

## Poly(ethylene terephthalate) 계 Copolyester

### Poly(ethylene terephthalate) Copolyesters

안 태 원\*

#### 서 론

Poly(ethylene terephthalate)(PET)는 1941년 영국의 J. R. Whinfield 와 J. T. Dickson 등에 의해 최초로 합성되었으며, 섬유로서의 공업화는 1948년 Du Pont에 의해 Dacron이란 상표로 시판된 것이 그 시작이다. 또한 film 으로서는 1953년 ICI, 1954년 Du Pont에 의해 시판이 시작되었고, 성형 재료로서도 1966년 Teijin 및 Akzo에 의해 glass fiber 가 보강된 grade 가 개발되어 섬유, film, 성형재료 전분야에 걸쳐 널리 사용되고 있다.

PET는 분자구조상 용점이 높고 고결정성을 가져 기계적 특성 및 화학적 안정성이 우수하지만 그 기능면에 있어서 흡습성, 염색성, 제전성 및 난연성이 불량하고 결정화속도가 늦어 성형가공시 수축변형을 초래하는 문제점이 있다. 따라서 이러한 PET의 단점들을 보강시키기 위하여 물성 개질 및 개질에 따른 고분자량의 중합물을 얻기위한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1~3</sup>.

본 고에서는 PET의 개질 방법중 공중합법을 중심으로 공중합물의 제3성분의 종류 및 조성인 물성에 미치는 영향을 살펴보고 아울러 공중합법에 의한 PET 개질의 사례를 고찰해 보고자 한다.

#### Copolyester의 합성

PET 계 copolyester는 dimethyl terephthalate

(DMT) 및 ethylene glycol (EG)에 제3의 성분을 투입하여 용융중축합으로 합성하며, 이때 사용되는 제3의 성분으로는 diacid, diol, hydroxy acid 혹은 이들의 조합을 들 수 있다.

용융중축합은 일반적으로 ester 교환반응과 중축합반응의 2 단계 반응으로 진행되는데, copolyester를 합성할 때는 제3성분의 반응성을 고려하여 반응순서를 결정하는 것이 필요하다. 예를 들면 제3성분이 diol인 경우 ester 교환반응시 DMT와의 반응성이 EG보다 떨어지므로 DMT와 제3성분을 먼저 반응시키고 난 후 EG를 투입 반응시키게 된다. 또한 중축합반응은 고온 고진공하에서 반응이 진행되므로 각 성분의 손실이 일어나며 결과적으로 polymer의 조성은 원료투입시의 조성보다 서로 다르게 된다. 따라서 copolyester의 구조를 알기 위해서는 중합후 조성 분석을 다시 행하여야만 하는데 성분 분석방법으로는 IR spectrum 또는 NMR 분석법을 통상 사용한다<sup>4</sup>.

한편 제3성분이 고분자 물질인 block copolyester의 경우, 공 block 성분이 ester기와 불활성인 구조로 되어 있을 때는 용융중축합법을 사용하지만 공 block 성분이 polyester계이면 ester 교환반응때문에 용융중축합법을 사용할 수 없으므로 미리 합성한 homopolyester를 용융상태에서 blending 하는 방법을 사용한다<sup>5</sup>.

\* 서울대학교 공과대학 공업화학과(Tae-Oan Ahn, Dept of Chemical Technology, College of Engineering, Seoul National Univ., Seoul 151, Korea)

## Copolyester의 조성과 물성

### 열적 성질

Copolyester는 제3성분의 종류 및 그 조성에 따라서 열적 성질이 변화한다. 열적 성질중 특히 Tg와 Tm은 중합물의 물성과 관계가 깊으므로 이에 대해 검토해 보고자 한다.

