

Poly(ethylene terephthalate-co-naphthalate)의 합성 및 결정화 거동

박 이 순[†] · 윤 정 훈

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(1994년 5월 11일 접수)

Synthesis and Crystallization Behavior of Poly(ethylene terephthalate-co-naphthalate)

Lee Soon Park[†], and Jeong Hoon Yoon

Department of Polymer Science, College of Engineering

Kyungpook National University, Taegu, 702-201, Korea

(Received May 11, 1994)

요 약 : Poly(ethylene terephthalate), PET, poly(ethylene-2, 6-naphthalate), PEN, 그리고 poly(ethylene terephthalate-co-naphthalate), PET/PEN 공중합체를 에스테르 교환 반응과 중축합 반응의 두단계 반응으로 합성하였으며, 이 중합체들의 분자량과 분자량 분포는 점도법과 GPC, 공중합체의 조성은 IR과 NMR로 조사하였다. 분석결과, ¹H-NMR에 의한 공중합체내의 조성비와 공단량체 공급비가 거의 일치하는 것을 볼 수 있었으며, GPC 측정으로부터, 공중합체들이 Mn=15,000에서 26,000g/mol 사이의 분자량을 가짐을 확인하였다. DSC 분석결과, PET 함량이 5mol% 이상이 되면 PET/PEN 공중합체의 결정성 파괴가 급속히 일어났으며, PET 함량이 20mol% 이상에서는 승온속도를 5°C/min로 낮추었을 때도 DSC 측정시 결정화가 관찰되지 않았다. 그리고 PET/PEN 공중합체의 유리 전이 온도의 변화는 Fox's equation을 따랐다. 또한, PET 함량이 약 5mol% 포함된 공중합체의 결정화 속도와 결정화도는 PEN 단일중합체와 비교해서 급격한 증가를 보였다. 210°C에서의 등온 결정화 거동에서, PET의 Avrami 지수는 2.76이었고, PEN과 PEN-95는 2에 가까운 값을 가졌다.

Abstract : Poly(ethylene terephthalate), PET, poly(ethylene-2, 6-naphthalate), PEN, and poly(ethylene terephthalate-co-naphthalate), PET/PEN copolymer were synthesized by two-stage esterification and polycondensation reaction. These polymers were characterized in their copolymer composition by IR and ¹H-NMR, molecular weight and molecular weight distribution by viscometry and GPC. From the characterization results, PET/PEN copolymer synthesized from BHET/BHEN oligomer showed nearly the same copolymer composition as feed ratio by ¹H-NMR analysis. From the GPC and inherent viscosity data, it was found that copolymer have molecular weight M_n between 15,000 and 26,000g/mol. The destruction of crystallinity occurred rapidly in PET/PEN copolymers with PET content of above 5mol% and the copolymer which has PET content above 20mol% did not show crystallinity by DSC measurement with 5°C/min heating rate. Glass transition temperature of PET/PEN copolymer followed Fox's equation. Copolymers sample containing about 5mol% PET (PEN-95) showed slightly higher degree of crystallinity and rate of crystallization than PEN homopolymer. From the isothermal crystallization experiment at 210°C, the Avrami exponent of PET

was determined to be 2.76, and those of PEN and PEN-95 were close to 2.

Keywords : poly (ethylene terephthalate-co-naphthalate), synthesis, crystallization behavior.

서 론

Poly(ethylene-2, 6-naphthalate) (PEN)은 유리 전이온도 및 내열성 그리고 인장 모듈러스, 크리프 저항성등 기계적 물성이 PET보다 약 1.5배 우수한 성질을 가지고 있다고 알려져 있으며 고강도, 박막화가 요구되는 필름 및 기타 기능성 소재로서 주목되고 있다.¹ PEN 수지의 응용면을 보면 2축 배향시킨 필름을 스피커 진동판², 액정판넬³, 전기 절연 재료⁴ 및 고밀도 자기 기록 재료⁵ 등 전기 전자 부품으로서의 용도와 내열성이 우수한 bottle⁶, polycarbonate수지와 블렌드⁷, 유리 섬유 첨가 수지⁸ 등 우수한 기계적 물성을 이용한 수지재료로의 용도도 있다. PEN의 물성에 관한 연구로는 PEN이 결정성 고분자로서 triclinic 결정구조⁹를 가짐이 알려져 있다. Desai와 Wilkes¹⁰는 PEN의 용액 결정화에 대해 보고하였으며 Buchner와 Zachmann¹¹은 용융 결정화에 대해 보고하였다. 본 연구에서는 85°C 이상의 온도에서 살균을 요하는 hot filling process를 사용하는 PET bottle의 경우 나타나는 heat distortion 문제와 관련하여 내열성이 좋은 PEN을 응용하기 위하여 PET/PEN의 공중합 반응, 생성된 공중합체의 분석, 열적 특성 및 결정화 거동에 대해 조사하였다.

