

PET/PEN/PCT 2원 및 3원 공중합체의 합성 및 열적 성질

박 이 순[†] · 도 정 회 · 박 남 규*

경북대학교 고분자공학과, *(주)코오롱 연구소

(1994년 5월 16일 접수)

Synthesis and thermal properties of co- and terpolymers of PET/PEN/PCT

Lee Soon Park[†], Jeong Hoe Do, Nam Kyu Park*

Department of Polymer Science, College of engineering Kyungpook National University,
Taegu 702-701, Korea

*Research Institute of Kolon Co.

(Received May 16, 1994)

요 약 : Poly(ethylene terephthalate), PET, poly(ethylene naphthalate), PEN, 및 poly(1,4-cyclohexane dimethylene terephthalate), PCT 이원 및 삼원 공중합체를 에스테르 교환 반응과 축중합 반응 두단계 반응에 의해 합성하고 이들의 조성 및 열적 성질을 조사하였다. 공중합체들의 조성은 deuterated trifluoroacetic acid (TFA)를 용매로 ¹H-NMR spectroscopy로 구하였으며 PET/PEN, PET/PCT 공중합체와 PET/PEN/PCT 삼원 공중합체의 경우 PEN 반복단위의 중합체내 조성비는 공급 조성비와 비교적 잘 일치하였으나 PCT 반복단위의 경우는 중합체내의 조성비가 공급 조성비보다 조금 큰 값을 가졌다. 또한 PET 반복단위는 PET/PEN 공중합체의 경우 중합체내 조성비가 공급 조성비와 거의 일치하였으나 PCT와 함께 중합되는 경우에는 중합체내의 조성비가 공급 조성비보다 낮은 값을 가졌다. 공중합체들의 분자량은 GPC 및 고유점도(IV)로 측정하였으며 같은 중합조건에서 PET 단독 중합체보다 약간 낮게 나타났다. 이들의 열적 성질에 있어서는 PET 단독 중합체에 비해 rigid한 ring을 가진 PET/PEN 공중합체가 PET/PCT 공중합체보다 더 높은 T_g를 나타내었고 PET/PEN 공중합체보다 PET/PCT 공중합체의 경우가 더 현저한 T_m의 저하를 나타내었다. PET/PEN/PCT 삼원 공중합체에서의 T_g와 T_m은 PET/PEN 공중합체와 PET/PCT 공중합체들의 사이에 위치함이 확인 되었다.

Abstract : In this study co-and terpolymers of poly(ethylene terephthalate), PET, poly(ethylene naphthalate), PEN, and poly(1,4-cyclohexane dimethyleneterephthalate), PCT were prepared by two-stage esterification and polycondensation reaction. The co- and terpolymer compositions were determined by ¹H-NMR spectroscopy. It was found that copolymer and terpolymer compositions of PEN repeating unit were nearly same as feed ratios, whereas the compositions of PCT repeating unit in PET/PCT copolymer and PET/PEN/PCT terpolymer have somewhat higher values than those of corresponding oligomer feed ratios. Namely, the compositions of PET repeating unit in PET/PCT copolymer and PET/PEN/PCT terpolymer were slightly lower than those of feed ratios. The molecular weights of copolymer samples measured by GPC and intrinsic viscosity were slightly lower than PET homopolymer under same reaction condition. PET/PEN copolymers showed both higher T_g and T_m values than PET/PCT copolymers. T_g's and T_m's of PET/PEN/PCT terpolymers were found between those of PET/PEN and PET/PCT copolymers.

Keywords : PET/PEN/PCT, copolymer, terpolymer, thermal characteristics.

