

폴리에틸렌테레프탈레이트와 폴리에틸렌나프탈레이트간의 에스테르 교환반응에 대한 연구

김 우 성·육 지 호*·하 완 식·박 수 영·박 종 래†

서울대학교 섬유고분자공학과, *한국과학기술연구원 고분자연구부

(1997년 5월 19일 접수)

A Study on the Ester Interchange Reaction between Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene naphthalate)

Woo Sung Kim, Ji Ho Youk*, Wan Shik Ha, Soo Young Park, and Chong Rae Park †

Department of Fiber and Polymer Sci., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Div. of Polymer Research, Korea Institute of Sci. & Tech., P. O. Box 131 Chungryang, Seoul 130-650, Korea

(Received May 19, 1997)

요 약: 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET)와 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN)의 에스테르 교환반응에 의한 공중합체의 생성과정을 말단공격에 의한 교환반응과 직접 에스테르 교환반응의 두 반응기구로 나누어 컴퓨터 모사와 실험을 통하여 고찰하였다. 컴퓨터 모사 결과 분자량 분산도는 말단공격에 의한 반응만을 할 경우가 더 빨리 평형치 2에 도달하며, 랜덤화도는 직접 에스테르 교환반응만을 할 경우가 더 빨리 평형치 1에 도달하게 됨을 알았다. 실험적으로는 PET, 말단 히드록시기를 봉쇄한 PET (B-PET), PEN 그리고 말단 히드록시기를 봉쇄한 PEN (B-PEN)의 조합을 이용한 에스테르 교환반응을 통하여 말단공격에 의한 반응이 분자간 직접 에스테르 교환반응보다 우세하다는 것을 확인하였다.

ABSTRACT: The effect of two ester interchange reactions, end-attack and direct interchange, on the polydispersity index and the degree of randomness in the copolymer of poly(ethylene terephthalate) (PET)/poly(ethylene naphthalate) (PEN) was systematically investigated using both computer simulation and experimental methods. It is revealed from the computer simulation that the end-attack reaction leads the polydispersity index much rapidly to the equilibrium value at about 2 while direct interchange reaction brings the degree of randomness much effectively to the equilibrium value at about 1. It was experimentally confirmed from the ester interchange reaction in the pairs, i.e. PET/PEN, B-PET/PEN, PET/B-PEN, B-PET/B-PEN that end-attack reaction was much more dominant than the direct interchange reaction.

Keywords: poly(ethylene terephthalate) (PET), poly(ethylene naphthalate) (PEN), computer simulation, polydispersity index, degree of randomness, end-attack, direct interchange reaction.

서 론

Poly(ethylene terephthalate) (PET)는 물리적, 기계적 성질이 우수하고 내약품성이 뛰어나며 고융점, 고결정성을 갖는 대표적인 폴리에스테르계 고분자이다.¹ 최근에는 2,6-(dimethyl naphthalene) (DMN)과 ethylene glycol (EG)에 의해 중합되는 poly(ethylene naphthalate) (PEN)이^{2,3} 분자쇄안에 도입된 강직한 나프탈렌 링의 영향으로 PET 이상의 뛰어난 기계적 성질과⁴ 열적 성질을^{5,6} 가지고 있어 필름^{7,8} 등의 용도로 이용 가능성이 매우 높아 주목을 받고 있다. 그러나 PEN은 PET보다 용융점이 높고 용융점도가 커 가공하기가 어렵기 때문에 이를 개선하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 많은 고분자물의 경우 이러한 단점을 개선하기 위하여 고분자간의 블렌드를 많이 이용하고 있는데, 특히 축합계 고분자는 이종의 고분자와 용융온도 이상에서 교환반응을 일으켜 공중합체를 제조하는 방법이 광범위하게 연구되고 있다.^{9,10} PET/PEN의 공중합체는 PET면에서는 PET의 물성을 개선할 수 있으며 PEN의 면에서는 PEN의 가격을 낮추고 가공성을 향상시킬 수 있어 이에 대한 개발이 중요성을 더해가고 있다. 지금까지 PET/PEN 공중합체를 제조하기 위한 방법으로 각각의 단량체들로부터 직접 공중합하는 방법¹¹⁻¹⁴ 또는 기존의 단독축합체를 용융 에스테르 교환반응시키는 방법이^{15,16} 이용되고 있다. 화학구조와 분자량분포가 다른 이종 고분자간에 용융 에스테르 교환반응을 실시할 경우 생성 고분자들의 분자량분포와 연쇄상의 서열(sequence)은 반응시간에 따라 점진적인 변화를 하게 되며 어느 반응도(degree of reaction) 이상에서 평형값을 가지게 된다.^{17,18} 폴리에스테르의 용융시에는 히드록시기 또는 카르복시기 말단이 에스테르기를 공격하여 일어나는 교환반응과 분자쇄내의 에스테르기간의 직접적인 교환반응이 일어날 수 있다. 교환반응의 반응성만 보면 말단의 공격에 의한 것이 매우 높으리라 예상되지만 반응좌석의 농도측면에서 보면 고분자쇄 중의 에스테르기 수가 말단기 수에 비하여 월등히 많기 때문에 이런 차이점이 에스테르 교환반응에서 구체적으로 어떻게 작용할 것인지가 분명하게 밝혀져 있지 않다. 따라서 그동안 말단에 의한 교환반응과 직접 에스테르 교환반응 중 어떤 것

