

Polyester의 개질에 관한 연구. II. Polyethylene Glycol Units가 Polyethylene Terephthalate의 물성에 미치는 영향

안태완 · 조길원 · 이상원*

서울대학교 공과대학 공업화학과

*충전대학교 공과대학 화학공학과

(1984년 10월 29일 접수, 1984년 11월 10일 심사완료)

요약 : Polyethylene terephthalate의 물성개질을 위해 dimethyl terephthalate와 ethylene glycol 외에 polyethylene glycol-400 (PEG-400)을 제 3의 단량체로 하여 PEG unit의 함량 20 mole% 까지의 copolyester를 합성하였다. 적외선 분광분석과 핵자기공명 분석으로 copolyester의 구조 및 PEG unit의 함량을 분석하였으며 differential scanning calorimetry에 의해 copolyester의 구조변화에 따른 열적성질의 변화를 조사하였다. copolyester의 용점, 유리전이 온도, 저온결정화 온도 및 결정화 온도는 모두 PEG unit의 함량 증가에 따라 감소하였다. 특히 용점의 변화는 Flory식과 잘 일치하였고 유리전이온도의 변화는 Gibbs-Di Marzio식과 잘 부합되었으며 이로부터 PEG unit의 함량이 copolyester chain의 flexibility에 미치는 영향을 고찰할 수 있었다. 밀도측정으로부터 구한 copolyester의 결정화도 역시 PEG unit의 함량 증가에 따라 감소하였다.

1. 서 론

Polyethylene terephthalate(PET)는 고결정성 고분자로서 그 물리적, 기계적 성질의 우수성으로 섬유, film 및 기타 성형재료로서 널리 사용되어오고 있다. 그러나 일반적으로 흡습성, 난연성, 제전성 및 염색성 등이 좋지 않으며 성형가공시 많은 어려움이 있는 단점도 있다.

따라서 상기한 PET의 여러 단점들을 보강할 목적으로 중합체의 개질에 관한 연구가 많이 행하여져 왔다.

PET의 개질은 첨가제의 도입, grafting등 다양한 방법이 있으나, 그 대표적인 방법으로 합성반응시 제 3의 단량체를 사용하여 이를 공축합시켜 copolyester를 제조하는 것이 널리 알려져 있다.

이러한 공축합의 연구로서 Edgar¹ 등은 PET

의 중합시 dibasic acid나 탄소수가 적은 diol을 제 3의 단량체로 사용하여 copolyester를 합성하고 그 물성을 측정한 결과 염색성 및 흡습성은 향상되지만 물리적, 기계적 성질이 저하됨을 보고하였다.

이후 Charch² 등에 의하여 더욱 발전되어 제 3의 단량체로써 분자량이 큰 diol을 사용하면 물리적 성질의 심한 손실이 없이 PET의 단점을 보강할 수 있다는 것이 밝혀진 이래 이에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다³.

한편 polyethylene glycol(PEG)은 분자량이 큰 diol로서 그 중합도에 따라 물성이 다양하게 변하기 때문에 더욱 큰 흥미를 지니는 제 3의 단량체로써 연구되어 왔다⁴. 그러나 지금까지 PEG를 공축합시켜 copolyester를 제조한 연구에서는 각 물성들이 단편적으로 연구되어 왔을 뿐 PEG가 공축합되었을 경우 copolyester의 구조와

물성간의 관계에 대해 체계적으로 밝혀진 바는 없다.

따라서 본 연구에서는 제 3의 단량체로서 polyethylene glycol-400(PEG-400)을 사용하여 이를 공축합시켜 copolyester를 제조하여 PEG unit가 copolyester의 열적성질 및 결정화도에 미치는 영향을 조사하고 이들 상호간의 관계를 고찰해 보았다.

2. 실험

2-1. 시 약

Dimethyl terephthalate(DMT)는 일본 Mitsui Petrochemical사 제품을 methanol에 재결정하여 사용했으며 PEG-400은 일본 Hayashi Pure Chemicals사 1급시약을 자석교반기로 교반하면서 40°C, 1mmHg에서 1시간 동안 휘발성물질을 제거한 후 사용하였다. 촉매 및 용매는 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2-2. Copolyester의 합성

Copolyester는 일반적인 용융축중합방법으로 합성하였다⁵.

예를 들어 PEG-400 5mole%를 공축합시키는 경우, vigrex column과 교반기가 부착된 4구 분리반응조에 DMT 1mole, PEG-400 0.05mole, 촉매로서 sodium acetate 0.216g, calcium acetate 0.122g, antimony trioxide 0.080g을 ethylene glycol(EG) 2.15mole에 녹여 넣고 교반시키면서 150°C에서 반응물을 완전히 용융시키고 230°C에서 3시간 동안 반응시켜 oligomer를 만들었다. 이것을 다시 20분 동안에 걸쳐 285°C까지 온도를 올리면서, 또 압력을 20mmHg 이하로 감압하면서 과량의 diol을 받아내었다. 이후 0.3mmHg 이하까지 감압시켜서 3시간 동안 반응시켜 copolyester를 합성하였다.

