

Poly(ethylene succinate-co-ethylene terephthalate)

공중합물의 미세구조와 결정화거동

박 상 순·정 재 호·임 대 우*·임 승 순†

한양대학교 공과대학 섬유공학과, *제일합섬 기술연구소

(1995년 10월 27일 접수)

Sequence Distribution and Crystallization Behavior of Poly(ethylene succinate-co-ethylene terephthalate)

Sang Soon Park, Jae Ho Jeong, Dae Woo Im*, and Seung Soon Im†

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

*R&D Center, Cheil Synthetic Inc., Kiheung-eup, Kyungki-do, Korea

(Received October 27, 1995)

요 약: 이성분계 랜덤공중합물인 poly(ethylene succinate-co-ethylene terephthalate) (PES/PET)를 합성하였으며, ¹H-NMR 분광기를 이용하여 전 조성범위에 걸쳐 sequence 분포를 조사하였다. 이러한 공중합물의 용점강하 거동을 예측한 결과, PET 공중합물의 경우에는 PBS/PBT의 경우와 마찬가지로 결정이 어느 한쪽에 의해서 단독적으로 이루어 진다고 보고 Flory의 용점강하 이론에 적용하였을 때 실제 측정된 용점과 잘 일치하지 않았다. X-선 회절패턴을 분석한 결과, PET의 조성이 풍부한 부분에서는 일부 PES가 PET결정내로 연합하여 공결정화가 형성되지만, PES의 조성이 풍부한 부분에서는 B(degree of randomness)값을 측정한 결과 블록경향이 강하여 PET의 PES 결정내로의 연합이 어렵다고 보았다.

ABSTRACT: The binary random copolyesters of poly(ethylene succinate-co-ethylene terephthalate) (PES/PET) were synthesized and their sequence distributions were investigated over the entire range for copolyester compositions by ¹H-NMR spectroscopy. In the case of PES/PET copolymers, the theoretical melting points predicted by Flory's melting depression equation based on the assumption that the crystal is formed only in one part of PES or PET in the case of PBS/PBT system were not fitted to the experimental melting points. From the result of X-ray diffractogram, PES/PET could be cocrystallized by the incorporation of PES into PET crystallite at the PET-rich composition, but it was thought that the incorporation of PET into PES at the PES-rich composition was difficult because of the blockiness of copolyesters at that composition, which was determined by the degree of randomness.

Keywords: poly(ethylene succinate-co-ethylene terephthalate), sequence distribution, degree of randomness.

서 론

여러가지 성분비로 이루어진 공중합물들은 반응온도 및 출발물질의 합성조건에 따라 sequence 분포를

변화시킨다고 알려져 있으며, 이러한 sequence 분포의 결과를 해석하면 중합물의 분자쇄가 어떤 구조형태-블랜드, 블록 및 랜덤형태를 갖는가를 판단할 수 있다고 보고되었다.^{1~3}

Yamadera와 고이는 poly(ethylene terephthalate) (PET)/poly(ethylene sebacate) 공중합물연구에서 NMR분석법을 이용하여 트리아드 (triad) 분율을 계산해서 미시구조를 분석한 바 있으며, 또한 Korshak 등은² sequence 분포가 물분율과는 달리 반응기구와 합성방식에 따라 결정된다고 보고하였다. 실제로 Matlengiewicz 등은³ 중합온도를 변화시키면서 반응시 이용된 공단량체들간에 반응성의 차이가 나타난 공중합물은 분자쇄 구조가 랜덤 또는 블록공중합물로 뚜렷하게 변한다는 것을 확인한 바 있다.

이와같이 단량체들간의 반응성 차이로 인하여 형성된 sequence 분포는 결정화거동에도 크게 영향을 미치게 됨은 주지의 사실로 알려져 있다. 일반적으로 이성분계 (A/B) 공중합물에서의 결정화거동은 다음과 같이 세가지 형태로 나눌 수 있다고 알려져 있다.^{4,5} 첫째는 결정을 형성할 수 있는 각각의 요소가 서로 다른 요소를 배제하며, 독립적으로 결정을 형성할 수 있는 각각의 요소가 서로 다른 요소를 배제하며, 독립적으로 결정을 형성하는 것이고, 다음은 한쪽에서는 독립적으로 결정이 형성되고 다른쪽에서는 어느정도 공결정화가 발생하는 경우이다. 마지막으로 전범위에 걸쳐 격자파 각미터가 한쪽 결정에서 다른쪽 결정으로 연속적으로 변화하며 공결정화하는 경우가 이에 속한다.

