

NOTE

GPC-Viscometry에 의한 PET의 특성결정

박 태 경 · 이 장 우*

삼성석유화학(주) 기술연구소, *부산대학교 고분자공학과

(1991년 1월 28일 접수)

Characterization of PET in Mixed Solvent by GPC-Viscometry

Tae-Kyung Park and Jang-oo Lee*

R & D Dept. Samsung Petrochemical Co., Ltd. Ulsan 680-110, Korea

*Dept. of Polymer Science & Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received January 28, 1991)

서 론

GPC에 의한 고분자 시료의 평균분자량과 분자량 분포의 측정시 가장 중요한 것은 정확한 "calibration curve"의 작성이라 하겠다. 통상의 calibration 방법에서는 일련의 분자량분포가 좁은 고분자 표준시료를 사용하여 retention volume(V_e)대 분자량(M)과의 상관관계에 따라 calibration curve를 작성한 후 시료의 GPC chromatogram으로부터 얻을 수 있는 V_e 에 상응하는 분자량을 산출하였다. 그러나 이 방법은 표준시료와 종류가 다른 고분자에 대해서는 적용이 불가능하며 단지 비교 목적으로서 사용할 수 밖에 없다. 더구나 신뢰성이 높은 표준시료를 얻을 수 있는 고분자가 극소수에 불과하므로 통상의 calibration 방법은 현실적으로 그 적용에 상당한 제약을 받고 있는 실정이다.^{1,2}

한편 Benoit등³은 이와같은 문제를 해결하기 위하여 "universal calibration method"를 제안하였다. 이것은 GPC 컬럼내에서의 분리가 고분자의 "hydrodynamic volume($[\eta]M$)"의 차이에 의해서 일어나게 된다는 개념으로서 일정한 측정조건하에서 고분자의 종류에 관계없이 $[\eta]M$ 대 V_e 간에는 일정한

관계가 성립하게 된다. 그러므로 표준시료를 사용하여 일정한 실험 조건하에서 calibration curve를 작성해 두면 미지시료의 GPC chromatogram의 V_e 에 상응하는 $[\eta]M$ 을 구할 수 있게 된다. 그런데 이 방법은 그 유효성이 입증되었지만 GPC컬럼을 거쳐 나온 유출액의 고유점도(intrinsic viscosity, $[\eta]$)를 직접 측정하여 calibration에 반영하기가 어려운 문제점을 안고 있었다.

최근에 Haney^{1,2}에 의하여 고감도의 시차형 점도 검출제(differential viscometer detector, DV detector)가 개발됨으로써 GPC 유출액의 비점도(specific viscosity, η_{sp})를 직접 측정할 수 있게 되었고, 기존의 굴절율 검출제(RI detector)로서 용액의 농도 측정이 가능하므로 이들 두 검출제의 조합으로 각 분자량별로 고유점도의 측정이 가능해졌다. 따라서 미지 시료의 분자량 및 분자량 분포를 정확하게 측정할 수 있는 universal calibration method가 실용화 단계에 이르게 되었다.

본보에서는 상기의 DV detector를 가진 GPC-Viscometry system을 사용하여 polyethylene terephthalate(PET)-혼합용매(chloroform/hexafluoroisopropanol)계의 분자량, 분자량 분포지수를 측정하였

으며 아울러 Mark-Houwink 상수도 추정하여 보았다.

실 험

실험재료

고순도 테레프탈산(삼성석유화학)과 에틸렌 글리콜(호남석유화학)을 주원료로 하여 직접 에스테르화 방법⁴에 의하여 분자량이 다른 4종(A, B, C, D)의 PET를 합성하였다. 그리고 국내 S사에서 제조한 film용 commercial PET chip(PET-S)과 비교하였다.

GPC 분석조건

GPC-viscometry에 의한 분석은 chloroform/hexafluoroisopropanol(HFIP) (98 : 2vol. %)의 혼합용매^{4~7}를, 이동상(유속 1ml/min)으로 사용하여 27°C에서 실시하였다. 2개의 AM Gel(Mixed Bed) 컬럼(American Polymer Standards Co.)을 직렬연결하여 사용하였고 DV detector(Viscotek Model 200)와 RI detector를 병렬연결한 dual detector system을 사용하였다. 그리고 chloroform/HFIP(50 : 50 vol. %)의 혼합용매에 PET시료를 용해시킨 후 다시 chloroform으로 희석시켜 혼합용매의 조성이 이동상과 같게 조절하였으며, 시료의 농도는 0.1%(w/v) 내외로 하였으며 injection volume은 120 μ l로 하였고, 표준시료로서 monodisperse polystyrene을 사용하여 universal calibration curve를 작성하였다.