서 론

열가소성 폴리에스테르는 합성섬유, 필름, 용기 등 우리 일상생활에서 흔히 접하는 친근한 소재로 쓰일 뿐 아니라 audio/video tape, 플로피디스크, flexible print 회로판(FPC)과 같은 전기, 전자재료 그리고 우수한 gas barrier성, 내열성 등을 바탕으로 한 성형재료로도 활용이 증대되고 있다.^{1~2} 2,6-Dimethyl naphthalene(DMN)과 ethylene glycol(EG)로 부터 중합되는 poly(ethylene 2,6-naphthalate), PEN은 일본의 Teijin사에 의해 1990년 Teonox라는 상품명으로 고밀도 필름용으로 소개되었다.^{3~8} 한편 poly(1,4-cyclohexane dimethylene terephthalate), PCT는 Eastman Kodak사에 의해 개발된 수지로서 dimethyl terephthalate(DMT)와 cyclohexane dimethanol (CHDM)을 원료로 하여 합성되며 고내열성이므로 표면 실장 기술(surface mounting technology, STM)을 이용한 제품, 내열 용기, 오븐 취사도구 등의 용도로 사용되고 있다.^{9~11}

본 연구에서는 내열 bottle용 폴리에스테르 수지의 개발이라는 관점에서 PET/PEN/PCT 2원 및 3원 공중합체를 합성하고 이들의 열적 특성에 대하여 조사 하였다.

실 험

Materials. 2원 및 3원 공중합 폴리에스테르의 원료인 dimethyl terephthalate(DMT)는 (주)선경인더스트리, 2,6-dimethyl naphthalate(DMN), cyclohexane dimethanol(CHDM)는 Eastman Chemical사, 그리고 ethylene glycol(EG)은 (주)호남석유의 공업용 시료를 정제없이 사용하였다. 중합 촉매로 사용된 zinc acetate dihydrate, Sb_2O_3 및 열안정제로 사용된 phosphoric acid, trimethyl phosphate 등은 Aldrich사의 시약급을 사용하였다.

에스테르화 반응. PET/PEN 공중합체 및 PET/PCT 공중합체 합성에 있어서, 먼저 1단계 반응

으로서 2,6-dimethyl naphthalate (DMN) 또는 dimethyl terephthalate (DMT)와 ethylene glycol (EG)를 1 : 2.2의 mol비로 반응시켜 bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) 및 bis-(2-hydroxyethyl) naphthalate (BHEN) 올리고머를 그리고 DMT와 1,4-cyclohexane dimethanol (CHDM)을 반응시켜 bis(2-hydroxy cyclohexane dimethyl) terephthalate (BHCT) 올리고머를 얻었으며 이때 반응 촉매로는 zinc acetate를 1mol의 DMT나 DMN에 대하여 5.9×10^{-4} mol(약 100ppm)의 비로 첨가하였다. 그리고 PET/PEN/PCT 삼원 공중합체에 대해서는 DMT/DMN diacid 및 EG/CHDM diol의 물비를 일정 비율로 조정 한 후 전체 diacid : diol의 투입비를 1 : 2.2로 하고 앞의 공중합체의 경우와 같이 동량의 zinc acetate 촉매를 사용하여 원하는 올리고머 혼합물을 얻었다.

반응 순서는 먼저 단량체인 DMT 혹은 DMN과 EG(또는 CHDM)를 1L 반응기에 넣고 질소로 반응기 안을 치환시킨 후 thermocouple이 연결된 온도조절기로 반응기내의 온도를 190℃까지 가열하여 DMN이나 DMT가 녹으면 교반을 시작하였다. 유리구슬로 충전된 냉각 칼럼을 통과한 메탄올 증기는 냉각기로 응축시켜 150 ml 메스 실린더로 유출량을 측정하였으며 최종 온도를 230℃까지 올려, 이론 유출량의 95% 이상을 취한 후 반응을 종료하고 BHET, BHEN 및 BHCT 혹은 혼합 올리고머를 알루미늄 팬에 부어 고화시켜 회수하였다.

중합반응. Esterification 반응에서 생성된 BHET, BHEN 혹은 BHCT 올리고머를 원하는 조성비로 칭량하고 잘게 부수어 유리 반응관에 넣은 후, 중합 촉매로 Sb_2O_3 200 ppm과 열안정제로 인산 1.329×10^{-3} mol/200g product (300 ppm)를 투입하였다. 다음에 oil bath의 온도를 240℃로 상승시켜 올리고머를 용융시키고 약 40분간에 걸쳐 온도를 반응 온도인 280℃로, 그리고 압력을 상압에서부터 약 1-3mmHg가 되도록 조절하였다. 이 때부터 반응 시간을 측정하여 중합에 의한 점도의 증가

로 인해 교반봉의 회전 속도가 180rpm에서 50 rpm이 될 때까지 반응을 계속하며, 일정 시간마다 교반 속도를 측정하였다. 중합에 의한 점도 증가로 인해 rpm이 50으로 떨어지면 교반을 중지하고 서서히 진공을 제거한 후, 반응관 아래 부분을 깨뜨리고 질소 압으로 반응물을 물 속으로 토출시켜 생성된 중합물을 회수하였다.