이러한 성질중 공결정화거동은 폴리에스테르계 공중합물에서는 일이 나기 어렵지만 폴리아미드계 공중합물에서는 공결정화가 쉽게 일어난다고 보고되어져 왔다.⁶⁻¹⁰ 그 이유에 대해 Edgar와 Hill은¹¹ 폴리에스테르/폴리에스테르 공중합물의 경우에는 *p*-페닐렌의 결합이 분자쇄상에서 기울어지는 경향이 있어 결정형성에 방해작용을 일으키기 때문에 공결정화하기 어렵고, 폴리에스테르/폴리아미드계 공중합물의 경우에는 아미드기에 의한 강력한 수소결합력에 의하여 *p*-페닐렌의 결합이 분자쇄의 선상에 끌어 당겨져서 분자쇄가 규칙적으로 밀착되므로 공결정화가 발생한다고 설명하였다.

그러나, 최근에는 폴리에스테르계 공중합물의 경우에도 많은 공결정화현상이 보고되고 있으며,¹²⁻¹⁵ 이러한 현상은 주로 랜덤공중합물인 경우에 잘 일어난다고 알려져 있다. 즉, 랜덤공중합물의 결정화는 결정을 형성할 수 있는 sequence 길이의 차이에 의해

서 달라지는데, 어느 한쪽으로 결정이 지배될 때 sequence 길이가 길어야 쉽게 결정을 형성할 수 있다고 보고 있다.¹⁶ 이를 Lenz¹⁷는 poly(ethylene terephthalate-co-succinate) 공중합물의 연구에서 terephthalate의 조성이 풍부한 각각의 공중합물들을 열처리시 용점 및 결정화도가 증가하는데 이것은 terephthalate unit에 의한 blockness의 증가 (또는 terephthalate unit의 sequence 길이의 증가)에 의한 것이라고 보고한 바 있었다. 이와 같이 많은 연구에도 불구하고 PES/PET의 공중합물의 경우에 있어서 sequence 분포와 결정화거동을 관련시킨 연구가 지금까지 보고되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 이러한 공중합물의 함량별 sequence 분포와 결정화거동을 관련지어 공중합물의 특성을 살펴 보았다.

실 험

시 약. 이용된 시약은 dimethyl terephthalate (DMT ; 삼성석유화학), ethylene glycol (EG), 그리고 succinic acid (SA ; Shinyo)를 사용하였다. 또한 반응촉매로는 zinc acetate (Zn), titanium isopropoxide (TIP), antimony trioxide (Sb)는 Aldrich사 제품으로 정제없이 사용하였다.

PES/PET 공중합물의 합성. Bis(2-hydroxyethyl terephthalate) (BHET)를 완전히 용해한 후 SA와 EG의 몰비를 1 : 1.2로 하여 투입하였다.⁵ 이때 BHET와 SA의 조성을 달리하여 다양한 조성의 PES/PET co-oligomer를 얻을 수 있었다. 이때 사용된 촉매는 TIP (1.0×10^{-3} mol/SA 1mol)이었고, 이후 반응온도를 230°C까지 일정하게 승온시키면서 혼합물을 반응시켰다. 유출물이 더 이상 나오지 않고 환류탑 상부의 온도가 60°C이하로 떨어졌을 때 반응을 종료시켰다.

얻어진 PES/PET co-oligomer (150 g)에 Sb촉매 400 ppm을 투입하고 고진공 (<0.5 torr)하 250°C에서 3~4시간 반응시킨 후 급냉시켜 PES/PET공중합물을 합성하였다.

분 석. 300 MHz의 ¹H-NMR (Bruker AMX 300)을 사용하여 PES는 CDCl₃, PET와 PES/PET 공중합물은 혼합용매 (trifluoroacetic acid-*d*/CDCl₃)

-d, (7/3=V/V)에 용해시켜 중합물의 조성 및 sequence 분석을 하였다.

또한 DMT함량에 따른 공중합물의 용점측정을 위하여 시차주사열량계 DSC, DuPont 2100)를 사용, 승온속도 10 °C/min으로 측정하였다. X-선 회절장치 (Rigaku-Denli)를 사용하여 공중합물의 조성에 따른 결정성의 변화를 관찰하였으며, X-선광원으로는 Ni-filtered, 45 KV, 40 mA, Cu-K α radiation을 이용하였다.

또한 각각의 중합물 0.25 g을 취하여 용매인 o-chlorophenol 25 mL에 넣고 6시간 동안 90°C에서 녹인 후, 항온실에서 25±0.05°C을 유지하면서 Ubbelohde visco neter (Schott Gerate®, capillary i.d. : 0.78 mm)를 이용하여 자동점도계인 AVS-

350 (Schott Gerate®)으로 고유점도를 측정하였다.

