification 촉매로는 antimony trioxide와 antimony triacetate가 산업용으로 많이 사용되고 있다[7-9]. PET는 용점이 높고, 기계적 및 화학적 성질이 우수하나, 선형구조를 갖는 고 결정성 고분자 물질이기 때문에 고화시 체적변화, 성형품의 수축변형, 휘어짐 및 균열 등의 문제점들을 가지고 있다. 이러한 단점들을 해결하기 위한 방법으로서 PET의 개질에 관한 연구가 많이 진행되고 있

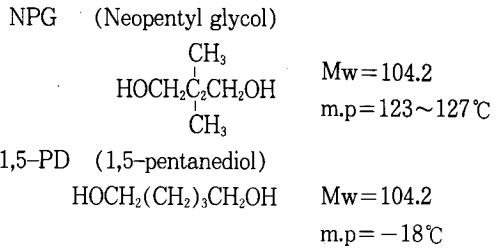
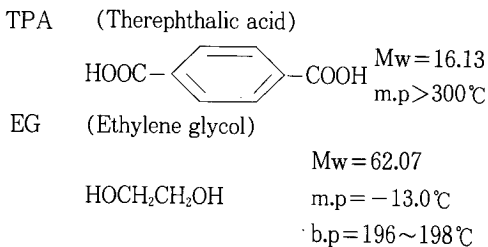
다. Ugbolve와 Ekpenyon등[10]은 PET 단섬유를 DMF(N, N-dimethyl formamide)와 acetonitrile 용제로 전처리 함으로써 인장 강도와 초기 탄성율을 낮추고, DMF의 전처리 염색성과 기계적 특성이 향상되었다고 보고하고 있다.

위와 같이 제조된 PET를 사용하여 개질시키거나 그 특성에 관한 연구가 있는 반면에, 제조과정에서 개질방법과 반응메카니즘 및 반응속도에 대한 연구도 많이 있다[11, 12]. 또한 Charch[13], Coleman[14] 등은 제 3의 단량체로서 분자량이 큰 diol을 사용하였고, PET 주쇄내에 제 3 성분의 단량체를 공중합시킴으로서 물성이 다소 향상된 연구결과들도 보고하였다[15-17]. 이와같이 선형 구조를 갖는 단량체에 대해서는 많은 연구가 진행되고 있으나, branch를 가지고 있는 diol을 PET내에 공중합한 것의 구조와 물성에 관한 연구는 아직 미비하다. 따라서 본 연구는 제 3 성분의 monomer로써 1,5-pentanediol과 그 이성질체인 neopentyl glycol 각각을 공중합 한 후 이들 중합물의 조성 및 구조를 확인하고, DSC를 이용하여 각각의 열적 성질 및 상호간의 관계를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약

Copolyester를 합성하기 위하여 산 성분으로 terephthalic acid(TPA : Mizushima Aroma Co.) 특급시약을 50℃ 진공하에서 calcium chloride로 48시간 동안 수분을 제거한 후 사용하였고, ethylene glycol(EG : Janssen Chem. Co.)을 황산나트륨으로 수분을 제거한 후 진공 증류하여 사용하였다. 제 3의 단량체로 사용되는 1,5-pentanediol(1,5-PD : Aldrich Chemi. Co.)은 특급시약을 그대로 사용하였으며, neopentyl glycol (NPG : Aldrich Chemica)은 특급시약을 진공건조기내에서 calcium chloride로 수분을 제거한 후 사용하였다.



반응 과정중의 촉매로는 M&T사의 Fascat 4101인 esterification catalyst와 antimony triacetate polycondensation catalyst를 특급시약 그대로 사용하였다.