이 주도적인 반응인지를 규명하기 위한 연구들이 다수 진행된 바 있으나 사용된 고분자에 따라 다른 결과를 보이고 있다. 즉, Devaux 등은¹⁹⁻²¹ bisphenol-A polycarbonate(PC)와 poly(butylene terephthalate) (PBT)와의 용융 교환반응물의 교환반응 정도를 적외선 분광분석법과 핵자기 공명 분광법을 이용하여 분석하였으며, 모델 화합물을 이용하여 반응속도를 평가한 결과 직접 에스테르 교환반응이 우세하다는 결론을 얻은 바 있다. 한편 Montaudo는^{22,23} 몬테카를로(Monte Carlo) 방법을 이용하여 에스테르 교환반응시 생성 공중합체의 분자량 분산도의 변화를 직접 에스테르 교환반응과 말단의 공격에 의한 반응의 두 가지 경우를 각각 컴퓨터로 모사하였고, 그 결과를 PET와 poly(ethylene adipate) (PEA)의 용융 교환 반응물의 질량분석의 결과와 비교한 바가 있다.

본 연구에서는 이상에서 언급한 바와 같은 에스테르 교환반응에 대한 논란을 보다 구체적으로 규명해 보고자, PET와 PEN을 대상으로 하여 이들의 블렌드시에 일어나는 용융 에스테르 교환반응을 컴퓨터 모사에 의한 방법과 실험에 의한 방법을 동시에 사용하여 집중 연구하였다. 즉, 주도적인 반응을 규명하기 위하여 몬테카를로 방법을 이용한 컴퓨터 모사를 통하여 말단공격에 의한 반응과 분자간 직접 에스테르 교환반응이 분자량 분산도와 랜덤화도에 미치는 영향을 고찰하였으며, 실험적으로는 말단 히드록시기의 봉쇄를 통해 PET와 PEN의 용융 교환반응 중 말단이 랜덤화도에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

시료 및 시약. PET-PEN 공중합체의 재료로서 PET와 PEN은 각각 제일합섬과 코오롱에서 중합된 것을 사용하였다. Table 1은 본 연구에서 이용된 PET와 PEN의 기본 성질을 종합한 것이다. PET와 PEN의 히드록시기 말단의 봉쇄에 쓰인 벤조일클로라이드(benzoyl chloride)는 감압 분별 증류하여 사용하였으며 니트로벤젠과 메탄올은 일급 시약을 그대로 사용하였다. 말단기 정량에 사용한 벤질알콜, 클로로포름과 고유점성도 측정에 사용된 페놀(Ph), 1,1,2,2-테트라클로로에탄(TCE)도 일급 시약을 그

Table 1. Properties of PET and PEN

properties	PET	PEN
carboxyl end group (eq./10 ⁶ g polymer)	30	25
hydroxyl end group (eq./10 ⁶ g polymer)	110	74
$\overline{M}_n^a$	14,300	20,200
$\overline{P}_n$	75	84
polydispersity index	2.28	2.04
intrinsic viscosity (dL/g) (Ph/TCE 6/4(w/w))	0.57	0.67

^a Determined by end group analysis.

대로 사용하였다.

PET와 PEN의 히드록시 말단 봉쇄. PET와 PEN의 용융 에스테르 교환반응 중 히드록시기 말단에 의한 교환반응의 효과를 평가하기 위하여 PET와 PEN의 말단 히드록시기를 벤조일클로라이드와 반응시켜 봉쇄하였다. PET 또는 PEN을 가지 달린 플라스크에 20 g을 취해 넣은 후 400 mL의 니트로벤젠을 용매로 이용하여 각각 175 °C, 185 °C 질소기류 하에서 90분간 완전히 용해시켰다. 촉매인 피리딘과 전체 말단의 20당량에 해당하는 과량의 벤조일클로라이드를 투입하고 90분간 반응을 진행시켜 말단의 반응성 히드록시기를 봉쇄하였다. 반응후 반응물은 시료 고분자들의 비용제인 메탄올에 부어 침전시켰다. 침전물은 메탄올에 2시간 세척후 3회 반복 여과하고, 24시간 동안 메탄올로 속슬랫 추출한 후 120 °C에서 24시간 이상 진공 건조하여 용제인 니트로벤젠을 완전히 제거했다. 이하 말단 봉쇄된 PET는 B-PET로, PEN의 경우는 B-PEN으로 명명하기로 한다.

용액 블렌드의 제조. PET 분쇄물과 PEN 분쇄물 또는 B-PET 분말과 B-PEN 분말을 두 개씩의 조합, 즉, ①PET/PEN ②B-PET/PEN ③PET/B-PEN ④B-PET/B-PEN으로 선택하였다. 각각 물비 1:1로 10 g의 중량이 되도록 하고 니트로벤젠에 용해한 후 위에서와 같은 방법으로 침전시키고 정제하여 용액 블렌드를 제조하였다.

PET/PEN 공중합체의 제조.

용융 블렌드에 의한 공중합체의 제조: 약 3.5 mm 입자크기의 PET 칩과 2 mm 입자크기의 PEN 칩을 1:1의 물비로 혼합하여 가지 달린 원통형 중합관에 넣고 질소기류 하에서 빠르게 교반하면서 280 °C에서 10, 20, 30, 40, 60, 90분간 교환반응시킨 후 랜

덤화도를 고찰하였다.