결과 및 고찰

PES/PET공중합물의 조성분석. PES/PET 공중합물 내에 결합된 terephthalate unit와 succinate unit의 조성비는 단일중합체인 PES, PET 및 PES/PET 공중합물의 ¹H-NMR 스펙트럼 (Fig. 1)을 이용하여 구하였다. 이 결과로부터 에틸렌기의 양성자 피이크 (b ; 4.413 ppm, c ; 4.833 ppm), terephthalate내 벤젠고리의 양성자 피이크 (d ; 8.156 ppm), 그리고 succinate내 메틸렌기의 양성자 피이크 (a ; 2.87 ppm)를 확인하였다. 이때 공중합물내에 DMT의 함량이 증가할수록 succinate 피이크 (a)의 면적은

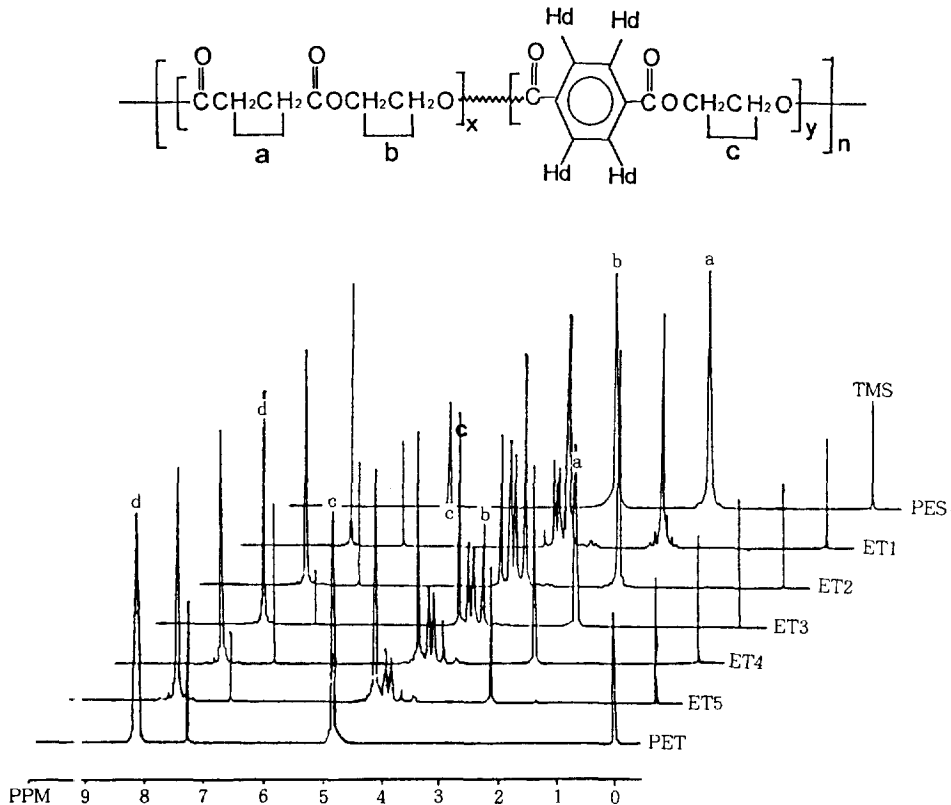


Fig. 1. ¹H-NMR spectra of PES/PET copolymers.

Table 1. Feed Composition and ¹H-NMR Composition of PES/PET Copolymers

Polymer	Feed Composition		Actual Composition by ¹ H-NMR	
	Succinate	Terephthalate	Succinate(mol%)	Terephthalate(mol%)
PES	100	0	100	0
ET1	90	10	89.9	10.1
ET2	60	40	61.3	38.7
ET3	40	60	40.4	59.6
ET4	20	80	20.1	79.9
ET5	10	90	10.4	89.6
PET	0	100	0	100

감소하고 페닐렌 피이크 (d)의 면적은 증가하였다. 이들 공중합물의 양성자 피이크 a와 d의 면적을 식 (1)과 (2)에 대입하여 조성비를 계산하여 이를 Table 1에 나타냈으며, 결과에서 투입조성과 분석된 실제조성은 잘 일치함을 알 수 있었다.

$$PES(mol\%) = \frac{I_a}{I_d + I_a} \times 100 \quad (1)$$

$$PES(mol\%) = \frac{I_d}{I_d + I_a} \times 100 \quad (2)$$

여기서,

I_a : succinate unit의 양성자 피이크의 면적

I_d : terephthalate unit의 양성자 피이크의 면적

PES/PET 공중합물의 미세구조. Fig. 2는 ET3의 ¹H-NMR 스펙트럼 결과로서, 에틸렌기의 양성자는 각기 피이크가 네 가지로 분리됨을 보여주고 있다. 에틸렌 단위를 중심으로 양쪽에 동일한 단량체가 결합되는 형태와 서로 다른 공단량체가 결합하는 형태에 따라 피이크는 분리되었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 에틸렌기를 중심으로 S-E-S, S-E-T (또는 T-E-S), T-E-T의 세 가지 종류의 트리어드 배열이 가능하다. 즉, 양쪽에 succinate (S) unit가 결합한 경우 (1), 한쪽에 succinate (또는 terephthalate)가 다른 한쪽에는 terephthalate (또는 succinate)가 결합한 경우 (3 및 3') 그리고 양쪽에 terephthalate (T) unit가 결합한 경우 (2)의 피이크가 나타났는데, 이때 3과 3'의 양성자는 화학적으로 동일하지 않음을 알 수 있다.

