

PEN계 공중합체의 합성과 미세구조

박 상 순 · 강 승 구 · 조 현 철** · 윤 인 선* · 권 영 택* · 임 승 순†

한양대학교 섬유공학과, *선경인더스트리 섬유연구소, **현대자동차 승용제품개발 1연구소
(1996년 7월 13일 접수)

Synthesis and Sequence Distribution of PEN Copolymers

Sang Soon Park, Seung Gu Kang, Hyun Chul Cho**, In Seon Yoon*,
Young Taik Kwon*, and Seung Soon Im†

Dept. of Textile Eng., Graduate School of Advanced Material & Chem. Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

*R&D Center, SKI, Suwon-si, Kyungki-do 440-745, Korea

**Polymer Materials Eng. Team, Hyundai Motor Company, Ulsan 681-791, Korea

(Received July 13, 1996)

요 약: Poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-ethylene phthalate) (PEN/PEP) 및 poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-ethylene isophthalate) (PEN/PEI) 랜덤공중합체를 합성하였고 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 미세구조분포를 살펴보았다. PEN 공중합체의 용점은 프탈산 (또는 이소프탈산) 디메틸에스테르 mol% 함량이 증가할수록 점차로 감소하는 경향을 나타냈다. 이들 공중합체의 용점강하경향은 불분율 (X_a) 보다는 dyad 방식으로 계산된 sequence 성장확률 (P) 값에 잘 일치함을 나타냈다. 열처리시킨 PEN 공중합체의 naphthalate 블록길이 (L_{nN})는 급냉시킨 PEN 공중합체의 블록길이보다 길어졌다. 이러한 결과로부터 급냉/열처리시킨 PEN 공중합체들간에 있어서 열적성질 및 결정화거동의 변화는 미세구조길이 분포와 중요한 관계가 있음을 알았다.

ABSTRACT: Poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-ethylene phthalate) (PEN/PEP) and poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-ethylene isophthalate) (PEN/PEI) random copolymers were synthesized and their sequence distributions were investigated by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. In PEN copolymers, point was depressed gradually with the increase of dimethyl phthalate (or dimethyl isophthalate) mol% in composition. The melting depression of PEN copolymers were not directly depended on molar fraction, X_a , but rather on the sequence propagation probability, P , which is calculated by dyad method. The block length, L_{nN} , of naphthalate unit in the annealed copolymers was larger than that of the quenched copolymers. It can be found from the result that the variation of the thermal property and the crystallization behavior have a significant relation to the sequence length distribution of quenched/annealed PEN copolymers.

Keywords: poly(ethylene 2,6-naphthalate) copolymers, sequence distribution, degree of randomness.

서 론

제 3의 성분을 도입시켜 폴리에스테르 공중합체를 만드는 것은 순수 폴리에스테르계 중합체와는 다른

성질을 얻을 수 있는 실용적인 연구로 알려져 있으며, 이러한 기술은 폴리에스테르 섬유 및 필름 등의 용도에 폭넓게 적용되고 있다.¹⁻³ 폴리에스테르 공중합체의 경우 주로 사용되는 제 3성분류는 방향족과

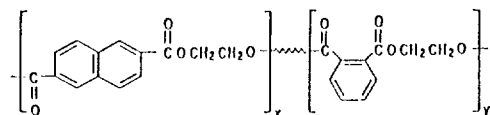
지방족 계통의 이가산류와 지방족과 지방족고리 계통의 글리콜류를 널리 사용하고 있으나, 테레프탈산 디메틸에스테르의 이성질체인 프탈산 (또는 이소프탈산) 디메틸에스테르와 나프탈렌계 유도체인 2,6-나프탈렌디카르보산 디메틸에스테르를 에틸렌글리콜과 반응시켜 얻어진 공중합체를 얻은 것은 아직 없었다.⁴ 이는 프탈산 (또는 이소프탈산) 디메틸에스테르와 에틸렌글리콜을 반응시켜 얻어진 중합체는 비결정성물질이기 때문에 자체만으로는 공업적인 이용이 매우 어렵기 때문이지만, 이들 화합물의 소량을 첨가하여 양이온염색사 및 복합방사시 나일론을 대체하는 이용해성 폴리에스테르사 등에 공중합체내의 밀착성을 완화시켜 주는 역할 등에 널리 이용되어 왔다.

이와 같이 제 3성분이 도입된 공중합체의 경우에는 화학적인 미세구조길이 분포변화에 따라 열적성질 및 결정화거동 등에 큰 영향을 받게 된다고 알려져 있으며, 이러한 연구는 Yamadera와 Murano가⁵ 방향족 폴리에스테르인 poly(ethylene terephthalate) (PET)에 여러 종류의 산과 글리콜류의 화합물을 첨가하여 각각의 환경에 기인하는 미세구조길이 분포변화를 보고한 바 있다. 또한 폴리에스테르계 공중합체의 경우 많은 연구자들은 급냉시료를 열처리시켰을 때 미세구조분포의 변화가 일어남을 예측하였는데, 특히 Lenz등과⁶⁻¹⁰ Backson등은¹¹ 폴리에스테르계 공중합체를 열처리시키면 결정화유도반응을 통해서 부분결정성 폴리에스테르 공중합체가 그 반복단위들이 재배열되어 결정화가 용이한 부분들이 생겨 블록화된다고 보고한 바 있다.

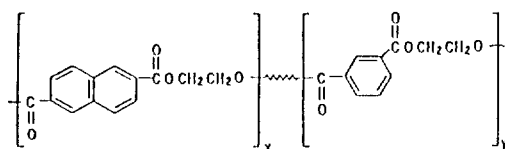
현재 전세계적으로 각광받고 있는 신규중합체인 PEN의¹² 분자구조를 PET와 비교하면 분자의 강직성이 크고 평면성이 높기 때문에 PEN 중합체가 우수한 기계적, 전기적 및 화학적 성질을 가지고 있다. 이러한 PEN 중합체의 고유특성을 이용하고 제 3성분의 첨가제를 도입하여 성형 및 압출가공 등을 원활하게 진행시키고자 하였다.

