

Poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate) (PENT) 공중합물의 합성 및 열적거동

박 상 순 · 임 승 순[†]

한양대학교 공과대학 섬유공학과

(1994년 5월 24일 접수)

Synthesis and Thermal Behavior of Poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate)(PENT) Copolyesters

Sang Soon Park and Seung Soon Im[†]

Dept. of Textile Eng., College of Eng., Hanyang University

(Received May 24, 1994)

요 약 : 주쇄내 phenylene unit와 naphthalene unit를 포함하는 poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate)(PENT) 공중합물을 합성하여 ¹H-NMR에 의해 조성관계를 살펴보았다. PENT 공중합물의 주쇄내 phenylene unit의 mol%가 증가할수록 유리전이온도(T_g), 용점(T_m), 초기분해온도(T_d), 그리고 결정화도(X_c) 등은 감소하였으나, 열안정역(T_d-T_m)의 확장으로 인하여 열안정성면에서는 효과적임을 알았다.

Abstract : Poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate)(PENT) copolyesters containing phenylene unit and naphthalene unit in polyester backbone were prepared by melt polymerization and characterized by ¹H-NMR spectroscopy. Glass transition temperature(T_g) melting temperature(T_m), initial decomposition temperature(T_d) and degree of crystallinity(X_c) of PENT copolyesters decreased with increase of the phenylene unit in the polyester backbone. However, the interval of thermal stability expressed as (T_d-T_m) was more extended by copolymerization.

Keywords : poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate), synthesis, thermal behavior.

서 론

Poly(ethylene 2,6-naphthalate)(PEN)^{1~3}은 분자구조상 poly(ethylene terephthalate)(PET)^{4,5}보다 용점이 높고 기계적 성질이 매우 우수하지만, 출발원료인 dimethyl 2,6-naphthalate(DMN)의 가격이 매우 비싸며 성형 및 가공이 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 PEN 중합시 diol과 diester같은 제 3 성분을 첨가하여 구조변화를 주게 되면 성형 및 가공이 용이하

게 된다고 알려져 있다.^{6~11}

이전 발표에서 연구자¹²들은 poly(ethylene-co-buthylene 2,6-naphthalate) (PEBN) 공중합물의 열적특성에서 1,4-buthaediol의 함량증가에 따라 결정화온도(T_{cc}), 용점(T_m), 초기분해온도(T_d)는 감소되지만, 열안정역인 (T_d-T_m)과 결정화도는 증가함을 보고하였다. 특히 용점(T_m)거동은 ethylene unit가 butylene unit로 대체되면서 eutetic point가 존재함을 확인하였고, 또한 butylene unit의 함량이 증가할수록 결정화도가 증가하

는데 이는 butylene segment가 결정화속도를 지배하기 때문이라고 보고한 바 있었다.

한편 Chen 등¹³은 bis(2-hydroxyethyl)naphthalate(BHEN)와 bis(2-hydroxyethyl)terephthalate(BHET)를 일정비율로 혼합하여 합성한 PEN/PET계 공중합물들의 동역학적인 특성을 관찰하여 조성비에 따라 Tg거동이 선형적임을 보고한 바 있지만 전반적인 열적거동과 열안정성에 대해서는 전혀 언급되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate) (PENT) 공중합체를 연구하는데 있어서 DMN, DMT 그리고 ethylene glycol(EG)를 다양한 조성비로 반응시켜 얻어진 BHEN, BHET, 그리고 BHEN/BHET계 co-oligoesters의 반응속도 고찰과 용융중축합시켜 얻어진 PENT 공중합체를 ¹H-NMR으로 조성변화를 확인하였고, 조성별 고유점도, 결정화도, 열적특성 및 열안정성등을 살펴보았다.

