

폴리에틸렌테레프탈레이트 고리 올리고머의 조절

조준식 · 육지호 · 류동일*† · 고석원 · 하완식

서울대학교 섬유고분자공학과, *전남대학교 섬유공학과

(1997년 11월 7일 접수)

Control of Cyclic Oligomer in Poly(ethylene terephthalate)

Jun Shik Cho, Ji Ho Youk, Dong Il Yoo*†, Suk Won Ko, and Wan Shik Ha

Department of Fiber and Polymer Science, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Textile Engineering, College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

†e-mail : diyoo@orion.chonnam.ac.kr

(Received November 7, 1997)

요약: 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 고리 올리고머 중 특히 공정상 문제를 일으키는 고리 삼량체의 함량을 줄이기 위하여 두 가지 방법을 도입하였다. 첫번째 방법으로서, PET 고리 올리고머의 주생성 기구로 알려진 말단 수산기에서의 해중합을 막기 위하여 축합형 사슬 연장제인 diphenyl terephthalate (DPT)를 0.5 mole% 넣고 PET를 중합하여 말단 히드록시기를 봉쇄하였다. DPT를 넣지 않고 중합한 PET보다 DPT를 넣고 중합한 PET의 경우가 더 높은 분자량을 얻었으며 고리 삼량체의 함량은 16% 까지 줄었다. 두번째 방법으로서, PET의 화학적 구조에 따른 고리 삼량체의 우세한 생성을 억제하기 위하여 다양한 이종의 단량체를 공중합으로 도입하여 PET 사슬의 입체배열 (configuration)을 변화시켰다. 그 결과 모든 PET 공중합체의 PET 고리 삼량체는 감소하였으며 특히 poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate) (PET/EN)의 경우 11 mole%의 나프탈레이트 단위의 도입으로 PET 고리 삼량체의 함량을 69% 까지 줄일 수 있었다.

ABSTRACT: In order to reduce the cyclic oligomeric components of poly(ethylene terephthalate) (PET), especially cyclic trimer, two methods were investigated. Firstly, bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) was polycondensated with a such as chain extender such as a diphenyl terephthalate (DPT). PET polymerized with 0.5 mole% of DPT showed a higher molecular weight and a cyclic trimer with lower content than PET synthesized without DPT, by 16% in weight. Secondly, some comonomeric units were introduced into polymerization of PET. All of PET copolyesters showed the reduced content of cyclic trimer. For poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate) (PET/EN), the content of cyclic trimer was reduced upto 69% by the introduction of 11% of naphthalene unit into PET.

Keywords: poly(ethylene terephthalate) (PET), cyclic oligomer, diphenyl terephthalate (DPT), copolyester.

서 론

PET는 우수한 화학적·물리적 성질을 가지고 있어 섬유, 병, 그리고 플라스틱 제품으로 다양하게 이용되고 있다.¹ PET에 존재하는 고리 올리고머는 축합 중합 중에 말단 수산기에 의한 해중합 (cyclo-

depolymerization)의 결과 발생하는 평형 생성물로 중합이 진행되면서 그 양이 급격히 증가한 후 일정하게 유지되며 충분한 중합도를 갖는 상태에서도 전체 PET의 1~2 wt%를 차지하고 있다.²⁻⁶ 실제 PET 고리 올리고머는 고리 삼량체 (cyclic trimer, C3)로 주로 이루어져 있는데,⁷ PET의 화학적 구조로부터

컴퓨터 모사하여 얻어지는 이론 평형값 또한 C3 성분이 가장 높게 얻어진다.^{8,9} 특히 열이나 열수에 의한 공정에서 고리 올리고머는 섬유나 필름 표면으로 확산에 의한 결정화를 하여 방사, 염색 등 이후의 공정에서 많은 문제를 야기한다. 표면상 고리 올리고머는 C3가 99%를 차지하고 고리 이량체 (C2)와 고리 사량체 (C4)가 나머지 1%를 차지하고 있는데, 확산에 의한 고리 올리고머의 양은 시간에 비례하는 것으로 보고되어 있다.¹⁰ 특히 이러한 C3의 확산과 결정화는 PET 필름의 품질관리 측면에서 관심을 끌고 있으나 고리 올리고머가 평형 생성물인 특성상 완전히 제거한다는 것은 어려운 일이다. 다만 기술적으로 PET 고리 올리고머 생성 억제와 생성된 고리 올리고머를 제거하려는 노력은 꾸준히 지속되고 있는데 고리 올리고머의 표면 확산을 막기 위한 다양한 물질의 표면 코팅, 용매를 이용하여 추출하는 방법, 금속화합물 등을 넣는 첨가제 사용법, 그리고 고상중합법 같은 방법들이 시도된 바 있다.¹¹⁻²⁰

본 연구에서는 PET 고리 올리고머의 생성기구와 관련하여 고리 올리고머, 특히 C3의 생성을 억제하기 위하여 두 가지 방법을 도입하였다. 한가지는 PET 말단 수산기를 봉쇄하여 해중합을 억제하는 것이고, 다른 한가지는 C3의 생성이 우세한 PET의 화학적 구조를 PET의 기본 물성이 유지되는 범위에서 약간 바꾸어서 C3의 생성을 조절하는 것이다. 구체적으로 전자의 경우 사슬 연장제로 알려진 DPT에 의해 말단 수산기를 봉쇄하였으며, 후자의 경우 다양한 지방족 디올 (diol) 또는 방향족 이염기산 단위를 도입하여 공중합체를 제조하였다.

