

고상중합을 통한 PBT의 카르복실 말단기 감소 및 내가수분해성 향상

이관희 · 허필호[†] · 김병규[†]

부산대학교 고분자공학과

(2015년 4월 30일 접수, 2015년 11월 20일 수정, 2016년 1월 7일 채택)

Enhancement of Anti-hydrolysis of PBT with Reduced Carboxyl End Group by Solid State Polymerization

K.H. Lee, P. H. Huh[†], and B.K. Kim[†]

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received April 30, 2015; Revised November 20, 2015; Accepted January 7, 2016)

초록: 용융중합에 의해 상업적으로 생산된 중점도급의 poly(butylene terephthalate)(PBT)를 이용하여 고상중합을 실시하였다. 고상중합에 따른 PBT의 분자량이 증가할수록 카르복실 말단기는 감소하였으며, 121 °C, 상대습도 100% 조건(PCT)에서 시간에 따른 카르복실 말단기의 변화 및 물성의 변화를 관찰하였다. PCT 시간에 따라 카르복실 말단기는 증가하였는데, 초기 카르복실 말단기가 적을수록 증가 기울기는 낮은 거동을 보였다. PCT 시간에 따른 인장강도, 충격강도, 및 굴곡강도는 일정 시간이 지나면 급격하게 감소하였는데, 초기 카르복실 말단기가 적을수록 급격히 감소하기 시작하는 시간이 길었다. 따라서 고상중합을 통하여 카르복실 말단기를 줄일 수 있으며 PBT의 내가수분해성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

Abstract: Solid state polymerization (SSP) was carried out on commercially available PBT pre-synthesized from melt polymerization. The carboxyl end group of PBT decreased with increasing molecular weight of PBT during SSP. The changes of carboxyl end group and mechanical properties were measured under the pressure cooker test (PCT, @121 °C/ RH 100%) as a function of aging time. The carboxyl end groups increased with increasing PCT aging time and the increasing rate was proportional to the number of the initial carboxyl end group. PBT with less initial carboxyl end group had maintained its tensile strength, flexural strength, and impact strength for longer time. This study showed that the anti-hydrolysis of PBT could be improved by SSP due to reduced carboxyl end group.

Keywords: poly(butylene terephthalate), carboxyl end group, solid state polymerization, pressure cooker test.

서 론

Poly(butylene terephthalate) (PBT)은 준결정성 폴리머로서 내구성이 요구되는 분야의 사출 용도로 널리 사용되고 있다. PBT는 나일론6와 유사한 용융온도를 가지고 있으며 높은 인장 및 굴곡강도를 나타내기 때문에 범용 엔지니어링 플라스틱의 하나로 분류되기도 한다. 주 용도는 통신 장비, 컴퓨터, 가전제품, 펌프, 의료기기, 자동차 외장 부품 등 다양하다. 특히 PBT 수지는 전자 장비의 커넥터로 매우 널리 사용되고 있으며, ABS, PC, PET, TPEE 등 여러 가지 수지와와의 블렌드를 통해서 다양한 물성과 적용 분야를 넓히고 있다.

PBT는 1970년 미국의 Celanese사에서 최초로 상품화되었는데,¹⁴ 일반적으로 dimethyl terephthalate(DMT) 혹은 telephthalic acid(TPA)와 1,4-butanediol(BD)와의 축합공중합을 통해서 얻어진다. 특히 TPA와 BD와의 반응을 기본으로 하는 연속중합의 비중이 높아지고 있다.

폴리에스터 계열의 대표적인 수지인 PET는 일반적으로 PBT보다 큰 규모의 생산 시설에서 중합이 되고, BD보다 저렴한 ethylene glycol(EG)을 사용하므로 가격 경쟁력이 뛰어나다. PET는 높은 용융 온도와 느린 결정화 속도, 그리고 뛰어난 연신 특성으로 인해 fiber, film 및 blow bottle 제품 등으로 널리 사용되고 있으나, 매우 느린 결정화 속도로 인해 엔지니어링 플라스틱 용도로는 널리 사용되지 못하고 있는 실정이다. 유리 섬유와 각종 무기물을 보강하여 일부 제한적으로 사용되고는 있다.