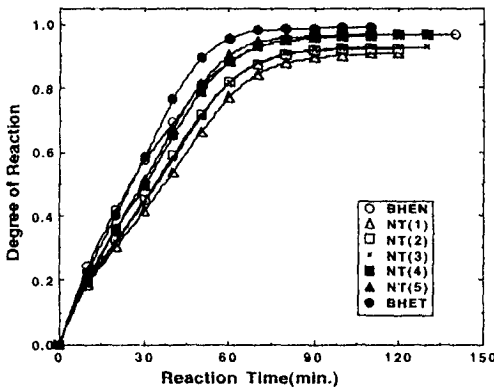
실 험

합 성. 전보에서 기술된 batch식 에스테르반응장치¹⁴와 중축합반응장치¹⁵를 이용하여 PENT공중합물을 합성하였다. dimethyl 2,6-naphthalate (0.78 mol), dimethyl terephthalate(0.78 mol), ethylene glycol(3.59mol)을 취한 후, zinc acetate dihydrate(1.5×10^{-4} mol/mol diester)을 넣고 230°C에서 2시간 반응시켜 bis(2-hydroxyethyl) 2,6-naphthalate/bis(2-hydroxyethyl) terephthalate co-oligoester(N:T=50:50)를 합성하였다. 얻어진 co-oligoester 200g을 antimony trioxide (1.5×10^{-6} mol/g co-oligoester) 및 trimethyl phosphate(1.0×10^{-6} mol/g co-oligoester)을 투입하여 285°C에서 감압(>0.2mmHg)하 3시간 동안 중축합반응시켜 poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate)(PENT; N:T=50:50) 공중합물을 얻었으며, 상기조건으로 조성비를 달리하면서 여러 가지 PENT공중합물을 합성하였다.

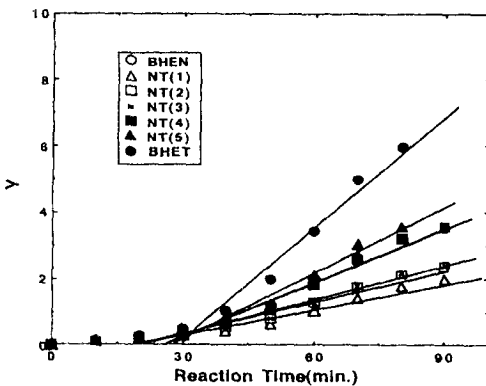
분 석. PENT공중합물의 고유점도는 o-chlorophenol을 사용하여 25.005°C에서 Ubblothe계로 측정하였고,¹⁸ 밀도는 밀도구배관을 이용하여 측정하였다. 공중합물의 투입조성과 실제조성을 비교하기 위하여 Bruker AMX-300 ¹H-NMR spectrometer(용매; TFA/CDCl₃ (70/30))와 원소분석을 행하였다. Hot-plate press를 이용하여 300°C에서 1시간동안 3000psi로 필름을 성형한후, 결정상상태를 살펴보기 위하여 Ni-filtered Cu K α X-선 회절장치(Rigaku Denki CT3B55A)를 이용하여 40KV, 40mA로 2=10~30°까지 scan speed 10°/min로 equatorial scanning하여 X-선회절강도곡선을 얻었다. 시차주사열량계(Seikosha SSC/560 DSC)와 열중량분석법(DuPont 2100 TGA)을 이용하여 질소분위기에서 열적특성과 열안정성을 살펴보았다. PENT공중합물의 분해물을 살펴보기 위하여 combined pyrolyzer(JHP-3S, Japan Analytical Industry Co., Ltd.)를 이용하여 590°C에서 10초간 pyrolysis한 후, 생성된 분해물들을 GC/MS(TRIO-1000, V. G.)에 통과시켰다. 이때 GC컬럼은 bonded dimethyl polysiloxane을 이동상으로 사용한 CBP-1(두께; 0.25mm, 길이; 25m, 내경; 0.22mm)이었고, 컬럼온도는 50°C에서 15분간 유지하고 5°C/min로 250°C까지 올린 후, 250°C에서 20분간 유지하였다.

결과 및 고찰

Co-oligoesters의 반응성평가. Fig. 1(a)는 di(2-hydroxyethyl)naphthalate/di(2-hydroxyethyl)terephthalate co-oligoesters합성시 dimethyl 2,6-naphthalate(DMN), dimethyl terephthalate(DMT), ethylene glycol(EG)의 함량을 변화시켜 230°C에서 에스테르교환반응시켰을 때의 반응을(degree of reaction)를 나타낸 것이다. 이때 반응을 50%에서의 반응시간을 살펴보면, BHEN 25분, NT(1)(N:T=80:20) 37분, NT(2)(N:T=60:40) 37분, NT(3)(N:T=50:50) 34분, NT



(a)



(b)

Fig. 1. Effect of dimethyl terephthalate content (DMT; mol%) on the transesterification of dimethyl 2,6-naphthalate and ethylene glycol at 230°C in the presence of zinc acetate (1.5×10^{-4} mol/mol diester); (a) relationship between time and degree of reaction, (b) application of rate equation (2) for various DMT content.