실 험

시료 및 시약. PET 중합에 사용한 bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET)는 PET 선형 올리고머 (SKI, 한국)를 증류수를 이용 67~68 °C에서 용해시킨 후 불순물을 제거하고 재결정하여 얻었다. 선형 올리고에스테르의 합성에 쓰인 에틸렌 글리콜 (EG), 1,4-cyclohexane dimethanol (CD), neopentyl glycol (NG), xylylene glycol (XG), hexylene glycol (HD), 1,4-dimethyl terephthalate (DMT), 2,6-dimethyl naphthalate (DMN)와 촉매

로서 초산아연은 1급 또는 특급 시약을 그대로 사용하였다. 기타 여러 가지 분석에 사용된 페놀 (Ph), 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE), succinic anhydride, 니트로벤젠, trifluoroacetic acid (TFA), 아세톤 등의 시약들도 1급 시약을 그대로 사용하였다. 겔투과 크로마토그래피 (GPC)와 고성능 액체 크로마토그래피 (HPLC)에 사용된 *m*-크레졸, 1,4-디옥산, 및 헥산은 Aldrich사의 크로마토그래피 등급을 사용하였다. 프로톤 NMR에는 중수소로 치환된 TFA와 클로로포름을 사용하였다.

DPT의 합성. DMT 19.4 g (0.1 mole)과 phenyl acetate 32.6 g (0.24 mole) 그리고 황성탄소 0.52 g을 질소기류 하 150 °C에서 10분 동안 용융시킨 후 tin acetate 0.13 g을 더 넣고 180 °C로 승온시켜 4시간 동안 반응시켰다. 반응물을 0.52 g의 황성탄소가 들어 있는 100 mL xylene에 적하한 후 여과하여 부산물을 흡착 제거하고, 냉각시키면서 얻어진 결정물을 새로운 xylene에서 2차 재결정하여 순수한 DPT (Ph-OOC-Ph-COO-Ph)를 얻었다 (용점: 측정치 200 °C, 문헌치 199~200 °C).²¹

선형 올리고에스테르의 합성. EG와 다른 디올 단위로 CD, NG, XG, 그리고 HD를 도입하는 경우, 에스테르와 총디올의 물비를 1:2.2로 고정하고 총디올의 10%를 이중의 디올로 하여 선형 올리고에스테르를 합성하였다. DMT와 다른 이염기산 단위로 DMN을 도입하는 경우도 에스테르와 디올의 물비는 1:2.2로 고정하고 총 이염기산 단위의 10%를 DMN으로 하여 선형 올리고에스테르를 합성하였다. DMT, EG, 그리고 이중의 디올이나 이염기산과 반응 촉매로 DMT에 대하여 5.0×10^{-4} 몰의 초산아연을 500 mL 반응기에 넣고 질소로 반응기 안을 치환한 후 반응기 내의 온도를 서서히 200 °C로 올린 후 DMT가 녹으면 교반을 시작하였다. 반응이 시작되면서 반응 부산물인 메탄올이 나오기 시작하는데 이를 효과적으로 제거하기 위하여 칼럼의 온도를 110 °C로 유지하였다. 메탄올의 발생이 정지되면 반응을 종료하고 반응물을 서서히 냉각하여 고화시킨 후 회수하였다.

PET와 PET 공중합체의 중합. PET 단독 중합체를 제조하기 위하여 BHET 12 g (4.72×10^{-2} mole)과 촉매로서 Sb_2O_3 2.8×10^{-3} g (9.44×10^{-6} mole)

을 교반 장치와 실리콘 밀봉 장치가 부착된 중합관에 넣고 60 rpm의 회전속도로 교반하면서 질소기류 하에서 서서히 온도를 올려서 용융시켰다. 온도가 200 °C에 이르렀을 때 질소 유입을 중지하고 서서히 감압시켜 10분 후에는 0.1 mmHg까지 감압시켰으며 온도는 265 °C로 유지시켰다. 정해진 중합 시간동안 축합 중합을 행한 후 반응물을 증류수에 냉각시켜서 회수하였다. 각 PET 공중합체는 제조된 각 선형 올리고에스테르를 중합관에 넣고 위와 같은 방법으로 120분동안 중합 시간을 고정하고 축합 중합하여 제조하였다.

PET 공중합체의 용액 성막 및 열연신. 공중합체를 Ph/TCE (60/40, w/w) 혼합 용매에 녹여 3% 용액을 만든 후 빠르게 건조하여 성막하였다. 제조된 막은 주문 제작한 자동 연신기에서 180 °C에서 10 mm/min으로 4배 연신하였다.

점성도 측정 및 분자량 결정. 중합된 시료의 고유점성도는 Ph/TCE (60/40, w/w) 혼합 용매를 이용하여 25 ± 0.02 °C에서 측정하였다. 점성도 측정에는 Ubbelohde 점성도계를 사용하였으며 각 농도에서 3회 측정한 결과의 평균치를 취하였다. 중합된 시료의 수평균 분자량은 아래의 식을²² 이용하여 계산하였다.

$$[\eta] = 3.72 \times 10^{-4} (\overline{M}_n)^{0.73} \quad (1)$$

말단기의 정량. PET 말단은 수산기와 열분해로 생성된 소량의 카르복시기로 이루어져 있다. 말단 수산기의 농도를 직접 측정하는 것은 카르복시기의 경우와 달리 용이하지 않으므로 succinic anhydride로 카르복시화한 후 Phol의²³ 방법에 의해 측정하였다. 말단기의 전체 농도는 말단 수산기 농도와 말단 카르복시기 농도의 합으로 구하였다.