용액 블렌드물의 교환반응: 니트로벤젠이 완전히 제거된 PET/PEN, B-PET/PEN, PET/B-PEN, B-PET/B-PEN 블렌드 시료 0.1 g을 각각 중합관에 넣고 275 °C에서 소정 시간 교반없이 용융 반응시켜 공중합체를 제조했다.

특성분석.

카르복시 말단 정량: PET와 PEN의 수평균 분자량을 알아내고,²⁴ 봉쇄된 PET와 PEN의 히드록시기 말단 봉쇄도를 측정하기 위하여 카르복시 말단기 정량을 Phol의²⁵ 방법을 이용해 실시하였다. 수평균 분자량을 구하기 위해서는 전체 말단의 농도가 필요하고, 말단의 봉쇄도를 알기 위해서는 전체 말단의 농도와 말단 히드록시기의 농도가 필요하다. 이때 말단 히드록시기의 농도를 직접 측정하는 것은 카르복시기의 경우와 달리 용이하지 않으므로 숙시낙안하이드라이드(succinic anhydride)를 사용하여 카르복시화하여 측정하였다. 말단기의 전체 농도는 말단 히드록시기 농도와 말단 카르복시기 농도의 합으로 구하였다. 시료 약 0.1 g을 정확히 취하여 5 mL의 벤질알콜이 든 시험관에 넣어 소형 교반기로 교반하면서 210 °C에서 약 140초 동안에 걸쳐 가열 용해시켰다. 용해 직후 시험관을 15~20 °C의 물에 6~7초 담가 냉각시키고 10 mL의 클로로포름이 들어있는 50 mL 비커에 내용물을 부은 후, 다시 5 mL의 벤질알콜용액을 시험관에 넣어 60초간 교반시키면서 잔류물을 완전히 헹군 후 비커에 가하여 이를 피적정액으로 사용하였다. 카르복시기 함량은 phenol red (0.1% 벤질알콜용액)를 지시약으로 하여 0.1 N 수산화나트륨용액을 micro-syringe (용량: 25 μ L)를 사용하여 중화적정하고 적정 결정치를 적정시약에 대한 바탕시험 결과에 따라 보정하여 식 (1)에 따라 계산하였다.

$$\text{카르복시기 함량 (eq./10}^6\text{g polymer)} =$$

$$\frac{(\text{적정액의 부피}(\mu\text{L}) - \text{바탕시험 결과}(\mu\text{L})) \times 0.1 \times f}{\text{시료의 무게 (g)}} \quad (1)$$

단, f 는 0.1 N 수산화나트륨 벤질알콜용액의 factor.

수평균 분자량의 계산: PET와 PEN의 수평균 분자량은 PET와 PEN의 전체 말단 함량을 구한 후 아래

의 식에 대입하여 구하였다.

$$\overline{M}_n = \frac{10^6 \times N}{2} \quad (2)$$

단, N 은 전체말단기의 합량 (eq./10⁶ g polymer).

점성도 측정: Ph/TCE (6/4, w/w) 혼합 용제를 이용하여 25±0.02 °C로 조정된 항온욕 중에서 연속 희석법으로 일련의 상대점성도를 측정하여 고유점성도 (IV)를 구하였다. 점성도 측정에는 Ubbelohde 점성도계를 사용했으며 각 농도에서 3회 측정한 결과의 평균치를 취하였다.

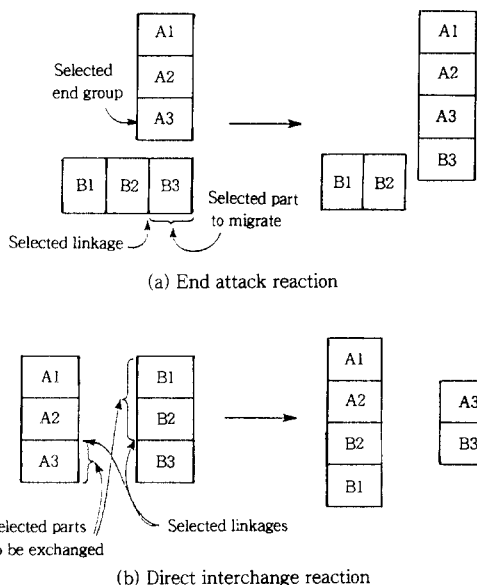
겔투과 크로마토그래피 (GPC) 분석: 시차 굴절률 측정기를 갖춘 겔투과 크로마토그래프 (Waters, 150C)를 사용하여 PET와 PEN 그리고 PET/PEN 교환반응 공중합 시료의 분자량 분포를 100 °C에서 측정하였다. 이 때 용제와 이동상으로 *m*-크레졸을 사용하고 컬럼은 μ -Styragel GPC를 이용하였다.

시차주사 열량 분석: PET, PEN 시료와 PET/PEN 용액 블렌드물을 용융 교환반응시킨 시료의 용융온도 (T_m), 결정화온도 (T_c), 유리전이온도 (T_g)를 시차 주사 열량계 (Perkin-Elmer, DSC-7)를 이용하여 측정하였다. 모든 열분석의 승온속도는 20 °C/min으로 하였다.