2.2. Copolyester의 합성

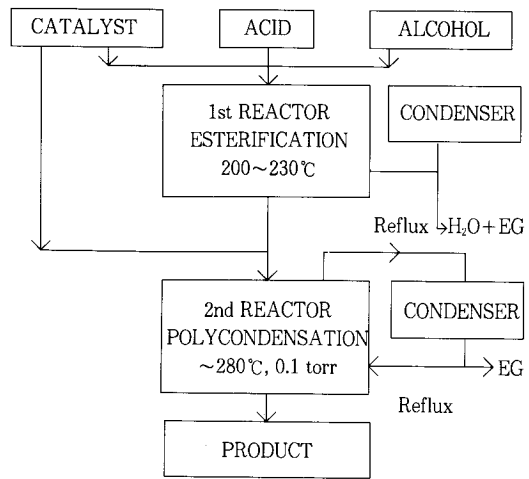
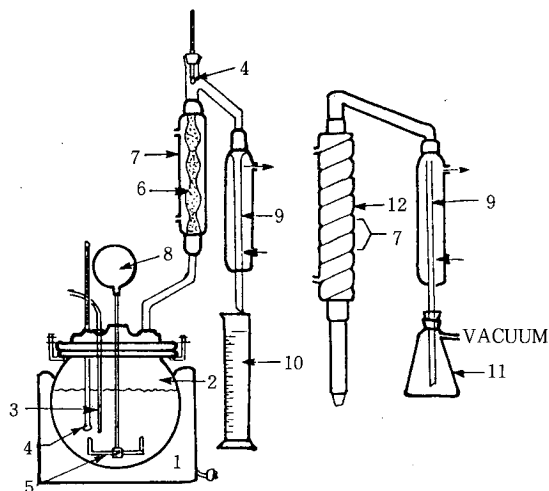


Fig. 1. Synthetic method of copolyester.

중합방법은 일반적으로 많이 사용되고 있고 용융 축중합 방법으로 1차 반응, esterification에 의하여 생성된 유출물, H<sub>2</sub>O와 EG를 제거함으로써 반응을 조절 하였다.

2차 반응은 축중합 단계로서 최고온도 280℃, 압력 1 torr를 유지시키면서 기초실험에서 얻은 반응시간을 참고하여 교반기의 모터의 부하가 줄어들기 시작하는 점을 반응 종말점으로 하였다. Fig. 1은 위의 합성과정을 흐름도로 나타내었고, 실험장치는 Fig. 2에 표시하였다.



1. Electric mantle, 2. 4-Neck resin flask, 3. Gas sparge, 4. Thermometer, 5. Agitator, 6. Ceramic saddle, 7. Partial condenser, 8. Motor, 9. Total condenser, 10. Receiver, 11. Trap, 12. Insulation

Fig. 2. Melt polycondensation apparatus.

### 2. 3. Copolyester의 분석

Phenol 과 1,1,2,2-tetrachloroethane을 60/40(v/v)의 비율로 혼합하여 0.3~0.6 g/dl의 농도로 시료를 제조한 후 Ubbelohde 점도계를 이용하여  $25.0 \pm 0.05$  °C의 항온조 내에서 5분간 유지한 후 점도를 측정하였다.

#### 2. 3. 1. NMR 분석

Copolyester내에 NPG와 1,5-PD의 존재 여부를 확인하기 위하여 homopolyester인 PET와 비교하여 핵자기공명 스펙트럼을 얻었다. 시료는 trifluoroacetic acid와 chloroform을 1:3의 비율로 혼합한 용액에 1g/ml의 농도로 녹여 Bruker사의 H-NMR (100-NHZ)을 이용하여 NMR 스펙트럼과 적분곡선을 얻었다.

#### 2. 3. 2. 열적 성질

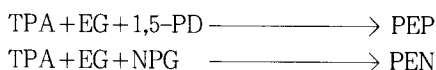
Copolyester의 구조에 따른 열적 성질의 차이를 비교하기 위하여 시료를 280°C에서 15분간 용융시킨 후 질소내에 급냉시켜 비결정성 시료를 만든 후  $5.00 \pm 0.01$ mg을 채취하여 일본 SEIKO사의 DSC 200을 이용하여 유리전이 온도(Tg), 용점(Tm), 결정화 온

도(Tc), 열분해 온도(Td)를 측정 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. Copolyester의 분석

TPA와 EG이외에 제 3의 단량체로 1,5-PD와 그 이성질체인 NPG를 사용하여 아래의 copolyester를 얻었다.