**유리전이 온도(Tg)** Copolymer의 조성과 Tg와의 상관관계를 하나의 식으로 정리하고자 하는 노력은 빈번히 행하여져 왔다. 그 가운데 대표적인 것은 Gordon-Taylor 식<sup>6</sup>으로 copolymer의 Tg는 제3성분의 종류 및 무게 분율에 의존하게 변화하게 된다.

$$M_a(T_g - T_{g_a}) + k M_b(T_g - T_{g_b}) = 0 \quad (1)$$

단,  $M_a, M_b$  : 각 homopolymer의 무게분율  
 $k$  : copolymer의 특성 상수

Fig. 1<sup>7-10</sup>은 제3성분으로 여러가지 diacid 및 diol을 사용한 copolyester의 Tg와 조성비와의 관계를 표시한 것으로 제3성분의 무게분율의 증가에 따라 Tg가 감소하며 대부분 Gordon-Taylor 식과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

제3성분이 diol인 경우 flexible chain의 길이

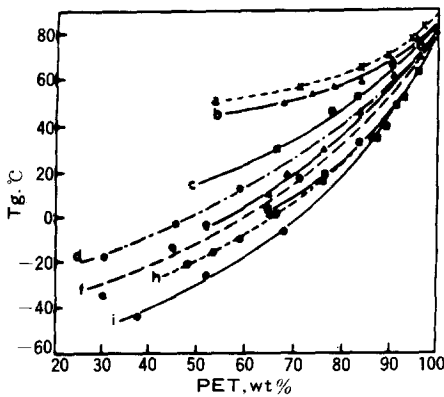


Fig. 1. Effect of wt % of various diacids and diols on the glass transition temperature of copolyesters:

- |                         |                   |
|-------------------------|-------------------|
| a. PET/1, 4-butanediol  | f. PET/azelate    |
| b. PET/1, 5-pentanediol | g. PET/PEG 1350   |
| c. PET/1, 6-hexanediol  | h. PET/dodecanate |
| d. PET/sebacate         | i. PET/adipate    |
| e. PET/PEG 400          |                   |

가 길어짐에 따라 Tg가 감소하지만 diacid의 경우는 이러한 규칙이 반드시 성립하지는 않는 것으로 보인다. 또한 Tg의 감소효과는 diol 보다 diacid가 크며 이것은 Fig. 1에서 methylene 기의 수가 4개로 동일한 1, 4-butanediol과 adipic acid를 각각 제3성분으로 한 copolyester의 Tg변화를 보면 알 수 있다.

**융점(Tm)** Copolyester의 조성과 Tm과의 상관관계는 Flory에 의해 제안되어<sup>11</sup> 현재까지도 널리 적용되고 있다.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_f} \ln X \quad (2)$$

단,  $T_m, T_m^0$  : copolymer 및 homopolymer의 융점  
 $\Delta H_f$  : 반복 단위당 융해열  
 $X$  : 결정성 homopolymer의 물분율

Fig. 2<sup>8-10, 12</sup>는 여러가지 diacid 및 diol의 조성에 따른 Tm의 변화를 plot한 것이다. 제3성분이 저분자량인 경우 종류에 관계없이 Flory 이론과 잘 일치하지만 polytetramethylene glycol (PTMG) 4000과 같이 분자량이 큰 diol의 경우에는 Flory 식에 벗어남을 알 수 있다. 이것은 diol의 분자량이 커서 copolyester의 구조가 random형 보다는 block형을 이루기 때문으로

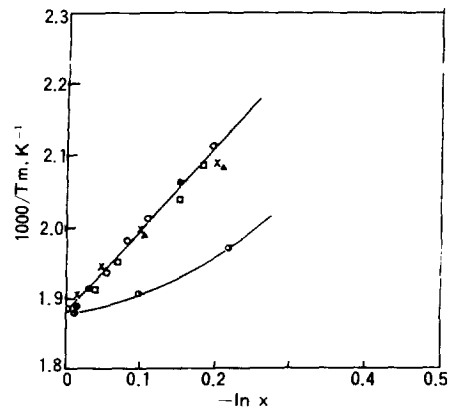


Fig. 2.  $1/T_m$  vs  $-\ln x$  plot for PET copolyesters;  
 ● : PET/diethylene glycol    × : PET/adipate  
 ○ : PET/1, 6-hexanediol    ▲ : PET/dodecanate  
 □ : PET/PEG 400    ● : PET/PTMG 4000

생각되며, 이러한 block 형의 copolyester가 Flory 이론에 벗어나는 현상은 diacid 를 사용한 경우에도 관찰된 바 있다<sup>13</sup>. 따라서 동일한 조성비의 copolyester 를 만드는 경우 Tm 의 감소효과를 줄이기 위해서는 block 형으로 만드는 것이 유리하게 된다.