따라서 3과 3'의 피이크는 불균일계 결합의 양을 나타내는 척도로서, 에틸렌사슬의 양성자 피이크가 서로 다르게 화학이동이 일어남을 보여 주고 있으며, 이들 피이크 강도는 대체적으로 동일하게 나타나고

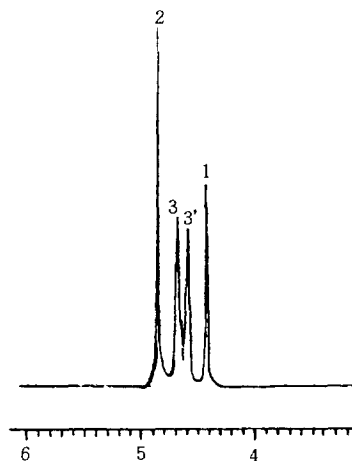
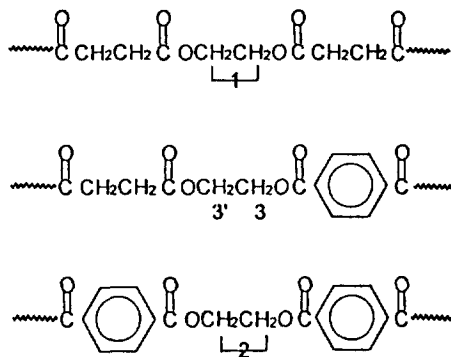


Fig. 2. The scheme of triads of PES/PET (ET3) copolymers.

있다.

Fig. 3은 PES, PET 및 PES/PET공중합물의 에틸렌기의 양성자 피이크경향을 나타낸 것으로서, T unit가 증가할수록 S-E-S (1) 피이크의 강도는 두

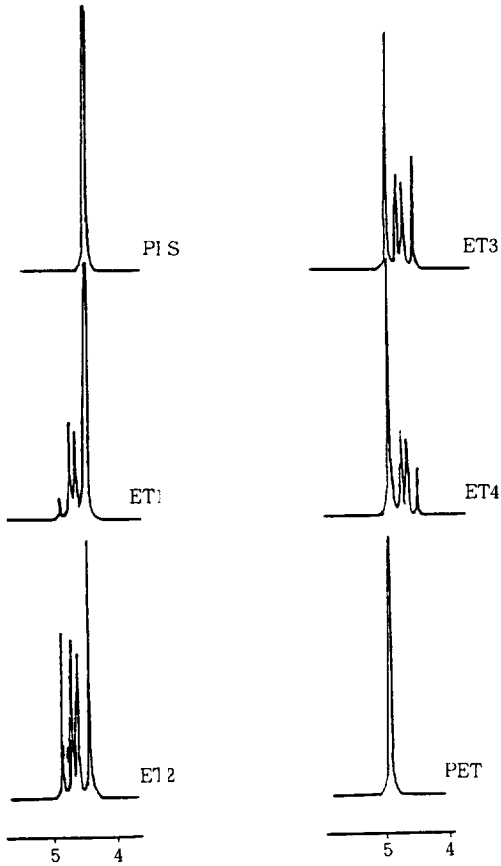


Fig. 3. ¹H-NMR : spectra variation of PES/PET copolymers.

릿하게 감소하며 T-E-T (2) 피이크의 강도는 뚜렷하게 증가하는 것으로 나타났다. 또한 불균일 계결합으로 에틸렌기를 중심으로 S-E-T (3')와 T-E-S (3)의 피이크 강도가 동일하다고 보면 트리아드분율은 $I_{S-E-T} = F_{T-E-S}$ 로 나타낼 수 있다. 따라서 에틸렌기를 중심으로 하는 트리아드 분율 (F_{SES} , F_{SET} , F_{TET})과 S와 T unit의 몰분율 (F_S , F_T)값을 구하여 Table 2에 나타냈다.

결과적으로 살펴보면, PES/PET공중합물의 전조성에 걸쳐 트리아드 분율 (F_S 및 F_T)과 몰분율 (X_0) 값이 잘 일치하는 것으로 볼 때 트리아드개념의 정확성을 간접확인할 수 있었다. 또한 Park과 Im은⁵ PES/PBT공중합물의 연구에서 공중합물들간의 상호작용으로 피이크들이 갈라지는 결과를 발견하고 이들