실 험

Material. 단량체인 dimethyl terephthalate (DMT), 2,6-dimethyl naphthalate(DMN)와 ethylene glycol(EG)은 (주)코오롱에서 제공받아 정제없이 사용하였다. 촉매로서 사용된 zinc acetate dihydrate (Kanto Chemical Co., Japan)와 anti-

mony oxide(Aldrich Chemical Co.) 및 열안정제로 사용된 phosphoric acid(Aldrich Chemical Co.)는 시약급을 정제없이 그대로 사용하였다.

Esterification 반응. 2,6-Dimethyl naphthalate 혹은 dimethyl terephthalate와 ethylene glycol을 1:2.2의 mol비로 반응시켜 bis(2-hydroxyethyl) naphthalate (BHEN)이나 bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) oligomer를 얻었다. 이 때 반응 촉매로는 zinc acetate dihydrate를 1mol의 DMN이나 DMT에 대하여 5.9×10^{-4} mol (100ppm에 상당)의 비로 첨가하였다. 반응 순서는 먼저 단량체인 DMT 혹은 DMN과 EG를 1l resin kettle에 넣고 질소로 반응기 안을 치환시킨 후, thermocouple이 연결된 온도 조절기로 반응기내의 온도를 190°C까지 가열하여 DMN이나 DMT가 녹으면 교반을 시작하였다. 에스테르 교환반응에 의해 생성된 메탄올 증기는 냉각기로 응축시켜 150ml 매스 실린더로 시간에 따른 유출량을 측정하였으며 최종온도를 230°C까지 올려, 이론 유출량의 95%를 취한 후 반응을 종료하고 (약 2시간 소요) BHEN 혹은 BHET oligomer를 알루미늄 팬에 고화시켰다.

Polycondensation 반응. Esterification 단계에서 생성된 BHEN, BHET 일정량을 잘게 부수어 유리 중합관에 넣은 후, 중합 촉매로 Sb_2O_3 200ppm과 열안정제로 인산 100ppm을 투입하였다. 반응조의 온도를 240°C로 상승시켜 BHET/BHEN oligomer를 용융시킨 다음 약 40분에 걸쳐 반응온도가 280°C에 도달하고 진공도가 1-3mmHg가 되도록 조절하였다. 이때부터 중합에 의한 점도의 증가로 인해 교반 속도가 120rpm에서 30rpm이 될때까지 반응을 계속하며, 일정 시간마다 교반속도를 측정하였다. 중합에 의한 점도증

가로 인해 교반기의 회전속도가 30rpm으로 떨어지면 교반을 중지하고 서서히 진공을 제거한 후, 반응관 아래 부분을 깨뜨린 후 질소압으로 생성물을 물속으로 토출시켜 생성된 중합체를 회수하였다.