#### 3. 1. 1. NMR

Copolyester내의 1,5-PD와 그 이성질체인 NPG의 존재를 확인하기 위하여 PET와 함께 NMR 스펙트럼은 Fig. 3에 나타내었다. (1)스펙트럼은 PET의 경우로써 4.7 ppm에서는 EG의  $-\text{CH}_2-$  양성자 피크가 나타나고 8.1ppm에서는 TPA의 특성 피크인  $-\text{C}_6\text{H}_4-$  양성자 피크가 나타났다. (2) 스펙트럼에서는 1.2ppm에서 NPG의  $-\text{CH}_3$  양성자 피크가 나타나고 4.8ppm에서  $-\text{CH}_2-$  양성자 피크가 나타남을 볼 수 있으며, PET내에 1,5-PD를 도입시킨 경우, (3) 스펙트럼의 1.4~2.1 ppm에서 폭넓게  $-(\text{CH}_2)_3-$  양성자 피크가 나타나고 4.4ppm에서 1,5-PD의  $-\text{CH}_2-$  양성자 피크를 나타내고 있다.

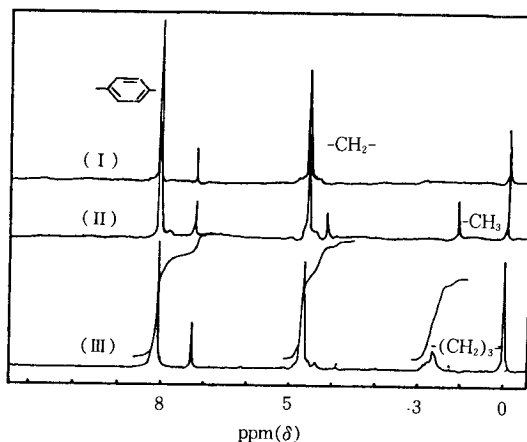


Fig. 3. NMR spectrum of (I)PET, (II)PEN, and (III)PEP.

이로부터 PET 주쇄 NPG와 1,5-PD가 공중합되어 있음을 확인할 수 있었다. 각각의 특성 피크로부터

8.1ppm의 방향족 양성자 피크의 적분값의 비율로 나타냄으로서 copolyester의 조성을 파악하였고, 그 결과 제 3의 단량체의 비율이 높을수록 NPG의 1,5-PD의 특성 피크가 다른 일정비율의 양성자 피크에 비해서 증가함을 알 수 있었다. 또한 NMR과 IR을 통해 얻은 copolyester의 조성의 값들은 일반적인 용융중합법으로써 적절하게 중합이 이루어졌다고 판단된다[24].

### 3.2. 열적 성질

Copolyester는 제 3 성분의 종류 및 그 조성에 따라 열적성질이 변화한다. 열적 성질 중 특히 유리전이온도, 용점 및 열분해 온도는 중합물의 물성과 관계가 깊으므로 thermal analyzer(SEIKO사, SSC 500 series)를 이용하여 열적성질을 검토하였다.

#### 3.2.1. 유리 전도 이온

일반적으로는 제 3 성분의 무게분율의 증가에 따라 Tg가 감소하여, 다음의 Gordon-Taylor[18]는 다음 식에서 Tg는 제 3 성분의 종류 및 무게분율에 의존하여 변화한다고 보고했다.

$$Ma(Tg-Tg_a) + kMb(Tg-Tg_b) = 0 \quad (1)$$

단, Ma, Mb : 각 단일 중합체의 무게 분율  
k : 공중합체의 특성 상수

또한, 제 3의 성분이 diol인 경우 유연한 쇠의 길이가 길어짐에 따라 Tg가 감소한다고 하며, Gibbs-Di Marzio[19]의 식으로 공중합체의 각 성분의 쇠 유연성이 Tg에 미치는 영향을 나타내고 있다.

$$M_A(\alpha_A/W_A)(Tg-Tg_A) + M_B(\alpha_B/W_B)(Tg-Tg_B) = 0 \quad (2)$$

단,  $M_A, M_B$  : 단일 중합체의 무게 분율  
 $W_A, W_B$  : 단일 중합체의 반복 단위당 무게 분율  
 $Tg_A, Tg_B$  : 단일 공중합체 A,B의 유리전이 온도  
 $Tg$  : 공중합체의 유리전이 온도  
 $\alpha_A, \alpha_B$  : 단량체 단위내의 유연한 쇠의 수