분자량 분포의 결정. 분자량 분포는 이원 공중합 폴리에스테르들을 *m*-크레졸 용매에 0.5 wt%로 녹인 후 GPC (Waters 150C)로 분석하였다. 이 때 컬럼은 universal grade μ -Styragel HT를 두 개 연결하여 사용하였으며 RI 검출기를 이용하였다. 또한 분석 온도는 100 °C, 이동상의 속도는 1.0 mm/min이었다.

핵자기 공명 분석 (NMR). 이원 공중합체의 실제 조성은 프로톤 NMR 분석에 의해 구하였는데 8%

(wt/v)의 TFA/클로로포름 혼합 용액을 만든 후 300 MHz 프로톤 NMR 분광분석기 (Sun Unity 300 NMR Spectrometer, Varian, USA)를 이용하였다.

시차주사 열량 분석 (DSC). 중합된 시료의 열적 성질은 시차주사 열량 분석기 (Perkin-Elmer DSC7)를 이용하여 분석하였다. 열중량 분석 (TGA)은 5~10 mg의 시료를 취해 질소기류 하에서 20 °C/min의 승온 속도로 실시하였다.

PET 필름의 기계적 성질의 측정. 열연신된 이원 공중합체의 인장 강도와 탄성률은 만능 인장 시험기 (Shimadzu autograph IS-500)를 이용하여 측정하였다. 이 때 인장 속도는 10 mm/min였으며 모든 결과는 세 번 측정하여 구한 평균값이다.

고리 올리고머의 분리 및 분석. 전 고리 올리고머의 추출을 위하여 고분자를 용해한 후 적당한 침전제를 이용하여 고분자만 재침전시킨 후 분리해내는 침전법 (precipitation method)을²⁴ 이용하였다. 시료를 0.1 g 내외로 정밀하게 측정한 후 50 mL 삼각 플라스크에 넣고 TFA를 첨가하여 교반하면서 용해시킨 후 삼각 플라스크를 얼음이 담긴 용기에 넣었다. 20 mL 클로로포름, 20 mL 증류수, 그리고 5 mL 아세톤을 침전제로 차례로 6시간에 걸쳐 한 방울씩 천천히 적하하였다. 침전제의 적하 속도가 빠른 경우 고분자도 함께 침전될 수 있어 매우 천천히 적하하였다. 침전제의 적하가 끝난 후 유리 거르개로 침전물과 여과액을 분리하였다. 여과액은 수용액상과 유기용액상으로 나뉘는데 분액 깔때기를 이용하여 유기용매층을 분리하였다. 분리된 유기용매층에서 유기용매를 증발시킨 후 고리 올리고머를 얻었다. 고리 올리고머 분석은 HPLC (Waters HPLC 150)에 의해 행하였다. 이때 사용된 칼럼과 검출기는 각각 μ -porasil, UV 검출기 (254 nm)였으며, 그밖에 유동상으로는 1,4-디옥산/헥산 (30/70, v/v), 용매로는 디옥산이 사용되었다.

결과 및 고찰

고중합도와 카르복시기의 함량이 낮은 PET를 보다 짧은 중합 시간에 얻기 위한 연구로 2작용성 화합물을 이용한 분자간 짝지음 반응이 많이 연구되었는

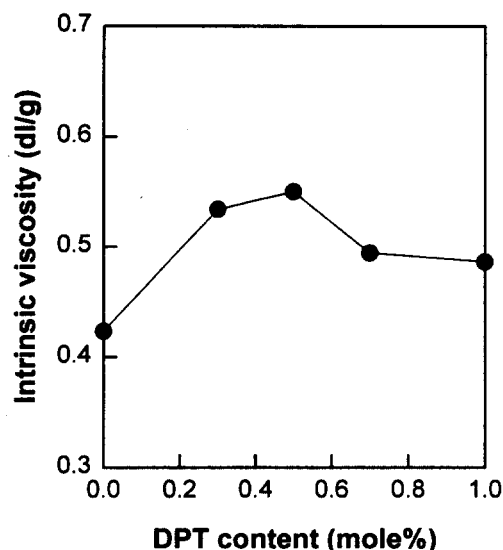


Figure 1. Effect of DPT concentration on the intrinsic viscosity of PET polycondensated from BHET at 265 °C for 60 min.

데 축합형 사슬 연장제인 DPT도 효과적인 분자량 증가 효과를 보이는 것으로 보고되어 있다.^{21,25,26} 가장 분자량 증가 효과가 큰 DPT의 함량을 결정하기 위하여 BHET에 첨가하는 DPT의 함량을 달리하면서 265 °C에서 60분동안 축합 중합하였다 (Fig. 1). 여기에서 분자량 증가 효과가 가장 뛰어난 DPT 함량은 0.5 mole%이었다. Fig. 2는 순수 BHET와 BHET에 0.5 mole% DPT를 첨가하고 여러 중합 시간에 대하여 축합 중합한 후 측정된 고유점성도이다. 중합 초기부터 DPT를 첨가한 경우가 분자량의 증가가 빨랐으며 최종 분자량도 높게 나타났다. DPT에 의한 PET 말단의 봉쇄 정도는 PET 말단의 농도를 측정하여 결정하였다 (Table 1). 예상한대로 DPT를 첨가하고 중합한 경우에는 같은 중합 시간에 높은 분자량과 낮은 말단 수산기의 농도를 보여주고 있다. 이로부터 DPT는 중합 초기부터 분자간 짝지움 반응을 하여 분자량 증가를 빠르게 하며 분자량이 증가한 상태에서는 수산 말단을 봉쇄한다는 것을 알았다.