2-3. Copolyester의 분석

2-3-1. 점도의 측정

용매로서 phenol과 tetrachloroethane을 6:4의 무게비로 혼합한 용액을 사용하여 0.4g/dl의 농도의 시료를 제조하여 30±0.05°C를 유지하는 점도 측정용 항온조에서 Ostwald 점도계를 사용하여 상대점도를 구하였다.

2-3-2. 적외선 분광분석

copolyester를 두장의 유리판 사이에서 각 시료의 용점보다 20°C 높은 온도에서 용융시킨 후 가압하여 약 0.1mm의 두께로 film을 만든 후 급냉시켜 비결정성 film을 제조하였다. 이 film을 일본 JASCO사 DS-701G Spectrophotometer를 사용하여 적외선 분광 spectra를 얻었다.

2-3-3. 핵자기공명 분석

copolyester 시료를 0.1g/ml의 농도로 o-chlorophenol에 녹여 60°C에서 핵자기공명 spectra와 적분곡선을 함께 얻었다. 기기는 일본 Jeol사 JNM-MH-100NMR Spectrometer를 사용하였으며 내부표준물질로는 tetramethylsilane을 사용하였다.

2-3-4. 열적성질의 측정

열적성질은 differential scanning calorimetry(DSC)에 의해 측정하였으며 thermal analysis data station이 부착된 Perkin-Elmer DSC-2를 사용하였다.

copolyester 시료 3.00±0.01mg을 알루미늄 팬에 넣고 용융시킨 후 액체질소에 급냉시켜 비결정성의 시료를 만들어 10°C/min의 속도로 승온시켜 유리전이온도(T_g), 저온결정화온도(T_{cc}), 용점(T_m)을 구하였으며, 또 결정화온도(T_c)는 시료를 각각의 용점보다 20°C 높은 온도에서 5분간 유지시킨 후 10°C/min의 속도로 강온시켜 구하였다.

2-3-5. 밀도 및 결정화도의 측정

밀도(ρ)는 $\text{CCl}_4/\text{xylene}$ 계 밀도구배관을 사용하여 23±0.1°C에서 측정하였으며 결정화도(X_c)는 측정된 밀도로부터 다음 식을 사용하여 구하였다.

$$X_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

여기서 ρ_c 는 결정영역의 밀도(1.455g/cm³)이며 ρ_a 는 비결정영역의 밀도(1.335g/cm³)이다.

3. 결과 및 고찰

2-1. Copolyester의 합성

일반적으로 PET는 acid component로써 DMT 또는 terephthalic acid(TPA), glycol component

Polyester의 개질에 관한 연구 II. Polyethylene Glycol Units가
Polyethylene Terephthalate의 물성에 미치는 영향

로써 EG를 사용하여 이들의 축중합 반응에 의해 생성된다.

본 실험에서는 DMT와 EG를 사용하였고, 제 3의 component로써 PEG-400을 사용하여 용융 축중합 방법으로 copolyester를 합성하였으며 합성의 기본 반응식을 Fig.1에 나타내었다.

이 그림에서 보는 바와 같이 축중합은 에스테르교환반응과 축중합반응으로 진행되는 두 단계의 합성반응이다.

첫번째 단계인 에스테르교환반응은 DMT, EG,

PEG로부터 oligomer를 합성하는 반응으로서, DMT와 EG가 반응한 oligomer[I], DMT와 PEG가 반응한 oligomer[II], DMT와 EG 및 PEG가 반응한 oligomer[III]의 3가지 형태의 oligomer가 생성된다. 반응시 PEG의 DMT에 대한 반응성이 EG보다 작으므로 PEG와 DMT를 먼저 1시간 정도 반응시켜 methanol이 유출되는 것을 확인한 후 EG를 가입하여 반응을 진행시켰으며 반응의 종료점은 methanol이 더 이상 유출되지 않는 점으로 정하였다.