그에 비해 결정화 속도 특성이 우수한 PBT 수지는 재료의

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: pilho.huh@pusan.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

가격 경쟁력은 PET보다 뒤지지만 사출 성형 시에 짧은 cycle time으로 작업이 가능하기 때문에 그러한 단점을 충분히 뛰어넘는다. PBT는 기계적 강성, 내열성, 성형성, 내후성 및 내화학성의 균형 잡힌 특성으로 전기, 전자, 산업용 및 자동차용 부품으로 많이 적용되고 있다.

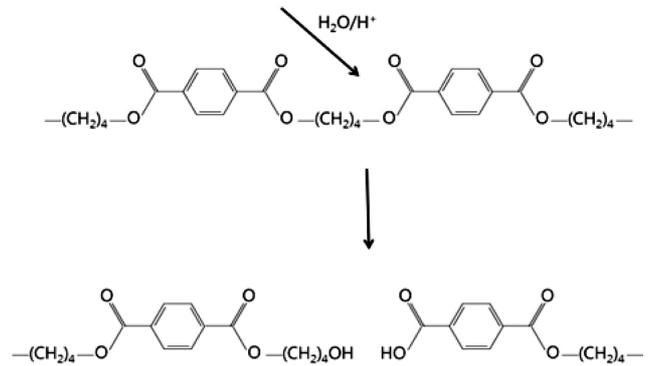
PBT는 많은 연구를 통해 연구되어 왔으며,⁵⁻⁷ 특히 폴리에스터 전체를 다루는 경우, 하나의 주요 주제로 다루어져 왔다. Kirsch and Williams에 의해 상업적 측면에서의 PBT에 대한 리뷰가 이루어졌으며,⁸ 2000년대에 들어와서 나일론 섬유의 대체 후보로서 검토가 이루어 지기도 하였다.⁹

PBT는 나일론6에 비하여 물성 수준이 낮은 편이지만, 나일론6의 수분 흡수율이 8~10 wt%에 이르는 반면, PBT의 포화 수분흡수율은 0.4 wt% 수준으로 매우 낮다. 그래서 전기 절연성이나 낮은 흡습율을 요구하는 분야에는 나일론6보다 PBT의 사용이 유리하다. 그러나 소량의 수분이 용융 상태에서 PBT에 미치는 영향은 나일론6보다 훨씬 크다. PBT의 반복단위인 에스테르 결합은 산촉매 하에서 물과 만나 가수분해를 일으키므로, 고온 다습한 환경에서도 PBT는 서서히 가수분해를 일으킨다. 가수분해 속도에 영향을 미치는 인자는 여러 가지가 있으나 PBT 내부적인 요인 중 가장 큰 것은 카르복실 말단기 농도이다. 카르복실기의 수소이온(H⁺)이 산촉매 역할을 하여 가수분해 반응을 일으켜서 분자의 사슬을 hydroxy기와 카르복실 말단을 가진 짧은 분자로 분해한다. 그러면 Scheme 1처럼 카르복실기의 수가 증가하고 이것은 다시 자가 촉매 역할을 해서 시간이 경과함에 따라 카르복실기의 증가속도는 빨라지고 가수분해 속도도 가속화된다.

일반적인 환경에서 PBT의 가수분해는 큰 문제가 되지 않지만 고온의 환경, 혹은 습도가 매우 높은 환경에서 장시간 사용될 경우 PBT의 가수분해가 가속화되어 부품의 성능이 저하될 우려가 있다. 광케이블의 경우, 지하에 매설되어 10년 이상을 사용하게 되는데, 기후 조건에 따라 고온 다습한 환경에 노출될 수 있어 장기간 사용시에 광케이블의 성능에 이상을 가져 올 수 있다.