### 결정화 거동

**결정화도** Copolymer 의 조성과 결정화도와 의 상관관계를 하나의 식으로 나타낸 예는 문헌 상에 나타나 있지 않지만, 일반적으로 제 3 성분 이 도입됨에 따라 결정성이 감소하는 경향을 가진다.

예를 들면 polyethylene glycol (PEG) 및 1,3 - butanediol (1,3-BD) 등의 diol 을 제 3 성분으로 사

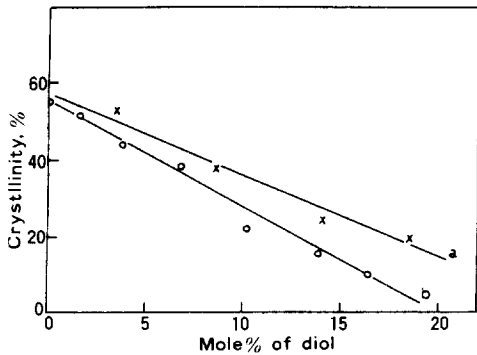


Fig. 3. Effect of mole % of diols on the crystallinity of PET copolyesters;  
a. PET/1,3-butanediol b. PET/PEG 400

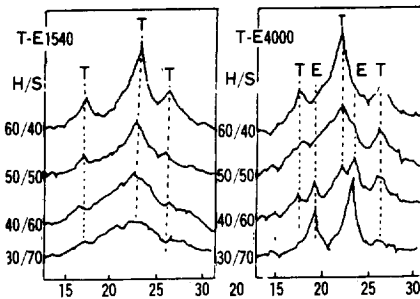


Fig. 4. X-ray diffraction intensity curves of PET/PEG block copolyesters;  
H/S : the weight ratio of hard to soft segments  
T : peak of PET  
E : peak of PEG

용한 copolyester 의 경우 Fig. 3.에서<sup>9</sup> 보는 바와 같이 첨가되는 제3성분의 양이 증가함에 따라 결정성이 감소함을 알 수 있다. 또한 isophthalic acid 및 decanedicarboxylic acid 등의 diacid 를 제 3 성분으로 사용한 copolyester 의 경우도 제 3 성분의 양이 증가함에 따라 결정화도가 감소하며 특히 그 함량이 30mol% 이상이 되면 결정성이 거의 소멸하는 것으로 보고된 바 있다<sup>7</sup>.

한편 block 공중합체에 있어서도 결정화도는 공중합 block 단위의 길이가 충분히 길고 결정성인 경우 그 조성에 따라 각 block 단위의 결정구조가 공존하면서 변하게 되는 것으로 알려져 있다. Fig. 4는 공중합 block 단위의 길이가 비교적 짧은 PEG 1540과 충분히 긴 PEG 4000을 제 3 성분으로 한 copolyester 의 X-선 회절곡선을 서로 비교한 것이다<sup>14</sup>.

PEG 1540의 경우 PET 의 함량이 감소됨에 따라 PET 의 결정 peak 가 감소되어 PET/PEG가 30/70의 경우 완전히 소멸되고 있다. 그러나 PEG 4000의 공중합체에 있어서 PET 의 결정구조는 PET 의 함량이 감소됨에 따라 점차 사라지고 있는 반면에 PEG 4000의 결정구조는 점점 커지고 있음을 볼 수 있다. 따라서 block 단위의 길이가 충분히 긴 block copolyester 에서는 두 결정구조가 각 block 단위의 조성에 따라 서로 공존하면서 변하고 있음을 알 수 있다.

**결정화 속도** 고분자의 결정화 속도 측정 방법은 시료를 용융상태로 부터 결정화 시키려는 온도까지 재빨리 냉각시켜 시간에 따른 결정화도를 측정하는 등온결정화 방법이 많이 사용되고 있다. 이러한 등온 결정화의 kinetics 에 관한 이론은 다음의 Avrami 식<sup>15</sup>으로 나타낼 수 있다.

$$1 - X_t = \text{Exp}(-kt^n) \quad (3)$$

단,  $X_t$  : 시간  $t$ 에서의 결정화 분율

$k$  : kinetic rate constant

$n$  : Avrami 지수

일반적으로 결정화 속도는 (3)식에서  $X_t$ 가 1/2 이 될 때의 시간인 반결정화시간( $t_{1/2}$ )을 구하여 비교하는 방법이 흔히 이용된다.