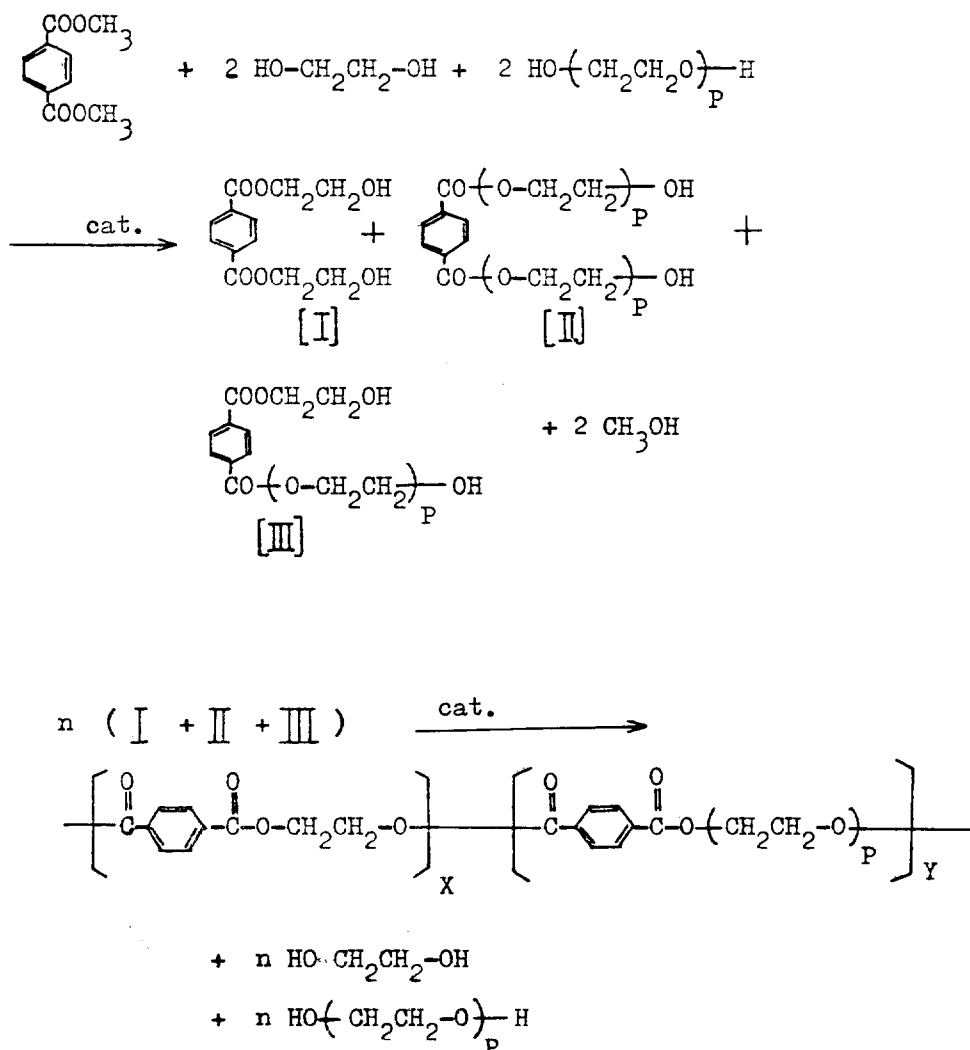


Fig. 1. Scheme for the synthesis of (polyethylene terephthalate/polyethylene glycol terephthalate) copolyester

Table 1. Copolyester Samples.

Sample No.	Monomer Feed		Polymer Composition		Reduced Viscosity η_{sp}/c
	EG Mole %	PEG-400 Mole %	EG Unit Mole %	PEG-400 Unit Mole %	
1	100	0	100	0	0.620
2	98	2	98.4	1.6	0.643
3	95	5	96.2	3.8	0.652
4	92	8	93.3	6.7	0.645
5	83	12	89.8	10.2	0.580
6	84	16	86.2	13.8	0.592
7	80	20	83.7	16.3	0.534

EG; Ethylene Glycol, PEG-400; Polyethylene Glycol 400

두번째 단계인 축중합반응은 oligomer를 축중합시켜 중합도를 높이는 반응이다. 이 반응은 평형반응인 관계로 고진공, 고온, 강력한 교반이 요구된다. 또한 최대의 중합도를 높이기 위해서는 적당한 반응시간이 요구된다.

본 실험에서는 285°C, 0.3mmHg 이하의 진공하에서 3시간 정도 반응시켰으며 반응의 종료점은 교반기 motor에 걸리는 부하가 감소하기 시작하는, 즉 용융점도가 감소하기 시작하는 점을 택하였다. 생성된 중합물은 회갈색이며 점도가 높은 상태였다.

Table 1에는 합성시 가해진 단량체의 비와 합성된 copolyester중의 glycol unit의 비를 나타내었으며, Ostwald 점도계를 사용하여 측정된 상대점도로부터 환원점도를 구하여 그 결과도 함께 나타내었다.

이 표에서 보면 처음 반응물로 넣어준 PEG-400의 양과 copolyester 내에 들어있는 PEG-400 unit의 함량에 차이가 생긴 것을 볼 수 있는데 이는 PEG-400의 DMT에 대한 반응성이 EG보다 작으므로 oligomer제조시 PEG-400이 완전히 반응하지 못한 채 남아있다가 축중합 반응시 고진공 조건에서 condensate로 되어 반응제 밖으로 배출되는데 기인하는 것으로 생각된다.

또한 점도는 0.58에서 0.70dl/g사이의 값을 보이는 데 이는 polyester로서 제반 물성측정에 충

분한 점도인 것으로 판단된다.