Fig. 3은 중합된 PET에서 추출한 고리 올리고머의 전형적인 HPLC 분석 결과이다. 각 시료의 고리 올리고머 함량은 Hamb와 Trent의²⁷ 합성법에 따라 합성한 C3의 검량선을 기준으로 결정하였다. UV 검

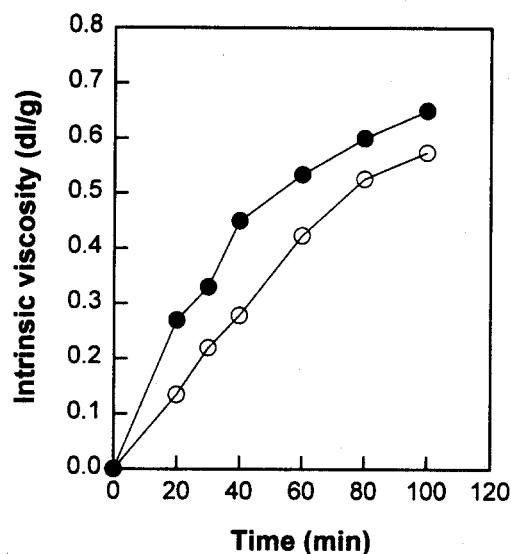


Figure 2. Intrinsic viscosity of BHET polycondensed from 0.5 mole% DPT (●) and without DPT (○).

Table 1. End Group Concentration of Polycondensated PET at 265 °C

	polycondensation time (min)	[OH] (eq./10 ⁶ g PET)	[COOH] (eq./10 ⁶ g PET)	[Total] (eq./10 ⁶ g PET)	$\bar{M}_n$
BHET	60	131.5	19.5	151.0	15400
	80	98.2	37.5	137.5	20700
	100	86	42.3	128.3	23300
BHET + DPT (0.5 mole%)	60	93.8	19.2	113.0	21100
	80	67.8	37.4	105.2	24800
	100	55.8	46.7	102.5	27600

출기에 의해서 검출된 피크면적은 고리 올리고머의 에스테르 결합에 비례하며 다른 고리 올리고머의 함량도 이를 기준으로 결정하였다. Fig. 4는 가장 문제가 되는 C3 함량 변화를 중합시간 60, 80, 그리고 100분의 경우에 대하여 DPT의 첨가 여부에 따라서 나타낸 것이다. 두 경우 모두 60분 이상의 중합 시간에서 C3 함량 변화는 미미하였다. 이것은 선행 연구에서 보인 축합 중합중에 생성되는 PET 고리 올리고머는 PET 중합도가 13~14에 이르렀을 때 생성되기 시작하여 중합도 40 ($\bar{M}_n \approx 7700$) 이상에서 일정량에 이른다는 결론과 일치하고 있다.⁵ Table 1과 Fig. 4에서 보면 DPT를 넣고 중합한 결과 중합 시간

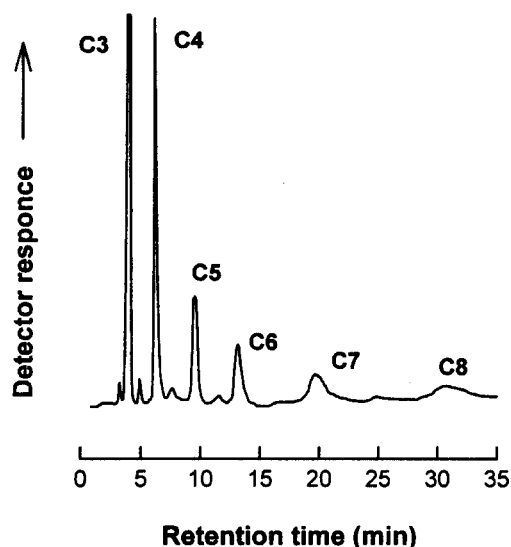


Figure 3. HPLC chromatogram of cyclic oligomer in PET.

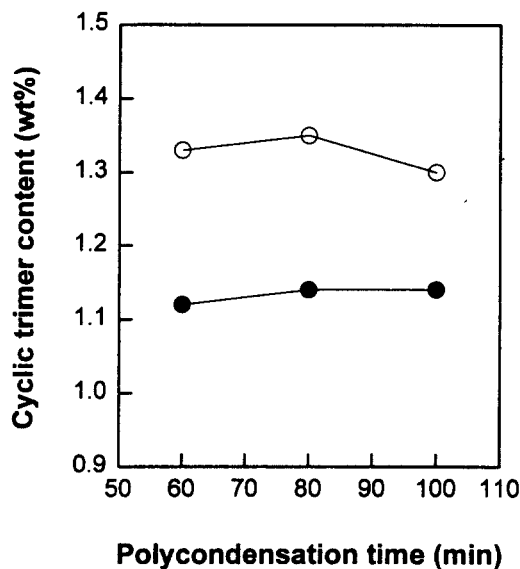


Figure 4. Cyclic trimer content of PET prepared with 0.5 mole% DPT (●) and without DPT (○).