따라서 본 연구에서는 PEN 공중합체의 합성시 제 3성분으로 테레프탈산 유도체의 이성질체인 프탈산 (또는 이소프탈산) 디메틸에스테르를 첨가하여 얻어진 PEN계 랜덤공중합체인 poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-ethylene phthalate) (PEN/PEP)와 poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-ethylene

isophthalate) (PEN/PEI) 공중합체의 전 조성별 열적거동 및 미세구조 분포변화 등을 살펴보았다.



Structure of PEN/PEP copolymers



Structure of PEN/PEI copolymers

실 험

시 약. 합성에 사용된 시약은 dimethyl 2,6-naphthalate (DMN, Grief Bros.), ethylene glycol (EG, 호남석유화학), dimethyl phthalate (DMP, Junsei Chem.), dimethyl isophthalate (DMI, Tokyo Kasei Chem.)를 정제없이 그대로 사용하였다. 또한 촉매는 zinc acetate (Zn(II), Aldrich)와 antimony trioxide (Sb(III), Aldrich)를 사용하였고, 안정제는 trimethyl phosphate (TMP, Shinyo)로 특급시약을 사용하였다.

PEN계 랜덤공중합체 합성.⁴ Batch식 에스테르교환 반응장치를 이용하여 DMN과 EG의 몰비를 1:2.3의 비율로 취한 후 Zn(II) 촉매를 1.5×10^{-4} mol/mol DMN으로 투입하고 230 °C에서 일정시간 반응시켜 PEN 올리고머를 합성하였으며, 동일한 방법으로 DMP와 DMI를 각각 EG와 반응시켜 순수한 PEP와 PEI 올리고머를 합성하였다. 또한 PEN계 랜덤공중합체의 합성은 DMN과 DMP (또는 DMI)를 원하는 조성별로 투입하여 PEN/PEP (또는 PEN/PEI)계 cooligomer를 합성하였으며, 얻어진 PEN/PEP (또는 PEN/PEI)계 cooligomer 200 g에 Sb(III) (1.5×10^{-6} mol/g cooligomer) 및 TMP (1.0×10^{-6} mol/g cooligomer)를 넣고 감압하 285 °C에서 2시간 동안 반응시킨 후, 이를 5 °C의 냉각수에서 급냉시켜 각각 PEN, PEP, PEI와 DMP (또는 DMI) 조

성별 PEN계 랜덤공중합체를 얻었다. 또한 얻어진 급냉시료를 용점보다 70 °C 정도 낮은 온도로 오븐에서 3시간 정도 열처리하여 시료를 얻었다.

분 석. 시료의 조성비 및 미세구조 분포변화를 관찰하기 위해 $^1\text{H-NMR}$ (Bruker AMX-300)을 사용하였다. 이때 시료는 trifluoroacetic acid (TFA-d)와 CDCl_3 을 70/30 (v/v)의 비율로 섞은 용매를 이용하여 녹인 후 여과하였다. 또한 공중합체의 조성에 따른 열적성질과 결정성의 변화를 살펴보기 위하여 각각 시차주사열량계 (DSC, Perkin Elmer)를 이용하여 승온속도를 10 °C/min로 일정하게 측정하였으며, X-선 diffractometer (Rigaku Denki)를 이용하여 회절곡선을 얻었다. 대수점도 (inherent viscosity)는 시료 0.25 g을 오르토클로로페놀 25 mL에 용해시켜 용액을 조제한 후 25 ± 0.1 °C로 유지되는 항온조에서 Ubbelohde 점도계를 이용하여 측정하였으며, 밀도는 25 °C에서 노르말헵탄과 사염화탄소를 구배용액으로 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

PEN계 Cooligomer 합성시 반응성. Fig. 1 (a)는 230 °C에서 에스테르교환 반응시 DMP의 함량에 따른 PEN/PEP계 cooligomer를 합성할 때의 반응률을 나타낸 것이다. 반응률 50%에서의 반응시간을 살펴보면, bis (2-hydroxyethyl 2,6-naphthalate) (BHEN) 25분, NP(1) (N:P=95:5) 47분, NP(2) (N:P=90:10) 49분, NP(3) (N:P=80:20) 51분, NP(4) (N:P=60:40) 62분, bis (2-hydroxyethyl phthalate) (BHEP) 151분으로 나타났다. 이러한 결과로부터 BHEN과 BHEP간의 반응속도차는 약 7.5배이며, 전체반응률은 BHEN 97%, NP(1)~NP(4) 89.8~94.8%, BHEP 79.7%로 DMP 성분이 증가될수록 떨어졌으며, 총반응시간도 BHEN 130분, NP(1)~NP(4) 100~120분, BHEP 290분으로 나타나 커다란 차이가 있음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 1(b)는 PEN/PEI계 cooligomer를 합성시 DMI의 함량을 변화시켜 230 °C에서 에스테르교환 반응시켰을 때의 반응률을 나타낸 것이다. 반응률 50%에서의 반응시간을 살펴보면, BHEN 25분, NI(1) (N:I=95:5) 23분, NI(2) (N:I=90:10) 26분, NI(3) (N:I=80:20) 26분, NI(4) (N:I=60:40) 25분, bis (2-hydroxyethyl isophthalate) (BHEI) 20분으로 나타났다.

