

토너 바인더용 분지화된 탄성 폴리에스테르 공중합체의 합성: 분지제의 영향

노형진*** · 임종관** · 이동호*** · 윤근병*†

*경북대학교 고분자공학과, **삼양사 신소재연구소, ***동양미래대학
(2011년 12월 16일 접수, 2012년 1월 7일 수정, 2012년 1월 16일 채택)

Preparation of Elastic Branched Copolyester for Toner Binder: Effects of Branching Agents

Hyung-jin Roh***, Jong-kwan Lim**, Dong-ho Lee***, and Keun-Byoung Yoon*†

*Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

**Advanced Polymer Material R&D Center, Samyang Corp., Daejeon 305-717, Korea

***Dongyang Mirae University, Seoul 152-714, Korea

(Received December 16, 2011; Revised January 7, 2012; Accepted January 16, 2012)

초록: 분지화된 폴리에스테르계 공중합체를 제조하고, 공중합체의 분자량, 용융점도, T_g , 1/2 method temperature($T_{1/2}$) 및 레올로지 특성을 고찰하여 레이저 프린터 토너 바인더로의 적용을 검토하였다. 디메틸테레프탈레이트(DMT), 에틸렌글리콜(EG), 2,2-bis(4-(2-hydroxypropoxy)phenyl)propane(HPP)으로 제조한 선형공중합체는 분자량이 낮고, 용융탄성이 낮아 이를 개선하기 위하여 분지제로 3 또는 4 관능기를 가진 2-(hydroxymethyl)-2-ethylpropane-1,3-diol(trimethylol propane, TMP), 2,2-bi(hydroxymethyl)-1,3-propanediol(pentaerythritol, PER), 1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride(trimellitic anhydride, TMA), 글리세롤 등을 첨가하여 분지화된 공중합체를 제조하였다. 분지제의 함량과 종류에 따른 열적, 레올로지 특성을 고찰하였다. 분지제의 함량이 15 mol% 이상 첨가한 공중합체는 140 °C 정도의 $T_{1/2}$ 값을 가지고, 높은 분자량과 용융탄성을 나타내어 토너를 용착 인쇄하는 레이저 프린터의 핫멜트 토너로서 적당하였다.

Abstract: The branched copolyester was synthesized and its molecular weight, T_g , 1/2 method temperature ($T_{1/2}$) and rheological properties were characterized for the application of toner binder. The linear copolyester had low molecular weight and melt elasticity obtained by dimethylterephthalate (DMT), ethylene glycol (EG) and 2,2-bis(4-(2-hydroxypropoxy)phenyl)propane (HPP). The branched copolyesters prepared with various branching agents such as 2-(hydroxymethyl)-2-ethylpropane-1,3-diol (trimethylol propane, TMP), 2,2-bi(hydroxymethyl)-1,3-propanediol (pentaerythritol, PER), 1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride (trimellitic anhydride, TMA) and glycerol to improve the physical properties of the linear copolyester. The effect of branching agents on the molecular weight and melt elasticity of the branched copolyester was examined. The branched copolyesters prepared by adding over 15 mol% of branching agent showed relatively high molecular weight and melt elasticity, and $T_{1/2}$ value of 140 °C. Therefore, the highly branched copolyesters were deemed suitable as a hot-melt toner of laser print process.

Keywords: hot-melt toner, melt elasticity, branched copolyester, branching agents, chain-entanglement.

서 론

레이저 프린터는 고온에서 짧은 시간에 롤러의 접촉과 압력에 의하여 용융되어 피착물에 전사, 건조과정으로 이루어져 있는데, 토너를 구성하는 주성분인 바인더는 핫멜트(hot-melt) 특성을 가지고 있다. 현재 토너 바인더로는 폴리에스테르계 핫멜트가 각광을 받고 있는데, 이는 낮은 용융점도에서 높은

T_g 와 용융탄성을 가지기 때문이다.^{1,2}

폴리에스테르계 핫멜트는 테레프탈산과 에틸렌글리콜 이외에 이소프탈산, 1,4-부탄디올 등을 사용하여 공중합체로 제조하고, 충전제 등과 혼합하여 이용하고 있다.^{3,4} 이러한 폴리에스테르계 핫멜트는 금속, 플라스틱, 섬유의 접촉 등에 다양하게 사용되고 있으며, 폴리우레탄계나 폴리메틸렌계와 달리 점착부여제, 왁스 등의 첨가없이 사용할 수 있어 그 사용이 확대되고 있다. 또한 제3의 단량체를 도입하여 탄성을 부여하기 용이하며, -40~150 °C의 온도범위에서 광범위하게 사용할 수

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kbyoon@knu.ac.kr

있다.^{5,6} 폴리에스테르계 핫멜트는 우수한 열적 안정성, 내후성 및 내습성을 가지며 다양한 제조 공정에 적용이 가능하여 토너 바인더로 사용이 증가하고 있다.⁶⁻⁸

낮은 용융점도와 적절한 탄성을 가진 폴리에스테르를 제조하기 위하여 푸마릭산(fumaric acid, FA)을 사용하거나 디올로하는 비스페놀-A(bisphenol-A) 유도체, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 등을 사용한 연구가 진행되고 있다. 또한 용융탄성을 높이기 위해 2-(hydroxymethyl)-2-ethylpropane-1,3-diol(trimethylol propane, TMP)과 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid(DMPA)를 이용해 선형이 아닌 고차구조를 가지는 폴리에스테르계 공중합체에 대한 연구가 보고되고 있다.⁹⁻¹¹ 이러한 폴리에스테르 공중합체는 낮은 용융점도를 가지나, 탄성 개선에 한계가 있어 프린팅 속도가 증가하면 열 용착시 롤러 표면을 오염시키는 문제점이 있다. 폴리에스테르 공중합체의 탄성을 개선시키기 위하여 다관능성의 에폭시나 무수화물과의 용융 반응으로 사슬연장(chain extension)시켜 탄성을 증가시키는 방법이 제안되었다.¹²⁻¹⁴ 사슬연장은 분자량을 증가시켜 탄성을 부여하지만, 낮은 용융 점도를 유지하기는 어렵게 된다. 따라서 핫멜트 바인더로 사용되는 폴리에스테르계 공중합체의 낮은 용융점도와 탄성을 동시에 가지게 하기 위해서는 다양한 디올계 단량체의 첨가 및 다관능성인 트리올 또는 테트라올 단량체의 조합과 조성에 관한 연구를 통하여 최적화하는 것이 중요하다.^{5,15}