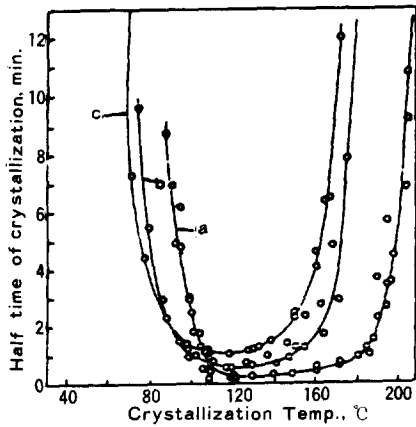


Fig. 5. The rate of crystallization of PET/sebacate copolyesters.

Mole % of sebacate : a. 15% b. 25%  
c. 30%

Fig. 5는 sebacic acid 를 제 3 성분으로 한 copolyester 의 결정화 온도에 대한  $t_{1/2}$ 의 변화곡선으로서<sup>16</sup> diacid, 즉, sebacic acid 의 함량이 증가함에 따라 최대 결정화 온도가 낮아지며  $t_{1/2}$ 이 길어짐을 알 수 있다. 이러한 결정화 거동은 제 3 성분으로 diol을 사용하였을 경우에도 Fig. 5와 같은 경향을 보인다.<sup>9,10</sup>

그러나 PET/PEG block copolyester의 경우에는 비교적 넓은 온도 범위에서 결정화 속도가 빠른 경향을 보이는 데, 이는 낮은 온도에서도 PEG unit로 인해 주쇄의 유동성이 좋은 상태로 유지되어 결정의 형성이 잘되기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

### 기계적 성질

Copolyester에 있어서 제 3 성분의 함량증가에 따라  $T_g$ ,  $T_m$  및 결정화도가 감소함은 이미 설명하였다. 이러한 물성변화에 따라 기계적 성질의 변화를 보기 위하여 diethylene glycol(DEG)을 제 3 성분으로 한 경우에 있어서 stress-strain curve를 Fig. 6에 표시하였다.<sup>17</sup> Fig. 6에 의하면 DEG의 함량이 증가함에 따라 강도가 감소하고 신도는 증가하는 현상을 보이고 있다. 이는 앞서 살펴본 바와 같이 제 3 성분의 함량이 증가함

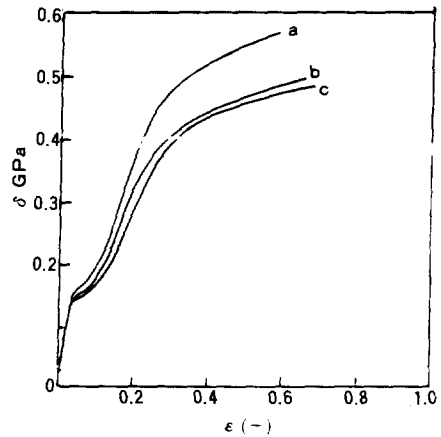


Fig. 6. Stress-strain curves of PET/diethylene glycol copolyester fibers.

DEG wt % : a. 0.87 b. 1.17 c. 3.05

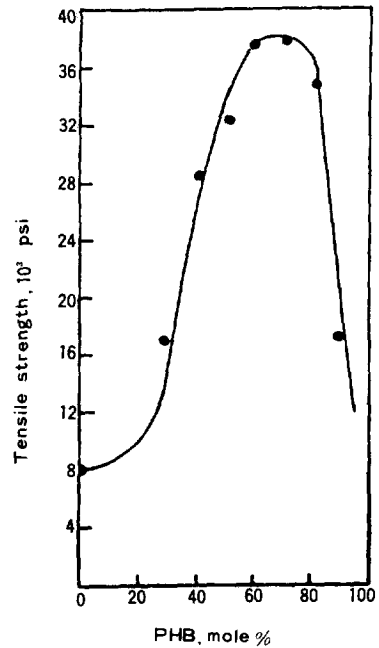


Fig. 7. Tensile strength of PET/p-hydroxybenzoic acid copolyester.