결과 및 고찰

고유 점도의 결정^{1,2}

Dual detector를 사용한 GPC system을 Fig. 1에 나타내었다. GPC detector type인 differential viscometer의 구조는 Fig. 2와 같다. 즉 흐름저항이 같은 4개의 모세관(R1~R4)이 Wheatstone bridge와 유사하게 배열된 network의 내부를 용매와 고분자용액이 각각 통과할 때 점도차에 의해 발생하는 미분 압력변화를 검출하여 고분자의 비점도(η_{sp})를 측정

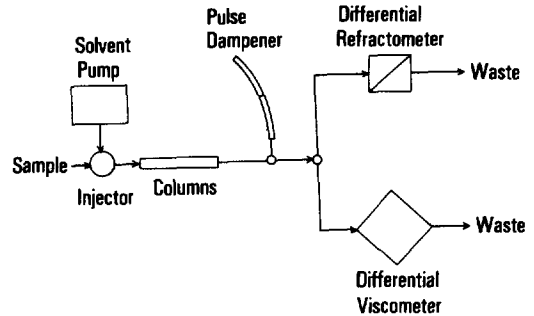


Fig. 1. Schematic diagram of GPC-viscometry system.

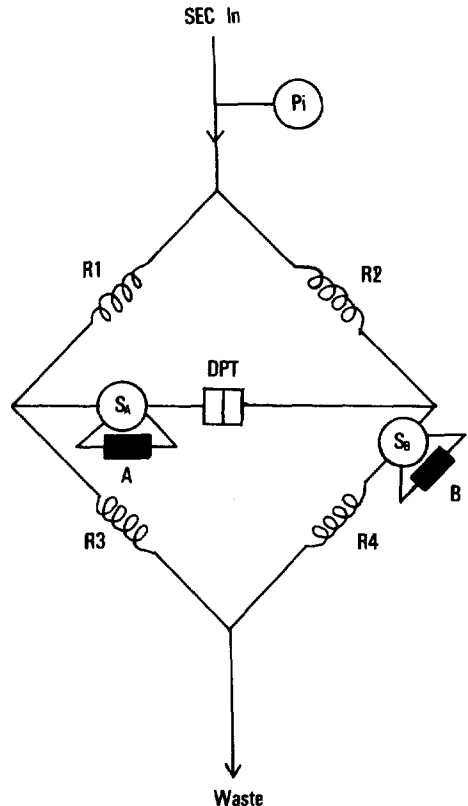


Fig. 2. Schematic diagram of Viscotek differential viscometer.

하는 것이 기본원리이다. Fig. 2에서 두개의 holdup reservoir(A, B)가 있으며 각 reservoir에는 스위칭 밸브(S_A , S_B)가 부착되어 있다. 이 직렬연결된 밸브의 조작에 의해 두 reservoir는 inject 또는 bypass 위치로 동시에 개폐될 수 있다. Bypass 위치일 때

resevoir 내부에는 pumping system에 의해 mobile phase로 채워진다. 그런데 inject 위치로 바뀌게 되면 아주 짧은 시간동안에 모세관 R1, R2, R3에는 컬럼을 통과한 유출액이 흐르게 되고, 모세관 R4에는 앞에 설치된 reservoir B속에 채워져 있던 용매 (mobile phase)만 흐르게 된다. R1과 R2는 서로 완충 역할을 하게 되고, R3를 통과하는 고분자 용액의 점도와 R4를 통과하는 용매의 점도는 차이가 있기 때문에 미분압력변화(ΔP)가 발생하게 되는데 이것을 DPT(differential pressure transducer)로서 측정한다. 그리고 Viscometer로 유입되는 압력(P_i)을 또 다른 transducer로서 측정하게 된다. 이때 모세관을 통한 층류(laminar flow)에 관한 Poiseuille의 법칙을 사용하고 모세관들의 흐름저항이 동일하며 또 모세관의 길이/직경(L/D)의 비가 충분히 크다는 가정하에 앞에서 측정된 두개의 압력과 비점도 사이에는 다음의 관계식이 성립한다.

$$\Delta P = \frac{\eta_{sp}}{4 + \eta_{sp}} \cdot P_i \quad (1)$$

이 식을 η_{sp} 에 대하여 다시 정리하면 (2)식이 얻어진다.

$$\eta_{sp} = \frac{4 \Delta P}{P_i - 2 \Delta P} \quad (2)$$

그리고 고분자 용액의 고유점도는 다음의 식으로 정의된다.