본 연구에서는 레이저 프린터 토너용 바인더로 적용하기 위한 핫멜트 제조에서 낮은 용융점도를 가지면서 탄성을 부여하기 위하여 다양한 종류의 디올을 사용하여 폴리에스테르 공중합체를 합성하여 그 물성을 고찰하였다. 폴리에틸테레프탈레이트 제조에 사용되는 디메틸테레프탈레이트(DMT)와 에틸렌글리콜(EG)에 비스페놀-A계인 2,2-bis(4-(2-hydroxypropoxy)phenyl)propane(HPP)를 첨가하여 공중합체를 제조하고, HPP 함량에 따른 공중합체의 열적 및 용융 특성을 조사하였다.

탄성을 가진 폴리에스테르계 공중합체를 제조하기 위하여 공중합 시 분지제로 2-(hydroxymethyl)-2-ethylpropane-1,3-diol(trimethylol propane, TMP), 2,2-bis(hydroxymethyl)-1,3-propanediol(pentaerythritol, PER), 글리세롤, 1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride(trimellitic anhydride, TMA) 등을 사용하여 분지제 종류 및 함량에 따른 물성을 비교 분석하였다.

실 험

재료. 폴리에스테르 중합에는 디메틸테레프탈레이트(DMT, SK Chem.), 에틸렌글리콜(EG, Honam Petroleum Chem.)을 사용하였으며, 공중합에 사용한 단량체는 2,2-bis(4-(2-hydroxypropoxy)phenyl)propane(HPP, IC Chem.)을 사용하였다. 분지제로는 2-(hydroxymethyl)-2-ethylpropane-1,3-diol(trimethylol propane, TMP, Perstop), 2,2-bis(hydroxymethyl)-1,3-propane

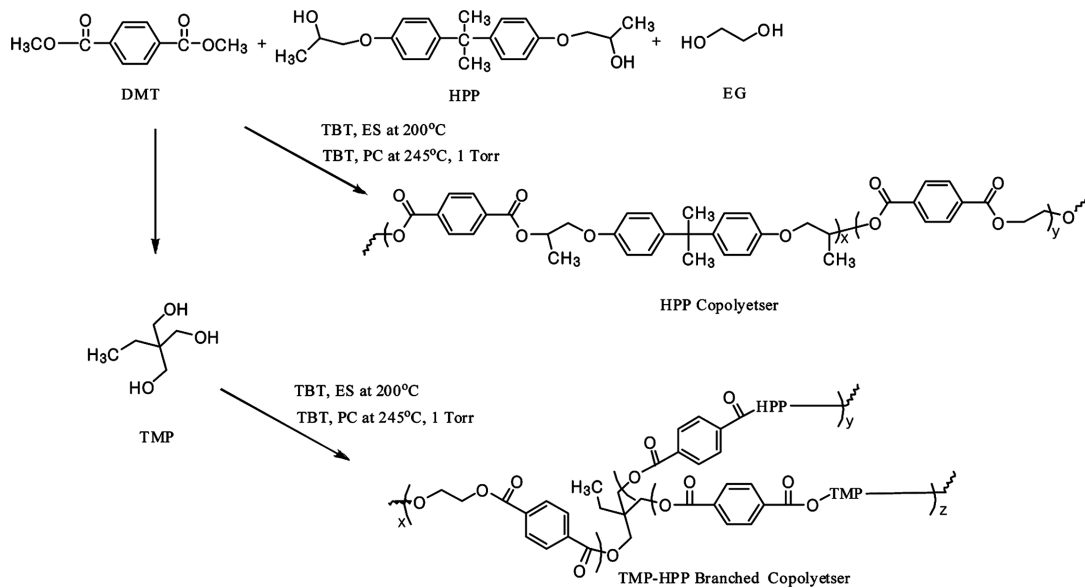
diol(pentaerythritol, PER, Aldrich), 1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride(trimellitic anhydride, TMA, BP-Amoco), 글리세롤(glycerol, Aldrich)을 사용하였다. 중축합 반응을 위한 중합 촉매로서는 titanium tetrabutoxide(Ti(OBu)₄, TBT, Aldrich)를 EG에 5% 용액으로 희석하여 사용하였으며, 모든 단량체는 정제 없이 사용하였다.

중합. 1 L 유리 반응기에 공기 밀폐 장치가 부착된 교반기를 사용하여 전형적인 폴리에스테르 중합법을 적용하였다. HPP를 사용한 공중합은 HPP의 열분해를 막기 위해 일반적인 폴리에스테르 중합 온도보다 낮은 245 °C에서 실시하였다. 각각의 단량체를 반응기에 투입한 후 160 °C에서 0.5시간 지난 후 단량체가 모두 용액 상태가 되었을 때 Ti(OBu)₄ (5 wt% EG 용액)를 1100 ppm 투입하고, 온도를 200 °C까지 서서히 올리면서 부산물인 메탄올이 처음 나오는 시점부터 2.5시간 동안 에스테르화 반응을 하였다. 에스테르화 반응이 끝난 후 촉매인 Ti(OBu)₄ 희석 용액을 350 ppm 추가하고, 245 °C까지 승온시켜 1.0 mmHg 이하로 진공도를 유지하면서 2시간 동안 중축합 반응을 시켰으며, 투입된 DMT와 디올의 몰비는 1:1.12로 하였다. Scheme 1에 합성과정을 도식화하여 나타내었다.