에 따라 copolyester 의 결정성이 떨어지기 때문인 것으로 볼 수 있다.

한편 최근에 발표된 흥미있는 결과는 p-hydroxybenzoic acid(PHB)를 PET와 공중합시키

는 경우이다. PHB 를 제 3 성분으로한 copoly-ester는 Fig. 7에서 보듯이 PHB 함량이 증가함에 따라 tensile strength가 증가하여 PHB 가 60 mol% 일때 최대치를 나타내며 그 이상에서는 다시 저하되는 현상을 보이고 있다<sup>18</sup>.

따라서 공중합에 의해서 PET 에 제 3 성분이 도입됨에 따라 기계적 성질이 반드시 저하된다고 볼 수 만은 없다.

PET/PEG block copolyester 에서는 일반적으로 PEG 함량이 증가할 수록 강도는 감소하나 탄성이 좋아지는데 PEG의 분자량이 4,000이상인 경우에는 soft segment 인 PEG 부분에서 결정화가 일어나 young 율이 높아지고 탄성회복율이 저하되는 등 탄성특성이 나빠진다<sup>19</sup>.

### Copolyester 의 공업적 응용

공중합형 PET는 초기에는 PET의 염색성, 흡습성, 제전성등의 단점을 보완하기 위해 개발이 시작되었으나 그 후 난연성, 고무탄성등의 특수기능을 부여하는 측면과 항 pilling성 및 결정화속도를 향상시키려는 측면으로 응용분야를 확대하고 있다. 이

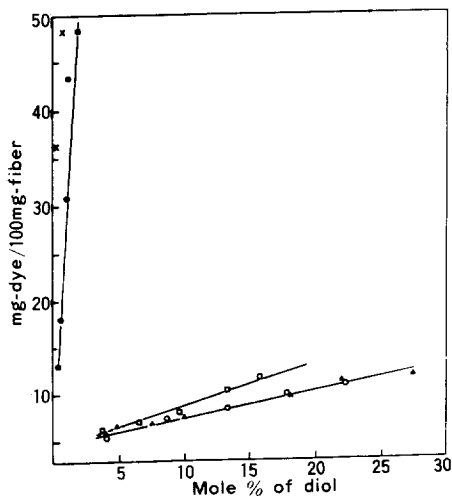


Fig. 8. Effect of mole % of various diols on the dye uptake of copolyesters;

- : PEG 1000      □ : PEG 400
- : PEG 1350    ▲ : 1,6-hexanediol
- × : PEG 2800    ○ : 1,5-pentanediol

와같이 copolyester 의 응용 예는 여러가지가 있으나 그 중 공업적 가치가 큰 것들을 부문별로 검토해 보겠다.

### 염색성 향상

PET 의 염색성이 좋지 않은 것은 결정성이 높고, 그 구조가 산 및 염기와 반응성이 작은 ester 결합구조로 이루어진 점이 가장 큰 이유이다. 따라서 공중합을 행하여 PET 의 우수한 물리적, 기계적 특성을 유지하면서 그 결정구조를 일부 파괴하여 염색성을 향상시키려는 연구가 많이 진행되어 왔다.

Fig. 8<sup>9, 12</sup>은 각종 제 3 성분의 함량변화에 따른 염착량의 변화를 나타낸 것으로 분자량이 큰 PEG 가 특히 월등한 효과를 나타내고 있음을 알 수 있다.

그러나 PEG 는 열 및 가수분해에 약하고 광안정성이 떨어지는 단점이 있으므로 이에 대한 보완이 필요하다.

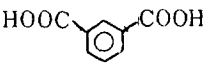
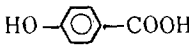
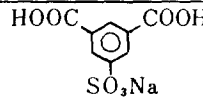
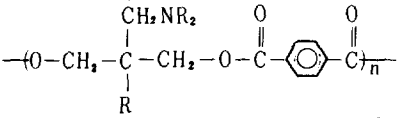
한편 분산염료에 대한 염색성을 개선하기 위해 특허상에 발표된 제 3 성분들을 보면 PET의 결정성을 떨어뜨리기 위하여 bulky·하거나 flexible한 구조를 가진 것들이 흔히 사용된다. 이러한 것들을 제 3 성분으로 사용한 copolyester 는 염색성은 크게 개선되나 강도등의 기계적 특성이 저하되므로 적절한 조성을 결정해야 한다.