분석 및 물성 측정. 공중합체의 조성은 ^1H -NMR (Hitachi R-1200, 60MHz) 분석을 통해 하였으며 용매로는 deuterated trifluoroacetic acid (TFA)를 사용하였으며 chemical shift는 tetramethylsilane (TMS)에 대해 ppm으로 나타내었다. 중합체 시료들의 IR분석은 Digilab FTS-20/80 FT-IR을 사용하여 4cm^{-1} 의 resolution으로 transmission spectra를 얻었으며 signal/noise의 비를 증가하기 위하여 256 scan의 평균값을 취하였다. 시료는 1, 1, 1, 3, 3, 3-hexafluoro-2-propanol에 용해시켜 casting하여 film을 제조하여 사용하였으며 PEN-90과 PEN-100은 잘 용해되지 않았으므로 FT-IR microscopy법을 사용하였다. 공중합체의 분자량 및 분자량 분포의 측정은 Waters Basic GPC에 의하였으며 o-chlorophenol/chloroform (1/4) 혼합용매를 eluent로 하고 peak-position calibration법을 이용하였다. 합성된 고분자 시료들의 점도는 Ubbelodhe 점도계를 사용하여 측정하였으며 농도는 0.5wt%, 용매는 phenol/o-dichlorobenzene (60:40wt%), 온도는 35°C 이었다. 합성된 PET/PEN 공중합체 및 단독 중합체들의 열적성질 및 결정화 거동을 조사하기 위해서는 Perkin Elmer사의 DSC-7을 이용하였다.

결과 및 고찰

공중합체 조성의 확인. PET/PEN 공중합체의 ^1H -NMR 스펙트라 (Fig. 1)의 peak assignment는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 의 H를 5.05ppm (a), naphthalene ring의 1, 3, 5, 7 위치의 H에 의한 peak를 8.18ppm (b), 4, 8 위치의 H에 의한 peak를 8.80ppm (d), 그리고 terephthalate ring의 H에 의한 peak를 8.33ppm (c)로 하였다. 이것은 Fig. 1

Table 1. PET/PEN copolymer composition by ^1H -NMR analysis

Sample No.	Feed Ratio	Mol% of BHEN unit
PEN-50	BHEN/BHET=50/50	50
PEN-60	BHEN/BHET=60/40	59
PEN-70	BHEN/BHET=70/30	70
PEN-80	BHEN/BHET=80/20	80
PEN-90	BHEN/BHET=90/10	87

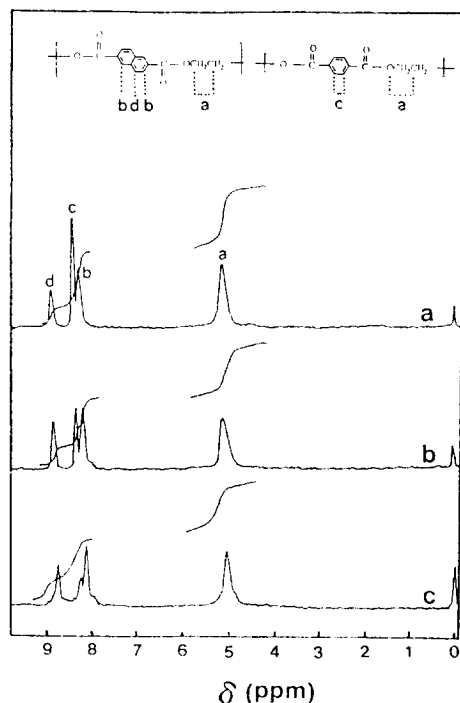


Fig. 1. NMR spectra of copolyesters : (a) PEN-50 (b) PEN-70 (c) PEN-90

에서 공중합체 중 PET 반복단위의 함량이 적어짐에 따라 8.33ppm (c)의 peak가 감소함으로 부터 알 수 있었다. 또 PET 단독 중합체의 경우에는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 의 H에 의한 peak가 4.92ppm, terephthalate ring의 H에 의한 peak는 8.24ppm에 나타났다. 따라서 BH-EN 반복단위 mol%로 표시한 PET/PEN 공중합체의 조성은 다음 식(1)과 같이 구하였으며 조성 계산 결과를 Table 1에 나타내었다.