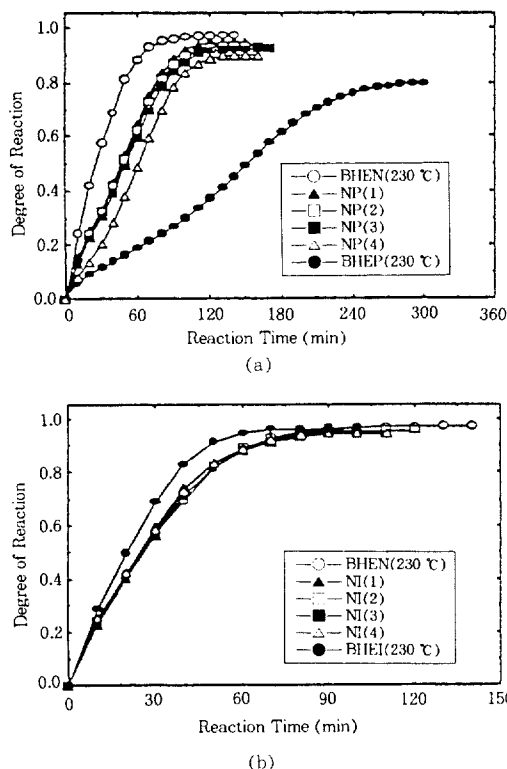


Figure 1. Effect of DMP(or DMI) contents(mol%) on the transesterification of DMN and EG at 230 °C in the presence of zinc acetate (1.5×10^{-4} mol/mol diesters).

I=80:20) 26분, NI(4) (N:I=60:40) 25분, bis (2-hydroxyethyl isophthalate) (BHEI) 20분으로 나타났다.

BHEN에 비하여 BHEI만의 반응속도는 약간 떨어지지만, DMI 함량의 증가에 따른 반응속도는 차이가 없음을 알 수 있었다. 또한 전체반응률은 BHEN 97%, BHEI 96.5%로 차이를 보이지 않았지만 공중합체들은 94.2~95.2%로 약간 떨어졌으며, 총반응시간에 있어서는 공중합반응물에서는 80~110분과 BHEI 90분으로 나타나 BHEN 단독보다 반응시간은 떨어짐을 알았다. 이들의 반응속도를 평가하기 위하여 이전에 본 연구자들이 제시한 속도식 (1)을² 이용하여 얻어진 반응속도값 (Y)과 시간의 기울기로부터 속도상수 (K_{app}) 값을 나타낸 것이 Table 1이다.

Table 1. Dependence of Rate Constants, K_{app} , on the Formation of PEN Cooligomers

type of oligomers	feed composition (mol%)		apparent rate constant ($K_{app} \times 10^3, l^2 mol^{-2} min^{-1}$)
	DMN	DMP(or DMI)	
BHEN	100	0	50.3
NP(1)	95	5	33.8
NP(2)	90	10	27.8
NP(3)	80	20	24.8
NP(4)	60	40	21.0
BHEP	0	100	3.7
NI(1)	95	5	47.1
NI(2)	90	10	48.7
NI(3)	80	20	41.6
NI(4)	60	40	42.2
BHEI	0	100	73.7

$$K_{app} C_{A_0} C_{C_0} t = \left[\frac{\epsilon_A^2 X_A}{2} + \frac{(1 + \epsilon_A)^2}{2 - M} \ln(1 - X_A) \right]$$

$$+ \frac{\left(1 + \epsilon_A \frac{M}{2}\right)^2}{M - 2} \ln\left(\frac{M - 2X_A}{M}\right) = Y$$

여기서, ϵ_A : 반응물의 부피변화율 ($(V_{100} - V_0)/V_0$)

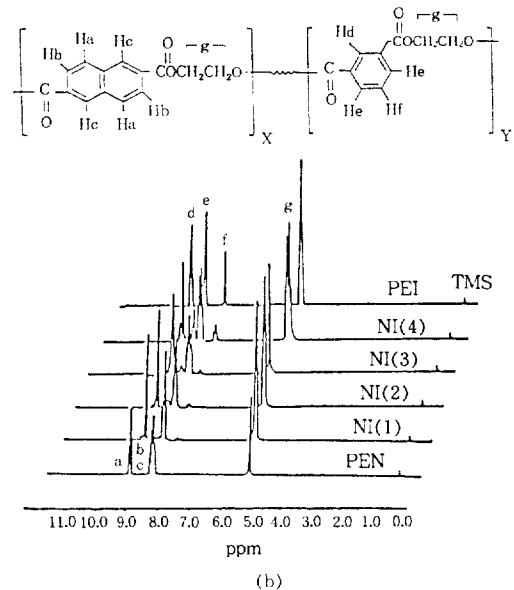
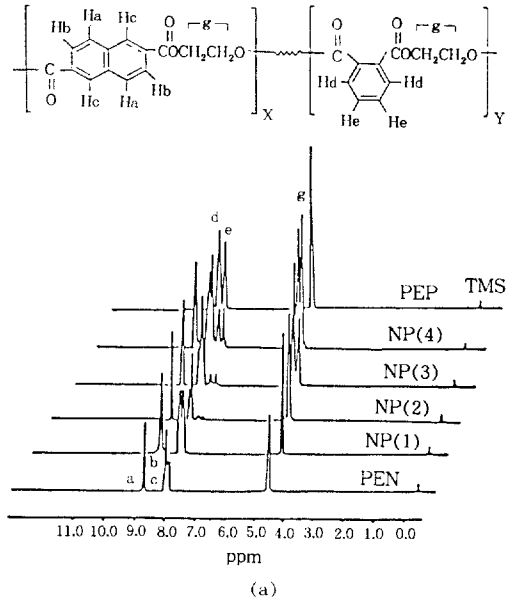
M : 몰비 (molar ratio = EG/diesters)

X_A : 반응도 (= 실제 유출량/이론 유출량)

C_{A_0} , C_{C_0} : 초기 diester 및 촉매의 몰농도 (mol/L)

얻어진 결과로부터 BHEN이 BHEP보다 약 12배 이상 겔보기 속도상수가 크게 나타났고, DMP성분이 증가할수록 속도상수는 급격하게 떨어지는 경향이 나타났다. 또한 BHEI가 BHEN보다 약 1.5배 정도 겔보기 속도상수가 크게 나타났지만, DMP 성분이 약간만 첨가되어도 반응성은 BHEN보다 낮게 나타나는 경향을 보여주었다. 이러한 결과로부터, cooligomer의 합성시 메타-치환체인 DMI와 오르토-치환체인 DMP 첨가는 관능기의 입체 장애로 인하여 반응성은 급격하게 떨어진다는 사실을 확인하였다.