분석. 공중합체의 구조는 ¹H NMR(Bruker Advance DPX400)을 이용하였으며, 용매는 chloroform과 trifluoroacetic acid를 80/20(v/v)사용하였다. 열적 성질은 DSC(Perkin-Elmer, DSC 7R5e)를 이용하여 측정하였으며, 질소 기류하에서 300 °C까지 승온한 뒤 3분간 등온상태에서 열이력을 제거한 후 급랭하고, 10 °C/min의 속도로 -10~300 °C 범위에서 측정하였다. 고유점도(intrinsic viscosity, I.V)는 Ubbelohde 점도계로 phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane(50/50 wt%) 용매에 0.5 g/mL 농도로 35 °C에서 측정하였다. 분자량과 분자량 분포는 GPC(Waters e2695)를 사용하여 측정하였으며, THF를 용매로 0.3~0.5% 농도로, 40 °C, 1 mL/min 속도로 측정하였다.

Melt flow index(MI)는 melt indexer(MP-MPX62.92, Göttfert)를 이용하여 140 °C에서 2.16 kg의 하중으로 1분 예열 후 측정하였다.

공중합체의 용매 불용 함량은 Soxhlet 장치를 이용하여 0.5 g의 시료를 THF 용매에 3시간 추출한 후 셀라이트로 충전된 glass filter를 이용해 필터한 후 아세톤으로 세척하고 상온에서 24시간 진공 건조 후 무게 변화로 구하였다. 공중합체의 용융거동은 rheometrics mechanical spectrometer(ARES)를 이용하여 질소 분위기 하에서 150 °C에서 0.1~400 rad/sec 범위로 frequency sweep으로 각각 측정하였다. Capillary rheometer인 flow tester(CFT-500D)를 사용하여 1/2 method temperature($T_{1/2}$)와 flow beginning temperature(T_b)를 80~200 °C 범위에서 6 °C/min 승온 속도로 20 kg 하중의 조건에서 측정하였다. $T_{1/2}$ 는 시료가 용융되어 노즐 밖으로 절반 흘러 나올 때의 온도를 말하며 플런저(plunger)가 움직이기 시



Scheme 1. Synthesis of copolyester with HPP and TMP.

작하는 온도와 멈추는 온도의 1/2 값을 측정치로 나타내며, $T_{1/2}$ 는 플러저가 움직이기 시작한 온도를 측정 치로 나타낸다.

결과 및 토론

선형공중합체 합성. 폴리에스테르 공중합에서 HPP의 함량이 공중합체에 미치는 영향을 알아보기 위해 EG와 HPP의 몰비를 달리하여 에스테르반응을 200 °C에서 2.5시간, 중축합 반응은 245 °C에서 2시간 실시하여 무색의 투명한 공중합체를 얻었다. HPP가 함유된 선형공중합체의 구조는 ¹H NMR로 확인하였다.

DMT와 HPP의 방향족 =CH-는 8.1, 7.1, 6.9 ppm에서 각각 나타났으며, EG와 HPP의 지방족 -CH₂-는 4.79와 4.21 ppm에서 각각 나타났다. 공중합체 조성은 이 두 특성 피크로 계산하였으며, 공중합체 내의 EG와 HPP의 함량은 단량체의 공급비에 비하여 HPP의 함량이 5% 정도 낮게 나타났다. 또한 HPP의 -CH₃와 -CH-는 1.62, 1.45와 5.57 ppm에 나타났다. EG와 HPP의 몰비에 따른 공중합체의 분자량과 열적 특성을 Table 1에 나타내었다.

HPP를 20 mol% 이하로 사용하여 얻은 공중합체는 THF에 용해되지 않아 GPC 측정이 불가능하였으나, 그 이상 첨가하여 얻은 공중합체의 분자량은 HPP의 양이 증가할수록 서서히 감소하였다. 공중합체의 I.V는 HPP의 첨가량이 증가할수록 급격히 감소하였으며, 15 mol% 이상 첨가하였을 때 고유점도는 0.23 이하로 낮아졌다. 다음에 단량체인 HPP는 EG와 비교하여 안정한 구조의 비스페놀-A 형태 구조를 가지고 있어 티탄계 촉매를 사용하였으나, 고분자량의 공중합체는 얻을 수 없었다.

Table 1. Effect of HPP Contents on Molecular Weight and Thermal Properties of Copolyesters

HPP (mol%)	I.V	M_n	MWD	T_m (°C)	$T_{1/2}$ (°C)	T_g (°C)
0	0.58	-	-	248	234	80
10	0.44	-	-	222	227	79
15	0.23	-	-	215	126	66
20	0.25	4400	2.4	204	125	68
30	0.19	4100	2.2	-	114	65
50	0.20	4100	2.2	-	115	70
70	0.17	3300	2.0	-	108	63

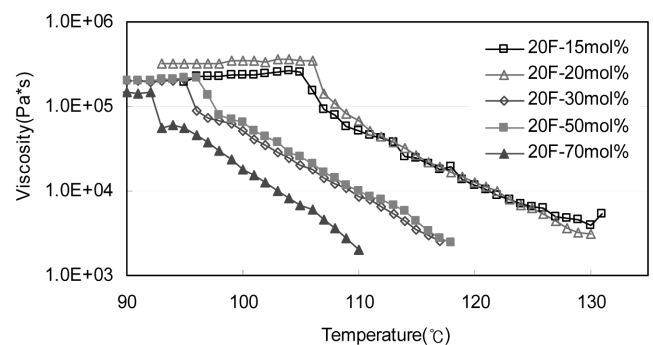


Figure 1. Flow tester graphs of the linear copolyesters prepared by adding HPP.