3-2. Copolyester의 분석

합성된 copolyester내에 사용된 제 3의 component인 PEG unit가 함유되어 있는지 확인하기 위하여 적외선 분광분석을 행하여 Fig. 2의 (a)에 PET, (b)에는 copolyester의 spectrum을 각각 나타내었다.

Fig. 2의 (a)와 (b)를 비교해보면 polyester의 특징적인 band들인 2955, 2880cm⁻¹의 CH₂, 1720 cm⁻¹의 C=O, 1120, 1104cm⁻¹의 C—O—C(ester) 및 1410cm⁻¹의 phenyl stretching band들은 공통으로 나타나있다. 그런데 (b)의 경우 939cm⁻¹에서 C—O—C(ether) band가 나타나 있는 것을 볼 수 있다.

이와같이 copolyester의 적외선 spectrum에서 C—O—C(ether) band를 확인함으로써 PEG unit가 polymer chain 내에 함유되어 있는 것을 알 수 있으며, 이는 Daniel⁶⁾이 diethylene glycol을 사용하여 만든 copolyester의 적외선 spectrum에서 971cm⁻¹의 위치에서 diethylene glycol unit의 C—O—C(ether) band를 확인한 결과와 잘 부합된다고 볼 수 있다.

또한 copolyester chain 내의 PEG unit의 함량을 정량하기 위하여 PET와 copolyester에 대한 핵자기공명분석을 행하였으며, Fig. 3에 PET와 copolyester의 NMR spectrum을 (A)와 (B)에 각각 나타내었다.

Fig. 3을 살펴보면 benzene ring의 aromatic proton (a)는 모두 7.9ppm에 나타나 있고 me-

thylene proton의 경우, $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \end{array}$ 의

proton (b)가 4.6ppm에서, $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}- \\ | \end{array}$ 의 proton (c)는 3.4ppm에서 각각 나타나 있음을 볼 수 있다.

이와같이 PET와 copolyester의 NMR spectrum을 비교할 때 copolyester의 spectrum에서는 PET의 spectrum에는 나타나지 않는 3.4ppm의 proton peak가 나타나는 것으로 보아 copolyester 내에 PEG unit가 함유되어 있

Polyester의 개질에 관한 연구. II. Polyethylene Glycol Units가 Polyethylene Terephthalate의 물성에 미치는 영향

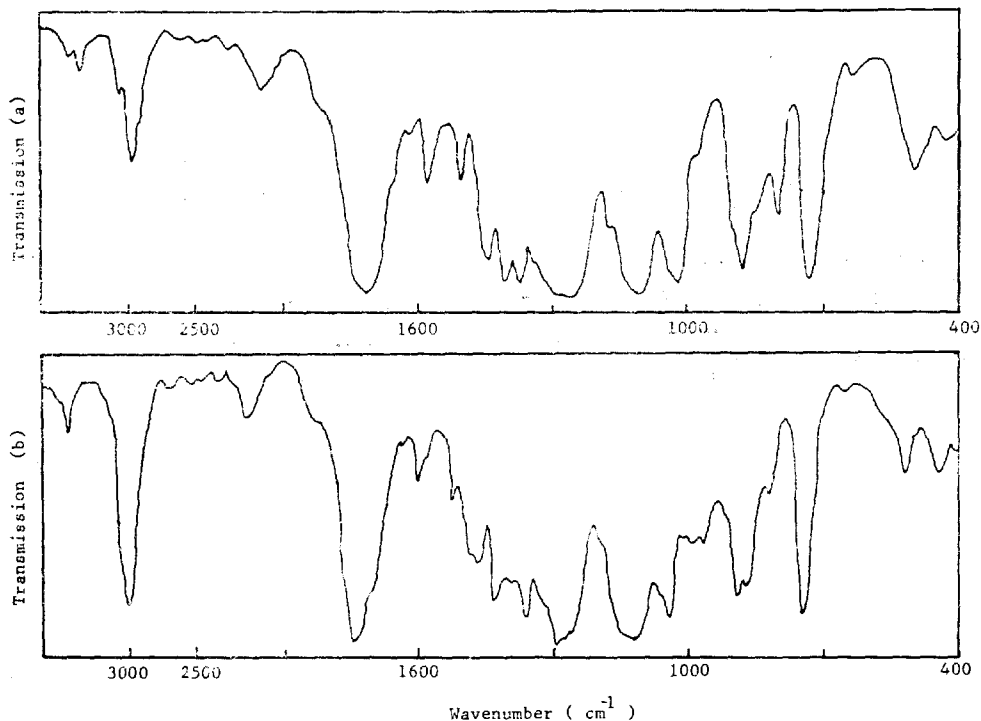


Fig. 2. Infrared spectra of (a)PET, (b) copolyester (PEG-400 unit; 20mole%)