산성염료나 염기성염료에 대한 염색성을 부여하기 위하여 이들에 대한 반응성이 큰 관능기를 가진 제 3 성분을 사용하는 방법도 이미 알려져 있으며 sodium sulfoisophthalic acid 는 그 대표적 예라고 할 수 있다. Table 1에는 이염성 copolyester fiber 에 공업적으로 사용되는 단량체의 종류 및 함량을 나타내었다<sup>5, 20</sup>.

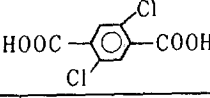
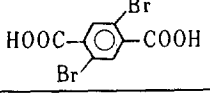
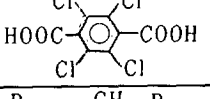
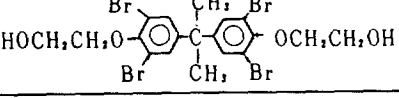
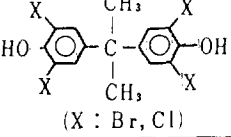
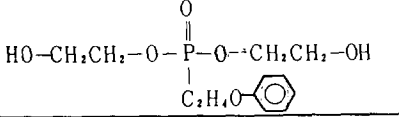
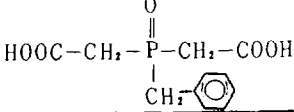
### 난연화

섬유제품의 난연화에 대한 법적 규제가 강화됨에 따라 PET 의 난연화도 다양하게 연구되어 오고 있다. PET 의 난연화는 적물을 후가공함으로써 난연성을 부여하는 방법, 방사 단계에서 난연제를 소량 첨가하는 방법 및 중합 단계에서 난연성 화합물을 공중합시키는 방법 등이 있다.

**Table 1.** 이염성 Copolyester Fiber 공업화 현황

| Type         | Comonomer   | 첨가량        | Producer              | 상품명            | 생산년도         |
|--------------|---|------------|-----------------------|----------------|--------------|
| 분산염료<br>이염형  |  | 10-12mol % | Goodyear<br>Toyobo    | Vyter<br>-     | 1958<br>-    |
|              |  | 14mol %    | EMS<br>Nichiray       | -<br>-         | -<br>1964    |
|              | $HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$<br>$C(CH_2OH)_4$   | 5wt%       | Chemstrand<br>Kuraray | Fiber-K<br>-   | 1960<br>1964 |
| 염기성염료<br>가염성 |  | 2-3mol %   | Du Pont               | Dacron<br>T-64 | 1958         |
| 산성염료<br>가염성  |  | Blend      | Toyobo                | Ceres          | 1972         |

**Table 2.** 난연성 Copolyester 용 Comonomer

| Type                              | 공 단 량 체   |
|-----------------------------------|---|
| Halogenated<br>Diacid             |                   |
|                                   |                  |
|                                   |                  |
| Halogenated<br>Diol               |                  |
|                                   | <br>(X : Br, Cl) |
| Phosphorous<br>Containing<br>Type |                  |
|                                   |                  |

난연성 copolyester 에 사용 가능한 단량체들로  
는 할로겐화 diacid 및 diol, 함인화합물등이 있으  
며 Table 2 는 그 예를 보인 것이다.<sup>21</sup>

난연성 copolyester 의 경우도 단량체의 혼입  
에 따라 강도 및 modulus 등의 기계적 특성이 저  
하되므로 단량체의 종류에 따라 적절한 조성의  
선택이 필요하다. 공업화된 유일한 제품인 Du-  
Pont의 Dacron 900F는 ethylene oxide와 tetra-  
bromobisphenol A 를 반응시켜 얻은 제 3 성분을  
3.7mol % 공중합시킨 것으로 큰 물성의 저하없  
이 우수한 난연효과를 나타내는 것으로 알려져 있  
다.<sup>22</sup>

그러나 공중합법에 의한 PET 의 난연화는 아  
직 경제성을 크게 인정받고 있지 못하나 내구성  
이 우수하고 공해문제 등에 유리하며 영구적인  
난연성 부여 방법으로 크게 주목받고 있다.