Table 2. Fraction of Triads and Molar Fraction of PES/PET Copolymers

Poly-mer	DMT unit mol%	Fraction of triads centered on glycol			Molar fraction of ester unit	
		F_{SES}	F_{SET}	F_{TET}	F_S	F_T
PES	0	1	0.	0.	1	0
ET1	10.1	0.796	0.190	0.014	0.891	0.109
ET2	38.7	0.376	0.466	0.158	0.609	0.391
ET3	59.6	0.164	0.480	0.356	0.404	0.596
ET4	79.9	0.042	0.337	0.621	0.210	0.790
ET5	89.6	0.012	0.210	0.778	0.117	0.883
PET	100	0	0	1	0	1

을 해석하는데 식(3)과 같은 degree of randomness (B)의^{1,16} 개념을 도입한 바 있으며, 또한 S와 T unit의 sequence 평균블럭길이 (L_{ns} , L_{nT})는 각각 P_{ST} 및 P_{TS} 의 역수값으로 계산하였다.

$$B = P_{ST} + P_{TS} \quad (3)$$

여기서, P_{ST} : S 다음에 T unit를 발견할 확률 ($= F_{SET}/2F_S$)

P_{TS} : T 다음에 S unit를 발견할 확률 ($= F_{TET}/2F_T$)

이러한 계산과정으로부터 PES/PET 공중합물의 조성에 따른 P_{ST} , P_{TS} , L_{ns} , L_{nT} , 그리고 B 값을 계산하여 표로 나타낸 것이 Table 3이다. sequence 평균블럭길이는 역시 조성에 따라 차이가 났으며, DMT의 함량이 증가할수록 T unit의 블럭길이가 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 B 값의 측정결과에서 ET2가 다른 공중합물에 비하여 블럭경향이 강하였고, 더욱이 ET2를 기준으로 DMT의 함량이 증가하면 B 값이 다소 증가하는 경향을 보여주었다. 그러나 공중합물의 B 값은 T unit의 조성에 관계없이 전반적으로 1에 가까운 통계적인 랜덤분포를 이루고 있음을 보여 주고 있다.

이러한 경향을 보다 구체적으로 제시한 Yoshie등의¹⁶ 연구를 트리아드 sequence 분포에 적용하고 이를 실제실험값 (F_{SBS} , F_{SBT} , F_{TBT})과 비교하여 나타낸 것이 Fig. 4이다. 즉, $B=1$ 이면 S와 T unit는 베르누이 (Bernoulli) 통계에 잘 적용된다고 알려져 있는데 PES/PET공중합물의 실제계산값들 역시 잘 일

Table 3. Probability, Block Length and Degree of Randomness of PES/PET Copolymers

Polymer	DMT unit Mol%	Probability of finding of unit		Block length		Degree of randomness
		P_{ST}	P_{TS}	L_{ns}	L_{nT}	B
PES	0	0	-	-	-	-
ET1	10.1	0.107	0.873	9.372	1.146	0.980
ET2	38.7	0.380	0.596	2.632	1.678	0.976
ET3	59.6	0.593	0.403	1.686	2.481	0.996
ET4	79.9	0.800	0.213	1.250	4.695	1.013
ET5	89.6	0.897	0.119	1.115	8.403	1.016
PET	100	-	0	-	-	-

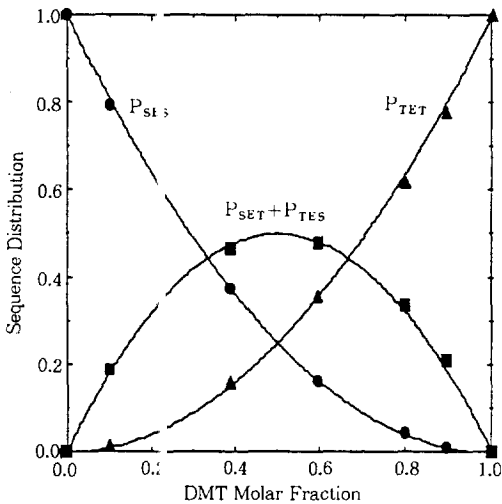


Fig. 4. Plot of the sequence distribution of the PES/PET copolymers.

치하는 것으로 베르누이 통계분포에 따르는 랜덤공중합물이 입증되었다.

PET/PES 공중합물의 결정화도 및 점도. PES/PET 공중합물을 주어진 일정온도에서 열처리시킨 후 결정화도 및 점도변화를 측정 한 결과가 Table 4 이다. 이때 공중합물의 결정화도 (X_c)값은 밀도구배법으로 측정 한 밀도값과 group contribution법을¹⁸ 통하여 이론적으로 계산된 완전결정역과 비결정역에서의 밀도값을 이용하여 계산하였는데, 얻어진 결과를 살펴보면 ET₁에서 X_c 가 가장 낮게 나타나는 것으로 볼 때 이 부근에서 최저융점 및 결정의 전이현상이 일어났을 즈임을 예상할 수 있었다. 또한 고유점도값의 결과에서는 ET₂를 기준으로 하여 DMT의

Table 4. Degree of Crystallinity and Inherent Viscosity of Various Annealed PES/PET Copolymers

Polymer	DMT unit (mol %)	Annealing Temperature (°C)	Degree of Crystallinity (%)	Inherent Viscosity (dL/g)
PES	0	70	48.2	0.521
ET1	10.1	65	43.4	0.457
ET2	38.7	-	28.0	0.428
ET3	59.6	130	38.8	0.508
ET4	79.9	190	37.4	0.509
ET5	89.6	200	30.3	0.553
PET	100	220	43.6	0.547

함량이 증가할수록 점점 증가하는 추세를 나타냈다.