공중합체의 조성. PEN계 공중합체 내에 결합된 naphthalate 단위의 조성비를 확인하기 위하여 중축합반응 후 얻어진 PEN, PEP, PEI, 그리고 공중합체

**Figure 2.** 1H -NMR spectra of PEN copolymers; (a) PEN/PEP and (b) PEN/PEI.

인 PEN/PEP 및 PEN/PEI의 1H -NMR 스펙트럼 결과를 나타낸 것이 Fig. 2이다. PEN은 나프탈렌고리의 H_a 양성자 피크 (8.7 ppm)와 H_b 및 H_c 양성자 피크 (8.3 ppm), PEP는 페닐렌고리의 H_d 양성

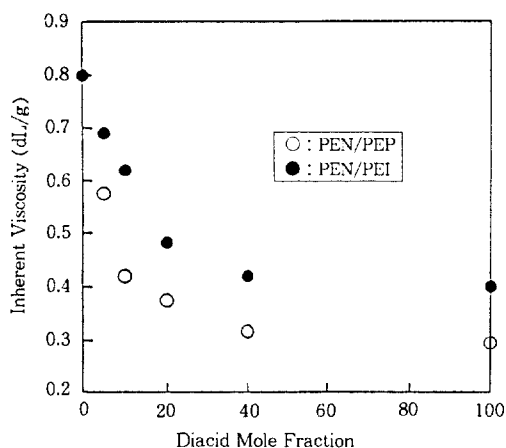


Figure 3. Inherent viscosity of PEN copolymers.

자 피이크 (8.7 ppm), H_e 양성자 피이크 (8.2 ppm) 및 H_f 양성자 피이크 (7.5 ppm), 그리고 에틸렌 단위의 H_g 양성자 피이크 (5.0 ppm)를 확인하였다. Fig. 2(a)에 나타난 결과에서 알 수 있듯이 PEN/PEP 공중합체내 DMP 함량이 증가할수록 나프탈렌 양성자 피이크 (H_a , H_b , H_c)는 감소하고 페닐렌 피이크 (H_d , H_e)는 증가하였으며 PEN과 PEP 성분의 양성자 피이크간에 중첩이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 또한 PEN/PEI 공중합체의 경우에는 Fig. 2(b)에 나타난 바와 같이 DMI 함량이 증가할수록 나프탈렌 양성자 피이크 (H_a , H_b , H_c)는 감소하고 페닐렌 피이크 (H_d , H_e , H_f)는 증가하는 경향을 보였으며, 이때 PEI 성분의 정량은 H_a 와 H_d 양성자 피이크, H_b , H_c 와 H_e 양성자 피이크는 중첩되므로 H_f 양성자 피이크 (7.5 ppm)를 이용하여 정량하였다. 이러한 결과로부터 PEN계 공중합체의 조성분석 결과를 살펴보면, 투입조성과 분석조성이 대체로 일치하는 경향을 나타냈다.

공중합체의 물성변화. 급냉시킨 PEN계 공중합체내 DMP (또는 DMI) 함량변화에 따른 대수점도 값의 변화를 나타낸 것이 Fig. 3이다. PEN/PEP (또는 PEN/PEI) 공중합체의 대수점도 값은 DMP (또는 DMI)의 함량이 증가할수록 뚜렷하게 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 naphthalate 단위의 옆에 오르토- (또는 메타-) 형태의 치환체가 자리함으로써 점도가 저하되어지는 것으로 생각되었다. Fig. 4는 급냉 및 열처리시킨 PEN계 공중합체들의 DSC 곡선

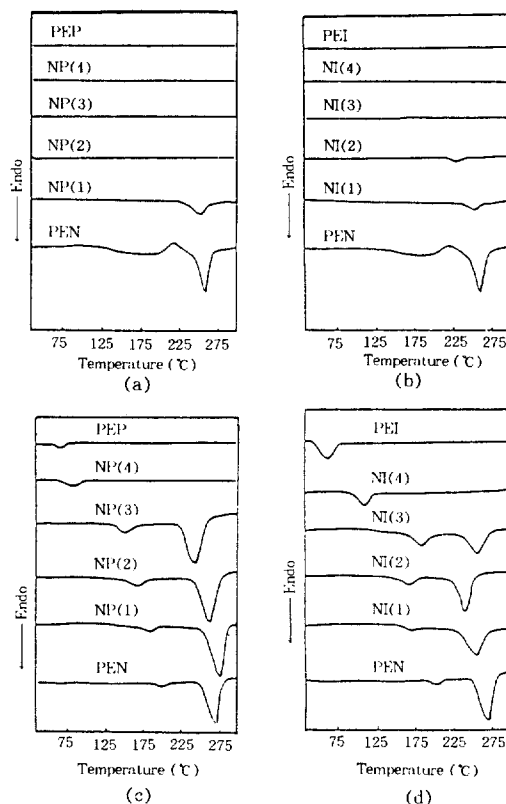


Figure 4. DSC curves of PEN copolymers; (a) quenched PEN/PEP, (b) quenched PEN/PEI, (c) annealed PEN/PEP, and (d) annealed PEN/PEI.