핵자기 공명 분광법: PET/PEN 공중합체의 교환반응 정도를 알아보기 위하여 ¹H FT-NMR (Jeol, EX-400, 400 MHz)을 이용하였다. Trifluoroacetic acid/CDCl₃ (1/5, v/v) 혼합액을 용제로 사용하였으며 내부 기준 시료물질로 tetramethyl silane (TMS)을 사용하였다.

컴퓨터 모사에 의한 분자량 분포와 랜덤화도의 계산.

컴퓨터 모사를 위한 가정: Fortran 언어를 사용하여 에스테르 교환반응에 의한 고분자 공중합체의 분자량 분포와 랜덤화도의 변화를 모사하였다. 먼저 가상의 A와 B 세그먼트 100개를 가지는 사슬을 각 2500개씩 생성하였다. 두 고분자는 완전한 상용성을 가지고 있어 임의의 반응 상대물을 선택하여도 반응이 가능하다고 가정하였다. 또한 에스테르 교환반응 이외의 축합중합 반응, 열분해 반응, 그리고 고리화 반응은 일어나지 않고 모든 말단의 반응성은 같다고 가정하였다. 세그먼트와 세그먼트의 연결부는 PET와 PEN 고분자의 에스테르 결합과 같이 인접사슬의 말



Scheme 1. Reaction mechanisms in computer simulation.

단 혹은 다른 세그먼트 연결부와 교환반응이 가능하며 (Scheme 1) 생성된 가상의 사슬은 말단반응 (end attack) 또는 분자간 직접 교환반응 (bond flip)을 일정 횟수 반복하도록 하였다.

컴퓨터 모사 진행과정:

(A) **말단반응:** Scheme 1의 (a)에 보는 바와 같이 먼저 반응에 참여할 전체 말단 중 임의의 한 말단과 다른 사슬의 세그먼트 연결부 중에서 하나를 선택한다. 선택된 세그먼트 연결부를 경계로 하는 두 부분 중 어느 것이 사슬 말단과 부착될 것인지를 임의로 결정한 후 반응을 실시한다. 변화된 사슬의 길이와 조성에 대한 정보를 기록한다.

(B) **분자간 직접 교환반응:** Scheme 1의 (b)에 보는 바와 같이 반응에 참여할 서로 다른 사슬 중의 두 연결부를 고른다. 각 세그먼트 연결부로 나뉘어진 부분들 중 어느 것이 서로 결합할 것인지를 같은 확률을 가지고 결정한 후 반응을 실시한다. 변화된 사슬의 길이와 조성에 대한 정보를 기록한다.

결과 및 고찰

PET/PEN 공중합체의 열분석. PET와 PEN 블렌

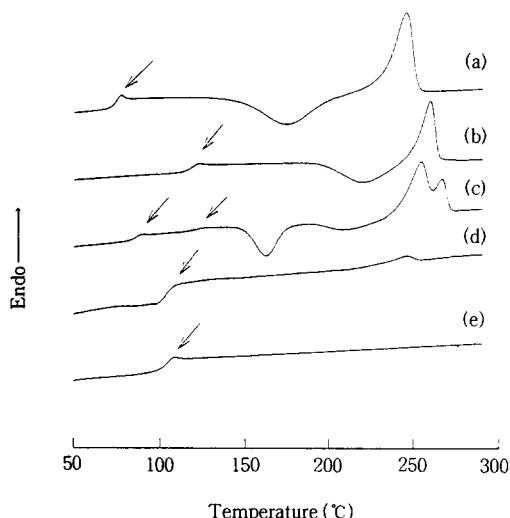


Figure 1. DSC thermograms : (a) PET, (b) PEN, (c) solution blend of PET/PEN, (d) after transesterification of (c) at 280 °C for 15 min, and (e) after transesterification of (c) at 280 °C for 30 min.

드물의 기본적인 특성을 파악하기 위하여 PET, PEN, 그리고 PET/PEN 공중합체에 대한 DSC 열분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 (a)와 (b)는 각각 PET와 PEN의, (c)는 PET/PEN 용액 블렌드물의, (d)는 (c)시료를 280 °C에서 15분간 열처리한 시료의, (e)는 (c)시료를 280 °C에서 30분간 열처리한 시료의 열분석 결과이다. PET와 PEN은 73.8 °C와 119.1 °C의 뚜렷한 T_g 와 245.5 °C와 259.6 °C의 T_m 그리고 174.8 °C와 218.3 °C의 T_{cc} 를 보이고 있다. (c)의 경우는 두 개의 T_m 을 보이고 있어 PET와 PEN이 독자적인 결정을 형성하고 있음을 알 수 있고, 두 개의 T_g 가 나타남으로써 상분리에 의해 각각의 영역에서 유리전이저동을 하고 있음을 알 수 있다. 이는 PET/PEN 블렌드가 비상용성 고분자계임을 Zachmann 등이 보고한 결과와 일치한다.¹⁶ (d)에서는 한 개의 T_g 가 나타나 비결정 영역에서 하나의 상을 이루고 있으며, 245 °C에서 작은 용융 피크가 나타나는 것으로 보아 아직 약간의 결정이 존재하고 있음을 알 수 있다. (e)는 이미 상당한 에스테르 교환반응이 진행되어 전혀 결정 피크가 나타나지 않았다. 대체로 에스테르 교환반응이 진행됨에 따라 T_m 피크는 점차 작아지며 저온으로 이동하는 경향을 보이고 있다.