Diacid의 경우에는 이러한 규칙이 반드시 성립하는 것은 아니며, Tg의 감소효과는 diol보다 diacid가 크다는 보고가 있다. Fig. 4는 1,5-PD와 NPG가 PET 주쇄내에 공중합 되었을 때의 Tg의 변화를 나타낸

것이다. 합성된 시료를 280℃에서 15분간 용융시킨 후 액체 질소 내에서 급냉시켜 비 결정질 copolyester 상태의 시료를 5.0±0.01mg 채취하여 DSC내에서 급냉시켜 비 결정질 copolyester 상태의 시료를 5.0±0.01mg 채취하여 DSC내에서 5℃/min의 속도로 승온시키면서 열용량변화의 중간지점의 온도를 읽어 그래프로 나타내었다.

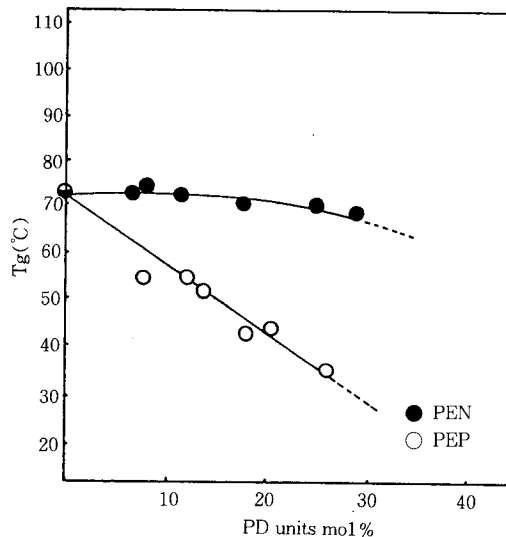


Fig. 4. Effect of PD unit on the glass transition temperature of copolyester.

NPG의 양이 소량일 때는 Tg가 약간 증가하는 현상을 나타내다가 약 100mol%를 기준으로하여 약간씩 감소하는 경향을 나타내기는 하지만 전체적으로는 그다지 큰 차이를 나타내지 않았다.

NGP가 소량 첨가되었을 경우에는 -C-C- 결합에 H 대신 -CH<sub>3</sub>가 분기 되어 분자 구조내에 입체 장애에 의해 Tg가 증가하거나, NPG가 다량 첨가되면 H 대신 -CH<sub>3</sub>의 비극성기가 많아지기 때문에 Tg를 감소시키는 효과를 나타내고[20], 위의 두가지 원인이 서로 상호작용으로 인하여 상쇄되어 Tg의 변화가 적은 것으로 추정된다[21]. 그러나, 1,5-PD가 치환되는 경우에는 EG의 CH<sub>2</sub>의 수보다 많기 때문에 쇠의 길이가 길어지고 선형 구조이기 때문에 유연성이 증대된다. 따라서 Tg가 크게 감소하며, 이러한 경향은 EG대신 hexamethylene[11]이 치환된 경우와 1,4-butanediol[16]이 치환되었을 경우의 보고에서도 비슷한 양상을 보이고 있다.

3. 2. 2. 용 점

비결정성 시료를 DSC에서 5°C/min의 속도로 승온 시 흡열피크의 최소점을 녹는점으로 정의하고 제 3의 diol의 함량변화에 따른 Tm의 변화를 Fig. 5에 도시하였다. diol의 mol%가 증가함에 따라 Tm이 감소함을 알 수 있다. 또한 PEN이 PEP에 비하여 Tm의 감소 기울기가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이는 1,5-PD가 치환된 경우 쇠의 유연성이 증가하는 반면,