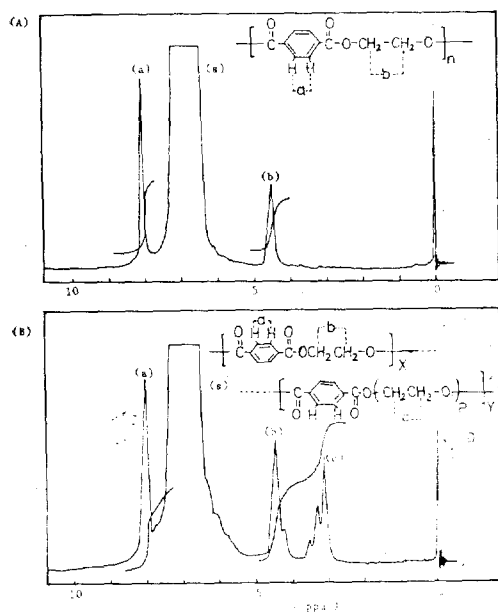


Fig. 3. NMR spectra of (A)PET, (B)copolyester (PEG-400 unit; 16mole%)

한번 확인할 수 있었다. 그리고 이 peak를 적분하여 copolyester 내의 PEG unit의 함량을 정량하였으며 이에 관한 내용은 이미 보고한 바 있다⁷.

3-3. Copolyester의 열적성질

합성반응시 제 3의 단량체로서 PEG-400을 공축합시켜 copolyester를 제조하였으며 copolyester chain내 PEG unit의 함량을 변화시켜 chain의 구조를 변화시켰다. 이러한 copolyester chain의 구조 변화에 따른 열적성질의 변화를 살펴보기 위하여 DSC를 사용 열분석을 행하였다.

얻어진 DSC thermogram의 pattern을 Fig. 4에 나타내었으며 이와같은 thermogram으로부터 T_g , T_{cc} , T_m 및 T_c 를 살펴볼 수 있었다.

3-3-1. 유리전이온도

앞서의 DSC분석결과로부터 합성된 copolyester 내의 PEG-400 unit의 함량에 따른 유리전이온도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 보면 copolyester chain 내에 PEG-

400 unit의 함량이 증가함에 따라 T_g 는 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 chain 내에 C—O—C(ether) linkage가 도입됨에 따라 polymer chain의 flexibility가 증가되어 일어나는 현상으로 생각되며, 이를 설명하기 위하여 공중합체에서 각 component들의 chain flexibility와 T_g 와의 관계를 나타낸 Gibbs-Di marzio⁸ 식 (1)과 Pochan⁹ 식 (2)로 비교하여 보았다.

$$M_A(\alpha_A/W_A)(T_g - T_{gA}) + M_B(\alpha_B/W_B)(T_g - T_{gB}) = 0 \dots\dots\dots (1)$$

$$\ln T_g = m_A \ln T_{gA} + m_B \ln T_{gB} \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 5의 경우 PET를 A, polyethylene glycol-400 terephthalate를 B로 하여 PEG-400 unit의 mole% 변화에 따른 T_g 의 측정치를 circle로 나타내었으며 (1)식에 의한 이론치를 실선으로, (2)식에 의한 이론치를 점선으로 나타내었는데, 이를 보면 실험치와 두 이론치가 잘 부합되는 것을 볼 수 있으며 이는 copolyester chain 내에 PEG unit가 도입됨에 따라 chain의 flexibility가 증가한다는 사실을 뒷받침해 준다고 할 수 있다.

3-3-2. 저온결정화온도(T_{cc})와 저온결정화열(ΔH_{cc})

PET의 경우 비결정상태에서 승온시키는 과정에 저온결정화현상이 일어난다는 것은 이미 보고되어 있으며^{10,11}, Wunderlich는 polymer의 저온결정화는 주로 loop의 발생, 결정화할 수 없는 결함, chain end 등의 장애요인으로 인하여 chain segment의 확산속도가 결정화속도보다 작은 경우의 결정화현상으로서 결정화중심 바로 이웃에 위치한 결정화할 수 있는 segment만이

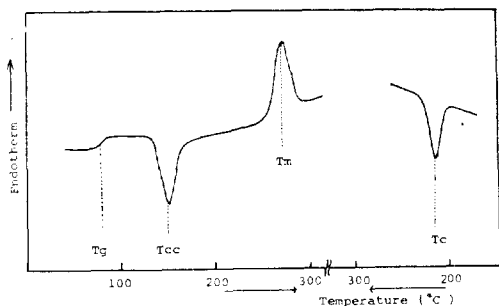


Fig. 4. Schematic DSC Thermogram of Copolyester.

결정화하게 된다고 보고하였다¹².

합성된 copolyester 시료의 DSC thermogram 으로부터 T_{cc} 를 구하였으며, 또 그 exo peak의 면적으로부터 ΔH_{cc} 를 구하여 copolyester chain 내의 PEG-400 unit의 함량에 따른 이들의 변화를 Fig. 6 및 Fig. 7에 각각 나타내었다.