공중합체의 T_m 은 HPP의 첨가량이 증가할수록 감소하여 30 mol% 이상에서는 관찰되지 않았다. HPP를 10 mol% 첨가하였을 때는 T_g 는 거의 변화가 없었으나, 15 mol% 이상일

때는 65 °C 정도로 HPP를 더 첨가하여도 큰 변화가 관찰되지 않았다.

토너 바인더의 용융흐름성의 지수로 사용되는 1/2 method temperature($T_{1/2}$) 값도 HPP의 첨가량이 증가할수록 감소하였다(Figure 1). 특히 15 mol% 첨가하였을 때 126 °C로 크게 감소하였다. 이는 EG에 비해 부피가 큰 HPP의 첨가로 인해 결정성을 감소시켜 무정형의 공중합체가 형성되었기 때문이고, HPP의 첨가량이 증가할수록 공중합체의 분자량이 감소하였기 때문으로 생각된다.

TMP 분지 공중합체 합성. HPP를 첨가하여 얻은 선형 공중합체는 HPP의 첨가로 용융 흐름성이 개선되었으나, 토너 바인더로 적용하기에는 분자량이 낮아 적절한 탄성을 유지하기에는 개선이 필요하였다. 이러한 탄성을 가지도록 트리올인 TMP를 분지제로 사용하여 공중합하였다. 분지제인 TMP가 HPP 공중합체에 미치는 영향을 알아보기 위해 DMT와 EG/HPP를 50/50 mol%로 사용하고 분지제인 TMP의 함량을 달리하여 공중합하였다. 공중합 조건은 HPP를 첨가한 선형 폴리에스테르 공중합과 동일하게 하였다.

TMP 분지 공중합체의 구조 역시 ^1H NMR로 분석하였다. DMT와 HPP의 방향족 $=\text{CH}-$ 가 8.1, 7.1 및 6.9 ppm에 각각 나타났으며, EG와 HPP의 지방족 $-\text{CH}_2-$ 가 4.79와 4.21 ppm

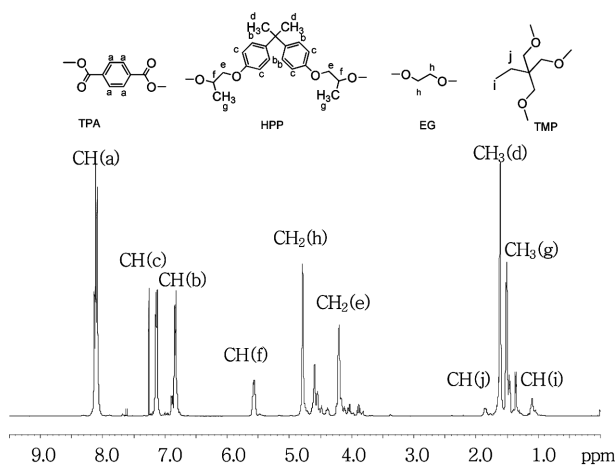


Figure 2. ^1H NMR spectrum of TMP branched copolyester.

Table 2. Characteristics of the Branched Copolyesters Obtained with Various Contents of TMP

TMP (mol%)	I.V	M_n	MWD	Gel (%)
0	0.20	4100	2.2	1
5	0.21	4600	2.5	1
10	0.24	5100	5.2	3
15	0.38	5800	18.0	4
20	0.50	4400	28.6	12

에서 각각 나타났다. 그리고, HPP의 $-\text{CH}_3$ 와 $-\text{CH}-$ 가 1.62, 1.45 및 5.57 ppm에 나타났으며, TMP의 $-\text{CH}_3$ 와 $-\text{CH}_2-$ 가 1.10, 1.85 ppm에서 나타났다. EG의 $-\text{CH}_2-$, HPP의 $-\text{CH}_3$ 및 TMP의 $-\text{CH}_3$ 로 공중합체의 조성을 계산하였다. 공중합체의 조성은 HPP와 TMP의 첨가량에 보다 공중합체 내에 포함된 양이 약 7 mol% 정도 낮게 나타났다(Figure 2). TMP의 첨가량에 따른 공중합 결과를 Table 2에 나타내었다.

TMP의 함량이 증가할수록 I.V는 증가하고, 15 mol%를 첨가한 공중합체의 I.V는 0.38로 선형 공중합체와 비교하여 약 2배 증가하였다. 이는 선형 공중합체의 분지화로 사슬 얽힘 현상이 나타났기 때문으로 생각된다. GPC로 측정된 분자량도 분지제인 TMP의 첨가량이 증가할수록 서서히 증가하였으나, 20 mol% 첨가한 공중합체의 경우는 THF에 완전히 용해가 되지 않아 약간 낮게 나타났다. Figure 3에서 보듯이 GPC 곡선은 TMP의 첨가량이 증가할수록 multi-modal 형태로 변화하였으며, 고분자량 쪽으로 이동하였다. 분자량분포는 TMP를 15 mol% 이상 첨가하였을 때는 급격히 증가하여 28까지 증가하였다. 이는 Scheme 1에서와 같이 3개의 관능기를 가지는 TMP가 HPP로 인한 고분자량화가 어려운 선형 중합체 내부 사슬의 분지 포인트 역할을 하여 TMP 첨가량이 증가할수록 분자량이 증가한 것으로 판단되며, 분지화가 많이 될수록 젤화(gel-like)와 같은 네트워크를 형성하기 때문이다.^{11,12,14}

TMP 분지 공중합체의 열적 특성 및 용융 흐름성을 조사하여 Table 3에 나타내었다.