**고무 탄성 부여**

PET 탄성체는 초기 고탄성 섬유인 spandex 가  
너무 고가이므로 이를 대체하기 위해 집중 연구  
되기 시작했다.

PET 에 탄성을 부여하기 위해서는 PET 를  
hard segment로 하고 polyalkylene oxide를 soft  
segment로 한 block copolyester 를 사용하게 된  
다. 여기서 soft segment 인 polyalkylene oxide

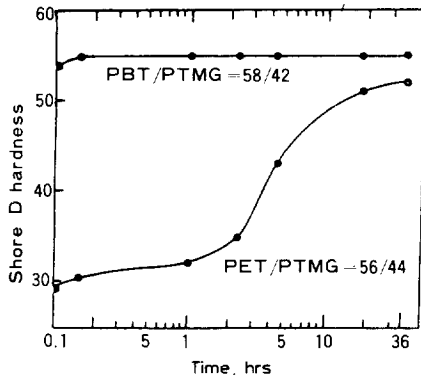


Fig. 9. Hardening rate of injection-molded samples of block copolyesters.

로는 처음에 PEG 를 많이 사용하였으나 PEG 는 가수분해에 너무 예민하여 PTMG 가 선호되었으며 또한 hard segment 인 PET 도 결정화가 어렵고 물성에 경시변화가 일어나 PBT 로 대체되었다.

Fig. 9. 는 PBT/PTMG 및 PET/PTMG block copolyester 로 된 사출 시편의 경도를 시간 경과에 따라 측정하여 그 변화를 본 것으로<sup>23</sup> PET / PTMG 의 경우 시간 변화에 따라 hardness 가 크게 변화하고 있으나 PBT/PTMG 의 경우에는 별로 변화하지 않고 있다. PBT/PTMG copolyester 탄성체는 Du Pont 과 Toyobo 에 의해 열가소성 엘라스토머(TPE)로서 상업화되어 내열성 및 내유성을 요구하는 곳에 사용되고 있다.

### 참 고 문 헌

1. 이 유건, 폴리머, 5, 294(1981).
2. 안 태완, 폴리머, 5, 8 (1981).
3. 안 태완, 조 길원, 이 상원, 폴리머, 9, 410

- (1985).
4. 안 태완, 조 길원, 이 상원, 폴리머, 6, 205 (1982).
5. H. F. Mark, S. M. Atlas and E. Cernia, *Man-Made Fibers Vol. 3*, Intersci. Pub., p. 21 (1968).
6. M. Gordon and J. S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, 2, 493 (1952).
7. T. Kashima and K. Etoh, *Kobunshi Ronbunshu*, 37, 567 (1980).
8. T. Kiyotsukuri and C. Y. Cho, *Sen-i Gakkaishi*, 39, T-331 (1983).
9. 안 태완, 조 길원, 이 상원, 폴리머, 8, 415 (1984).
10. 안 태완, 김정호, 미 발표 자료
11. P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 848 (1955).
12. Y. Negi et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 2291 (1983).
13. Y. Iwakara, Y. Taneda and J. Uchida. *J. Appl. Polym. Sci.*, 5, 108 (1961).
14. O. Sangen et al., *Kobunshi Ronbunshu*, 36, 783 (1979).
15. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 8, 212 (1940).
16. J. B. Jackson and G. W. Longman, *Polymer*, 10, 873 (1969).
17. J. Militky et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 1195 (1980).
18. R. W. Lenz and J. I. Jin, *Polymer News*, 11, 200 (1986).
19. D. K. Gilding and A. M. Reed, *Polymer*, 20, 1454 (1979).
20. K. Watanabe, Y. Arimatsu, and S. Ohmori, *Sen-i Gakkaishi*, 29, T-363 (1973).
21. 홍 성일, 화섬 61호, 14 (1984).
22. 원 영부, 화섬 38호, 47 (1978).
23. G. K. Hoeschele, *Polym. Eng. Sci.*, 14, 848 (1974).