PES/PET 공중합물의 용점감소. PES/PET 공중합물이 이전에 발표된 PBS/PBT 공중합물과⁵ 마찬가지로 PES와 PET간에 연합으로 인한 공결정화가 일어나지 않는다는 가정에서 Floy식(3)을 적용할 수 있으며, 이때 sequence 성장확률 (P)을 도입하여 몰분율 (X_a)를 대체할 수 있다는 많은 보고가 있었다.^{4,16,18}

이에 PES/PET 공중합물의 용점이 단지 T unit의 X_a 에만 의존하는지 아니면 트리어드분율 (F)에 더욱 의존하는지를 이론적으로 확인하고자 P 를 여러 가지 방법으로 설정하여 이들을 살펴보았다. 즉 PES/PET공중합물내에서 PES (또는 PET)가 결정화 될 때 PET (또는 PES)는 결정성장에서 배제되고 오직 PES (또는 PET)결정만이 형성되는 경우에서의 P 값은 F_{SES} (또는 P_{TET})으로 나타낼 수 있으며, 또한 PES/PET공중합물내에서 공결정형태가 아닌 각기 PES와 PET가 결정화되어 두 형태의 결정을 형성하는 경우에서의 P 값은 F_{SES} 와 F_{TET} 의 합으로 표현할

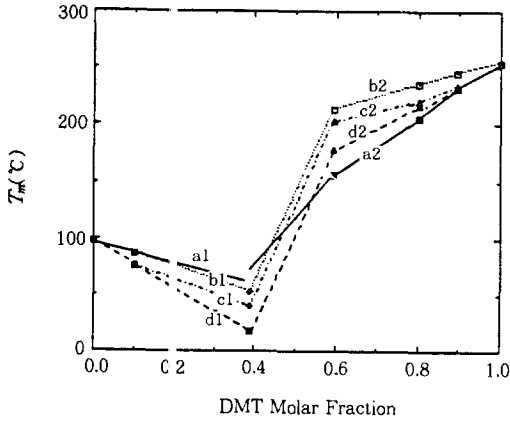


Fig. 5. Changes in melting temperature (T_m) of PES/PET copolymer as a function of composition ; a1, a2 : experimental T_m , b1, b2 : T_m derived from X_a , d1, d2 : T_m derived from F_{SES} (or F_{TET}), c1, c2 : T_m derived from $F_{SES} + F_{TET}$.

수 있었다.

따라서 P 를 도출하고 group contribution법으로¹⁸ 계산된 이론융해열값 (PES : 11 KJ/mol, PET : 25 KJ/mol)을 구하여 이를 식(4)에 대입하여 나타낸 결과가 Table 5이다.

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

여기서, T_m^0 , T_m : 단일중합체와 공중합체의 용점

R : 기체 상수 (8.314 J/mol K)

X_a : crystalline unit의 몰분율

ΔH_f : 이론융해열^{2,19}

Fig. 5는 Table 5에서 구한 각각의 이론융점과 실제용점을 terephthalate unit의 함량에 따라 도식화한 결과로서, 공중합물의 용점거동이 terephthalate unit 함량에 따라 서로 다른 경향을 보여주고 있다. 즉, terephthalate unit 함량이 상대적으로 적은 ET2 공중합물까지는 X_a 를 도입한 용점거동을 따랐지만, terephthalate unit 함량이 상대적으로 증가되는 ET3부터는 X_a 보다 F_{TET} 를 도입한 어느정도 용점거동을 따라감을 알 수 있었다. 이러한 현상은 PBS/PBT 공중합물내 일정량의 PBS와 PBT형태를 취하는 결정이 어느 한쪽방향으로 발현하여 PBT (또는 PBS)형태의 결정만 형성되며 이때 용점감소 거동은 F_{SBS} (또는 F_{TBT})를 이용한 $P_{값}$ 에 잘 일치된 결과와는 다른 거동을 보여주고 있다.⁵ 또한 공결정형태가 아닌 각기 PBS와 PBT가 결정화되어 두 형태의 결정을 형성하는 경우인 $P_{값}$ ($= F_{SBS} + F_{TBT}$)에도 불일치하는 경향을 보여주었다.

따라서 PES/PET 공중합물의 경우에 용점거동이 이들과 다른 형태로 나타나는 것은 PES 또는 PET가 단독으로 결정화하거나 또는 동시에 서로 독립적으로 결정을 형성하기보다는 서로 다른 공단량체들 (예 : ES, ET)이 연합하여 어느정도의 공결정을 형성했을 가능성이 있다고 보고 이를 살펴보았다.