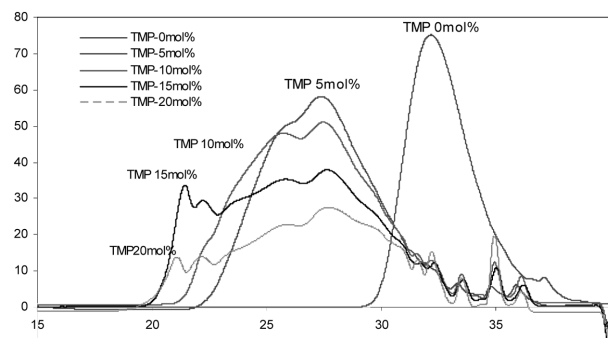


Figure 3. GPC curves of the branched copolyesters obtained with various contents of TMP.

Table 3. Thermal Properties of TMP Branched Copolyesters

TMP (mol%)	T_g (°C)	$T_{1/2}$ (°C)	MI (g/10 min)
0	70	115	48.1
5	67	116	45.3
10	63	120	34.2
15	62	129	11.6
20	64	145	0.9

공중합체의 T_g 는 TMP 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며, T_m 은 관찰되지 않았다. 분자량이 증가하였음에도 T_g 가 선형 HPP에 비해 감소한 이유는 TMP의 유연한 지방족 구조와 분지화에 의한 것으로 생각된다.¹⁶ TMP 첨가량이 증가하여도 T_g 의 감소폭이 작은 것은 분지화 및 Figure 3의 GPC 결과와 같이 TMP에 의해 고분자량의 공중합체가 생성되어 사슬 엉킴 현상이 증가하였기 때문으로 판단된다.^{13,14}

$T_{1/2}$ 값은 분자량의 증가와 같이 TMP 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으며 용융점도가 크게 향상되었다.

TMP로 분지화한 공중합체의 구조적 특성 및 용융 탄성을 간접적으로 알아보기 위해 레올로지 분석을 통해 점탄성 거동을 알아 보았다. Storage modulus(G')과 loss modulus(G'') 및 complex viscosity($[\eta^*]$)를 150 °C, 0.1~400 rad/s 영역에서 frequency sweep으로 측정하였다. TMP 첨가량에 따른 공중합체의 $[\eta^*]$ 와 G' 및 G'' 을 이용하여 얻은 modified Cole-Cole plots Figures 4와 5에 각각 나타내었다.

G' 값은 TMP 함량이 증가할수록 높은 값을 나타내었으며, 선형 HPP 공중합체에 비하여 2~300배 값을 나타내었다. G'' 역시 G' 와 같은 경향의 모습을 보여 주며 TMP 함량에 따라 증가하였으며 선형 HPP 공중합체에 비해 2~50배의 값을 나

타내었다.

$[\eta^*]$ 값 역시 TMP 함량이 증가함에 따라 증가하였으며, shear가 증가함에 따라 $[\eta^*]$ 값도 변화되었다. 낮은 shear 영역에서 선형 공중합체에 비해 분지화된 공중합체의 경우 shear-thinning 현상이 나타났다.

분지화가 적게 된 15 mol% 미만에서는 shear에 크게 영향을 받지 않는 거동을 보였지만, 사슬 분지화 정도가 큰 15 mol% 이상의 TMP가 첨가된 공중합체의 경우 shear가 증가함에 따라 $[\eta^*]$ 값이 크게 변화하는 현상을 보였으며, 20 mol% 공중합체의 경우 낮은 shear에서 가장 높은 $[\eta^*]$ 값을 가지고, 높은 shear에서는 $[\eta^*]$ 값이 급감하는 shear-thinning 현상이 심화되었다. 이는 TMP로 인해 고분자 주사슬 내 분지화가 일어나 분자량이 증대되고, 길이가 긴 분지 사슬이 엉킴이 많아져서 shear가 증대됨에 따라 사슬의 유동성이 증가하는 long-time-relaxation 메카니즘으로 해석할 수 있다.¹⁴

$[\eta^*]$ 의 shear sensitive 거동은 넓은 분자량 분포와 관계되어 있다고 알려져 있고,¹⁷ Table 2에서 보듯이 실제로 분자량 분포와 관계있음을 확인하였다. 이러한 공중합체의 분자량 분포와 용융점도는 용융상태에서 물성이 좌우되는 레이저 프린터 토너로서의 물성과도 밀접한 관계가 있으며, 용융점도가 낮을수록 낮은 온도에서 용융이 되어 피착물에 접착이 잘 된다.^{5,18}

한편, loss factor($\tan \delta$) 값은 G' 와 G'' 의 비(G''/G')로 정의되며, 주어진 oscillation frequency에서의 점성과 탄성의 비로서 solid-like elastic 또는, liquid-like viscous 물성을 측정하는 방법이다.^{14,19-21}

선형 HPP 공중합체의 $\tan \delta$ (at 10 rad/s) 값은 19.6이었으며, TMP 함량에 따라 $\tan \delta$ 값은 감소하여 20 mol% 첨가하여 얻은 공중합체의 경우 1.8을 나타내었다. 이러한 $\tan \delta$ 값의 감소는 용융탄성의 증가와 관련이 있으며, 용융탄성을 확인하는 방법으로 G' 와 G'' 의 교차점을 이용한 modified Cole-Cole plot이 유용하게 사용되고 있다. Dhavalikar^{14,21} 등은 G' 과 G'' 이 같은 탄성 값을 가져 $\tan \delta$ 값이 1이 되는 것이 젤 포인트라고 정의하고 있으며, 전 영역에서 같은 값을 가지는 이론적인 45° 선상을 이용하여 용융 거동이 45° 선상의 오른쪽 쪽에 위치할수록 solid-like elastic 거동을 가지는 것으로 용융탄성을 측정하는 방법으로 이용하고 있다.^{14,21,22}