중합체의 분석 및 물성 측정.

Infrared(IR) Spectroscopy: Digilab FTS-20/80-FT-IR을 사용하여 측정하였다. 시료는 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol에 용해시켜 casting 하여 film을 제조하여 사용하였으며, PEN-90과 PEN-100은 잘 용해되지 않았으므로 FT-IR microscopy법을 사용하였다.

Gel Permeation Chromatography(GPC): 합성된 세 종류 공중합체의 분자량은 o-chlorophenol을 eluent로 하고 시료 농도 0.25%, 1.0ml/min의 flow rate, 측정온도 100℃의 고온 GPC법으로 측정 하였으며 calibration은 polystyrene standards로 하였다.

점도 측정: Intrinsic viscosity(IV)는 o-chlorophenol을 용매로 25℃에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였다.

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy: 공중합체의 조성을 구하기 위하여 deuterated trifluoroacetic acid (TFA)를 용매로 Bruker AM 300 ^1H -NMR spectrometer (300 MHz)를 사용하여 측정하였다.

Differential Scanning Calorimetry (DSC): Perkin Elmer DSC-7을 사용하여 가열속도 20℃/min로 N_2 기류하에서 측정하였다. DSC 기기의 온도 및 엔탈피 변화는 lead(Pb) 및 indium(In)을 사용하여 검정 하였다.

결과 및 고찰

공중합 폴리에스테르의 조성의 확인. 2원 및 3원 공중합 폴리에스테르의 조성의 확인은 deuter-

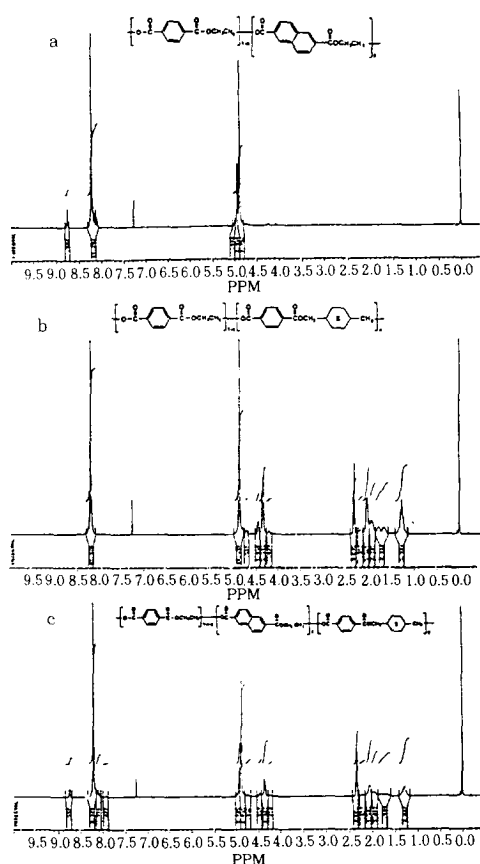


Fig. 1. ^1H -NMR spectra of PET/PEN, PET/PCT, PET/PEN/PCT copolymers (a : PEN 20, b : PCT 20, c : TP 8 samples shown in Table 1).

ated trifluoroacetic acid(TFA)를 용매로 ^1H -NMR을 사용하여 구하였으며 대표적인 NMR 스펙트라를 Fig. 1에 나타내었다. PET 단독 중합체의 경우에는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 의 H에 의한 peak는 4.92ppm, terephthalate ring의 H에 의한 peak는 8.24ppm에 나타난다. 그러나 2,6-naphthalene dicarboxylate가 공중합됨으로 인하여, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 의 H peak (a)는 4.92ppm, terephthalate의 benzene ring의 H에 의한 peak (c)는 8.21ppm, naphthalene ring의 1, 3, 5, 7 위치의 H에 의한 peak (b)는 8.17ppm, naphthalene ring의 4, 8 위치의 H에 의한 peak (d)는 8.74ppm에 나타났다. 따라서 PET/PEN 공중합체에 있어서 terephth-

alate와 2,6-naphthalene dicarboxylate 반복단위의 조성비는 식 (1)으로부터 구하였다.