X-선 회절과 미세구조 길이, 앞에서 기술한 바와 같이 열처리한 PES/PET 공중합물의 공결정화의 발생여부를 알기 위하여 X-선 회절분석결과를 나타낸 것이 Fig. 6이다. 열처리한 PES/PET 공중합물의 경우에는 ET2를 제외하고 모든 영역에서 예리한 결정 피크들이 나타남을 알 수 있었다.

이들의 결정구조를 살펴보면 ET1에서는 PES형태

Table 5. Comparison of Theoretically Estimated T_m with Experimentally Determined T_m of PES/PET Copolymers with Various Compositions

Polymer	DMT mol %	Actual T_m^0 After Annealing (°C)	Theoretical Melting Temperature T_m (°C)		
			T_m by X_a	T_m by F_{SBS} or F_{TBT}	T_m by $F_{SBS} + F_{TBT}$
PES	0	97	97	97	97
ET1	10.1	86	86	75	76
ET2	38.7	-	52	18	40
ET3	59.6	156	213	178	203
ET4	79.9	205	235	216	220
ET5	89.6	231	244	233	234
PET	100	254	254	254	254

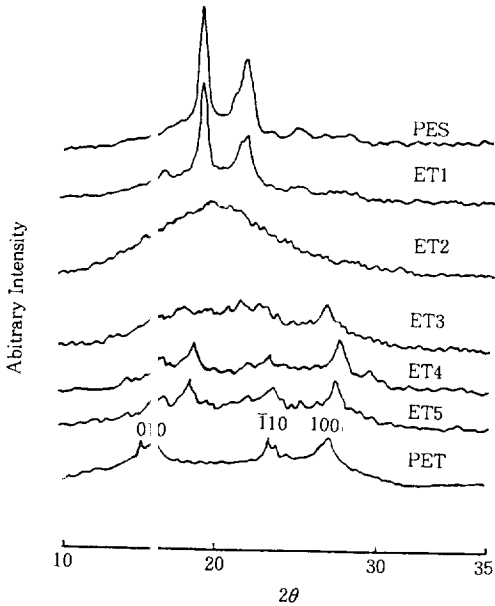


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of PES/PET copolymers with various compositions.

의 결정구조를 나타냈고 ET3에서 ET5까지는 PET 형태와 비슷한 결정구조가 나타남을 알 수 있었다. 그렇지만 이들 형태를 자세히 살펴보면 PES/PET 공중합물들이 이전의 보고와 같이 완전하게 PES 또는 PET 형태의 결정 패턴을 따르지 않음을 보여준다. 즉, ET4와 ET5의 공중합물의 경우는 PET에서 나타나지 않던 결정 피크가 18° 부근에서 나타났다.

이러한 결정피크는 PES의 결정피크에 의한 것으로 보여지며 이는 terephthalate unit의 함량이 많은 PES/PET 공중합물에서는 PES로 이루어진 분자쇄의 일부분이 PET 결정대로 연합이 되면서 새로운 형태의 결정 패턴을 나타낸 것으로 생각되었다.

이와 비슷하게 ET1의 경우에도 16° 부근에서 PET의 결정피크라고 볼 수 있는 새로운 형태의 결정피크가 나타나는 경향을 보여주었다.

그렇지만 Table 3의 degree of randomness (B)¹ 결과에 나타난 비와 같이 ET1과 ET2 공중합물에서의 블록경향은 다른 공중합물보다 더 강하므로 이 부근에서는 PET unit가 PES내로 연합했을 가능성은 더욱 희박해지고 PES가 단독으로 결정화했을 가능성이 커지는 것이다. 이와같이 X-선 결정패턴과

Flory의 용점감소기동으로¹⁸ 살펴보면, PES/PET 공중합물의 결정화는 succinate unit의 조성이 풍부할 때에는 분자쇄의 블록경향이 강하므로 PES가 PET의 결정형성을 배제하고 단독으로 결정화될 가능성이 큰 반면, DMT가 풍부한 조성에서는 PES 또는 PET에 의해 동시에 독립적으로 결정화가 이루어져 있다는 생각보다는 어느 한쪽이 다른쪽에 연합이 되어 공결정화됐다고 생각되었다. 이와같이 PES/PET 공중합물이 공결정화를 형성하게 된 이유를 설명하는 것은 쉽지 않지만 이전의 연구결과로부터 몇 가지 이유로 이러한 현상을 확인하였다.