Figure 5에서 보듯이 선형 HPP 공중합체에 비해 TMP 첨가량이 증가할수록 $\tan \delta$ 값이 1인 G' 와 G'' 의 equimodulus line에 근접하였다. 특히, 선형 공중합체의 경우 shear가 증가를 해도 큰 변화가 없었지만, TMP가 분지화된 중합체의 경우 shear가 증가함에 따라 젤 포인트로 근접하는 경향을 나타내었고, TMP 20 mol% 공중합체의 경우 다른 조성의 공중합체가 높은 주파수에서만 젤 포인트에 근접한 반면, 전 영역에 걸쳐 젤 포인트에 근접하는 특성을 나타내어 분지제로서 TMP가 용융탄성을 향상시킨다는 것을 보여 주었다. 이러한

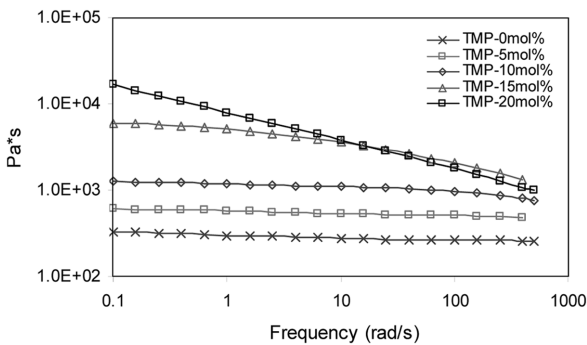


Figure 4. Effect of TMP content on the complex viscosity of the branched copolyesters.

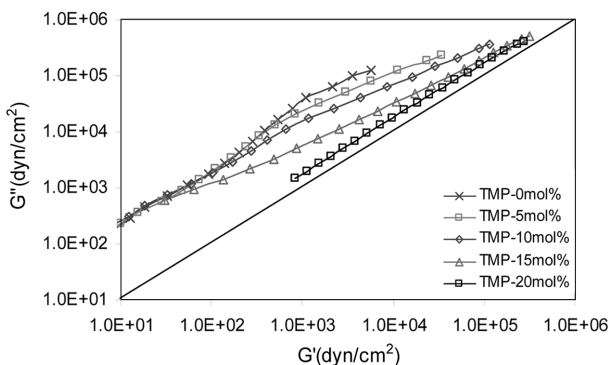


Figure 5. Modified Cole-Cole plots for the branched copolyesters obtained with various contents of TMP.

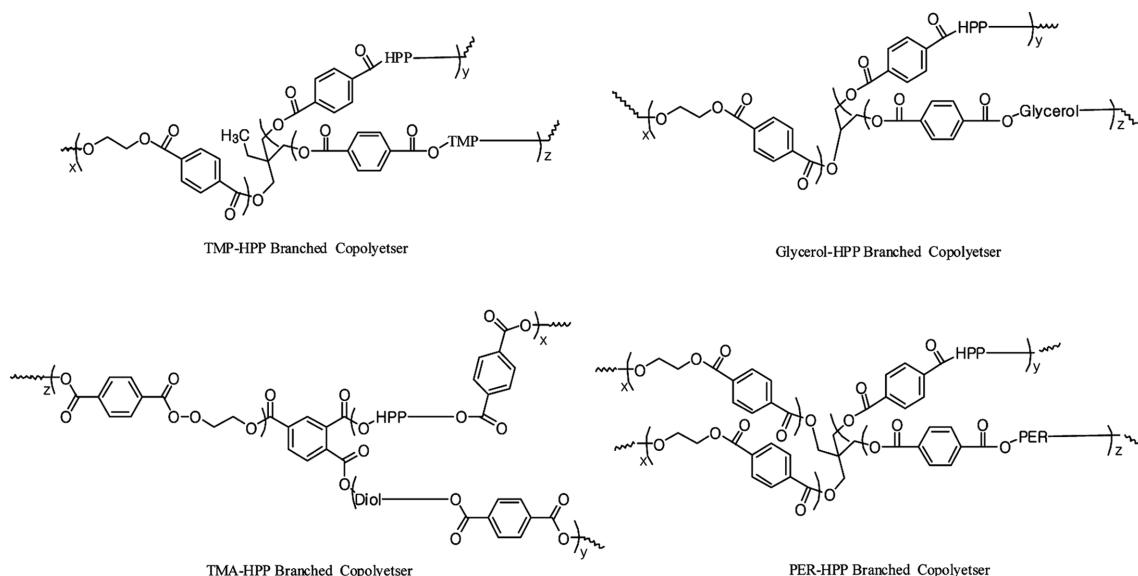


Figure 6. Structures of the branched copolyesters obtained with different branching agents.

용융상태에서의 탄성은 압출 성형이나 블로우 성형을 가능하게 하며 외부 압력으로 접착시키는 핫멜트 토너 용도로 사용 시 가장 중요하게 요구되는 특성이다.^{5,18}

분지제 종류의 영향. 분지제 종류에 따른 공중합체의 분자량 및 열적, 레올로지 특성을 알아보기 위해 DMT, EG/HPP (50/50 mol%)를 사용하고 TMP, PER, 글리세롤, TMA를 각각 15 mol% 사용하여 공중합을 실시하였다(Figure 6).

분지제의 종류별로 중합한 결과를 Table 4에 나타내었다.