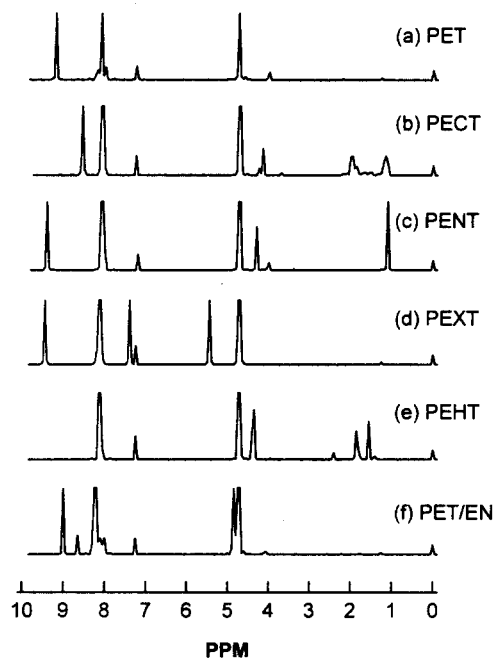
60, 80, 그리고 100분에 대하여 말단의 농도가 32, 16, 그리고 12% 감소하였는데 C3의 함량은 각각 16, 16, 그리고 12% 감소하였다. 말단의 농도가 감소하여도 C3의 함량이 그만큼 비례하여 감소하지 않

는 것은 선행 연구에서⁵ 지적한 것처럼 고리 올리고머의 평형량은 어느 이상의 중합도에서는 일정량에 이르러 Ha와 Choun이³ 실험식에서 나타내는 말단수산기의 농도에 더 이상 비례하지 않기 때문이다. 따라서 DPT를 첨가하고 중합한 경우는 중합 초기부터 DPT가 반응에 참여하여 해중합에 의한 고리 올리고머의 생성을 억제하였으며 최종적으로 분자량이 증가한 상태에서 일정량의 감소된 고리 올리고머가 존재하는 것으로 보인다.

축합 폴리에스테르의 고리 올리고머의 함량과 분포는 그의 화학적 구조에 따라서 영향을 받는데,⁷ 또 다른 PET 고리 올리고머 조절 방법으로 PET의 화학구조를 변화시키는 방법을 도입하였다. 그동안 PET에 이종의 반복단위를 도입하여 PET를 개질하는 연구는 많이 진행되었으나 고리 올리고머 생성 억제를 위한 방법으로서의 고찰은 이루어진 바 없다. 본 연구에서는 PET의 화학구조를 바꾸어주기 위하여 EG 이외의 이종 디올 단위로 CD, NG, XG, 그리고 HD를 이외의 이종 이염기산 단위로 DMN을 각각 10 mole% 넣고 선형 올리고에스테르를 만든 후 축합 중합하여 poly(ethylene-co-1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate) (PECT), poly(ethylene-co-neopentylene terephthalate) (PENT), poly(ethylene-co-xylylene terephthalate) (PEXT), poly(ethylene-co-hexylene terephthalate) (PEHT), 그리고 poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate) (PET/EN)의 다섯 가지의 PET 공중합체를 중합하였다. 공중합체의 조성은 Table 2와 같으며 공중합체의 조성은 NMR 분석에 의해 확인할 수 있었는데 그중 한 공중합체의 NMR 스펙트럼을 Fig. 5에 보인다. 구체적으로 PECT, PENT, PEXT, 그리고 PEHT 공중합체의 조성은 테레프탈레이트의 방향족 프로톤과 디올의 지방족 프로톤의 피크 면적으로부터 구하였다. 예를 들면 PECT 공중합체의 경우 테레프탈레이트 단위의 방향족 프로톤에 의한 피크는 8.1 ppm 부근에 EG 단위의 지방족 프로톤에 의한 피크는 4.6~4.8 ppm 부근에서, 그리고 CD 단위의 프로톤은 4.2와 1.9 ppm 부근에서 나타났다. PET/EN 공중합체의 경우는 나프탈레이트의 구조가 PET 구조에 도입됨에 따라 테레프탈레이트 단위의 방향족 프로톤에 의한 피크와 나프탈레이트 단위의

Table 2. Repeat Unit of Various Copolyesters

polymer code	repeat unit
PET	$\text{--CO--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--COO--(CH}_2\text{)}_2\text{--O--}$
PECT	$\text{--CO--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--COO--(CH}_2\text{)}_2\text{--O--}\frac{1}{2}\text{--CO--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--COO--CH}_2\text{--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--CH}_2\text{--O--}\frac{1}{2}$
PENT	$\text{--CO--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--COO--(CH}_2\text{)}_2\text{--O--}\frac{1}{2}\text{--CO--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--COO--CH}_2\text{--C(CH}_3\text{)}_2\text{--CH}_2\text{--O--}\frac{1}{2}$
PEXT	$\text{--CO--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--COO--(CH}_2\text{)}_2\text{--O--}\frac{1}{2}\text{--CO--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--COO--CH}_2\text{--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--CH}_2\text{--O--}\frac{1}{2}$
PEHT	$\text{--CO--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--COO--(CH}_2\text{)}_2\text{--O--}\frac{1}{2}\text{--CO--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--COO--(CH}_2\text{)}_6\text{--O--}\frac{1}{2}$
PET/EN	$\text{--CO--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--COO--(CH}_2\text{)}_2\text{--O--}\frac{1}{2}\text{--CO--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--COO--(CH}_2\text{)}_2\text{--O--}\frac{1}{2}$

Figure 5. ^1H -NMR spectra of PET and PET copolyesters.