즉, Edgar와 Hill의¹¹ 발표에 의하면 terephthalate unit의 반복단위길이는 5.80 \AA 로 이를 탄소수가 6개인 adipate unit의 반복단위길이는 5.19 \AA 로 차이가 나고, 또한 공중합물내에 존재하는 페닐렌 결합에 의하여 분자쇄축이 약간씩 기울어져 결정형성을 방해할 수 있기 때문에 공결정화하기는 매우 어렵다고 보고한 바 있었다. 그렇지만 Yos-hie 등은¹⁶ 이와같은 공단량체들간의 반복단위길이보다는 일련의 공단량체들이 결합하여 sequence 길이가 유사하게 되면 공결정을 형성할 수 있다고 보고하기도 하였다. 이러한 주장을 받아들여 adipate unit보다 반복단위 길이가 짧은 succinate unit가 여러개 이어져 terephthalate unit의 반복단위길이와 비슷해져 그로 인 용하였다. 이 분말의 전자 현미경 사진은 Fig. 2에 나타 이러한 논리를 가지면 sequence 길이가 다른 폴리에스테르/폴리에스테르 공중합물의 경우에도 이러한 현상이 관찰되어야 되지만 동일한 출발물질들(SA와 DMT)을 사용한 PBS/PBT 공중합물의 경우에는 전혀 이와같은 공결정화현상을 관찰할 수 없었기 때문이었다. 따라서 이와같은 공결정화현상은 공중합시 어떤 종류의 alkylene unit (에틸렌, 부틸렌 등)를 사용했는가 이러한 현상을 나타나게 하는 요인으로 생각되지만 이에 대한 세부적인 원인규명은 아직 확실하지 않다고 볼 수 있었다. 이와같이 PES/PET 공중합물에서의 공결정화현상은 기본적으로 공결정화하기 어려운 구조임에도 불구하고 나타난 현상이며 기존의 공결정화조건과는 상당히 무관하게 발생한 것임을 알 수 있었다.

결 론

PES/PET 공중합물의 미세구조 분석과 열적거동을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ¹H-NMR을 이용하여 PES/PET 공중합물의 미세구조를 파악하여 degree of randomness (*B*)를 측정 한 결과, DM_T 38.7 mol%까지는 상대적으로 블록의 경향이 강하고 그 이상의 조성에서는 랜덤분포에 가까웠다.

2. 용점거동을 살펴본 결과 DMT의 함량이 증가할수록 일정조성까지 용점이 감소하다가 다시 증가하는 경향을 나타냈으며 일정조성에서 공유점이 존재함을 확인 하였다. 또한 PES/PET 공중합물의 경우에는 이론적으로 예상되는 거동이 실제용점거동에서 벗어나며 따라 어느 정도의 공결정화가 진행된다는 가능성을 제시하였다

3. X-선 회절패턴을 분석한 결과 각각의 공중합물들은 일정조성에서 격자전이현상이 발생하였으며, 대다수의 폴리에스테르 공중합물들은 어느 한쪽방향으로 결정화가 지배된다고 보았지만, PES/PET 공중합물의 경우에는 일부 PES의 부분이 PET의 결정내에 연합하여 공결정화됨을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. R. Yamadera and S. Go, *J. Polym. Sci., A-1*, **5**, 2259 (1969).
2. V. V. Korshuk, S. V. Vinogradova, and V. A. Vasnev, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2209 (1973).
3. M. Matlengiewicz, M. Gibas, and E. Turska, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3255 (1979).
4. H. Y. Yoo, S. Umemoto, T. Kikutani, and N. Okui, *Polymer*, **35**, 1 (1994).
5. S. S. Park and S. S. Im, *J. Kor. Chem. Soc.*, **40**(1), x (1996).
6. A. J. Yu and R. D. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5361 (1959).
7. A. J. Yu and R. D. Evans, *J. Polym. Sci.*, **42**, 249 (1960).
8. M. Levine and S. C. Temin, *J. Polym. Sci.*, **49**, 241 (1961).
9. T. C. Tranter, *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 4289 (1964).
10. F. P. Prince, E. M. Pearce, and S. Kobayashi, *J. Macro. Sci., Part A*, **8**, 3533 (1970).
11. O. B. Edgar and R. J. Hill, *J. Polym. Sci.*, **1**, 8 (1952).
12. C. J. Kibler, A. Bell, and I. G. Smith, *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 2115 (1964).
13. W. Miesiri, J. Menczel, and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 719 (1982).
14. M. Scandola, *Macromolecules*, **25**, 1405 (1991).
15. N. Kamiya, Y. Yamamoto, Y. Inoue, and R. Chujo, *Macromolecules*, **25**, 1405 (1991).
16. N. Yoshie, Y. Inoue, H. Y. Yoo, and N. Okui, *Polymer*, **41**, 1360 (1992).
17. R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **63**, 343 (1978).
18. L. Mandelkern, "Comprehensive Polymer Science ; Crystallization and Melting", vol. 2, p. 391, Pergamon Press, Oxford, U. K., 1989.
19. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers ; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contribution", 3rd Ed., chap. 4 and 5, Elsevier, Amsterdam, 1990.