I.V는 선형 공중합체가 0.20인 것에 비해 분지제 종류에 따라 0.25~0.43까지 증가되었으며, PER을 사용한 경우는 젤화로 인해 용매에 용해되지 않았다. GPC를 이용하여 분자량을 측정된 결과 분자량과 분자량 분포가 선형 공중합체에 비해 모두 증가를 하였으며, PER을 사용한 공중합체의 경우 가장 크게 증가하였다. PER의 경우 관능기가 4개로 관능기가 3개인 다른 분지제에 비해 분지화 정도가 높아 분자 내 고차 분지구조를 형성하는 것으로 추측되었다.^{16,23} 공중합체 내의 젤화를 알아보기 위해 THF 용매에 불용성분을 측정 후 결과에서도 선형 공중합체에 비해 분지화된 공중합체는 불용성분이 증가하는 경향을 보여 주었으며, PER, TMA를 사용한 공중합체의 경우 불용성분이 크게 증가를 하였으나, TMP와 글리세롤을 사용한 공중합체는 상대적으로 불용성분이 적었다. 분지제 종류에 따른 공중합체의 열적 특성 및 용융 흐름성을 조사하여 Table 5에 나타내었다.

공중합체의 T_g 는 선형 공중합체에 비해 감소하였으며, 분지제 종류에 따라 차이가 나타났지만, T_m 은 관찰되지 않았다. 분지제에 의해 선형고분자에 비해 분자량은 증가하지만, 분자 사슬의 증가로 자유도가 증가하여 T_g 가 감소한 것으로 추측하였다. $T_{1/2}$ 값은 글리세롤을 사용한 경우를 제외하고 선형

Table 4. Characteristics of the Branched Copolyesters Prepared with Various Branching Agents

Branching agent	I.V	M_n	MWD	Gel(%)
None	0.20	4100	2	2
TMP	0.38	5800	18	4
PER	-	3400	43	9
Glycerol	0.25	5500	4	3
TMA	0.43	5400	28	11

Table 5. Thermal Properties of the Branched Copolyesters Obtained with Various Branching Agents

Branching agent	T_g (°C)	$T_{1/2}$ (°C)	MI (g/10 min)
None	70	115	48.1
TMP	62	129	11.6
PER	54	126	5.3
Glycerol	65	118	33.0
TMA	62	140	1.0

공중합체와 비교하여 용융점도가 증가되었다. 분지화 효과가 비교적 낮은 글리세롤의 경우 118 °C의 값을 나타내었지만, TMA의 경우 140 °C의 값을 나타내어 분지화 효과가 가장 큰 것으로 판단되었다. MI의 변화는 $T_{1/2}$ 의 변화와 같은 거동을 나타내었다. TMA를 사용한 공중합체의 MI 경우 선형 공중합체에 비해서 약 1/48가량 감소하였지만, 글리세롤의 경우 선형 공중합체와 큰 차이를 나타내지 않았다. 이는 안정한 대칭 구조를 가지는 글리세롤은 다른 분지제와 비교하여 DMT

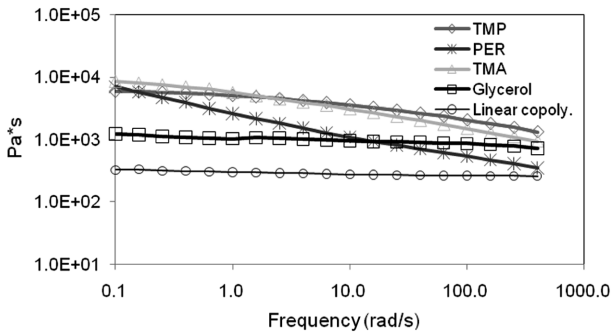


Figure 7. Effect of branching agents on the complex viscosity of the branched copolyesters obtained with various branching agents.

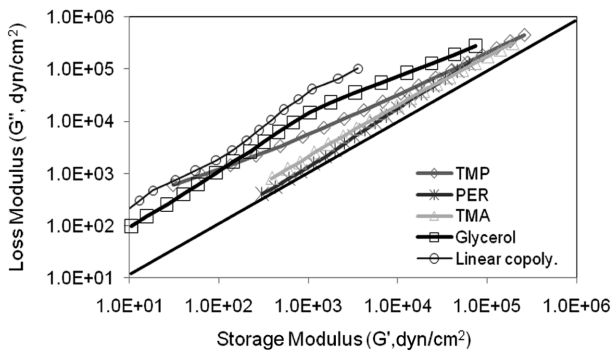


Figure 8. Modified Cole-Cole plots for the branched copolyesters obtained with various branching agents.

와 반응성이 낮기 때문으로 생각되었다.

분지제 종류에 따른 공중합체의 점탄성 거동을 알아 보기 G' 와 G'' 및 $[\eta^*]$ 를 150 °C, 0.1~400 rad/s 영역에서 frequency sweep으로 측정하였으며, 분지화된 공중합체의 G' 와 G'' 을 이용하여 얻은 modified Cole-Cole plot을 Figures 7과 8에 각각 나타내었다.

분지화된 공중합체의 G' 는 선형 공중합체에 비해 전 영역에서 높게 나타났으며, shear가 증가함에 따라 증가하였다. 낮은 shear 영역에서의 G' 값은 TMA 공중합체가 가장 높은 값을 가졌으며, 높은 shear 영역에서는 TMP 공중합체가 가장 높은 값을 가졌다. G'' 값 역시 G' 와 같은 거동을 나타내었다. 분지화된 공중합체의 $[\eta^*]$ 는 선형 공중합체와 비교하여 전 영역에서 높은 값을 보였으며, shear-thinning 현상을 나타내었다. PER을 분지제로 사용하여 얻은 공중합체가 shear에 가장 큰 영향을 받았는데, 이는 4 관능기를 가지기 때문에 반응 초기에 사슬 엉킴 정도가 큰 고분자를 형성하고, 분자량 분포가 넓어져 shear에 따른 점도 변화가 큰 것으로 판단된다.