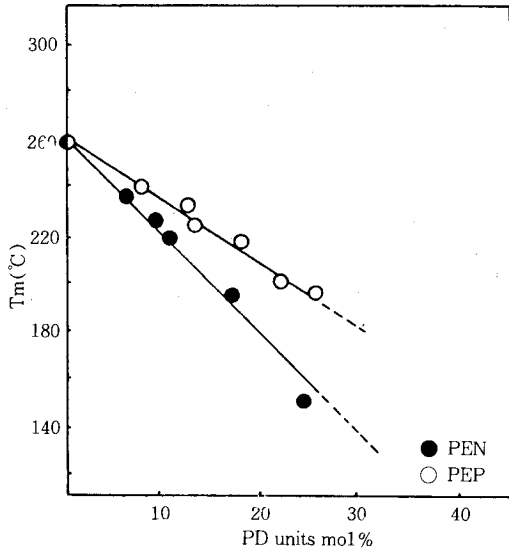


Fig. 5. Effect of PD unit on the melting temperature of copolyester.

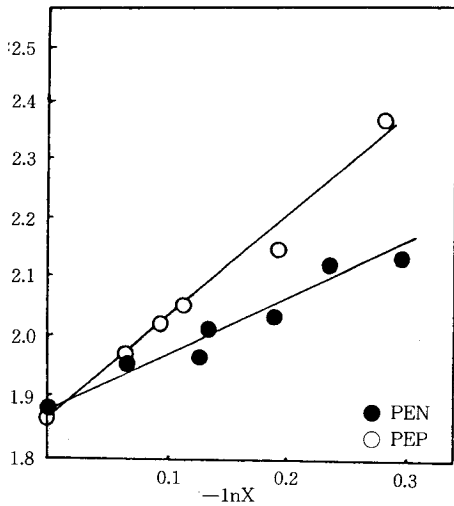


Fig. 6. Relation of melting temperature with copolyester composition. Slope=R/ΔH<sub>f</sub>.

결정화하기 위한 쇠의 배열이 용이하기 때문에 녹는 점이 감소한다. NPG가 치환된 경우에는 결정화 과정에서 치환된 메틸기가 접합을 방해하기 때문에 폴리머의 자유 부피가 증가하여 용점 강하의 요인이 된다. 이러한 용점의 변화에 대한 이론적인 Flory's equation[23]

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_f} \ln X \quad (3)$$

여기서, T<sub>m</sub><sup>0</sup>=PET의 용점

T<sub>m</sub>=Copolyester의 용점

X=Copolyester의 ethylene terephthalate몰 분율

에 의하여 (1/T<sub>m</sub>) vs. lnX를 도시하면 Fig. 6와 같이 직선상을 나타내고, 이 직선의 기울기인 R/ΔH<sub>f</sub>의 값으로부터 각 폴리머의 용해열(heat of fusion: ΔH<sub>f</sub>)을 구할 수 있다. 순수한 PET의 용해열의 5,500의 cal/mol 일때, PEP의 용해열은 약 1,154 cal/mol, PEN은 약 2,260 cal/mol의 값을 얻었다. 문헌에 의하면, 1,3-propanediol[17]이 치환된 경우에는, 7,100 cal/mol, 1,2-propanediol[17]의 경우에는 2,500 cal/mol, hexanediol[11]의 경우에는 1,463 cal/mol의 용해열을 나타낸다고 보고하고 있다.

3. 2. 3. 열분해 온도

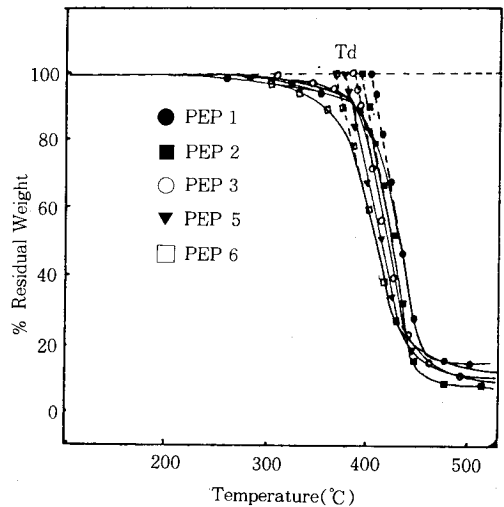


Fig. 7. Thermogravimetric trace of copolyester PEP (PET+1,5-PD).