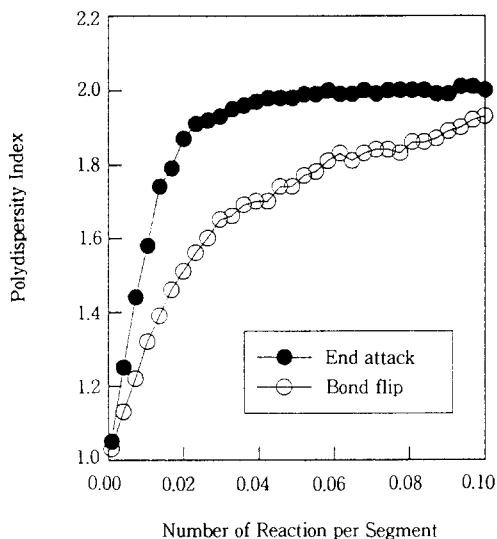


Figure 2. Variation of the polydispersity index with the number of reaction per segment.

컴퓨터 모사에 의한 분자량 분산도와 랜덤화도.

분자량 분산도 (Polydispersity Index; PI): 분자량이 다른 두 축합계 고분자를 함께 용융시켰을 때 용융물의 점도는 용융 시간이 길어질수록 감소한다. 식 (3)과 같이 중량평균 분자량 ($\bar{M}_w$)과 수평균 분자량 ($\bar{M}_n$)의 상대비로서 표시되는 분자량 분산도는 에스테르 교환반응을 통해 최빈확률분포를 가지게 될 때에 2에 근접한 값을 갖는다고 알려져 있다.²⁶

$$PI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (3)$$

Fig. 2는 컴퓨터 모사에 의한 반응 단위당 에스테르 교환반응의 횟수 (Nu)에 따른 생성 공중합체의 분자량 분산도의 변화를 보여주고 있다. 컴퓨터 모사는 말단에 의한 반응만이 일어나는 경우와 분자간 직접 에스테르 교환반응만이 일어나는 경우로 나누어 행하였는데, 처음 발생된 가상 사슬의 분자량분포가 중합도 100의 단분산이므로 분자량 분산도 초기값은 1이며 점차 반응이 진행함에 따라 이론치인 2에 근접한 값을 가진다. Scheme 1의 방식으로 반응이 일어날 때, 말단반응의 경우에 반응 이후 두 사슬의 분자량 차이가 분자간 직접 에스테르 교환반응의 경우보다 더 커질 수 있다. 이에 따라 분자량분포의 변동

폭은 말단반응의 경우가 더 클 것으로 생각할 수 있다. 결론적으로 이러한 두 교환반응이 일어날 경우 단분산이던 사슬들의 분자량분포가 최빈확률분포를 가지게 되는데 소요되는 반응 횟수는 말단반응의 경우가 더 작음을 알 수 있다. Fig. 2의 초기 기울기 값 $[(\Delta PI/\Delta Nu)_i]$ 은 각각의 반응에 따른 분자량 분산도의 변이폭을 의미하며 분자량분포의 변화속도에 대한 지표로 볼 수 있다. 초기 기울기 값은 말단반응의 경우에 53.3, 분자간 직접 에스테르 교환반응의 경우 28.3을 얻었다. 즉, 분자량분포는 말단반응에 의해서 더 효과적으로 최빈확률분포에 이르게 됨을 알 수 있다.

랜덤화도 (Degree of Randomness; DR): 폴리에스테르계 고분자들은 단순한 혼합물을 일정시간 용융시키는 것만으로도 랜덤공중합체의 생성이 가능하다. 랜덤화도는 두 성분의 에스테르 교환반응 정도를 나타내는 지표로서 다음과 같은 식들로부터 구하였다.

$$\begin{aligned} X_a &= X_{ab} + X_{aa} = X_{ba} + X_{bb} \\ X_b &= X_{ba} + X_{bb} = X_{ab} + X_{aa} \end{aligned} \quad (4)$$

단, X_k : k의 분율

X_2 : k 이후에 다시 k가 나오는 분율

$$P_{ab} = \frac{X_{ab}}{X_a}, \quad P_{ba} = \frac{X_{ba}}{X_b} \quad (5)$$

단, P_{ab} : a 다음 순서에 b가 존재할 조건부 확률

$$DR = P_{ab} + P_{ba} \quad (6)$$

이와 같이 구한 랜덤화도는 단독중합체의 경우 0의 값을, 교호중합체인 경우 2의 값을, 이상적인 랜덤공중합체의 경우 1의 값을 가진다. 컴퓨터 모사에 의한 랜덤화도와 반응 단위당 교환반응 횟수와의 관계를 Fig. 3에 나타냈다. 각각 랜덤화도 0이던 단독중합체의 랜덤화도가 반응이 진행되어감에 따라 1에 근접되어 감을 확인할 수 있었다. 이때 랜덤화도는 초기에는 급격하게 진행되나 일정 랜덤화도에 이른 후에는 완만한 증가를 보여주는데 이것은 랜덤화도가 커질수록 말단반응의 경우 식 (7)과 같은 반응은 점점 감소하고 식 (8)과 같은 반응은 증가되며, 분자