(4) (N:T=40:60) 30분, NT(5) (N:T=20:80) 29분, BHET 25분으로 나타났다. 이러한 결과로부터 BHEN과 BHET의 반응속도는 동일하며 DMT함량이 증가할수록 반응속도는 서서히 감소함을 알 수 있었다. 또한 반응완료시점에서의 전체적인 전환율은 BHEN 97%, BHET 99%에 비하여 공중합반응시 91~96%로 약간 떨어졌으나, 총반응시간에 있어서는 BHEN 130분, BHET 100분, 공중합반응에서는 100~120분으로 나타나 커다란

차이가 없음을 알 수 있었다. 이러한 co-oligoester들의 반응속도를 평가하기 위하여 반응물의 부피감소등을 고려하여 발표된 속도식(1)을 이용하여 반응속도상수를 계산하였다. 이때 C_{AO} 와 C_{CO} 는 상수함으로 식(2)와 같이 놓으면 겉보기속도상수(K_{app})를 얻을 수 있었다.

$$k_E C_{AO} C_{CO} t = \left[\frac{\epsilon_A^2}{2} + \frac{(1 + \epsilon_A)^2}{2 - M} \ln(1 - X_A) \right. \\ \left. + \frac{(1 + \epsilon_A \frac{M}{2})^2}{M - 2} \ln \frac{(M - 2X_A)}{M} \right] = Y \quad \dots\dots (1)$$

$$K_{app} t = Y \quad \dots\dots\dots (2)$$

여기서,

C_{AO} , C_{CO} : 반응하기전 반응물(DMN, DMT)과 촉매의 몰농도(mol/L)

ϵ_A : 반응물 A의 부피변화률

$$\epsilon_A = \frac{V_f - V_0}{V_0},$$

subscript; 0(initial), f(final)

X_A : 반응률(degree of reaction)

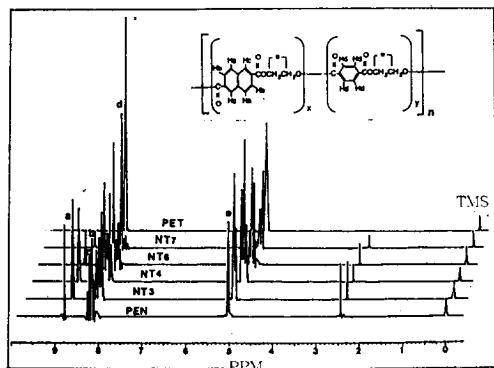
M : 몰비(EG mol./DMN mol.)

t : 반응시간

Fig. 1(b)는 속도식(2)을 이용하여 계산된 Y 값을 반응시간에 대하여 plot한 결과를 나타낸 것이다. 반응초기를 제외하면 선형성이 잘 일치되었으며 이들 각각의 기울기로 부터 얻어진 겉보기속도상수(K_{app})를 Table 1에 나타냈다. 이 결과로부터 BHET가 BHEN보다 2배정도 속도상수가 크게 나타났고, DMT 50mol%까지는 속도상수가 떨어지고 DMT 60mol%이상에서는 증가되는 경향이 나타났다. 이러한 사실로 부터 co-oligoesters의 합성시 naphthalene moiety와 phenylene moiety 간의 비율이 대등할수록 반응성이 떨어진다는 결론에 도달하였다.

Table 1. Comparison to Apparent rate Constants in the Formation of di(2-hydroxyethyl)2,6-naphthalate/di(2-hydroxyethyl)terephthalate Co-oligoesters

Type	Feed composition (mol%)		Apparent rate constant ($K_{app} \times 10^{-2}$, l ² /mol ² min.)
	DMN	DMT	
BHEN	100	0	50.273
NT(1)	80	20	27.690
NT(2)	60	40	33.954
NT(3)	50	50	34.717
NT(4)	40	60	52.044
NT(5)	20	80	59.944
BHET	0	100	101.750

**Fig. 2.** ¹H-NMR spectra of poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate)(PENT) copolymers.

PENT공중합물의 조성분석. PENT 공중합물내에 결합된 naphthalene unit와 phenylene unit의 조성비를 확인하기 위하여 homopolymer인 PEN과 PET, 공중합물인 PENT의 ¹H-NMR 스펙트럼 결과를 Fig. 2에 나타냈다. PET의 경우는 naphthalene ring의 4, 8의 proton에 의한 피크 8.7ppm(a)와 naphthalene ring의 1, 3, 5, 7의 proton에 의한 피크 8.3ppm(b와 c), phenylene ring의 proton에 의한 피크 8.2ppm(d), 그리고 ethylene unit의 proton에 의한 피크 4.9ppm(e)를 확인하였다. 이때 공중합물내 phenylene unit가 증가할수록 naphthalene peak a, b, c는 감소하고 phenylene peak d는 증가함을 알았다. 공중합물의 조