을 나타내었다. 얻어진 결과를 살펴보면 급냉시킨 시료에서 나타나지 않았던 융점들이 뚜렷이 나타남을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 PEN계 공중합체내에 비결정성 물질인 phthalate (또는 isophthalate) 단위가 존재하게 되면 급냉시에는 발현되지 않았던 결정들이 장시간 열처리를 하게 되면 결정이 생성됨을 보여주고 있다. 이러한 현상은 Fig. 5와 같이 급냉과 열처리된 PEN계 공중합체의 X-선 회절곡선에서 명확하게 보여주고 있다. 결과를 살펴보면 급냉시 나타나지 않았던 결정피이크가 열처리시 나타나며, 또한 얻어진 결정피이크가 Buchner 등이¹² 주장한 (010), (100), ($\bar{1}10$)면의 PEN 결정피이크만이 나타나는 것으로부터 이러한 사실을 뒷받침하고 있다. 또한 이를 정량한 결과, 이들은 DMP (또는 DMI) 함량이 증가할수록 결정피이크들이 점차 감소되는 현상을 나

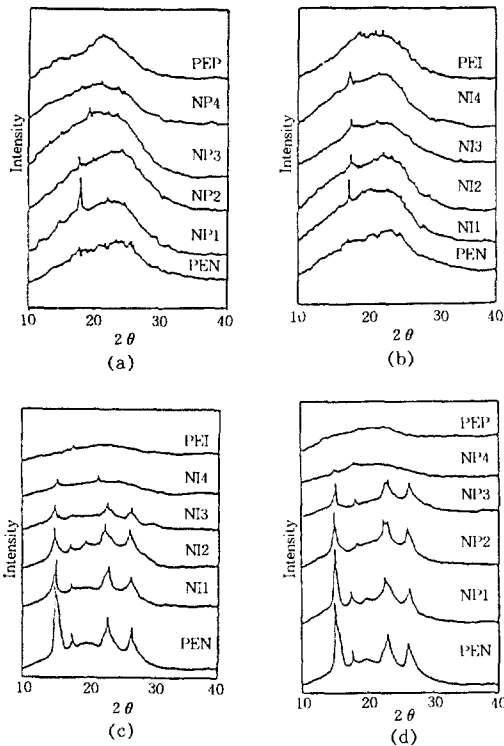


Figure 5. X-ray diffraction patterns of PEN copolymers; (a) quenched PEN/PEP, (b) quenched PEN/PEI, (c) annealed PEN/PEP, and (d) annealed PEN/PEI.

Table 2. Change of Density Value with Quenched and Annealed PEN Copolymers

type of copolymers	actual composition by NMR (mol%)		annealing temp. (°C)	annealing time (hrs)	density (g/cm ³)	
	DMN	DMP(or DMI)			quenched	annealed
PEN	100.0	0	210	3	1.339	1.355
NP(1)	94.1	5.9	180	3	1.333	1.353
NP(2)	90.5	9.5	170	3	1.333	1.356
NP(3)	78.9	21.1	150	3	1.333	1.355
NP(4)	60.4	39.6	120	3	1.338	1.346
PEP	0.0	100.0	50	12	1.339	1.340
NI(1)	93.9	6.1	180	3	1.331	1.351
NI(2)	88.8	11.2	170	3	1.332	1.350
NI(3)	80.3	19.7	150	3	1.339	1.347
NI(4)	62.3	37.7	120	3	1.337	1.341
PEI	0.0	100.0	50	12	1.349	1.350

타냈다.

이러한 열처리에 의한 결정성장에 따른 밀도 값의

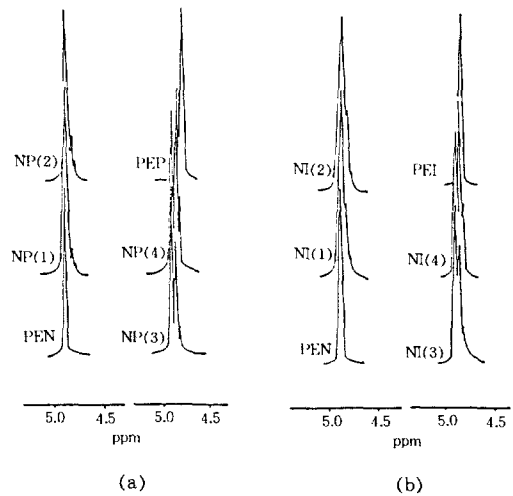


Figure 6. Ethylene peak splitting of ¹H-NMR spectra in PEN copolymer; (a) PEN and (b) PEN/PEI.

변화를 살펴본 것이 Table 2이다. 결과를 살펴보면 급냉시킨 공중합체보다 열처리한 공중합체의 밀도값이 전반적으로 증가되는 경향을 보이고 있는데, 이는 급냉시 발현되지 않았던 PEN결정이 충분한 열처리에 의하여 결정을 형성하기 때문이라고 생각된다. 즉, 밀도경향, 열적거동과 회절곡선의 결과로부터 열처리에 의해 각 공중합체의 결정화도가 증가했음을 의미하며, 회절곡선 등에서 볼 수 있듯이 무정형인 PEP (또는 PEI) 중합체의 경우에는 밀도값에서도 차이를 보이지 않는 일치된 결과를 볼 수 있었다.