Fig. 6에서 보면 PEG unit의 함량이 증가함에 따라 T_{cc} 는 감소하고 있으며 이는 PEG unit의 함량 변화에 따른 T_g 의 변화와 유사한 경향임을 알 수 있다. 즉 PEG unit의 함량이 증가함에 따라 copolyester chain의 flexibility가 증가되어 T_g 가 낮아지고 이에 따라 보다 낮은 온도에서 부터 segment가 운동하여 polymer chain의 결정화가 시작되기 때문에 T_{cc} 가 낮아지게 된다고 생각된다. 이것은 저온결정화가 T_g 부근의 온도에서 발생한다는 Dole¹³의 설명과 잘 부합된다.

또한 Fig. 7에서 보면 PEG unit의 함량이 증가함에 따라 ΔH_{cc} 가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 copolyester중 결정화하는 분율이 작아진다는 것을 의미하며, 이는 Wunderlich¹²의 저온결정화현상에 대한 설명에서와 같이, PEG unit가 결정화할 수 없는 결함으로 작용하여 결

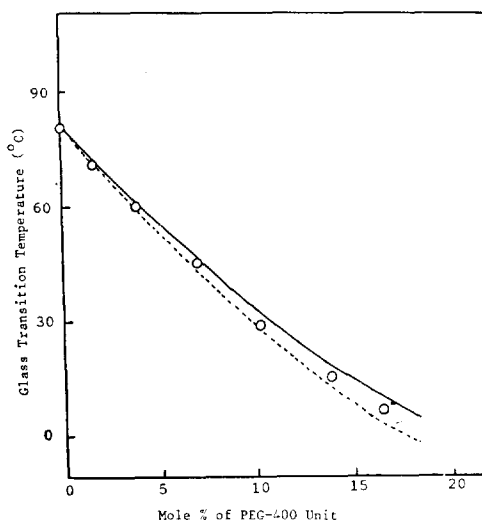


Fig. 5. Effect of PEG-400 unit on the glass transition temperature of copolyester; ○, experimental; —, Gcalculated by Gibbs-Di Marzio equation; ---, calculated by Pochan's equation.

정확히 결정성장을 방해하기 때문이라 생각된다.

3-3-3. 융점(T_m)

Fig. 8에는 합성된 copolyester 내의 PEG-400 unit의 함량에 따른 융점 변화를 나타내었다.

Fig. 8을 보면 PEG unit의 mole%가 증가함에 따라 T_m 은 직선적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상을 공중합체의 T_m 에 관하여 Flory¹⁴가 제안한 다음 식 (3)을 이용하여 검토하여 보았다.

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

이 식을 보면 T_m 은 ΔH_u 와 X 의 함수로 표시되며, ΔH_u 가 일정하다고 가정할 경우 X , 즉 결정화할 수 있는 분율이 감소됨에 따라 T_m 은 직선적으로 감소하게 된다는 것을 알 수 있다. 이 식으로부터 계산된 T_m 의 이론치를 Fig. 8에 실선으로 나타내었으며 이는 실험치와 잘 일치되고 있다. 또한 식 (3)을 이용하여 $\ln X$ 와 T_m 관계의 기울기로 부터 ΔH_u 를 구하였으며 그 값은 2100 cal/mole로 Edgar¹, Takahashi¹⁵ 등이 구한 2200, 2600 cal/mole과 비슷한 값이었다.

3-3-4. 결정화온도(T_c)

DSC 강은 thermogram으로부터 결정화온도를 측정하여 copolyester내의 PEG-400 unit의 함량에 따른 T_c 변화를 Fig. 9에 표시하였다.

Fig. 9를 보면 PEG unit의 함량이 증가함에 따라 T_c 도 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 비결정성의 PEG unit가 첨가됨에 따라 결정화할 수 있는 chain의 결정성장을 방해하여 보다 낮은 온도에서 결정화온도가 나타나게 되는 것이라고 생각된다.

3-4. Copolyester의 결정화도

합성한 copolyester 내의 PEG unit의 함량에 따른 결정화도의 변화를 보기 위하여 밀도구배

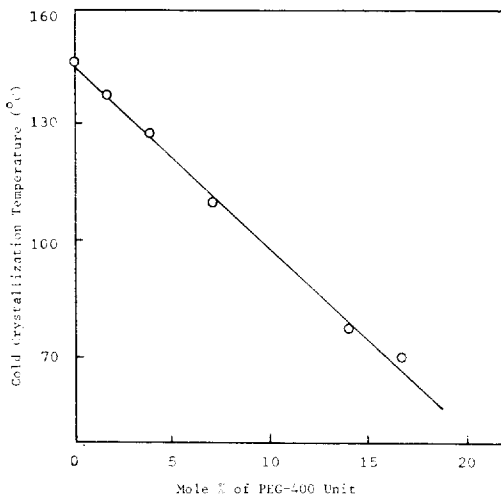


Fig. 6. Effect of PEG-400 unit on the cold crystallization temperature of copolyester.