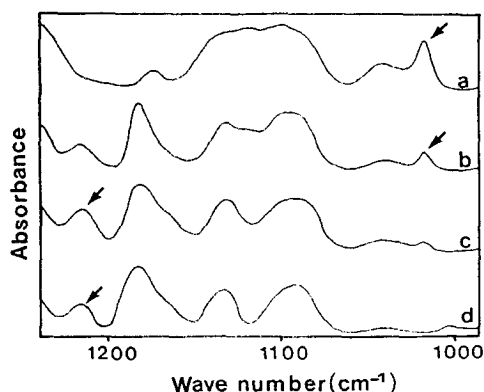


Fig. 2. Infrared spectra of copolyesters between 1,240 and 985 cm^{-1} : (a) PET (b) PEN-50 (c) PEN-85 (d) PEN

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

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

여기서 x = 공중합체 내 BHEN의 함량

$1-x$ = 공중합체 내 BHET의 함량

m = 8.80ppm의 peak 면적

n = 8.18ppm의 peak 면적 + 8.33ppm의 peak 면적

PET/PEN 공중합체 및 단독 중합체들의 IR 스펙트라를 985 cm^{-1} - 1,240 cm^{-1} 영역에서 확대하여 Fig. 2에 나타내었다. PEN 단독 중합체의 경우 1,215 cm^{-1} 에서 PET 단독 중합체에서는 나타나지 않는 방향족 고리의 진동에 의한 peak가 관찰되고 PET 단독 중합체에서는 PEN에서는 나타나지 않는 방향족 CH in-plane bending에 의한 peak¹²가 나타남을 볼 수 있었다. 따라서 공중합체 시료들 (PEN-50, PEN-85)의 경우 PEN 함량이 증가됨에 따라 1,215 cm^{-1} 의 흡수가 증가되고 1,018 cm^{-1} 의 흡수가 감소함으로 부터 상대적인 peak 비로 부터 공중합체 조성에 대한 정성적인 비교가 가능함을 알 수 있었다.

분자량 및 분자량 분포. 본 실험에서 중합된 PET/PEN copolyester의 경우 Mark-Houwink 상수들(K 와 a)의 값들이 알려져 있지 않기 때문에

Table 2. Molecular weight characteristics of copolyester by GPC and inherent viscosity(IV) data

Sample No.	GPC		η_{inh} (dL/g)
	M_n	M_w	
PET	26000	55300	0.60
PEN-50	22700	50600	0.57
PEN-60	17700	41600	0.47
PEN-70	13300	37700	0.46
PEN-80	17100	39700	0.46
PEN-90	13500	36200	0.45
PEN-95	15700	33300	0.45
PEN	15100	36300	0.45

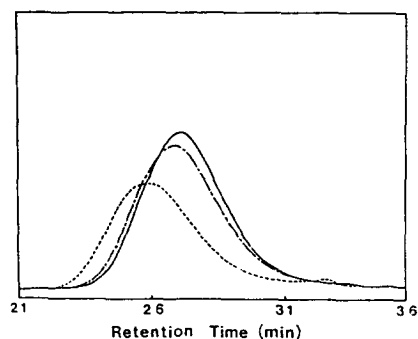


Fig. 3. GPC chromatograms of copolyester samples : (—) PEN, (---) PEN-80, and (····) PET

peak-position calibration 방법을 사용하여 분자량을 측정하였으며, 공중합체(PEN-80), PET 및 PEN의 chromatogram을 Fig. 3에, 분자량 및 점도를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 결과를 보면, 일반적으로 PEN의 함량이 큰 시료의 분자량(M 기준)이 작아지는 경향을 나타내고 있다.

이것은 PET/PEN 공중합체 합성시 중축합 반응에서 반응의 초기 및 최종 rpm을 120 및 30으로 각각 고정하여 중합을 진행하였으므로, PEN의 함량이 증가하게 되면 강직한 나프탈렌이 주쇄에 도입됨에 따라 용융 점도가 더 빨리 증가하여 상대적으로 낮은 변환율에서 반응을 종료하였기 때문에

PEN의 함량이 큰 중합체일 수록 분자량이 감소하게 된 것으로 생각된다. 또한, 분자량 분포를 나타내는 M_w/M_n 이 2보다 조금 큰 값, M_z/M_w 는 거의 1.5를 나타냄으로서, 이상적인 축중합물의 경우 $M_w/M_n = 2$, $M_z/M_w = 1.5$ 보다 조금 넓은 분자량 분포를 가지고 있음을 나타내고 있다¹³. 또 GPC chromatogram이 완전한 대칭이 아니고 retention time이 큰 쪽에 tail이 존재하는 것으로 보아 비교적 분자량이 작은 물질이 상당량 존재함을 나타내고 있다. η_{inh} 값은 Table 2에서 보는 바와 같이 0.45에서 0.60사이의 값으로 비교적 큰 분포를 보이는 것은 GPC 측정에서와 같은 이유로 설명이 된다.