성계산은 peak a를 이용하여 naphthalene unit를 정량할 수 있었고, phenylene peak d는 naphthalene peak b, c와 중첩되므로 식(3)와 (4)에 의해 피크면적을 계산하여 Table 2에 나타냈으며, 표에서 보듯이 투입조성과 ¹H-NMR에 의한 분석조성이 잘 일치함을 알 수 있었다.

$$PEN(mol\%)$$

$$= \left[\frac{I_a/2}{I_a/2 + I_f/4} \right] \times 100 = \left[\frac{I_a/2}{I_a/2 + I_f/4} \right] \times 100 \dots (3)$$

$$PET(mol\%)$$

$$= \left[\frac{I_f/4}{I_a/2 + I_f/4} \right] \times 100 = \left[\frac{I_d/4}{I_a/2 + I_f/4} \right] \times 100 \dots (4)$$

여기서,

$I_a/2, I_b/2, I_c/2$: naphthalene의 ¹H peak 1개의 면적

$I_d/4 (=I_f/4)$: phenylene의 ¹H peak 1개의 면적

$$I_f = [(I_b + I_c + I_d) - \left(\frac{I_b + I_c}{2} \times 2 \right)]$$

Table 2. Relationship Between feed Composition and ¹H-NMR Composition for PENT Copolymers

Polymer	Feed Composition (mol%)		NMR Composition (mol%)	
	DMN	DMT	DMN	DMT
PEN	100	0	100.0	0.0
NT1	95	5	95.2	4.8
NT2	90	10	90.2	9.8
NT3	80	20	81.7	18.3
NT4	60	40	56.8	43.2
NT5	50	50	46.5	54.4
NT6	40	60	39.9	64.1
NT7	20	80	16.0	84.0
NT8	10	90	9.0	91.0
NT9	5	95	4.8	95.2
PET	0	100	0.0	100.0

PENT공중합물의 열적특성과 결정화. DMT 함량변화에 대하여 공중합물의 구조변화에 따른 열적특성을 살펴보기 위하여 열분석을 행한 결과를 Table 3에 나타냈다. 얻어진 유리전이온도(T_g), 결정화온도(T_{cc}), 용점(T_m), 초기분해온도(T_d)와 DMT함량과의 관계를 살펴보았다.

유리전이온도(T_g)와 결정화온도(T_{cc}): PENT공중합물의 DMT함량변화에 따른 유리전이온도(T_g)를 구하여 Fig. 3에 나타냈다. DMT의 함량이 증

Table 3. Effect of DMT Content on the Glass Transition Temperature(T_g) for PENT Copolymers

Polymer	DMT unit (mol%)	Thermal properties(°C)			
		T_g	T_{cc}	T_m	T_d
PEN	0.0	125.5	208.0	270.0	431.1
NT1	4.8	123.0	-	257.0	430.8
NT2	9.8	120.0	-	251.0	431.6
NT3	18.3	116.0	-	-	431.5
NT4	43.2	104.8	-	-	433.9
NT5	54.4	99.5	-	-	432.3
NT6	64.1	94.7	-	-	428.8
NT7	84.0	85.8	-	-	425.9
NT8	91.0	81.0	-	228.0	424.8
NT9	95.2	80.3	142.0	230.6	423.9
PET	100.0	78.0	122.9	254.0	421.9

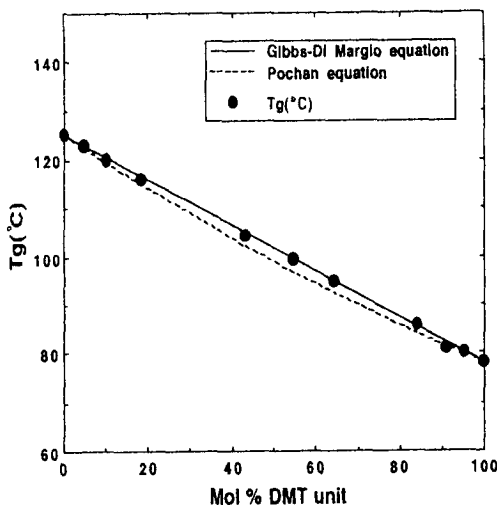


Fig. 3. Effect of DMT content on the glass transition temperature(T_g) for PENT copolymers.