$$[\eta] = \left. \frac{\eta_{sp}}{c} \right|_{c \rightarrow 0} \quad (3)$$

일반적으로 고분자용액의 농도를 비점도가 0.02 이하의 범위내로 들어가게 하면 이 범위에서는 점도수(viscosity number), η_{sp}/c 는 고유점도에 매우 가깝다고 할 수 있으며 이것은 널리 알려진 Solomon이나 Rao의 식과 같은 "one point method"로 확인되었다.^{8~10}

한편 GPC 유출액의 농도(c)는 differential refractometer에 의해 측정가능하다. 따라서 GPC 유출액

의 고유점도는 DV detector에 의해 측정된 비점도와 RI detector에 의해 측정된 농도의 비율에 의해 결정 가능하게 된다. 이 값을 바탕으로 universal calibration curve를 작성할 수 있다.

Universal Calibration^{3,11}

GPC 실험에서 컬럼의 조합, 용매, 유출속도, 온도 등의 조건이 일정할 경우 표준시료(s)와 미지시료(x)라는 두 polymer chain이 차지하는 hydrodynamic volume이 같다면 결국 동일한 retention volume (V_e)을 나타내게 된다. 따라서 동일한 V_e 를 가지는 두 시료는 다음의 (4)식으로 나타낼 수 있다.

$$[\eta]_s M_s = [\eta]_x M_x \quad (4)$$

여기는 Mark-Houwink식을 대입하면 (5)식이 얻어진다.

$$K_s M_s^{a_s+1} = K_x M_x^{a_x+1} \quad (5)$$

따라서 미지시료의 분자량(M_x)는 다음의 (6)식으로부터 계산할 수 있다.

$$\log M_x = \frac{1}{a_x+1} \log \frac{K_s}{K_x} + \frac{a_s+1}{a_x+1} \log M_s \quad (6)$$

분자량(M)이 알려진 5개의 polystyrene 표준시료를 사용하여 각 peak의 V_e 및 고유점도를 측정한 후 이 값을 이용하여 universal calibration curve를 작성하여 Fig. 3에 나타내었는데 예상한 바와 같이 양호한 직선성을 나타내었다.

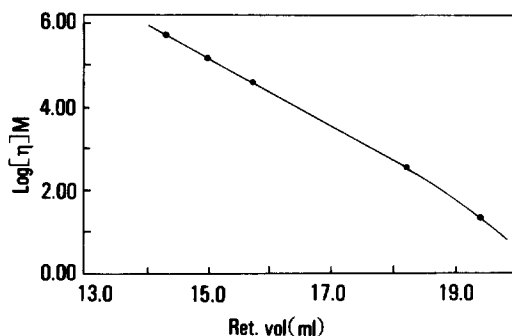


Fig. 3. Universal calibration curve of polystyrene standards in chloroform/HFIP(98/2 vol, %) at 27°C.

그리고 Fig. 4에는 RI 및 DV의 dual detector를 사용하여 얻은 C시료의 GPC chromatogram을 나타내었다. 상기의 universal calibration method에 의해 PET 시료의 평균분자량 및 분자량 분포지수를 계산하여 그 결과를 Table 1에 나타내었는데, 분자량은 S시료가 가장 높았으며 A, B, C, D의 순으로

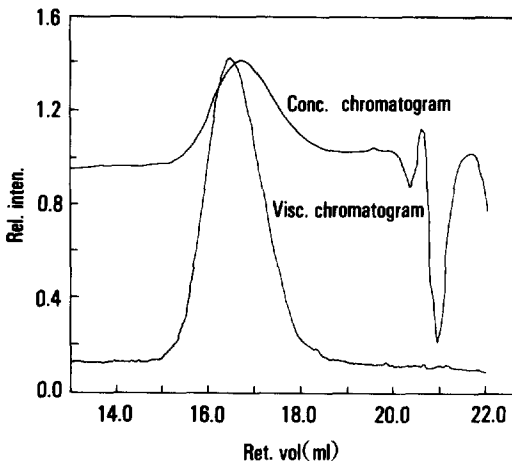


Fig. 4. Dual chromatogram of PET-C.

나타났고, 분자량 분포(M_w/M_n)는 1.43~1.61 사이에 존재하여 비교적 좁은 분자량 분포를 나타냄을 알 수 있었다.