공중합물의 열적 성질. 먼저 각 시료들의 열이력을 제거하기 위하여 시료들을 20°C/min의 속도로 280°C까지 가열한 후 5분간 지속하여 결정핵을 완전히 파괴하고 액체 질소로 quenching 후, 0°C로부터 20°C/min의 속도로 280°C까지 가열하여 thermogram을 구하였다. Fig. 4에 몇가지 시료들 (PET, PEN-90, PEN-95, PEN)에 대한 thermogram을 나타내었다. PET, PEN-95, PEN의 경우에는 cold crystallization에 의한 발열 peak(T_{cc})와 용융에 의한 흡열 peak(T_m)가 공히 관찰되었으나 PET 반복단위가 약 10mol% 함유된 공중합체 PEN-90의 경우에는 241.3°C에서 결정의 용융에 의한 흡열 peak가 현저히 작게 나타남으로 부터 공중합에 의한 crystallizable unit의 감소효과를 확인할 수 있었다. 20°C/min의 승온속도로 실험한 중합체 시료들의 DSC thermogram (2nd run) 결과를 Table 3에 정리하였다. Table 3에서 PEN이 주 성분인 PET/PEN 공중합체의 경우 PET 반복단위가 증가함에 따라 T_g , T_{cc} , T_m 이 모두 저하되었는데 이것은 naphthalate 반복단위보다 rigid하지 않은 terephthalate 반복단위가 중합체 주쇄내에 들어가기 때문으로 생각되었다. 위 시료들 중 PEN-85, 90, 95 및 PEN은 20°C/min으로 승온시, cold crystallization peak와 melting transition peak 사이의 뚜렷한 구분이

Table 3. DSC thermal data of copolyesters (scanning rate: 20°C/min)

Sample No.	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
PET	77.9	136.8	-31.5	250.6	40.1
PEN-50	98.8	NA	NA	NA	NA
PEN-60	103.2	NA	NA	NA	NA
PEN-70	105.6	NA	NA	NA	NA
PEN-80	109.1	NA	NA	NA	NA
PEN-85	112.7	NA	NA	238.4	0.6
PEN-90	114.2	NA	NA	241.3	1.5
PEN-95	116.1	210.1	-32.4	254.1	34.0
PEN	117.3	218.5	-38.7	265.7	39.8

* NA : not available

Table 4. DSC thermal data of copolyesters (scanning rate: 5°C/min)

Sample No.	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
PEN-85	109.0	192.2	-28.3	240.4	28.5
PEN-90	110.9	190.4	-29.3	245.0	31.7
PEN-95	108.6	175.6	-40.1	256.3	53.2
PEN	112.8	189.2	-45.4	270.0	59.8

Table 5. Comparison of experimental and calculated T_g values of copolyesters

Sample No.	M_1	M_2	T_g from Fox eq' n.	T_g from Fox exp' t.
PET	1.00	0.00		77.9
PEN-50	0.44	0.56	95.9	98.8
PEN-60	0.35	0.65	99.6	103.2
PEN-70	0.25	0.75	104.1	105.6
PEN-80	0.17	0.83	108.0	109.1
PEN-85	0.12	0.88	110.6	112.7
PEN-90	0.08	0.92	112.7	114.2
PEN-95	0.04	0.96	115.0	116.1
PEN	0.00	1.00		117.3

없어서, 승온 속도를 5°C/min으로 낮추어 측정한 결과를 Fig. 5와 Table 4에 나타내었다. Table 4의 결과를 보면 승온속도를 감소시킬 경우 PEN-85, PEN-90의 경우에도 cold crystallization이 일어나서 용융 엔탈피가 승온속도 20°C/min 보다 현저히 증가됨을 볼 수 있으며 T_m 도 전체적으로 약간 증가하였다. Table 3과 4에서 PEN-95는