1, 3, 5, 7 위치의 방향족 프로톤에 의한 피크는 서로 겹쳐서 7.9~8.1 ppm 부근에서, 그리고 나프탈레이트 단위의 4, 8 위치의 방향족 프로톤에 의한 피크는 8.6 ppm에서 나타났다. PET, PENT 및 PEXT 시료의 NMR 스펙트럼에서 관찰되어지는 9.4~9.5 ppm 부근에서의 피크는 정확하지는 않으나 용매로서

Table 3. Properties of Various PET Copolymers Polycondensated with 10 mole% Comonomer Feed Ratio at 265 $^{\circ}\text{C}$ for 120 min

polymer code	composition ^b (mole%)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	intrinsic viscosity (dL/g)	$\bar{M}_n^a$	polydispersity index
PET	-	260	0.50	23600	1.89
PECT	22.1	208	0.57	23100	1.77
PENT	16.4	220	0.47	17700	1.79
PEXT	21.0	213	0.43	15700	1.59
PEHT	23.3	218	0.47	17700	1.73
PET/EN	11.1	242	0.43	15700	1.39

^a Determined from equation $[\eta] = 3.72 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.73}$.

^b Determined by NMR.

사용되어진 TFA에 기인하는 것으로 판단된다. 공중합체내의 나프탈렌 단위가 증가할수록 8.6 ppm의 피크가 증가하는데 PET/EN 공중합체에 있어서 테레프탈레이트와 나프탈레이트 단위의 조성비는 나프탈렌 단위의 4, 8 위치의 방향족 프로톤의 영역과 테레프탈레이트 단위의 방향족과 나프탈레이트 단위의 1, 3, 5, 7 프로톤 영역의 피크 면적으로부터 구하였다. 이상의 방법에 의해 얻은 PET 공중합체들의 조성과 기초적인 물성을 Table 3에 나타내었다. 모든 공중합체들이 실제 투입한 이종 단위보다 많은 양의 이종 단위를 가지고 있는데 이것은 도입되는 이종 단위의 반응성과 축합 중합중에 확산되어 나오는 속도가 서로 다르기 때문으로 판단된다. 이종의 단위는 PET 사슬의 결정화를 방해하게 되어 용점 저하를 초래하는데 본 연구에서 얻어진 모든 공중합체는 210~240 $^{\circ}\text{C}$ 에 이르는 용점을 가지고 있어 크게 PET의 열적 성질 저하는 크지 않은 것으로 보인다. 한편 PET 공중합체의 기계적 성질은 PECT, PENT, PEXT의 세가지의 공중합체를 Ph/TCE (60/40, w/w) 혼합 용매를 이용 3% 용액으로부터 성막한 다음 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4배 연신하여 측정하였다 (Table 4). 이때 탄성률은 2.56~3.20 GPa, 인장 강도는 102~134 MPa이었는데 이 값은 이축 연신 PET 필름에서 보고된 탄성률 3~6 GPa, 인장 강도 117~172 MPa²⁸ 정도에 비하면 큰 차이가 없는 것으로 보인다. 필름의 기계적 물성은 분자량, 연신비, 열처리 정도에 따라 영향을 받으며 용액 성막한 필름의 경우는 성막 농도에 의해서도 영향을 받는데^{29,30} 공중합체

Table 4. Mechanical Properties of PET Copolymer Films

sample code	intrinsic viscosity (dL/g)	draw ratio	modulus (GPa)	tensile strength (MPa)
PECT	0.57	4	3.2	130
PEHT	0.47	4	2.4	120
PET/EN	0.43	4	2.6	100

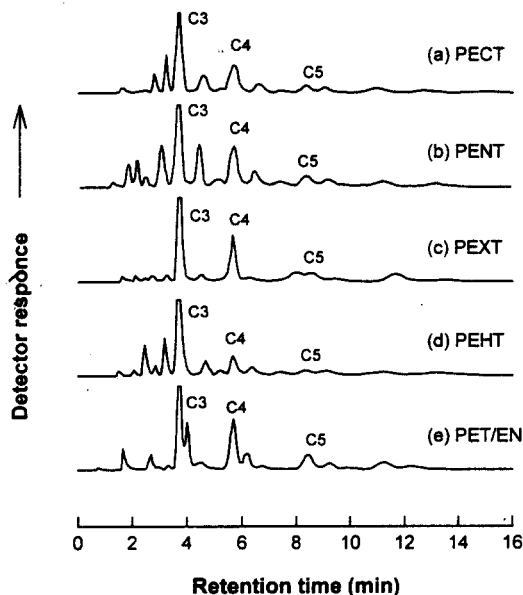


Figure 6. HPLC chromatograms of cyclic oligomer for various PET copolymers.

형태에 따라서는 PET의 기본 물성에 근접하는 경우가 있음을 확인하였다.