한편 본 GPC system에서는 시료의 각 분자량별로 고유점도의 계산이 가능하기 때문에 이를 이용한 Mark-Houwink plot으로부터 상수인 K와 a를 계산할 수 있다. 시료별 Mark-Houwink plot를 Fig. 5에 나타내었고, 이 plot의 기울기로 부터 추정한 K 및 a값을 분헌치와 함께 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 K와 a의 상수값들이 시료별로 약간씩 차이를 보이고 있으나 이것은 시료 제조 방법의 차이, fractionation 실시 여부 등에서 기인한다고 생각되며 문헌치와는 크게 벗어나지 않음을 알 수 있다. Fig. 5에서 B시료는 C와 D시료의 사이에 존재하여 그림이 중복되는 관계로 표시하지 않았지만 S시료의 경우는 시료 A, B, C, D에 비하여 같은 분자량에서 고유점도가 상대적으로 낮게 나타났다. 이는 FT-IR, NMR 및 DSC분석등에 의하여 어느정도 확인된 바이지만 S-시료의 경우 상업적 제품인 관계로 제조 기술상의 문제등으로 인하여 rigid한 ester 분자쇄상

Table 1. Average Molecular Weights and Polydispersity Indices of PET Samples

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_z \times 10^{-4}$	$M_p^* \times 10^{-4}$	$M_v \times 10^{-4}$	M_w/M_n
PET-A	2.653	4.270	5.787	4.667	4.050	1.609
PET-B	2.544	3.646	4.758	3.568	3.542	1.433
PET-C	1.665	2.687	3.565	2.629	2.618	1.441
PET-D	1.563	2.471	3.358	2.492	2.368	1.581
PET-S	3.144	4.638	5.856	4.724	4.529	1.475

* M_p : peak average molecular weight

Table 2. Mark-Houwink Constants of PET Samples

Sample	$K \times 10^4 (\text{ml/g})$	a	T(°C)	Method ^{a)}	Ref
PET-A	3.47	0.679	27	GPC-Viscometry	This Work
PET-B	1.06	0.781	27	GPC-Viscometry	This Work
PET-C	0.83	0.810	27	GPC-Viscometry	This Work
PET-D	1.79	0.737	27	GPC-Viscometry	This Work
PET-S	0.73	0.802	27	GPC-Viscometry	This Work
PET ^{b)}	1.92	0.726	25	Light Scattering	4, 6

^{a)} Method of determination of molecular weight

^{b)} Measured in the same solvent mixing ratio : chloroform/HFIP(98 : 2 vol. %)

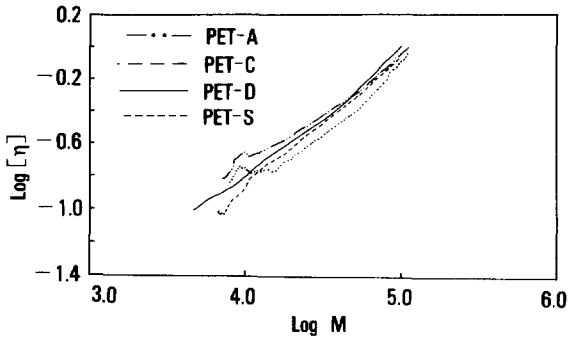


Fig. 5. Mark-Houwink plot for PET samples.

에 보다 flexible한 polyethylene glycol unit가 일부 공중합 형태도 포함되어 있는 데서 기인하는 것으로 생각되며 또한 부반응(산화)에 의한 분지 및 가교의 생성 가능성도 한 요인이 될 수 있다고 생각한다.

이상과 같이 DV 및 RI detector를 가진 GPC를 이용하여 미지고분자의 분자량 및 분자량분포를 측정하게 되면 기존의 방법보다 신속하고 간편하며, 동일한 시료액에 대하여 점도 및 GPC 분석에 관한 data를 동시에 얻을 수 있으므로 더욱 신뢰성이 높은 결과를 얻을 수 있다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. M. A. Haney, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3023 (1985).
2. M. A. Haney, *Ibid.*, **30**, 3037 (1985).
3. H. Benoit, Z. Grubisic, and P. Rempp, *J. Polym. Sci. : Polym. Letters*, **5**, 753 (1967).
4. 湯木和男, "飽和 Polyester 樹脂 Handbook", 日刊工業新聞社, 1989.
5. J. Brandrup, "Polymer Handbook", 3rd Ed., Wiley-Interscience, 1989.
6. K. Weisskopf, *J. Polym. Sci. : Part A*, **26**, 1919 (1988).
7. 吉田英次, 特開昭, 56-12551 (1981).
8. O. F. Solomon and I. Z. Ciuta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 683 (1962).
9. P. C. Deb and S. R. Chatterjee, *Indian J. Appl. Chem.*, **31**, 121 (1968).
10. W. Choi, J. O. Lee, and T. K. Park, *Polymer(Korea)*, **14**, 130 (1990).
11. N. C. Billingham, "Molar Mass Measurements in Polymer Science", Wiley, 1977.