가할수록 T_g 가 선형적으로 점차 감소하였으며, 이는 naphthalene unit에 phenylene unit가 도입됨에 따라 주쇄내 사슬의 유연성이 증가하여 T_g 가 감소됨을 알 수 있었다. 또한 이론적으로 계산된 T_g 값과 실험적으로 얻어진 T_g 값들을 비교한 결과, Pochan¹⁷식에 비해 선형성이 있는 Gibbs-Di Marzio¹⁶식에 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

또한 공중합물에서의 phenylene unit변화에 따른 결정화온도(T_{cc})를 살펴보면 PENT molecule내 phenylene 4.8mol%에서도 T_{cc} 는 관찰되지 않았고, phenylene 95.2mol%이상에서만 T_{cc} 가 관찰되었다. 이러한 현상은 naphthalene unit와 phenylene unit간의 공중합물내에서의 불규칙적인 배열로 인하여 결정형성을 방해하고 있는 것이 아닌가 추측되며, 또한 phenylene unit 4.8~95.2mol%에서의 결정존재여부를 확인하는 것은 매우 중요하다.

X-선회절강도와 결정화도: PENT공중합물의 결정존재여부를 확인하고자 X-선 회절강도를 측정하여 나타낸 것이 Fig. 4이다. Fig. 4에 나타난 결과에서 알 수 있듯이 DSC 결과에서는 관찰되지 않았던 예리한 결정피크(17°)가 관찰되었으며, 이러한 결과로 부터 공중합으로 인한 불규칙적인 배열하에서도 결정형성은 이루어짐을 알았다. 또한 X-선

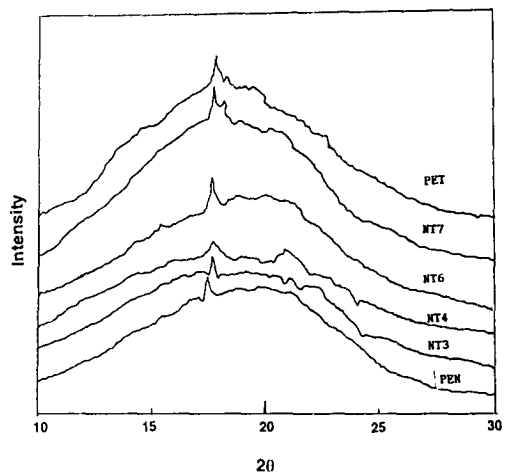


Fig. 4. X-ray diffraction curves for PENT copolymers.

회절 강도곡선에서의 피크형성이 중합시에 사용된 금속촉매들(Zn, Sb)의 영향이 아닌가 살펴본 결과, Zn는 10° 정도이었고 Sb는 10~30°의 측정범위에서 나타나지 않았다. 특히 공중합물내에서 이들 촉매들은 아주 소량이 사용되었기 때문에 이들의 영향은 무시할 수 있었다. 이러한 PENT공중합물의 조성비에 따른 결정성의 변화를 좀 더 자세히 살펴보기 위하여 group contribution method¹⁸에 의해 계산된 이론밀도값을 Table 4에 나타냈다. 또한 phenylene unit가 증가할수록 homopolymer와 비교시 충분한 점도(IV)값을 지닌 공중합물들의 실험밀도($\rho_{exp.}$)을 측정된 후, 식(5)을 이용하여 결정화도(degree of crystallinity; X_c)를 계산하여 나타낸 것이 Fig. 5이다.

$$X_c = \frac{\rho_{exp.} - \rho_{amor.}}{\rho_{cryst.} - \rho_{amor.}}$$

여기서, $\rho_{exp.}$: 밀도법에 의한 측정밀도

$\rho_{cryst.}$: 결정고분자의 이론밀도

$\rho_{amor.}$: 비정형 고분자의 이론밀도

Fig. 5에서 DMT함량이 증가할수록 결정화도가 선형적으로 감소됨을 보이고 있으며, 이는 공중합물이 용융상태에서 결정화할 때 naphthalene unit와

phenylene unit간의 상호작용으로 결정성장이 억제되기 때문으로 생각되었다.