PET가 지닌 기본 물성 저하를 보상할 만큼의 고리 올리고머 특히 C3의 생성량을 조절하는 것이 본 연구의 목표이다. Fig. 6은 같은 분석 조건으로 얻어진 PET 및 여러 공중합체들에서 분리한 고리 올리고머의 HPLC 크로마토그램이다. PET의 HPLC 분석에서는 볼 수 없는 여러 피크가 관찰되는데 이것은 이중의 단위가 PET 사슬에 도입됨으로써 생성된 고리 올리고머 성분에 해당된다. 각 공중합체에서 분리된 고리 올리고머의 HPLC 분석 결과, PET의 고리 올리고머의 동족 계열에 해당되는 성분을 확인하였다. HPLC의 분석 조건이 같은 경우라면 고리 올리고

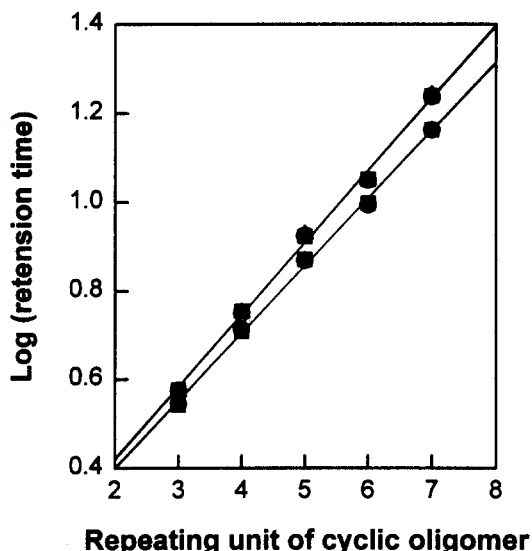


Figure 7. Relationship between the repeating unit and log (retention time) of cyclic oligomer for various PET copolymers: PECT (●), PENT (○), PEXT (■), PEHT (□), PET/EN (▲).

고머의 동족 계열의 특성으로 인하여 고리 올리고머의 크기가 머무름 시간의 대수치와 직선적인 관계를 갖는다.¹⁰ Fig. 7은 이원 공중합체의 고리 올리고머 분석에서 얻어진 PET 고리 올리고머의 피크에 해당하는 피크들이 동족 계열임을 확인하기 위한 것으로 고리 올리고머의 크기와 머무름 시간의 대수치가 상관 계수 0.99 이상의 직선성을 보여주고 있다. 한편 직선의 기울기가 약간의 차이를 보이는 것은 이동상의 조건이 분석 시간에 따라서 약간씩 변하기 때문으로 생각된다. 여기에서 확인된 PET 고리 올리고머의 피크를 제외한 미확인 고리 올리고머 성분은 화살표로 나타내었다. 어느 공중합체에 대해서나 미지의 고리 올리고머는 도입된 이중의 단량체가 들어가서 만들어진 고리 올리고머로 볼 수 있다. HPLC 분석에서 C3를 전후로 나타나고 있는 새로운 고리 올리고머는 HPLC 분석 결과만으로는 그 반복 단위의 확인이 불가능하다. 그러나 고리 올리고머가 나타내는 머무름 시간으로부터 고리 올리고머의 크기를 알 수 있으므로 그들의 반복 단위를 추정할 수 있다. 여기에서 새로운 피크의 대부분은 공중합 고리 올리고머이며, 특히 C3 앞에 나타나는 피크는 공중합 C2이거

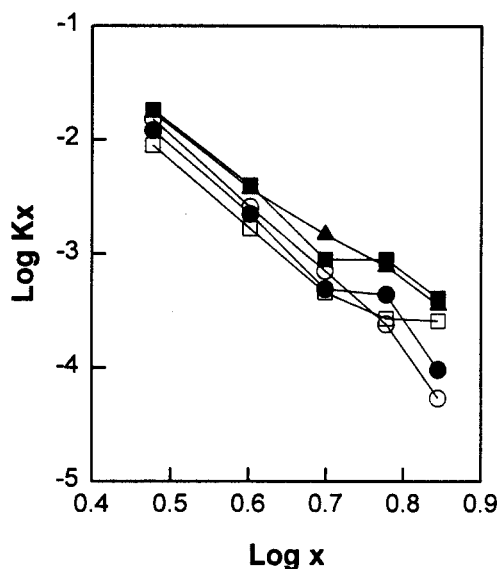


Figure 8. Relationship between $\log K_x$ and $\log x$ of cyclic oligomer for various PET copolymers: PECT (●), PENT (○), PEXT (■), PEHT (□), PET/EN (▲).

나 단독 단위 성분에 의한 C2로 생각된다. Wick와 Zeitler의⁷ 연구와 관련하여 보면 도입된 이중 단위가 PET를 더욱 강직한 사슬 형태를 만드는 PEXT와 PET/EN의 경우는 C3 앞에 새로운 고리 올리고머의 피크를 보이지 않고 있고 단지 더 큰 크기의 공중합 고리 올리고머 성분을 나타내고 있다. PECT의 경우는 poly(1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate) (PCT) 단독 중합체가 C2를 함유하고 있지 않아서 C3 앞에 나타나는 피크는 공중합 C2로 판단된다. 또한 PENT와 PEHT의 경우는 C3 앞에 많은 피크가 나타나고 있는데 poly(neopentyl glycol terephthalate) (PNT)와 poly(hexylene terephthalate) (PHT)의 고리 올리고머는 대부분 C2로 이루어져 있어 첨가된 이중 성분만으로 이루어진 C2도 발생하였을 것으로 추정된다.