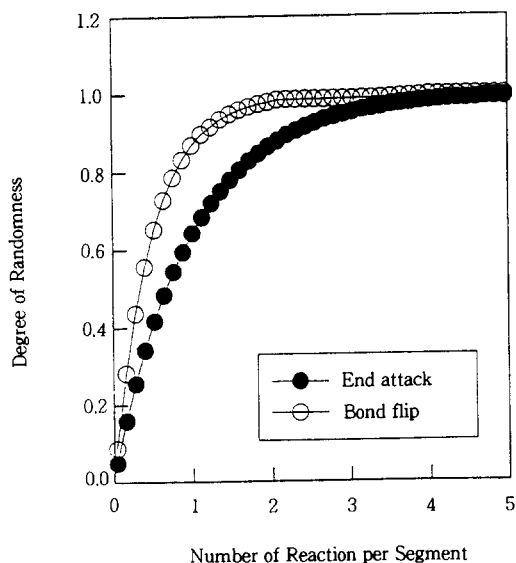
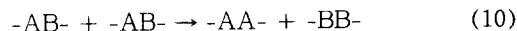
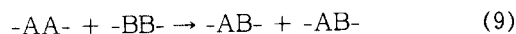
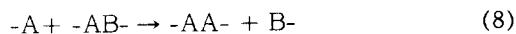


Figure 3. Variation of the degree of randomness with the number of reaction per segment.

간 직접 에스테르 교환반응의 경우는 식 (9)와 같은 -AB-쌍이 생성되는 반응은 감소하고 식 (10)과 같은 -AB-쌍이 줄어드는 역반응이 일어날 확률이 상대적으로 커지기 때문으로 생각할 수 있다.



Scheme 1에서 보는 바와 같이 반응 초기를 가정하면 말단반응은 1개의 -AB- 또는 -BA-가 생성되고 직접 에스테르 교환반응은 2개의 -AB- 또는 -BA-가 생기게 되므로 분자간 직접 에스테르 교환반응의 랜덤화도 증가분이 더 큼을 알 수 있다. Fig. 3의 초기 기울기 값 $[(\Delta DR/\Delta Nu)_i]$ 으로 말단반응의 경우에 0.8, 분자간 직접 에스테르 교환반응의 경우 1.4를 얻었다. 분자량 분산도의 변화와 랜덤화도의 변화를 종합해 보면 같은 횟수의 반응시 랜덤화도의 변화량이 분자량 분산도의 변화량보다 훨씬 적으

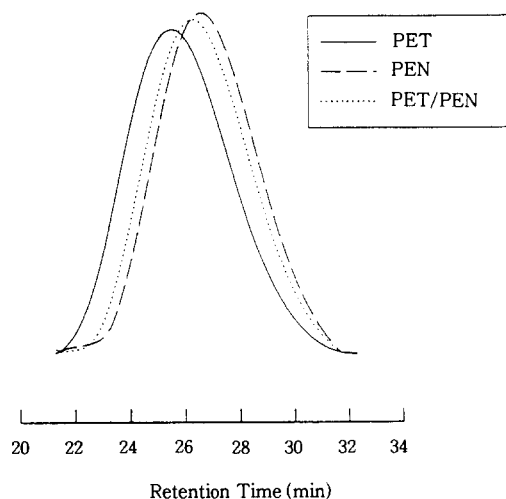


Figure 4. GPC chromatograms of PET, PEN, and PET/PEN copolymer transesterificated at 280 °C for 15 min.

며 분자량 분산도가 랜덤화도보다 먼저 평형치에 도달하게 됨을 알 수 있다.

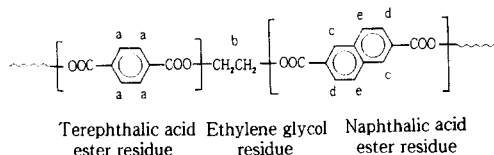
PET와 PEN의 교환반응에 따른 분자량분포의 변화. Fig. 4는 겔투과 크로마토그래프법에 의해 PET와 PEN 그리고 PET와 PEN 혼합물을 280 °C에서 15분간 에스테르 교환반응을 통해 생성시킨 공중합체의 분자량 분포를 측정한 결과이다. PET의 분자량 분산도는 2.28, PEN의 분자량 분산도는 2.04였는데 15분 동안의 교환반응에 의해 생성된 공중합체의 분자량 분산도가 2.12로 이미 평형적인 분자량 분포를 보이고 있다. 컴퓨터 모사에서도 살펴본 바와 같이 분자량 분산도는 말단반응이나 분자간 직접 에스테르 반응에 관계없이 적은 반응 횟수만에도 평형치에 도달하여 에스테르 교환반응의 정도를 구하는 지표로는 적당하지 않음을 알 수 있다.

PET/PEN 공중합체의 랜덤화도의 분석.

NMR의한 에스테르 교환반응 정도의 분석: 에스테르 교환반응의 정도는 NMR을 이용하여 실시하였다. PET와²⁷ PEN의 NMR 피크의 비교로 PET/PEN 공중합체의 주요 피크의 chemical shift를 할당하여 Table 2에 나타내었으며 각 피크의 환경은 Scheme 2에 표시하였다. 에스테르 교환반응 정도가 다른 시료들의 피크를 비교한 결과 기존의 두 에틸렌기 수소의 chemical shift의 사이인 4.822 ppm에서 새로운

Table 2. ¹H-NMR Chemical Shifts of PET/PEN Copolymer

magnetic state	a	b	c	d	e
chemical shift (ppm)	8.12	4.88 4.77	8.68	8.11	8.03



Scheme 2. Chemical structure of PET-PEN copolymer and various magnetic states of protons.