융점(T_m) : PENT공중합물의 DMT 함량에 따른 T_m 변화를 Fig. 6에 나타냈다. naphthalene unit가 phenylene unit로 대체되면 phenylene unit 9.8 mol % 까지는 T_m 이 감소되고 9.8~91.0mol %

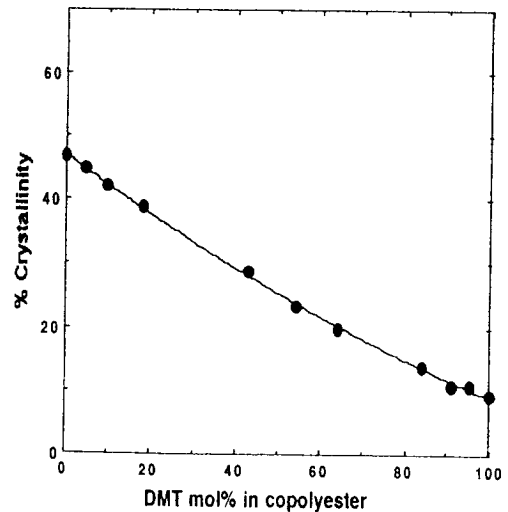


Fig. 5. Effect of DMT content on the degree of crystallinity for PENT copolymers.

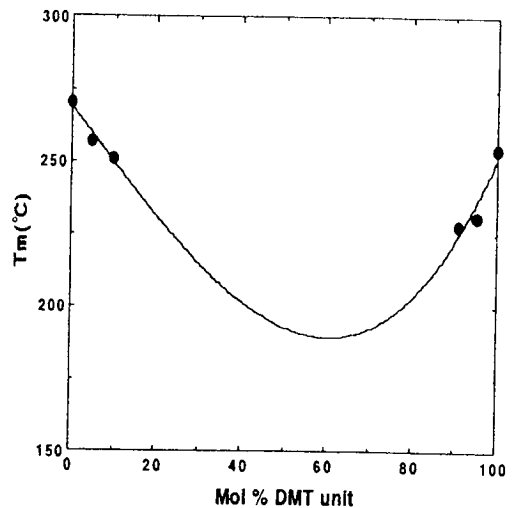


Fig. 6. Effect of DMT content on the melting temperature(T_m) for PENT copolymers.

Table 4. Intrinsic Viscosity(IV) and Density Measurement for PENT Copolymers

Polymer	Intrinsic viscosity IV(dl/g)	Density(g/cm ³)		
		ρ_{exp}	Theory	
			ρ_{amor}	ρ_{cryst}
PEN	0.610	1.333	1.270	1.405
NT1	0.630	1.333	1.273	1.407
NT2	0.630	1.333	1.276	1.411
NT3	0.850	1.334	1.282	1.416
NT4	0.750	1.335	1.297	1.430
NT5	0.890	1.335	1.304	1.437
NT6	0.770	1.336	1.310	1.442
NT7	0.780	1.341	1.323	1.454
NT8	0.760	1.342	1.328	1.458
NT9	0.740	1.345	1.331	1.461
PET	0.420	1.345	1.333	1.463

사이에서는 T_m 을 확인할 수 없으며 다시 phenylene unit 91.0mol% 이상에서 phenylene unit가 증가할수록 T_m 이 증가되는 경향을 보였다. 이러한 현상은 앞서 언급한 불규칙적인 결정배열과 무관하지 않음을 알 수 있으며, 또한 연구자들이 행한 poly(ethylene-co-hexamethylene 2,6-naphthalate)(PEHN)⁶ copolyester의 연구에서도 PENT copolyester와 동일하게 hexamethylene unit 59.8 mol%에서도 용점(T_m)이 사라져 ^{13}C -NMR로 sequence 분석한 결과 그 조성에서 sequence length를 나타내는 척도인 degree of randomness²¹ (B)값이 alternating copolymer를 나타내는 2에 가장 가까운 값을 보였는데, 이는 공중합물의 sequence length가 짧아져 결정형성이 저해되기 때문에 용점이 사라지나 X-선회절결과로 부터 결정형성은 이루어졌음을 확인한 바 있었다. 따라서 PENT경우도 이와 비슷한 거동으로 T_m 은 사라졌지만 Fig. 4의 결과에 나타난 바와 같이 공중합물 내에 결정은 alternating copolymer의 형태로 존재하고 있다고 생각되었다. 이때 PENT 공중합물내에 최소량의 결정이 존재하는 영역과 온도를 이론적으로 계산하기 위하여 측정된 T_m 을 이용하여 3rd order polynominal method로 T_m 경향을 예측하여 phenylene unit 60mol%에서 약 200℃ 정도로 homopolymer인 PEN 중합물의 T_m 과 비교시 70℃정도 감소한 최저용점을 가짐을 추정할 수 있었다.