$$2x : 4x + 4(1-x) = m : n$$

$$x = \frac{2m}{n} \quad (1)$$

x = PET/PEN 공중합체 내의 PEN의 함량
 $1-x$ = PET/PEN 공중합체 내의 PET의 함량
 m = 8.74ppm에서의 peak 면적
 n = 8.21ppm에서의 peak 면적
 + 8.17ppm에서의 peak 면적

PET/PCT 공중합체의 경우 PCT 함량 계산은 8.17ppm에서 PET와 PCT의 terephthalate의 aromatic 수소들이 서로 겹치고 PCT의 cyclohexane, ethylene glycol의 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 및 cyclohexane의 양쪽의 $-\text{CH}_2-$ 에 의한 수소 peak들이 겹쳐 각 특성 peak의 적분비로 조성을 구하는 것은 어려우므로 8ppm 이상의 aromatic 영역과 5ppm 이하의 aliphatic 영역의 면적을 합한 다음 식(2)를 이용하여 공중합체의 조성을 구하였다.

Aromatic region에서의 $\text{H} : 4(1-x) + 4x = 4$

Aliphatic region에서의 $\text{H} : 4(1-x) + 14x$
 $= 10x + 4$

$$\frac{p}{q} = \frac{4}{10x+4} \quad (2)$$

x = PET/PCT 공중합체 내의 PCT의 함량
 $1-x$ = PET/PCT 공중합체 내의 PET의 함량
 p = aromatic region의 peak 면적
 q = aliphatic region의 peak 면적

PET/PEN/PCT 삼원 공중합체의 경우 PEN 및 PCT 함량의 계산은 다음과 같이 하였다. 먼저 삼원 공중합체 내 PEN 반복단위의 함량(x)을 PET/PEN 공중합체의 경우와 마찬가지로 방법인 식 (3)으로부터 구하고 PCT 반복단위의 함량(y)은 PET/PCT 공중합체의 경우와 같은 방법의 식(4)로부터 구한다.

$$2x : 4(1-x-y) + 4x + 4y = m : n$$

$$x = \frac{2m}{n} \quad (3)$$

Aromatic region의

$$\text{H} : 4(1-x-y) + 6x + 4y = 2x + 4$$

Aliphatic region의

$$\text{H} : 4(1-x-y) + 4x + 14y = 10y + 4$$

$$\frac{p}{q} = \frac{2x+4}{10y+4}$$

$$y = \frac{4\{q(m+n) - pn\}}{10pn} \quad (4)$$

이상의 방법으로 구한 2원 및 3원 공중합 폴리 에스테르들의 공급 비 및 조성 분석 data를 Table 1에 정리하였다.

Table 1에서 보는 바와 같이 PET/PEN 공중합체 및 PET/PEN/PCT 삼원 공중합체에서 중합체 내 PEN 반복단위의 조성비는 공급 조성비와 거의 일치하지만 PET/PCT 공중합체 및 PET/PEN/PCT 삼원 공중합체내 PCT 반복단위의 조성비는 공급 조성비보다 조금 큰 값을 가졌다. 중합체내

Table 1. Feed Ratio and Co- or Ter-polyester Composition Data by NMR Spectroscopy

Sample No.	Feed ratio	Composition by NMR		
	(BHET/BHEN)	(mol%) (BHEN unit)		
PEN 05	95/ 5	4		
PEN 10	90/10	11		
PEN 20	80/20	19		
PEN 30	70/30	33		
Sample No.	Feed ratio	Composition by NMR		
	(BHET/BHCT)	(mol%) (BHCT unit)		
PCT 05	95/ 5	8		
PCT 10	90/10	18		
PCT 20	80/20	25		
PCT 30	70/30	33		
Sample No.	Feed ratio (BHET/BHEN/BHCT)	Composition by NMR (mol%) BHET unit BHEN unit BHCT unit		
TP 80	80/10/10	74	10	16
TP 70	70/15/15	69	14	17

PET 반복단위의 조성비는 PCT와 함께 중합되는 경우 공급 조성비보다 조금 작은 값을 가졌다.