공중합체의 미세구조분포 변화. 앞서 언급한 바와 같이 급냉과 열처리시킨 PEN 공중합체가 물성 및 결정변화가 일어나는 원인이 결정의 단순한 완전성인가 또는 공중합체내 화학구조의 변화인가를 알아보기 위하여 미세구조길이 분포변화를 살펴보았다.³⁻⁹

Fig. 6은 PEN공중합체의 ¹H-NMR 스펙트럼의 결과로써 양성자 피크가 크게 세가지로 갈라짐을 알 수 있었다. PEN/PEP (또는 PEN/PEI) 공중합체의 구조내 환경을 살펴보면 에틸렌 단위를 중심으로 양쪽에 diester 단위 (DMP 또는 DMI)가 결합될 때 서로 다른 종류의 diester 단위가 결합되어 있는 동형이종의 경우 에틸렌 단위의 양성자 피크에서 화학적이동이 일어남을 예상할 수 있다. 즉, 피크 환경은 N-N, N-P (또는 N-I), 그리고 P-P (또는 I-I)의 배열에 기인하는 양성자 피크임을 확인되었

Table 3. Sequence Distribution Analysis of Quenched PEN Copolymers by ¹H-NMR Spectra

type of copolymers	dyad mole fraction			probability of unit finding		block length		degree of randomness
	f_{NN}	f_{ND}	f_{DD}	P_{ND}	P_{DN}	L_{nN}	L_{nD}	B
PEN	1.000	0.000	0.000	—	—	—	—	—
NP(1)	0.867	0.122	0.011	0.066	0.847	15.152	1.181	0.913
NP(2)	0.792	0.189	0.019	0.107	0.833	9.346	1.200	0.940
NP(3)	0.604	0.367	0.029	0.223	0.779	4.484	1.284	1.002
NP(4)	0.368	0.503	0.129	0.406	0.661	2.364	1.513	1.067
PEP	0.000	0.000	1.000	—	—	—	—	—
NI(1)	0.778	0.195	0.027	0.111	0.783	8.849	1.277	0.894
NI(2)	0.719	0.244	0.037	0.145	0.767	6.687	1.304	0.912
NI(3)	0.578	0.369	0.053	0.242	0.777	4.132	1.287	1.019
NI(4)	0.369	0.566	0.065	0.434	0.813	2.304	1.230	1.247
PEI	0.000	0.000	1.000	—	—	—	—	—

고, 이들 피이크를 Jandel Scientific사의 Peakfit[®] 프로그램으로 분해하여 적분면적을 계산하였다. 에틸렌 단위를 중심으로 naphthalate 단위 다음에 다른 diester 단위가 결합할 확률(P_{ND}) 및 diester 단위 다음에 naphthalate 단위가 올 확률(P_{DN})은 식 (1) 과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_{ND} = \frac{A_{ND}}{A_{ND} + 2A_{NN}}, P_{DN} = \frac{A_{ND}}{A_{ND} + 2A_{DD}} \quad (1)$$

이때 A_{NN} , A_{ND} , A_{DD} 등은 각각의 환경에 기인되는 피이크들의 상대면적을 의미한다. 그리고, 각 단위의 number average sequence length, 즉 블록길이(L_{nN} 및 L_{nD})는

$$L_{nN} = \frac{1}{P_{ND}}, L_{nD} = \frac{1}{P_{DN}} \quad (2)$$

와 같고 랜덤도(B , degree of randomness)는 각 단위의 블록길이의 합으로 나타냈다.

$$B = P_{ND} + P_{DN} \quad (3)$$

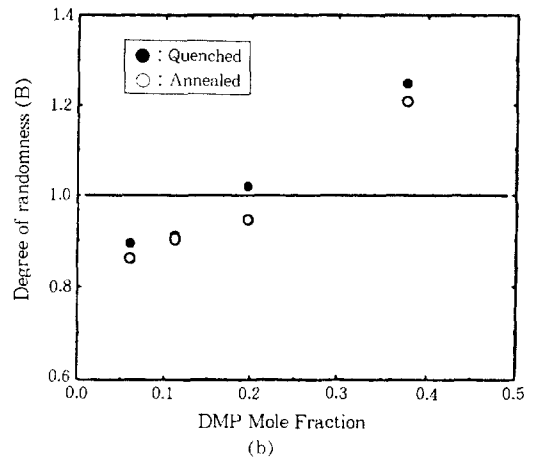
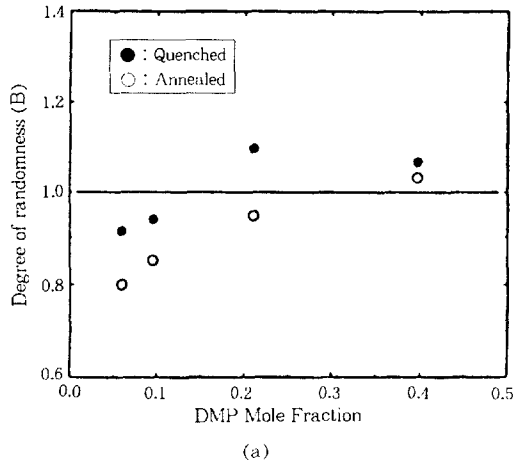
통계학적으로 랜덤분포를 갖는 공중합체의 경우 B 값은 1에 가깝게 되며 B 가 1보다 작고 0에 근접할 수록 중합체의 블록길이가 증가된다고 볼 수 있다. 또한 B 가 0인 경우는 단순혼합물이며 B 가 2이면 교호중합체이다. 위에 주어진 식을 토대로 급냉시킨

PEN계 공중합체들의 블록 길이 및 B 값을 얻어 Table 3과 Fig. 7에 나타내었다. 결과를 살펴보면 B 값이 거의 1에 가까운 값을 가지는 것을 볼 수 있으며 diester 단위의 조성이 증가함에 따라 B 값이 커지며 naphthalate 단위의 평균 미세구조 길이가 감소되고 있음을 보이고 있다. 일반적으로 고분자물질이 결정화가 일어나기 위해서는 최소길이 이상의 분절이 요구되므로 위의 결과를 볼 때 diester의 함량이 증가되면 결정화가 어려우며 형성된 결정구조도 많은 결함이 존재할 것으로 예상할 수 있다.