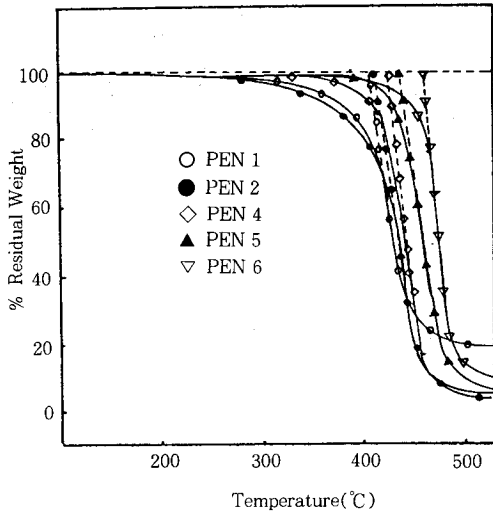


Fig. 8. Thermogravimetric trace of copolyester PEN (PET+NPG).

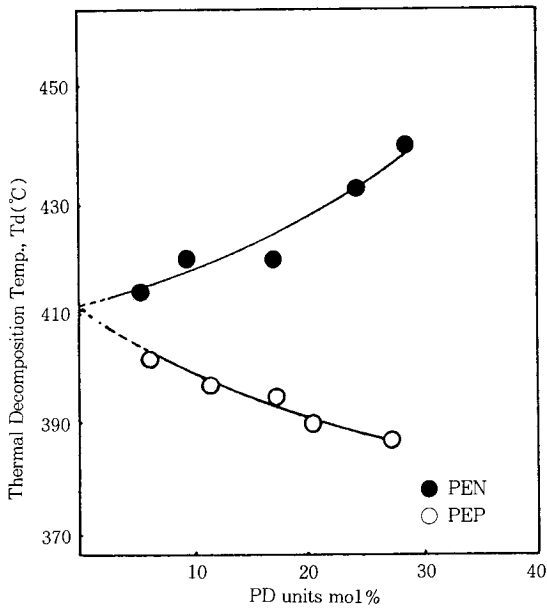


Fig. 9. The effect of PD unit on the thermal stability of copolyester.

1,5-PD와 MPG로 개질된 PET의 열안정성을 고찰하기 위하여 TGA(thermogravimetric analyzer)를 사용하였다. Thermogravimetric traces를 N<sub>2</sub> gas 100ml/min의 조건하에서 20°C/min으로 승온시키면

서 중량감소율이 가장 큰 점에서 접선을 그었을 때 기선과 만나는 점을 Td라고 정의했다. Fig. 7과 Fig. 8에서 나타난 바와 같이 PEP의 경우에는 1,5-PD의 함량이 증가할수록 Td가 감소함을 볼 수 있고 PEN의 경우에는 NPG성분이 증가할수록 열분해 온도가 상승함을 알 수 있다. 따라서 PET주쇄내에 유연성 있는 쇠의 도입은 고분자의 열 안정성을 감소시킨다는 것을 알 수 있고, 이러한 결과는 PET주쇄 내에 hexamethylene을 도입했을 때의 결과와도 일치한다.

### 3. 2. 4. 결정화 온도

시료를 280°C에서 15분간 용융시킨 후 액체질소 내에서 급냉시켜 얻은 비결정성 폴리머 PEN과 PEP를 5°C/min으로 승온시켰을 때 나타나는 발열피크의 최고점 저온 결정화 온도를 제 3의 단량체 함량 변화에 따른 변화를 Fig. 10에 도시하였다. 즉 PEN의 경우 NPG의 mol%가 증가 할수록 저온 결정화 온도가 증가하고 PEP의 경우에는 1,5-PD가 약 15~20mol%까지는 감소하다가 다시 증가한다. 이러한 변화는 NPG의 경우에 대칭적으로 -CH<sub>3</sub>기가 분기되므로 입체 장애에 의하여 결정화 속도가 감소하고, 1,5-PD의 경우 선형 구조에 의해 copolyester의 유연성을 증가시켜서 결정화 속도가 초기에는 증가하나 양이 증가 할수록 1,5-PD의 쇠길이가 EG에 비하여 결정화에서 참여하지 못함으로써 결정화 속도가 느려진다.