공중합 폴리에스테르의 분자량 및 점도. 내열 bottle용 PET 혹은 PEN 포함 공중합체들은 80 °C 열수에서 30분 방치할 때 1% 미만의 부피 수축율이 바람직하다고 알려져 있다. 이를 위해서는 공중합체의 T_g 및 분자량 향상이 요구된다. 공중합체의 조성, GPC 분자량 및 고유점도 (IV) data를 Table 2에 나타내었다. Table 2로 부터 PET/PEN 및 PET/PCT 공중합체의 경우 PEN 및 PCT 반복단위의 함량이 증가할 수록 얻어지는 공중합체의 분자량이 소량 감소함을 나타내었는데 이것은 이 시료들의 합성시 축합반응 단계에서 각각의 올리고머를 용해한 후 교반기의 회전속도를

180rpm에 고정시키고 중합이 진행됨에 따라 점도 증가로 인하여 회전속도가 50rpm에 도달하면 반응을 종료하는 방법을 취했기 때문으로 생각된다. 즉 PET 단독중합체와 비교하여 PET/PEN 혹은 PET/PCT 공중합체의 경우 더 강직한 PEN 혹은 PCT 반복단위가 주쇄중에 포함됨에 따라 용융점도가 증가하였기 때문으로 생각되었다. PET/PEN/PCT 삼원 공중합체의 경우도 유사한 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 중합반응 시간을 증가시키면 분자량이 증가함으로 부터도 확인되었다. 즉 Table 2에서 TP 80-2, TP 80-3 sample은 초기 교반속도를 각각 240, 260rpm으로 고정하고 중합에 의한 점도의 증가로 rpm이 50으로 감소할때 중합을 중지한 시료이다. TP 80의 M_w 가 59200인 반면에 TP 80-2와 TP-80-3은 각각 75000과 74,900으로 분자량이 증가하였다. Polydispersity index(M_w/M_n)으로 나타낸 분자량 분포는 2.1-2.4 범위의 값으로서 PET 및 통상의 축중합물과 유사한 분포를 나타내었다. 한편 고유점도 data를 보면 PET/PEN, PET/PCT 및 PET/PEN/PCT 삼원 공중합체의 경우 모두 IV값은 PET 단독 중합체의 IV=0.60과 유사한 0.63-0.58의 범위의 값을 나타내었으나 PEN 및 PCT 반복단위가 증가됨에 따라 소량 감소되는 경향을 보였다. 그러나 중합시간을 길게한 TP 80-2, TP 80-3의 경우 IV값은 0.72 및 0.71로 높은 값을 나타내었다.

공중합 폴리에스테르의 열적 성질. PET 반복단위가 주성분인 PET/PEN 공중합체에 있어서 PEN 함량에 따른 DSC data를 나타내는 Table 3을 보면 PEN 반복단위의 함량이 증가함에 따라 T_g 는 증가되는데, 이것은 PEN의 rigid한 naphthalene ring이 원인이라고 생각된다. 그리고 T_m 은 점차 감소하는데 이는 PEN의 naphthalene ring이 도입됨에 따라 주쇄의 규칙성의 상실 및 bulky한 naphthalene으로 인한 packing의 방해에 기인한다고 생각된다. 한편 PEN 반복단위가 주성분인 PET/PEN 공중합체의 DSC data를 PET가 주성분인 PET/PEN 공중합체와 함께 도시하면 Fig. 2와

Table 2. Molecular Weight Characteristics of PET/PEN, PET/PCT, and PET/PEN/PCT Samples by Intrinsic Viscosity(IV) and GPC Measurement