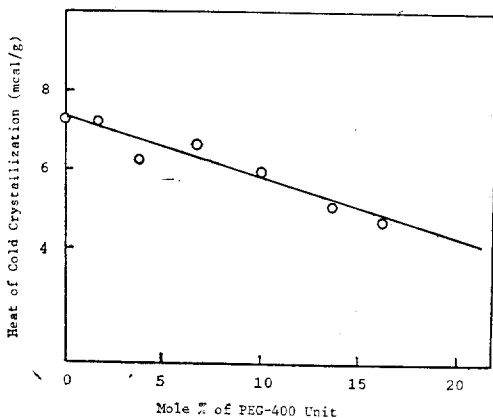


Fig. 7. Effect of PEG-400 unit on the heat of cold crystallization of copolyester.

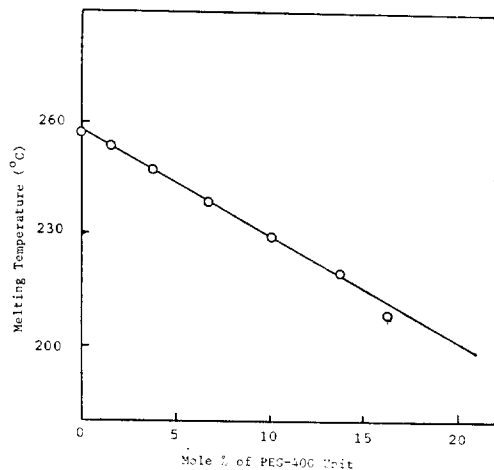


Fig. 8. Effect of PEG-400 unit on the melting temperature of copolyester; o, experimental; —, calculated by Flory's equation.

관을 사용하여 밀도를 측정하였고 이로부터 결정화도를 구하였으며, PEG-400 unit 함량에 따른 결정화도의 변화를 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10을 보면 PEG unit의 함량이 증가함에 따라 결정화도는 감소하는 현상을 볼 수 있으며 이는 다음 두가지 원인으로 생각해 볼 수 있다.

첫째, copolyester가 결정화할 때 PEG unit는 결정화할 수 없어 비결정질로 남아있게 되고 또한 이것이 결정화할 수 있는 chain의 결정성장마저 방해하여 결정화도가 감소하게 되며, 둘째, PEG unit의 밀도가 PET chain의 밀도보다 작

기 때문에 PEG unit의 함량이 증가함에 따라 copolyester 전체의 밀도가 낮아지게 되어 결정화도의 감소에 일부 기여하게 된다고 생각된다.

그리고, polymer의 T_m 은 성장된 결정이 용해하는 점이며, T_c 는 용융상태로부터 냉각과정에 결정화가 진행되어 결정질을 생성하는 온도이므로 결정화도와 T_m 및 T_c 의 상관관계를 보기 위해 Fig. 11에 이들의 관계를 도시하였다.

Fig. 11를 보면 결정화도가 증가함에 따라 T_m 및 T_c 는 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 앞서 PEG unit의 함량 증가에 따라 copolyester의 T_m 과 T_c 는 감소되었고 결정화도 역시 감소된 사실을 연관지으면 당연한 결과라고 생각할 수 있다. T_m 에 대한 보충설명을 하자면, 앞서 Flory 식에서 보았듯이 결정화할 수 있는 chain의 분율이 많아질수록 T_m 이 증가한다고 설명되는데 이는 곧 결정화도가 크다는 것은 결정화할 수 있는 분율이 많기 때문인 것이라고 볼 때 결정화도의 증가에 따른 T_m 의 증가 현상은 쉽게 이해될 수 있다.

4. 결 론

PET의 물성변화를 기하기 위하여 PEG-400을 제 3의 단량체로 사용하여 copolyester를 합성하

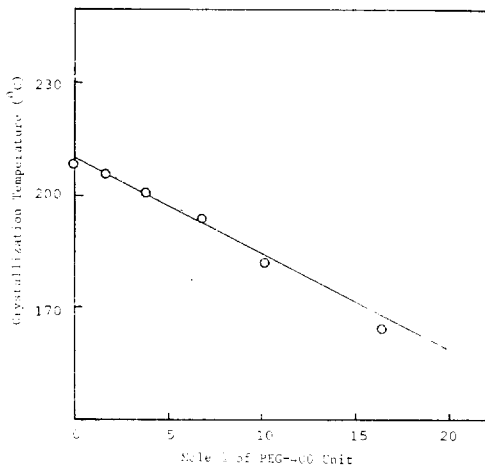


Fig. 9. Effect of PEG-400 unit on the crystallization temperature of copolyester.

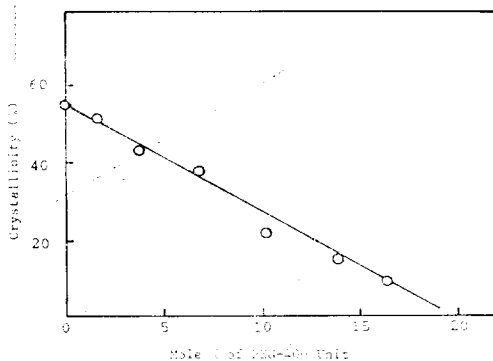


Fig. 10. Effect of PEG-400 unit on the crystallinity of copolyester.