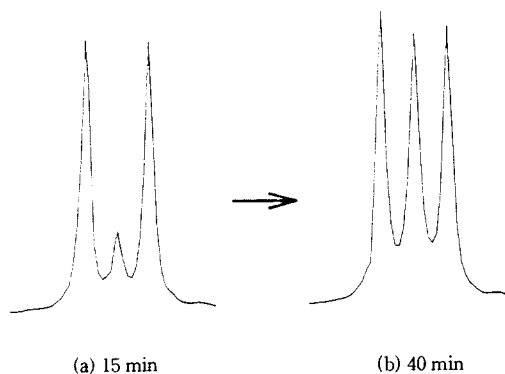


Figure 5. Change of NMR peak at 4.822 ppm for PET/PEN blend with transesterification time at 280 °C.

chemical shift의 피크가 반응정도에 따라 성장하는 것을 볼 수 있었다. 또한 이 피크는 Scheme 2에서 보는 바와 같이 에틸렌 글리콜 단위의 양쪽에 각각 테레프탈 단위와 나프탈렌 단위가 올 경우에 생성되는 피크임을 알았다. Fig. 5는 에스테르 교환반응에 따른 4.822 ppm에서 새로운 피크가 성장하는 것을 보여주고 있다. NMR 스펙트럼 상에서 에틸렌글리콜 단위의 4.877, 4.822, 4.767 ppm의 세 피크의 면적의 분율을 각각 X_{NN} , X_{NT} , X_{TT} 로 하고 식 (6)을 이용하여 랜덤화도를 계산하였다. PET와 PEN을 침상태로 혼합하여 280 °C 질소기류 하에서 교반하며 에스테르 교환반응시킨 시료의 시간에 따른 랜덤화도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 1시간 이상 반응을 시켜도 완전한 랜덤 공중합체에 이르지 못했는데

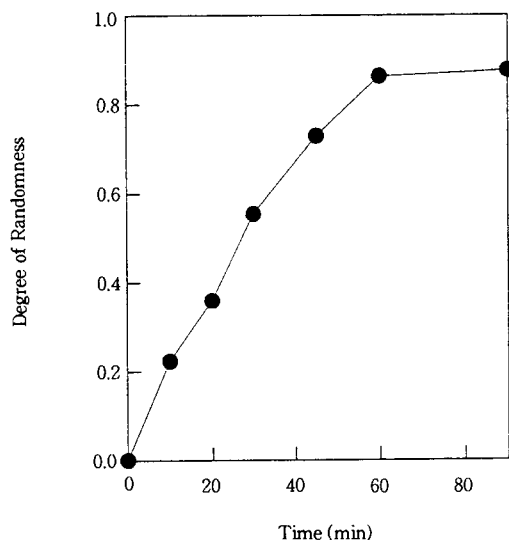


Figure 6. Change of the degree of randomness in PET/PEN blend with the melt blending time at 280 °C.

PET/PEN 블렌드가 비상용성 고분자체라고 하더라도 앞에서 보인 컴퓨터 모사의 결과와 같이 랜덤 공중합체가 되기 위해서는 많은 반응 횟수가 필요하다는 것을 알 수 있다.

B-PET와 B-PEN의 봉쇄도 평가: PET와 PEN의 말단이 에스테르 교환반응에 미치는 영향을 평가하기 위하여 말단의 히드록시기를 벤조일클로라이드와 반응시켜 활성말단을 봉쇄하였다. 봉쇄의 정도를 측정하기 위해서 잔류 히드록시 말단을 숙시나안하이드라이드와 반응시켜 카르복시화하여 (BS-PEN, BS-PET) 산-염기 적정으로 카르복시기 함량을 측정하였다. 말단이 벤조일클로라이드로 봉쇄된 B-PET와 B-PEN의 경우 카르복시기 함량은 각각 30, 23 (eq. 10^6 g polymer) (이하 단위 생략)으로, PET와 PEN 원래의 카르복시기 함량 30, 25와 거의 변화가 없어 말단봉쇄 과정에서 분해가 거의 일어나지 않았다는 것을 확인하였으며 B-PET와 B-PEN의 말단 히드록시기 함량은 19와 12로 PET와 PEN의 말단 히드록시기 중 각각 83%와 84%가 봉쇄하였다.

히드록시기 말단의 봉쇄가 랜덤화도의 변화에 미치는 영향: 히드록시기의 반응성을 평가하기 위하여 83%의 히드록시기 말단 봉쇄도를 가지는 B-PET, 84%의 히드록시기 말단 봉쇄도를 가지는 B-PEN을 이용하여 PET/PEN, B-PET/PEN, PET/B-PEN 및

Table 3. The Degree of Randomness after Transesterification Reaction at 275 °C

	degree of randomness	
	15 min	30 min
PET/PEN	0.192	0.286
B-PET/PEN	0.127	0.223
PET/B-PEN	0.107	0.186
B-PET/B-PEN	0.089	0.142