Sample No.	Composition (mol%)	GPC		PDI	IV
	BHET/BHEN	M_n	M_w	(M_w/M_n)	g/dL
PET	100/ 0	31,600	67,100	2.1	0.60
PEN 05	96/ 4	29,700	62,900	2.1	0.60
PEN 10	89/11	28,000	58,500	2.1	0.59
PEN 20	81/19	27,800	58,500	2.1	0.63
PEN 30	67/33	25,600	53,200	2.1	0.58
Sample No.	Composition (mol%)	GPC		PDI	IV
	BHET/BHCT	M_n	M_w	(M_w/M_n)	g/dL
PCT 05	92/ 8	29,700	62,600	2.1	0.61
PCT 10	82/18	25,500	56,500	2.2	0.59
PCT 20	75/25	27,500	58,400	2.1	0.62
PCT 30	67/33	26,400	56,600	2.1	0.67
Sample No.	Composition (mol%)	GPC		PDI	IV
	BHET/BHEN/BHCT	M_n	M_w	(M_w/M_n)	g/dL
TP95	92.1/2.5/5.4	29,800	68,000	2.3	0.60
TP90	84/ 5/11	30,100	67,300	2.2	0.61
TP80	74/10/16	27,100	59,200	2.2	0.58
TP70	67/14/17	26,600	56,000	2.1	0.56
TP80-2	—	31,500	75,000	2.4	0.72
TP80-3	—	30,800	74,900	2.4	0.71

Table 3. DSC Measurement Data of PET/PEN Copolyester

Sample No.	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{cc}(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$
PET	77.9	136.8	250.6	40.1
PEN 05	79.7	162.9	243.7	30.9
PEN 10	82.3	171.7	235.7	27.7
PEN 20	87.2	—	212.7	1.0
PEN 30	89.9	—	—	—

Table 4. DSC Measurement Data of PET/PEN/PCT Copolyester

Sample No.	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{cc}(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$
PET	77.9	136.8	250.6	40.1
TP 95	78.2	174.2	228.8	20.8
TP 90	81.2	—	211.3	3.0
TP 80	84.3	—	—	—
TP 70	86.3	—	—	—

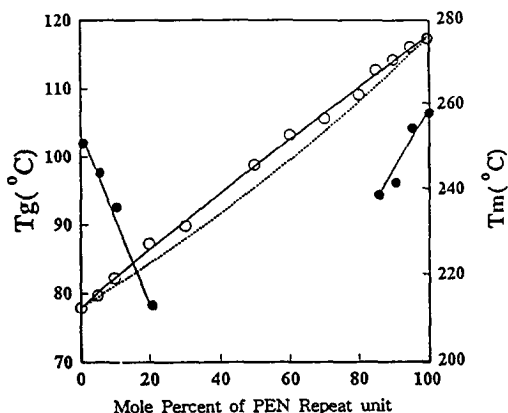


Fig. 2. Effect of PEN repeat unit (mol %) on T_g and T_m of PET/PEN copolymer (○; T_g , ●; T_m , dotted line; T_g s by Fox equation).

같다. Fig. 2에서 x 축은 PEN 반복단위 함량을 나타내고 y 축은 T_g 혹은 T_m 을 나타낸다.

Fig. 2로 부터 PEN이 주성분인 PET/PEN 공중합체의 경우에 결정성의 파괴가 PET가 주성분인 PET/PEN 공중합체보다 훨씬 빨리 진행됨을 볼 수 있는데 이것은 acid 및 diol unit의 결정 구조내 진입 용이도의 차이에 의한 것이라고 생각되었다. 그리고 PET/PEN 공중합체의 T_g 의 변화는 PEN 반복단위의 전 조성에 걸쳐 직선적인 변화를 나타내었다. PET/PEN/PCT 삼원 공중합체의 T_g 및 T_m 변화를 조사하여 각각 Table 4, Fig. 3에 나타내었다. 먼저 각 공중합체에 있어서 T_g 의 효과를 보면 PET/PEN 공중합체의 경우가 PEN 반복단위 함량이 30% 정도에서 목표로 한 $T_g = 90^{\circ}\text{C}$ 정도의 값을 나타내었으며 PET/PEN/PCT 삼원