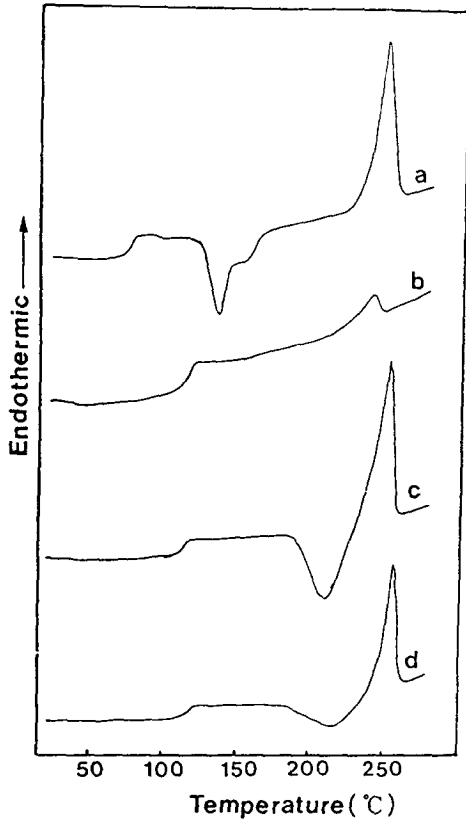


Fig. 4. DSC thermograms of copolyesters : PET, (b) Pen-90, (c) PEN-95, and (d) PEN (scanning rate : 20°C/min)

PEN보다 용융열(ΔH_m)이 크게 나타나고 있는데, 이는 PEN에 소량의 PET를 공중합함으로써 chain mobility가 증가하게 되므로 PEN homopolymer보다 결정화도가 커지는 것으로 생각되었다. 공중합체의 T_g 변화를 조사하기 위하여 Fox equation을 사용하였는데 식은 다음과 같다¹⁴.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{M_1}{T_{g1}} + \frac{M_2}{T_{g2}} \quad (2)$$

T_g = 공중합체의 유리 전이 온도

T_{g1}, T_{g2} = 각 단일 중합체의 유리 전이 온도

M_1, M_2 = 각 component의 weight fraction

Component 1을 PET, component 2를 PEN으

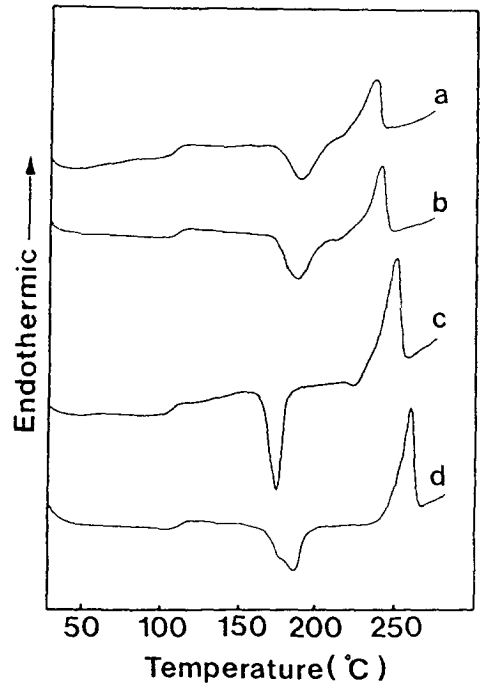


Fig. 5. DSC thermograms of copolyester : (a) PEN-85, (b) PEN-90, (c) PEM-95, and (d) PEN (scanning rate : 5°C/min)

로 할 때, 계산된 유리 전이 온도를 실험치와 비교하면 Table 5와 같으며 실험치가 계산치보다 약간 높은 유리 전이 온도를 나타내나 전반적으로 Fox equation을 잘 따름을 알 수 있었다.