이러한 결정화와 관련하여 그 구조를 살펴보기 위하여 열처리시킨 PEN계 공중합체의 블록길이 및 B 값을 나타낸 것이 Table 4와 Fig. 7이다. 열처리시킨 중합체의 미세구조길이 분포변화를 살펴본 결과 B 값이 급냉시킨 시료의 것보다 각기 낮은 수치를 가지게 되며 블록길이가 길어짐을 볼 수 있었다. 이러한 결과를 앞의 열적성질 및 X-선 회절경향과 비교하여 볼 때, 급냉시료에서는 나타나지 않았던 피이크가 열처리시 나타나는 것은 naphthalate 단위의 블록길이가 길어짐에 따라 잠재된 특성들이 발현되어지는 것으로 생각된다. 즉, 열처리시킨 PEN계 공중합체들의 naphthalate 단위의 블록길이(L_{nN})는 급냉시킨 PEN계 공중합체들에 비해서 전반적으로 증가되어 블록길이가 증가했으며 이러한 블록길이의 증가경향은 naphthalate 단위의 결정화가 급냉시킨 PEN계 공중합체보다 쉽다는 것을 입증하는 결과이다. 또한 Backson 등은¹¹ PET/PBT 공중합체의 미세구조길이 분포연구에서 에틸렌 (또는 테트라메틸

Table 4. Sequence Distribution Analysis of Annealed PEN Copolymers by $^1\text{H-NMR}$ Spectra

type of copolymers	dyad mole fraction			probability of unit finding		block length		degree of randomness B
	f_{NN}	f_{ND}	f_{DD}	P_{ND}	P_{DN}	L_{nN}	L_{nD}	
PEN	1.000	0.000	0.000	—	—	—	—	—
NP(1)	0.889	0.096	0.016	0.061	0.750	19.608	1.333	0.801
NP(2)	0.805	0.168	0.027	0.027	0.757	10.638	1.321	0.851
NP(3)	0.631	0.316	0.053	0.053	0.749	5.000	1.335	0.949
NP(4)	0.375	0.487	0.138	0.138	0.638	2.538	1.567	1.032
PEP	0.000	0.000	1.000	1.000	—	—	—	—
NI(1)	0.784	0.185	0.030	0.106	0.756	9.434	1.323	0.862
NI(2)	0.730	0.234	0.036	0.138	0.765	7.246	1.307	0.903
NI(3)	0.670	0.287	0.043	0.176	0.769	5.682	1.300	0.945
NI(4)	0.375	0.550	0.075	0.423	0.786	2.364	1.272	1.209
PEI	0.000	0.000	1.000	—	—	—	—	—

Figure 7. Degree of randomness(B) of PEN copolymers; (a) PEN/PEP and (b) PEN/PEI.

렌) 단위의 블록길이(L_{nE} 및 L_{nB}) 값은 모든 경우에 1과 무한대(∞) 사이 값을 가지며 이때 각각의 값이 1이면 교호중합체, 2이면 통계학적인 랜덤중합체, 그리고 ∞ 이면 순수중합체가 된다고 발표한 바 있었다. 따라서 PEN/PEP (또는 PEN/PEI) 공중합체를 급냉 및 열처리시켰을 때 블록길이 변화를 비교하면 naphthalate 및 diester 단위의 블록길이(L_{nN} 및 L_{nD}) 값이 모두 증가하여 열처리시 동일중합체로 블록화된다는 사실을 입증할 수 있었다 (Table 3과 Table 4). 모든 결과를 종합하면 PEN계 공중합체의 경우 결정화를 하려면 적어도 임계길이 이상의 블록 길이를 가져야 하며, 특히 열처리를 하게 되면 단순한 결정의 완전성의 증가뿐만 아니라 PEN계 공중

합체내에서 에스테르반응 등이 일어남으로써 각 단위의 블록길이가 길어지는 미세구조 분포변화가 수반됨을 알았다.

공중합체의 블록길이와 융점감소와의 관계. 공중합체의 융점감소현상을 살펴보기 위하여 Flory가¹³ 제안한 식 (4)를 이용하여 살펴보았으며, 이때 물분율 대신 결정성 단위가 연속적으로 결합할 확률(sequence propagation probability, P)을 도입하였다.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_f} \ln P (= X_a) \quad (4)$$