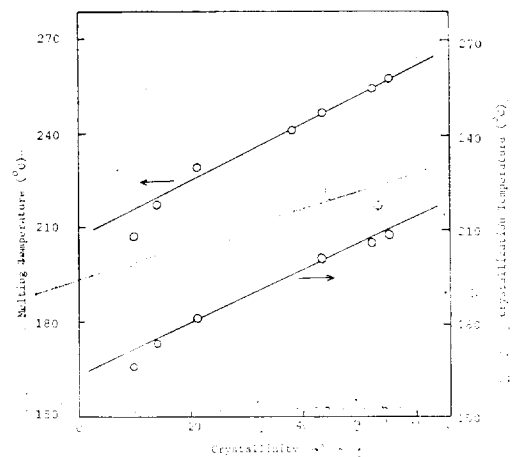


Fig. 11. Relationship between crystallinity and melting temperature, crystallization temperature of copolyester.

였다.

얻어진 copolyester의 적외선 분광분석, 핵자기공명 분석으로부터 copolyester chain내에 PEG unit가 함유되어 있음을 확인하였으며 핵자기공명 분석으로 PEG unit의 함유량을 정량하였다.

그리고 copolyester의 구조와 열적성질 간의 상관관계를 살펴보기 위하여 DSC분석을 행하였으며 그 결과 T_g , T_{cc} , T_m , T_c 및 ΔH_{cc} 는 copolyester 내의 PEG unit의 함량증가에 따라 모두 감소하였다. 이로부터 copolyester chain내에 PEG unit가 함유됨에 따라 chain의 flexibility가 증가되며, PEG unit가 copolyester의 결정화를 저해한다는 결론을 얻었다.

본 연구는 한국과학재단의 연구비(No.82-506)에 의해 수행된 연구내용 중 일부이며, 한국과학재단에 깊은 감사를 드리는 바입니다.

References

1. O. B. Edgar, and R. Hill, *J. Polym. Sci.*, **8**, 1 (1952).
2. W. H. Charch and J. C. Shivers, *Text. Res. J.*, **29**, 536 (1959).
3. G. K. Hoeschle and W. K. Witsiepe, *Angew. Makromol. Chemie*, **29/30**, 267 (1973).
4. O. Sengen, T. Okada, T. Ishii and Y. Yamamoto, *Kobunshi Ronbunshu*, **36**, 783 (1979).
5. J. A. Moore, Ed., "Macromolecular Synthesis" Col. Vol. 1, p.17, John Wiley & Sons, New York, N. Y. (1971).
6. W. W. Daniel and R. E. Kitson, *J. Polym. Sci.*, **33**, 161 (1958).
7. T. O. Ahn, K. W. Cho and S. W. Lee, *Polym.(Korea)*, **6**, 205 (1982).
8. E. A. Di Marzio and J. H. Gibbs, *J. Polym. Sci.*, **40**, 121 (1959).
9. J. M. Pochan, C. L. Beathy, and D. F. Pochan, *Polymer*, **20**, 879 (1979).
10. C. W. Smith and M. Dole, *J. Polym. Sci.*, **20**, 37 (1956).
11. N. D. Scott, *Polymer*, **1**, 144 (1960).
12. B. Wunderlich, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1395 (1958).
13. M. Dole, *Kolloid Z.*, **165**, 40 (1959).
14. P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848 (1955).
15. M. Takahashi and M. Nishio, *Kobunshi Kagaku*, **14**, 649 (1957).

Copolyester Studies. II. The Effects of Polyethylene Glycol Units on the Properties of Polyethylene Terephthalate.

Tae Oan Ahn, Kil-Won Cho and Sang-Won Lee*

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University.

**Dept. of Chemical Engineering, Soongjun University.*

(Received October 29, 1984 ; Accepted November 10, 1984)

Abstract : The modification of polyethylene terephthalate(PET) by introducing polyethylene glycol (PEG) units has been studied. Copolyesters composed of ethylene glycol terephthalate/polyethylene glycol terephthalate, containing up to 20mole% of PEG units have been prepared by melt polycondensation. The chemical structure of the copolyester was characterized by I.R., and the composition of it was determined by N.M.R. Thermal properties, analyzed by differential scanning calorimetry, have been discussed in terms of structure differences and particularly the effect of composition on chain flexibility. The melting temperature of the copolyester is decreased with increasing the content of PEG units in the copolyester chain, and this result is confirmed to Flory's equation. The glass transition temperature, cold crystallization temperature, and crystallization temperature of the copolyester are decreased with increasing the content of PEG units in the chain, where the glass transition temperature is discussed with Gibbs-Di Marzio's equation. Degree of crystallinity, measured by density, decreases with increasing the content of PEG units in the copolyester chain.