결정화 kinetics · 공중합이 결정화 kinetics에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 210°C에서 등온 결정화를 행하였다. 결정화가 가능한 PET, PEN, PEN-95, PEN-90 시료들의 열이력을 제거하기 위하여 280°C까지 가열한 후, 5분동안 지속하여 모든 결정핵들을 완전히 파괴시킨 후, 160°C/min의 냉각 속도로 210°C까지 냉각한 후, 210°C에서의 시간에 따른 열 방출 속도를 측정하여, 210°C에서의 결정화 속도가 최대가 되는데 걸리는 시간을 측정하였다. Fig. 6에서 보면 PEN의 함량이 증가할 수록, 나프탈렌 고리의 존재로 인하여, 결정화에 있어서 결정격자에 packing되는데 시간이

Table 6. Avrami exponents and Z values from isothermal crystallization experiments

Sample No.	Crystallization Temperature(°C)	Avrami exponent(n)	Z values
PET	210	2.76	1.67×10^{-6}
PEN-95	210	2.27	1.57×10^{-6}
PEN	210	1.84	4.80×10^{-6}

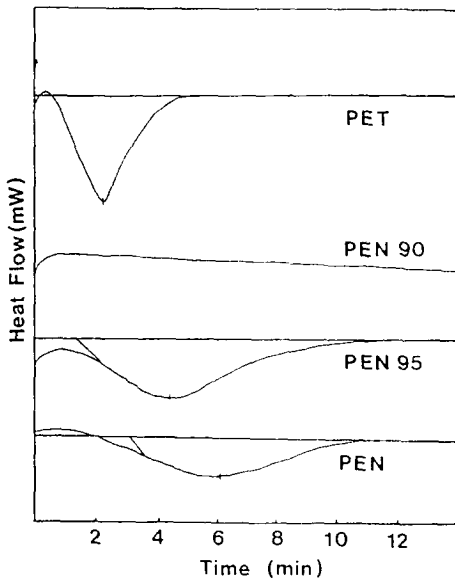


Fig. 6. Isothermal DSC curves of PET, PEN-95, and PEN at 210°C. Melting conditions : 280°C and 5min.
 PET curve : $t_{\text{onset}} = 0.74\text{min}$, $t_c = 2.14\text{min}$
 PEN-95 curve : $t_{\text{onset}} = 1.36\text{min}$, $t_c = 4.29\text{min}$
 PEN curve : $t_{\text{onset}} = 3.18\text{min}$, $t_c = 6.14\text{min}$

많이 걸리는 것을 알 수 있다. PEN-90은 이와 같은 등온 결정화 조건에서 거의 peak를 나타내지 않았다. 결정화 kinetics를 해석하기 위하여 Avrami equation을 사용하였다.

$$X_c(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \dots \dots \dots (3)$$

$$X_c(t) = \alpha/A \dots \dots \dots (4)$$

α : Area of DSC curve (from $t=0$ to $t=t$)

A: Total area of DSC curve

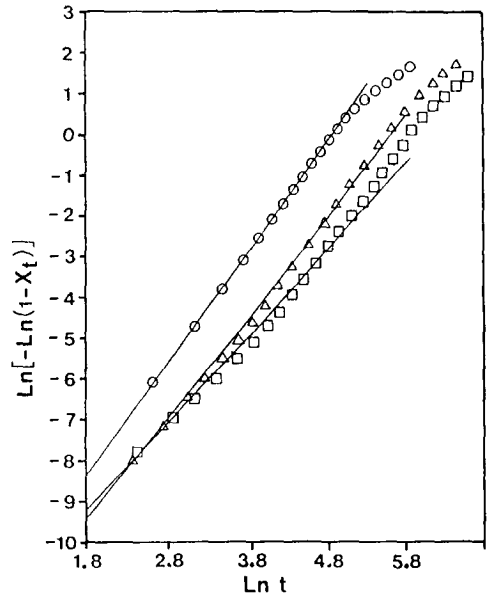


Fig. 7. Avrami plot of isothermal DSC data for PET, PEN-95, PEN : (O) PET, (Δ) PEN-95, ($\square$) PEN.