초기분해온도(T_d) : PEN, PET, PENT공중합물을 대기중에서 10℃/min로 승온시켜 700℃까지 얻은 thermogravimetric trace결과를 Fig. 7에 나타냈다. 이 그림에서 DMT함량이 증가함에 따라 T_d 의 감소현상이 크게 일어나지 않는데, 이는 phenylene unit가 naphthalene unit에 비하여 그 다지 열에 약하지 않음을 보여주었으며, 전반적으로 T_d 의 변화는 DMT함량과 선형적인 관계를 보여 주었다. 또한 T_m 과 T_d 의 변화를 고려한 공중합물의 열안정역 ($T_d - T_m$)를 구하여 phenylene unit와의 관계를 살펴본 결과가 Fig. 8이다. 이 결

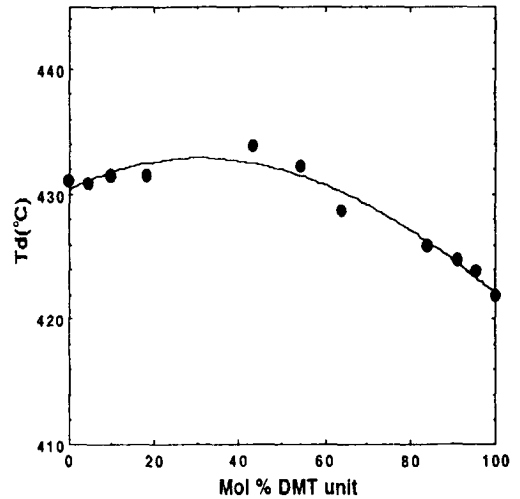


Fig. 7. Effect of DMT content on the initial decomposition temperature(T_d) for PENT copolymers.

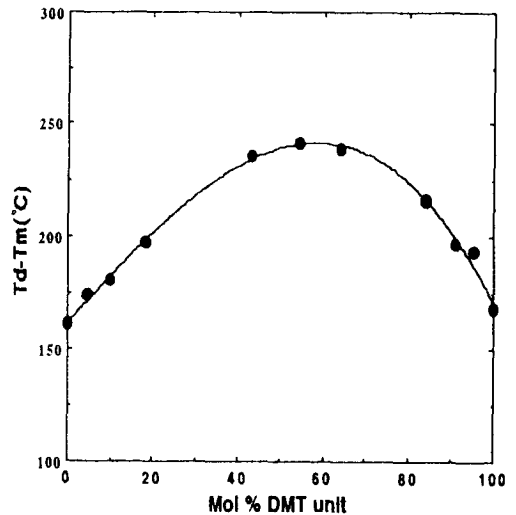


Fig. 8. Effect of DMT content on the($T_d - T_m$) value for PENT copolymers.

과로 부터 ($T_d - T_m$)는 homopolymer의 경우에는 PEN 161.1℃, PET 167.9℃로 열안정성은 차이가 없지만, phenylene unit가 증가되면 전반적으로 ($T_d - T_m$)의 영역이 급속히 넓어져 phenylene unit 54.4mol%에서 241.8℃로 최대값을 보였다.

이는 phenylene unit의 증가로 인해 T_m 은 떨어지고 T_d 는 크게 변하지 않기 때문이었고, 이러한 열안정성의 확장은 공중합물의 성형과 가공시 가공온도를 낮추어 열분해등에 따른 물성저하의 억제에 크게 유리하리라고 생각되었다.

Py-GC/MS 분석. PENT 공중합물을 분해하여 머무름시간(tr)에 따른 분해물별 relative abundance(i.e. %FS)를 Fig. 9에 나타냈다. 각기 머무름 시간에 대한 질량(mass)분석 결과, PEN의 경우는 $t_r=0.92$ 에서 아세트알데히드, 일산화탄소, 그리고 이산화탄소등이 검출되었으며, naphthalene ring($t_r=22.30$), vinyl naphthoate($t_r=37.29$), naphthoic acid($t_r=38.47$), 1-butenyl naphthoate($t_r=42.34$)이었고, 또한 PET의 경우에 있어서는 $t_r=3.64$ 에서 아세트알데히드, 일산화탄소, 그리고 이산화탄소등이 검출되었으며, benzene ring($t_r=7.88$), vinyl benzoate($t_r=32.55$), benzoic acid($t_r=44.37$), vinyl terephthalate($t_r=45.75$)의 피크를 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 종합하여 NT5(phenylene unit 54.4mol%) 분해물의 결과를 살펴보면, vinyl benzoate($t_r=20.43$), benzoic

acid($t_r=25.25$), vinyl naphthoate($t_r=37.30$), naphthoic acid($t_r=38.55$)등의 주분해물을 얻어졌다. 이러한 결과는 공중합물내에서도 six-centered transition state(MacLafferty rearrangement)에 의한 β -scission이 우세하게 일어났고 있음을 의미하였다.