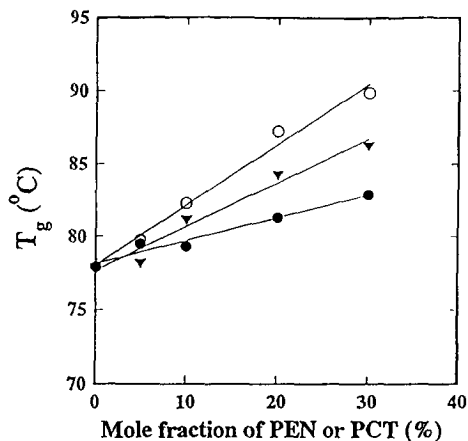


Fig. 3. T_g vs. mol fraction(%) of PEN, PCT or PEN/PCT repeat unit (○; PET/PEN, ●; PET/PCT copolymer, and ▼; PET/PEN/PCT terpolymer shown in Table 2 and 3).

공중합체에 있어서는 rigid한 naphthalene 고리 및 CHDM 고리가 연결된 구조에서 T_g 의 증가에 synergistic effect를 나타낼 것으로 기대하였으나 실험결과는 Fig. 3에서 보듯이 중간치 효과를 나타냄이 확인되었다.

결론

1. PET/PEN, PET/PCT 공중합체 및 PET/PEN/PCT 삼원 공중합체의 조성을 $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하였으며 PET/PEN 공중합체 및 PET/PEN/PCT 삼원 공중합체내 PEN 반복단위의 조성비는 공급 조성비와 거의 같게 나타났으나 PET/

PCT 공중합체와 PET/PEN/PCT 삼원 공중합체의 경우는 중합체내 PCT 반복단위의 조성비가 공급 조성비보다 조금 큰 값을 가졌다. 그리고 PET/PCT 공중합체, PET/PEN/PCT 삼원 공중합체내 PET 반복단위의 조성비는 공급 조성비보다 조금 낮은 값을 가졌다.

2. GPC 및 고유점도(IV)로 측정된 공중합체들의 분자량은 PEN 혹은 PCT 반복 단위가 증가됨에 따라 같은 중합조건에서 PET 단독 중합체보다 약간 낮게 나타났으며 이것은 용융점도의 증가에 기인하였다.

3. PET/PEN 공중합체에서는 PEN 함량이 5에서 30%으로 증가함에 따라 T_g 가 80℃에서 90℃로 상승한 반면, PET/PCT 공중합체에서는 PCT 함량이 5에서 30%으로 변함에 따라 T_g 의 증가가 78℃와 84℃로 작게 나타났다.

4. PEN 단량체의 반을 PCT 단량체로 바꾸어 (PEN+PCT) 단량체 20—30 mol% 정도를 사용하여 T_g 증가의 상승효과를 시도한 PET/PEN/PCT 삼원 공중합체에서의 T_g 와 T_m 은 PET/PEN 공중합체와 PET/PCT 공중합체 사이의 중간에 위치함이 확인되었다. 또한 공중합체의 T_m 의 저하는 PEN보다 PCT의 경우 더 현저하게 나타났다.

감사의 글 : 이 연구는 상공자원부 공업기반기술의 지원에 의해 (주)코오롱 기술연구소의 위탁 연구로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Francesco Pilati, "Comprehensive Polym. Sci.", Vol X, p. 275, 1st Ed., Pergamon Press, 1989.
2. J. Y. Jadhav and S. W. Kantor, "Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng.", Vol XXII, p. 217, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.
3. S. Z. D. Cheng and B. Wanderlich, *Macromolecules*, **21**, 789 (1988).
4. JP 02-202925 (1990).
5. JP 62-135339 (1987).
6. JP 63-212549 (1988).
7. S. Akiyama, Y. Furuto, S. Nakagawa, and M. Naoe, *J. Appl. Phys.*, **67**, 5181 (1990).
8. JP 02-217222 (1990).
9. C. J. Kibler, A. Bell, and J. G. Swith, *J. Polym. Sci. Part A*, **2**, 2115 (1964).
10. R. E. Wilfong, *J. Polym. Sci.*, **54**, 385 (1961).
11. R. M. Schulken, Jr., R. E. Boy, Jr., and R. H. Cox, *J. Polym. Sci., Part C*, **6**, 17 (1964).