B-PET/B-PEN의 네 가지 조합의 용액 블렌드물을 제조하고, 각각의 블렌드를 275 °C에서 15분, 30분 간 교환반응을 실시하였다. 반응 후 구한 공중합체들의 랜덤화도는 Table 3에 나타내었다. 반응결과 반응속도는 PET/PEN이 가장 빠르고 B-PET/PEN, PET/B-PEN, B-PET/B-PEN의 순으로 빠르게 나타났다. B-PET/PEN과 PEN/B-PEN의 반응속도가 차이가 나는 것은 PET의 말단 히드록시기와 PEN쇄 중의 에스테르간의 반응성이 PEN의 말단 히드록시기와 PET쇄 중의 에스테르간의 반응성보다 우세함을 의미한다. 또한 PET/PEN 공중합체는 B-PET/B-PEN 공중합체보다 같은 시간에 약 두배의 랜덤화도를 갖는데 이는 말단이 완전히 봉쇄되지 않았다는 사실을 감안할 때 말단의 반응이 직접 에스테르 교환반응보다 랜덤화도에 더 큰 영향을 미침을 의미한다. 컴퓨터 모사결과는 같은 횟수의 반응에서는 말단의 반응이 랜덤화도의 증가에 기여하는 정도가 적은 것으로 밝혀졌으나 실험결과 말단의 반응성이 우세하여 분자간 에스테르 반응보다 용이하게 반응이 일어나고 있음을 알 수 있다.

결론

컴퓨터에 의한 두 단독중합체의 에스테르 교환반응의 모사결과 분자량 분산도와 랜덤화도는 각각 이론치인 2와 1로 근접해감을 확인할 수 있었으며 반응 횟수(Nu)에 따른 분자량 분산도(PI)와 랜덤화도(DR)의 초기 변화율($\Delta PI/\Delta Nu$), ($\Delta DR/\Delta Nu$)_i은 말단공격에 의한 경우 53.5, 0.8의 값을 분자간 직접 에스테르 교환반응의 경우 28.3, 1.4를 얻었다. 분자량 분산도는 말단공격에 의한 것이, 랜덤화도는 직접 에스테르 교환반응에 의한 것이 빠르게 평형치에 도달함을 알 수 있었고, 두 반응 모두 분자량 분

산도가 랜덤화도보다 훨씬 빨리 평형에 도달함을 알 수 있었다. 이러한 사실은 몰비 5:5로 용융 교환반응시킨 PET/PEN 공중합체를 겔투과 크로마토그래프 법과 핵자기 공명 분광법에 의해 분자량 분산도와 랜덤화도를 측정된 결과 확인할 수 있었다. 반응성 말단기가 PET/PEN 공중합체의 용융 교환반응시 랜덤화도의 변화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 히드록시 말단을 봉쇄하여 에스테르 교환반응을 실시한 결과 말단공격에 의한 영향이 직접 교환반응에 의한 영향보다 우세함을 알았고, PEN의 말단이 PET의 분자쇄를 공격하는 반응이 PET의 말단이 PEN의 분자쇄를 공격하는 반응보다 우세함을 알았다.

참 고 문 헌

1. H. F. Mark and N. M. Bikales, Eds., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Suppl. vol.1, p. 144, Wiley, New York, 1976.
2. C. S. Wang and Y. M. Sun, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **32**, 1295 (1994).
3. C. S. Wang and Y. M. Sun, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **32**, 1305 (1994).
4. K. Nakamae, T. Nishino, K. Toda, T. Kanamoto, and M. Ito, *Polymer*, **34**, 3322 (1993).
5. S. Buchner, D. Wiswe, and H. G. Zachmann, *Polymer*, **30**, 480 (1989).
6. D. Chen and H. G. Zachmann, *Polymer*, **32**, 1612 (1991).
7. M. Cakmak, Y. D. Wang, and M. Simhambhatla, *Polym. Eng. and Sci.*, **30**, 721 (1990).
8. M. Ito, K. Honda, and T. Kanamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1013 (1992).

9. A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci.; Macromol. Rev.*, **16**, 367 (1981).
10. M. Kimura, G. Salee, and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1635 (1984).
11. L. S. Park, J. H. Do, and N. K. Park, *Polymer(Korea)*, **18**, 686 (1994).
12. S. S. Park and S. S. Im, *Polymer(Korea)*, **18**, 708 (1994).
13. C. S. Cruz, F. J. B. Calleja, H. G. Zachmann, and D. Chen, *J. Mat. Sci.*, **27**, 2161 (1992).
14. *Anon. Res. Disc.*, 680 (1987).
15. *Anon. Res. Disc.*, 807 (1988).
16. E. Andresen and H. G. Zachmann, *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 1352 (1994).
17. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1877 (1936).
18. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2205 (1942).
19. J. Devaux, P. Godard, J. P. Mercier, R. Touillaux, and J. M. Dereppe, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1881 (1982).
20. J. Devaux, P. Godard, and J. P. Mercier, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1895 (1982).
21. J. Devaux, P. Godard, and J. P. Mercier, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1901 (1982).
22. S. Montaudo, *Macromolecules*, **26**, 2451 (1993).
23. G. Montaudo, M. S. Montaudo, E. Scamporrino, and D. Vitalini, *Macromolecules*, **25**, 5099 (1992).
24. W. F. H. Borman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 219 (1978).
25. H. A. Phol, *Anal. Chem.*, **26**, 1614 (1954).
26. A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1157 (1973).
27. R. Yamadera and M. Murano, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **5**, 2259 (1967).