여기서 T_m^0 , T_m 은 PEN과 PEN계 공중합체의

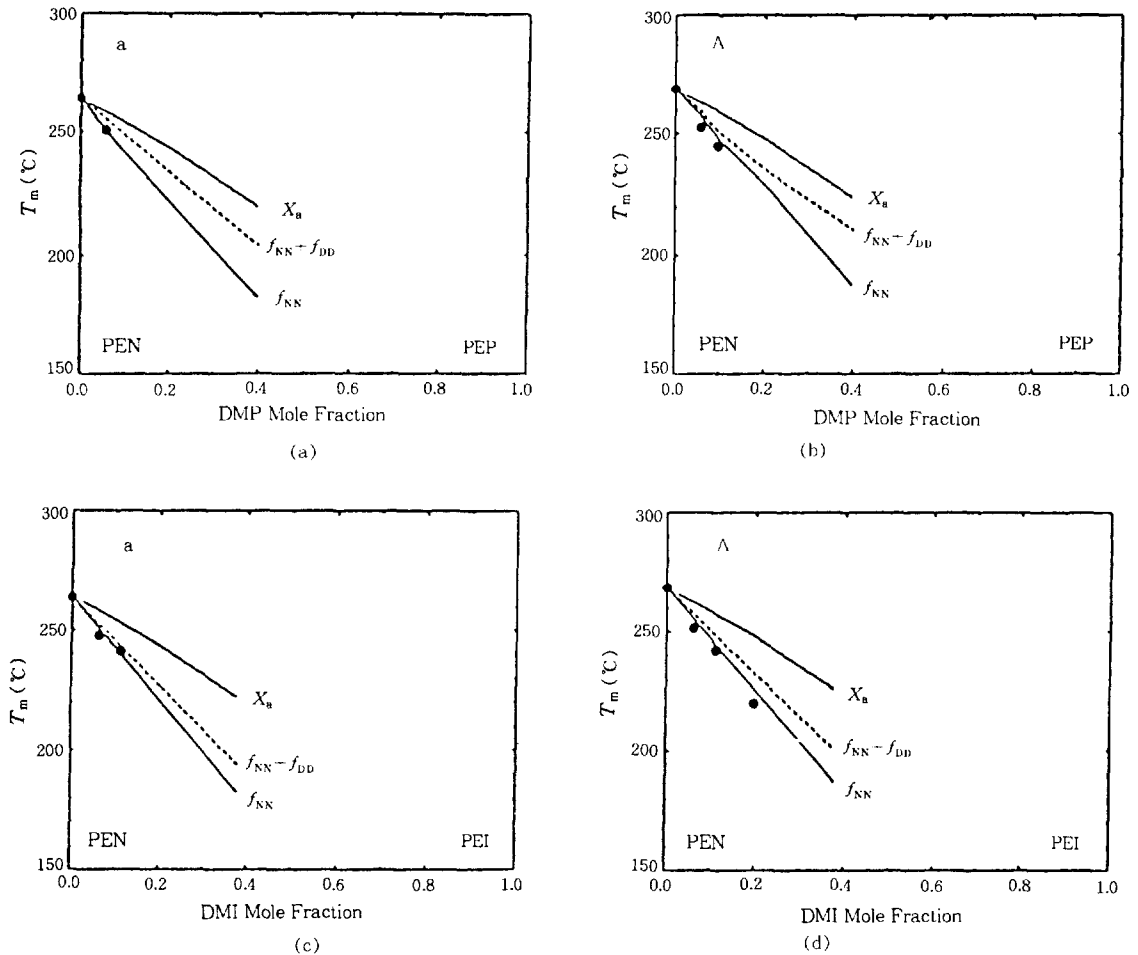


Figure 8. Melting temperature (T_m) of PEN copolymers; (a) quenched PEN/PEP, (b) annealed PEN/PEP, (c) quenched PEN/PEI, and (d) annealed PEN/PEI.

용점, R 은 기체상수 (8.314 J/mol K), X_a 는 결정성 단위의 몰분율, ΔH_f 는 이론용해열 (PEN, PEP 및 PEI : 25 KJ/mol)을 나타낸다. 본 연구에서 사용된 테레프탈산 유도체의 이성질체인 DMP (또는 DMI)는 앞서 언급한 바와 같이 비결정성 물질이기 때문에 PEN 중합체와 공중합시 PEN의 결정성만 발현된다고 볼 수 있다. 따라서 P 값을 설정하는 데 있어서 PEN계 공중합체 내에서 PEP (또는 PEI)는 배제된 채 PEN 중합체만 결정화된다고 보면 $P=f_{NN}$ 이라고 할 수 있다. 그외에도 둘다 결정화된다고 볼 때 ($P=f_{NN}+f_{DD}$)를 고려하여 이론적으로 용점을 계산하였다. Fig. 8은 급냉과 열처리시킨 PEN/PEP

(또는 PEN/PEI) 공중합체의 조성에 따른 DSC에서 일어난 용점과 이론 용점을 나타낸 것이다. 결과에서 알 수 있듯이 $P=f_{NN}$ 으로 예측한 용점거동곡선에 잘 일치되는 것으로부터 PEN 중합체만이 단독으로 결정형성에 참여하여 열처리시킨 PEN 공중합체에서 발현된 용점들도 앞서 언급한 PEP (또는 PEI) 중합체의 결정참여가 배제되고 있음을 알 수 있었다.

결론

PEN/PEP 및 PEN/PEI 랜덤공중합체를 합성하여 열분석, X-선 및 NMR 측정들을 통해 다음과 같

은 결론을 얻을 수 있었다.

1. DMN과 에틸렌글리콜, 그리고 오르토- (또는 메타-) 치환체인 프탈산 (또는 이소프탈산) 디메틸 에스테르를 에스테르교환반응 및 축중합반응으로 얻어진 공중합체는 중합체내에서 입체장애현상에 의해 반응도가 감소되고 비교적 낮은 점도를 갖는 공중합체가 얻어짐을 알았다.

2. 급냉시킨 PEN계 공중합체를 열분석 및 X-선 측정된 결과 거의 무정형의 중합체가 얻어졌지만 이들 공중합체를 열처리하면 결정화도가 증가됨을 확인하였다. 또한 열처리시킨 PEN계 공중합체의 결정성 변화는 미세구조길이 분포변화를 통해 naphthalate 단위의 블록길이가 증가됨에 따라 발현되는 특성임을 알았다.

참 고 문 헌

1. N. Kamiya, Y. Yamamoto, Y. Inoue, and R. Chujo, *Macromolecules*, **22**, 1676 (1989).
2. S. S. Park, S. S. Im, and D. K. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **32**, 2873 (1994).
3. E. J. Tijisma, L. van der Does, and A. Bantjes, *Macromolecules*, **27**, 179 (1994).
4. S. S. Park and S. S. Im, *Polymer(Korea)*, **18**, 708 (1994).
5. R. Yamadera and M. Murano, *J. Polym. Sci.*, **5**, 2259 (1967).
6. R. W. Lenz, E. Martin, and A. N. Schuler, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2265 (1973).
7. R. W. Lenz, K. Ohata, and J. Funt, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2273 (1973).
8. R. W. Lenz and S. Go, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2927 (1973).
9. R. W. Lenz and S. Go, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1 (1974).
10. R. W. Lenz and A. N. Schuler, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **63**, 343 (1978).
11. S. C. E. Backson, A. M. Kenwright, and R. W. Richards, *Polymer*, **36**, 1991 (1995).
12. S. Buchner, D. Wiswe, and H. G. Zachmann, *Polymer*, **30**, 480 (1989).
13. P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848 (1955).