결론

Poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate)공중합물을 합성하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Di(2-hydroxyethyl) 2,6-naphthalate/di(2-hydroxyethyl)terephthalate co-oligoesters의 합성시 반응속도를 살펴본 결과 DMT의 함량이 증가할수록 초기반응속도는 현저하게 감소되지만 DMT 60mol% 이상에서는 오히려 증가됨을 알 수 있었다.

2. PENT공중합물의 용점(T_d)은 naphthalene unit가 phenylene unit로 대체하면서 감소되었으며 eutectic point가 존재하였고 열안정적인 (T_d-T_m)은 증가하였다. 또한 함량이 증가할수록 결정화도(X_c)이 감소되는데 이는 phenylene segment가 결정화속도를 지배하기 때문이라고 생각되었다.

3. PENT공중합물의 분해물을 측정한 결과, DMT함량이 증가할수록 vinyl benzoate, benzoic acid, vinyl naphthoate, naphthoic acid등이 주분해물로 얻어져 공중합물내에서 MacLafferty rearrangement에 의한 β -scission이 우세하게 일어났음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. S. Buchner, D. Wiswe, and H. G. Zachmann, *Polymer*, **30**, 480(1989).
2. Z. D. C. Stephen and W. Bernhard, *Macromolecules*, **21**, 789(1988).
3. A. M. Ghanem and R. S. Porter, *J. Polym. Sci.*

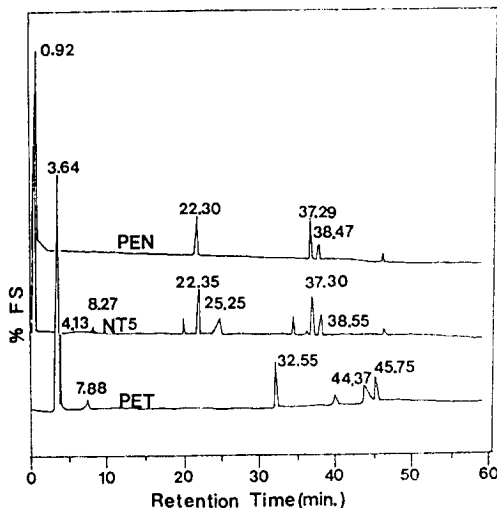


Fig. 9. Gas chromatograms of decomposed PENT copolymers.

- Polym. Phys. Ed.*, **27**, 2587 (1989).
4. J. S. Schaul, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **16**, 209 (1981).
5. M. Gilbert and F. J. Hybart, *Polymer*, **13**, 327 (1972).
6. S. S. Park, I. K. Kim, and S. S. Im, *Polymer*, in press (1994).
7. W. L. Hergenrother, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **12**, 875 (1974).
8. K. Tsuyoshi and Y. S. Cho, *Sen-i Gakkaishi*, **39**, 57 (1983).
9. Y. S. Negi, V. Choudharg, I. K. Varma, and D. S. Varma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2291 (1983).
10. D. S. Varma, R. Agarwal, and I. K. Varma, *Polym. Communications*, **26**, 346 (1985).
11. H. Sugiyama, D. N. Lewis, J. L. White, and J. F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2329 (1985).
12. S. S. Park, I. K. Kim, and S. S. Im, *Polymer (Kor.)*, **18**, 150 (1994).
13. D. Chen and H. G. Zachmann, *Polymer*, **32**, 1612 (1991).
14. S. S. Park, S. S. Im, and D. K. Kim, *Polymer (Kor.)*, **17**, 212 (1993).
15. S. S. Park, S. S. Im, D. K. Kim, and J. R. Huh, *Polymer(Kor.)*, **17**, 588 (1993).
16. E. A. Dimarzio and J. H. Gibbs, *J. Polym. Sci.*, **XL**, 121 (1959).
17. J. M. Pochan, C. L. Beatty, and D. F. Pochan, *Polymer*, **20**, 879 (1979).
18. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contribution", 3rd Ed, Chapt. 4, p.71, Elsevier, Amsterdam, 1990.
19. Y. M. Lee, S. H. Lee, S. S. Im, and J. W. Kim, *Polymer(Kor.)*, **17**, 569 (1993).
20. T. Nagaya, Y. Sugimura, and S. Tsuge, *Macromolecules*, **13**, 353 (1980).
21. R. Yamadera and M. Murano, *J. Polym. Sci.; A-1*, **5**, 2259 (1967).