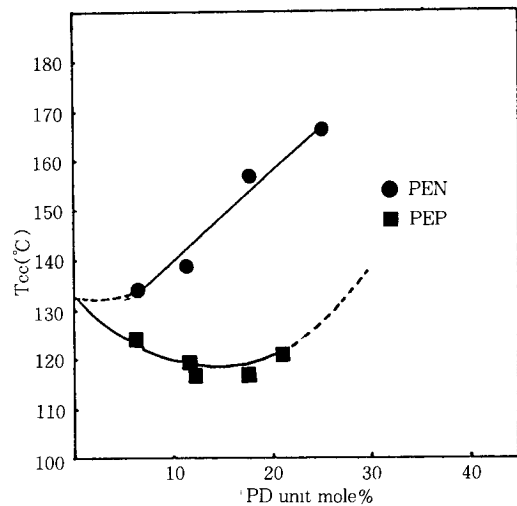


Fig. 10. The effect of unit on the crystallization temperature of copolyester.

#### 4. 결 론

Copolyester의 구조와 열적 특성의 관계는 유리전이 온도가 선형 구조를 갖는 단량체의 도입량이 증가할수록 감소한다. 결정화 온도는 1,5-PD가 약 20mol% 정도 함유될 때까지는 감소하다가 그 후 부터는 증가하였다. 또한 융점의 감소 정도가 크다. Flory equation에 의한 Copolyester의 용해열 내림은 PEN의 경우  $\Delta H_f = 2,260$  cal/min이고, EPE의 경우에는  $\Delta H_f = 1,154$  cal/min 이다. TGA를 이용하여 열분해 온도를 비교해 본 결과 유연한 분자쇄의 도입량이 증가할수록 열안정성은 감소하였다.

#### 참고문헌

1. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2197(1986)
2. C. J. Heffelfinger and K. L. Knox, *The Science and Technology of Polymer Films*, (Edited by Sweething, O. J.), II, Wiley, N. Y., 587 (1971).
3. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, "Developments in Plastic Technology 2", Elsevier Applied Science, London, Chap. I (1985).
4. P. Lufkin, *Textile Month*, Feb. **23** (1981).
5. A. Arunpal, *Chem. Age India*, **29**, 733 (1987).
6. K. Yoda, *Dogyo Kagaku Zashi*, **74**, 1476 (1971).
7. R. W. Stevenson, *J. Polymer Sci.*, **7**, 395 (1969).
8. S. B. Maerov, *J. Polymer Sci., Polym. Ed.*, **7**, 4033 (1979).
9. K. Tomita, *Kobunshi Rombunshu*, **34**, 675 (1977).
10. S. C. O. Ugbolve and O. E. Ekpenyon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1627 (1988).
11. Y. S. Negi, V. Choudhary, I. K. Varma, and D. S. Varma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2291 (1983).
12. D. K. Gilding and A. M. Reed, *Polymer*, **20**, 1454 (1979).
13. W. H. Charch and J. C. Shivers, *Text. Res. J.*, **29**, 536 (1959).
14. O. Coleman, *J. Polym. Sci.*, **14**, 15 (1954).
15. T. O. Ahn, G. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **8**, 415 (1984).
16. T. O. Ahn, T. W. Hwang, J. H. Kim, and H. M. Jeong, *Polymer (Korea)*, **11**, 4 (1987).
17. T. O. Ahn, J. H. Kim, and H. M. Jeong, *J. Korean Chem. Soc.*, **32**, 276 (1988).
18. M. Gorden and J. S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, **2**, 493 (1952).
19. E. A. Di Marzio and J. H. Gibbs, *J. Polym. Sci.*, **11**, 121 (1959).
20. Z. Florjanzyk, B. Depura, R. S. Stein, and O. Vogl, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **20**, 1051 (1982).
21. J. A. Brydson, *Plastics Materials*, P. 59, Butterworths, New York(1988).
22. J. D. Cooney, M. Day, and D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2887 (1983).
23. S. H. Flory, *Trans. Farad. Soc.*, **51**, 848 (1983).
24. S. H. Lee, M. J. Shim, and S. W. Kim, *Kor. J. Mat. Res.*, **2**, 101 (1992).