Tan δ (at 10 rad/s)를 계산한 결과 TMP를 사용한 공중합체는 3.4, PER을 사용한 경우는 1.7, 글리세롤의 경우는 14.0, TMA 경우는 2.0으로 측정되었다. 선형 공중합체의 경우는 25로 가장 낮은 값을 가져 분지화 효과에 의해 용융 탄성 특

성을 가지는 것을 확인하였다. 분지제 종류에 따라 용융 탄성의 정도가 뚜렷이 차이를 보였다. 선형 공중합체와 글리세롤을 사용한 공중합체의 경우 shear에 큰 영향을 받지 않는 거동을 보였으며, TMP를 사용한 공중합체의 경우 높은 shear 영역에서 젤 포인트 선에 잘 수렴하는 특성을 보였다. TMA와 PER을 사용하여 얻은 공중합체의 경우 전 영역에서 젤 포인트 선에 수렴하였다. 이러한 분지화된 공중합체들의 G' 와 G'' 및 $[\eta^*]$ 결과를 이용하여 점탄성 거동을 살펴 본 결과 다관능기를 가지는 분지제에 의해 공중합체 내 사슬의 구조가 선형에서 분지화 구조로 바뀌고 분지된 사슬의 정도에 따라 사슬 엉킴 현상으로 용융 탄성이 증가하는 것을 확인하였다.

결론

디메틸테레프탈레이트(DMT), 에틸렌글리콜(EG), 2,2-bis(4-(2-hydroxypropoxy)phenyl)propane(HPP)을 사용하여 무정형 폴리에스테르 공중합체를 합성하였다. HPP 함량이 30 mol% 이상에서는 결정성을 가지지 않는 공중합체를 얻을 수 있었으며, HPP의 강직한 구조로 낮은 용융점을 가지고 T_g 가 60 °C 이상인 HPP 폴리에스테르계 공중합체를 얻을 수 있었다. 분지제인 TMP 함량에 따라 IV, 분자량, 분자량 분포, 젤화, $T_{1/2}$ 은 증가를 하였으며, 용융점도의 향상으로 MI 값은 저하되었다. Loss factor와 modified Cole-Cole plot을 통해 용융상태의 점탄성을 분석한 결과 TMP의 함량이 증가할수록 용융 탄성이 향상되어 다관능기인 TMP가 고분자 내 일부 사슬을 가지화 하고, 분지제 첨가량의 증가에 따라 분자량의 증가와 사슬 엉킴 현상이 증가하여 용융 탄성을 증가시켰다.

분지제 종류에 따른 물성 변화를 알아보기 위해 TMP, PER, 글리세롤, TMA를 사용하여 공중합체를 제조하였다. 선형 공중합체에 비해 분지화된 공중합체의 T_g 는 감소하였으며, $T_{1/2}$ 은 140 °C까지 증가하였다. 글리세롤을 사용한 경우에는 분지화 효과가 낮았으나, TMP, PER 및 TMA를 사용하여 제조한 공중합체는 분자량이 증가하였으며, 분자량 분포가 크게 증가하였다. 3개 또는 4개의 관능기를 가진 분지제를 사용하였을 때 공중합체 내 사슬의 구조가 선형에서 분지화 구조로 바뀌고 분지된 사슬의 정도에 따라 사슬 엉킴 현상으로 용융 탄성이 증가하였다. 이러한 분지화된 폴리에스테르 공중합체는 고온의 롤러를 사용하여 토너를 용착 인쇄를 하는 레이저 프린터의 핫멜트 토너로 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

1. R. D. Mitchell, *Adhes. Age*, **42**, 24 (1999).
2. Y. Kuo, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 662 (1984).
3. A. Pizzi, "Urea-Formaldehyde Adhesives", in *Handbook of Adhesive Technology*, A. Pizzi and K. L. Mittal, Editors, Marcel Dekker, New York, Chap. 31, p 478 (2003).

4. P. Bajaj and D. N. Khanna, *Polym. J.*, **17**, 275 (1981).
5. H. Kawaji and M. Maruta, *Proceeding of IS&Ts NIP*, **19**, 133 (2003).
6. W. S. Ha and D. M. Lee, *Tex. Sci. Eng.*, **24**, 95 (1987).
7. T. Sakano, *National Technical Report(Japan)*, **23**, 415 (1977).
8. R. T. Agger, *Adhesion*, **13**, 98 (1988).
9. N. Fukuri, E. Shirai, and K. Aoki, *Proceeding of IS&Ts NIP*, **23**, 230 (2007).
10. T. Kubo, E. Shirai, and K. Aoki, *Proceeding of IS&Ts NIP*, **20**, 73 (2004).
11. A. Toman, C. Provost, and J. Polley, *Proceeding of IS&Ts NIP*, **20**, 78 (2004).
12. D. N. Bikiaris and G. P. Karayannidis, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **34**, 1337 (1996).
13. D. N. Bikiaris and G. P. Karayannidis, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 1705 (1995).
14. R. Dhavalikar, M. Yamaguchi, and M. Xanthos, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **41**, 958 (2003).
15. T. O. Ahn, *Polymer(Korea)*, **10**, 448 (1986).
16. E. Malmstrom, M. Johnsson, and A. Hult, *Macromolecules*, **28**, 1698 (1995).
17. W. Guo, X. Tang, G. Yin, Y. Gao, and C. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 2692 (2006).
18. M. Maruta, *Proceeding of IS&Ts NIP*, **12**, 488 (1996).
19. M. Yamaguchi and K.-I. Suzuki, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **39**, 2159 (2001).
20. M. Yamaguchi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **39**, 228 (2001).
21. H. H. Winter and F. Chambon, *J. Rheol.*, **30**, 367 (1986).
22. G. Bayram, U. Yilmazer, and M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 262 (2001).
23. D. Stoye and W. Freitag, *Resins for Coatings*, Hanser Publishers, New York, Chap. 3 (1996).