$$\ln [-\ln(1-X_c(t))] = \ln K + n \ln t \dots \dots \dots (5)$$

210°C에서 위 식을 이용한 Avrami plot을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 $\ln t$ 값이 큰 경우에는 선형관계에서 벗어나며 이 부분을 제거하고 직선 부분에서의 절편과 기울기 값으로 부터 결정성장 속도상수 Z와 Avrami 지수 n 값을 각각 구하였다. 이렇게 얻어진 값들을 Table 6에 정리하였으며 Avrami 지수, n은 PET의 경우 약 2.76이며 PEN은 1.84의 값을 나타내었다. 결정성장 속도상수 Z값은 PEN이 PET보다 크게 나타났으며, 이것은 최대 결정화 온도의 차이에 기인하기 때문으로 생각되었으며 더 상세히 설명하면 다음과 같다. Gandica와 Magill¹⁵은 일반적으로 고분자에서 최대 결정성장이 일어나는 온도($T_{c, \text{max}}$)는 T_g 와 T_m 의 중간값을 가짐을 보고하였다.

$$T_{c, \text{max}} = 0.5(T_m + T_g) \dots \dots \dots (6)$$

이 식으로 부터 PET와 PEN은 각각 160°C와 190°C 부근임을 알 수 있으며, Palys와 Phillips¹⁶는 PET가 약 180°C 부근의 온도에서 결정성장 속도가 가장 빠름을 보고하였다. 또한 DSC data에서도 PET, PEN-95와 PEN의 T_{cc} 는 각각 136.8, 210.1과 218.5°C임을 알 수 있었다. 이들로 부터 210°C에서는 PET가 PEN보다 결정화 속도가 느리며 따라서 낮은 결정화 속도상수를 나타냄을 설명할 수 있다. 그러나 PEN-95의 경우는 210°C에서 PEN 단독중합체보다 낮은 Z값을 보이는데 이것은 결정성의 파괴로 인한 것으로 생각되었다. Pratt와 Hobbs¹⁷는 210°C에서 PET를 등온 결정화 할 경우 Avrami 지수값 n 은 3.0이라고 보고 하였는데 이는 본 실험의 결과인 2.76과 유사한 값이다.

결 론

(1) DMT와 DMN으로 에스테르 교환 반응과 축중합을 통해 PET/PEN 공중합체 및 단독중합체를 합성하였다. 공중합체는 BHET/BHEN oligomer를 사용하여 합성하였으며 NMR분석으로부터 상호 반응성이 유사함을 알았으며, feed ratio를 조정함으로써 원하는 조성의 공중합체를 얻을 수 있었다.

(2) 생성된 PET/PEN 공중합체의 분자량은 GPC 및 phenol/o-dichlorobenzene 용매로 inherent viscosity를 측정하였으며 15,000에서 26,000 사이의 수평균 분자량을 가지는 중합체가 얻어졌다.

(3) PET/PEN 공중합체는 PET의 함량이 5mol% 이상 증가함에 따라 crystallizable unit의 감소로 인하여 T_g , T_{cc} , T_m 이 모두 저하되며 이들

공중합체의 T_g 변화는 Fox equation을 따름을 알 수 있었다.

(4) 210°C 등온 결정화 실험으로 부터 Avrami 지수가 PET의 경우 2.76, PEN은 1.84, 그리고 PEN-95는 2.27을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. M.Cakmak, Y. D. Wang and M. Simhambhatla, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 72 (1990).
2. JP 02-152400 (1990).
3. US Patent 4 799 772 (1989).
4. JP 62-115609 (1987).
5. JP 02-202925 (1990).
6. JP 02-217222 (1990).
7. JP 48-96644 (1973).
8. JP 01-268752 (1989).
9. Z. Mencik, *Chem. Prum.*, **17** (2), 78 (1976).
10. S. Buchner, D. Wiswe, and H. G. Zachman, *Polymer*, **30**, 480 (1989).
11. A. B. Desai and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci. : Symp.*, **46**, 291 (1974).
12. N. S. Allen and J. F. McKeller, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2085 (1978).
13. J. Y. Jadhav and S. W. Kantor, "Polyesters, Thermoplastic" in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Eds. by H. F. Mark et al, vol. 12, p 227, 2nd Ed, John Wiley & Sons. Inc., New York, 1988.
14. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", p. 277, John Wiley & Sons. Inc., New York, 1988.
15. A. Gandica and J. H. Magill, *Polymer*, **13**, 595 (1972).
16. L. H. Palys and P. J. Phillips, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 829 (1980).
17. C. F. Pratt and S. Y. Hobbs, *Polymer*, **17**, 12 (1976).