각 공중합체에서 나타난 PET 단위의 고리 올리고머의 분포 변화를 고찰하기 위하여 중합 시간에 따른 물 고리화 정수 (K_x , mole/L)를 아래 식에³¹ 의해 계산하였다.

$$K_x = [M_x]/p^x \quad (2)$$

Table 5. Cyclic Trimer Contents of Various PET Copolymers

polymer code	PET	PECT	PENT	PEXT	PEHT	PET/EN
Cyclic trimer content (wt%)	1.21	0.57	0.73	0.82	0.85	0.84

여기서 M_x 는 x-량체의 농도를 p 는 중합도이다. Fig. 8에는 공중합체들의 물 고리화 정수를 나타내었다. 공중합체에서 얻어진 고리 올리고머의 물 고리화 정수는 고리 올리고머의 반복 단위가 커지면서 PET 단독 중합체에서 이론적으로나 실험적으로 얻어지는 직선 관계에서 벗어나고 있다. 이것은 이중 단위가 도입됨으로써 해중합에 의한 PET 단위의 단독 고리 올리고머의 생성이 어렵게 되었음을 의미하며 고리 올리고머의 크기가 커질수록 그 영향은 더 커질 것으로 보인다.

최종적으로 각 공중합체에서 얻어진 C3의 함량을 Table 5에 나타내었다. 모든 공중합체들에서 C3 함량이 상당히 감소하고 있으며 가장 효과적인 것으로 보이는 PET/EN의 경우는 11 mole% 나프탈레이트 단위의 도입으로 69%까지 감소하였다.

결 론

PET의 고리 올리고머의 생성량을 조절하기 위하여 두가지 방법을 시도하였으며 제한된 범위내에서 조절이 가능함을 확인하였다.

한가지 방법으로서 축합형 사슬 연장제로 알려진 DPT를 0.5 mole% 넣고 PET를 중합하여 말단 수산기를 일부 봉쇄하였다. DPT를 넣고 중합한 PET의 경우 DPT를 넣지 않고 중합한 PET보다 같은 중합 시간에 높은 분자량과 낮은 말단 수산기 농도를 보였는데 중합 시간 60, 80, 그리고 100분에 대하여 말단의 농도는 32, 16, 그리고 12% 감소하였으며 C3의 함량은 각각 16, 16, 그리고 12% 정도 감소하였다.

또 다른 방법으로서 또한 이중의 디올 단위로 CD, NG, XG, 그리고 HD를 이중의 이염기산 단위로 DMN을 각각 10 mole% 도입하여 선형 올리고에스테르를 합성한 후 축합 중합하여 다섯 종류의 PET 공중합체를 제조하였다. 그 결과 PET 공중합체에서

는 새로운 고리 올리고머 성분이 생성되었으나 모든 공중합체들의 C3 함량은 상당히 감소하였으며 PET/EN의 경우 11 mole%의 나프탈레이트 단위의 도입으로 C3가 69% 정도까지 감소하였다.

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. L. H. Peebles, M. W. Huffman, and C. T. Ablett, *J. Polym. Chem. Sci. A-1*, **7**, 479 (1969).
3. W. S. Ha and Y. K. Choun, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2103 (1979).
4. H. Zeitler, *Melliand Textilber.*, **166**, 132 (1985).
5. J. S. Cho, J. H. Youk, D. I. Yoo, S. W. Ko, and W. S. Ha, *Polymer(Korea)*, **22**, 251 (1998).
6. A. Perovic and D. K. Murti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4321 (1984).
7. G. Wick and H. Zeitler, *Angew. Makromol. Chem.*, **112**, 59 (1983).
8. A. Aoki, *Kobunshi Ronbunshu*, **51**, 275 (1994).
9. A. Aoki, *Kobunshi Ronbunshu*, **51**, 283 (1994).
10. A. L. Cimecioglu, S. H. Zeronian, K. W. Alger, and M. J. Collins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4719 (1986).
11. Y. Kobayashi, Japan Patent 3-281526 (1991).
12. H. Kanie, Japan Patent 44-2120 (1966).
13. S. Miura, Japan Patent 4-263937 (1992).
14. A. Odashima, Japan Patent 2-296860 (1990).
15. S. Kamatani, Japan Patent 4-183745 (1992).
16. R. Humbrecht, *Angew. Chem.*, **61**, 450 (1980).
17. K. Kawakami, Japan Patent 61-126165(1986).
18. Y. Hiramoto, Japan Patent 1-229040 (1989).
19. S. Nishida, Japan Patent 1-242628 (1989).
20. T. Satake, Japan Patent 4-139221 (1992).
21. S. S. Jang, W. S. Ha, J. S. Cho, and C. Y. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **32**, 260 (1995).
22. W. L. Hergenrother and C. J. Nelson, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2905 (1974).
23. H. A. Phol, *Anal. Chem.*, **26**, 1614 (1954).
24. W. R. Huggins, K. Theurer, and T. Mariani, *J. Appl. Polym. Sci.; Appl. Polym. Sym.*, **34**, 145(1978).
25. T. Shima, H. Yamada, and I. Oka, U.S. Pat. 3,433,770 (1969).
26. T. Shima and I. Oka, U.S. Pat. 3,444,141 (1969).
27. F. L. Hamb and L. C. Trent, *J. Polym. Sci.; Polym. Lett. Ed.*, **5**, 1057 (1967).
28. J. Sweeting, "The Science and Technology of Polymer Films", p. 598, Wiley-Interscience, New York, 1971.
29. C. Sawatari, T. Okumura, and M. Matsuo, *Polym. J.*, **18**, 741 (1986).
30. S. K. Oh, J. H. Youk, and W. S. Ha, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**, 52 (1991).
31. H. Jacobson and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1600 (1950).