광케이블용으로 사용되는 PBT는 일반적인 PBT에 비하여 높은 점도를 요구한다. 상업적으로 생산되는 중점도 PBT의 고유 점도는 0.8~1.0 수준이나 광케이블용의 경우는 1.5~2.0의 높은 고유 점도가 필요한데, 이는 압출 공정시의 처짐 등을 방지하기 위해서이다. 용융중합의 체류 시간을 늘려서 고유 점도를 높일 수 있으나 부반응 증가에 따른 말단 카르복실기의 농도가 증가하는 문제점이 있다.¹⁰⁻¹³ 반응 초기에는 중합 시간에 따라 말단의 카르복실기 농도는 감소하지만 일정 고유 점도를 넘어서면 점도의 상승으로 인해 반응기 내의 폴리머 온도 제어가 어렵고 이에 따른 부반응이 촉진되어 말단의 카르복실기 농도는 증가하게 된다. 또한 반응기 내의 체류 시간이 길어지면 황변 등의 문제가 발생한다.

고상중합(solid state polymerization: SSP)은 이러한 문제를



Scheme 1. Reaction mechanism for the hydrolysis of PBT.

피하면서 단계 중합(step-growth) 고분자의 분자량을 높이는 방법 중의 하나이다.^{14,15}

통상적으로 고상중합이란 원료 물질을 유리전이온도(T_g)와 용융온도 사이의 온도로 가열하여 말단 그룹간의 반응을 시키고 이 때 생기는 부산물을 감압이나 비활성기체 등을 통하여 제거하면서 분자량을 증가시키는 방법이다.¹⁶⁻¹⁹

고상중합은 용융 중합보다 운전 온도가 낮기 때문에 monomer cyclization 등과 같은 부반응을 억제 혹은 방지할 수 있고, 선형 고분자만 생성시킬 수 있다.^{20,21} 일반적으로 용융중합 생성물에 비해 고상중합 생성물의 열안정성이 우수하다.²² 고상중합을 거치면 잔류 단량체나 올리고머의 함량이 매우 낮기 때문에 별도로 제거할 필요가 없으며, 분자량이 증가하면서 동시에 결정화도가 증가한다.^{23,24} 또한 수분을 제거하기 위해 별도의 건조 공정을 필요로 하지 않는데, 소량의 수분이 후가공에 영향을 미치는 제품의 경우에는 특히 이러한 특징이 중요하다.²⁵ 또한 용매를 사용하지 않으므로 친환경적이며 연속 공정도 가능하다.²² 그러나 낮은 운전 온도으로 인해 용융중합에 비하여 반응속도가 매우 느리다. 이는 온도에 비례하여 분자의 운동 속도와 부산물의 확산 속도가 느리기 때문이다.^{22,24,27} 고상중합 도중에 응집체(agglomeration)가 발생하기도 하는데 이러한 현상은 높은 온도, 중합물의 낮은 연화점, 그리고 체류 시간 동안의 하중 등과 관련이 있다.²⁸⁻³²

본 연구에서는 PBT를 고상중합하여 말단기를 감소시키고 이에 따른 내가수분해성 향상 효과를 살펴보고자 한다. 일반적인 고온 다습한 환경에서 PBT의 가수분해 거동을 관찰하려면 매우 긴 시간이 소요된다. 따라서 본 연구에서는 pressure cooker test(PCT@121 °C/RH 100%)를 이용하여 실제 환경보다 훨씬 가혹한 환경에서 말단기 함량별 PBT의 가수분해 특성을 고찰하였다.

실 험

시료 및 시약. 본 연구에 사용된 PBT는 China National Bluestar(Group) Co. Ltd.의 BLUESTAR® PBT 1090을 사용

하였다.

고유점도(inherent viscosity: IV) 측정 시 2-chlorophenol을 용매로 사용하였으며, 카르복실 말단기 측정 시 사용된 시약은 *o*-cresol, dichloromethane, KOH, methanol 등이다. 본 연구에 사용된 모든 시약은 모두 1급 시약으로 별도의 정제 과정 없이 개봉 직후 사용하였다.

고상중합. PBT 시료는 수분을 제거하기 위해 120 °C에서 4시간 동안 제습건조 후 사용하였다. 고상중합에 사용된 반응기는 회전식 콘 진공건조기이며 오일 열매를 이용하여 시간당 50도 속도로 예열하여 내부 온도는 200 °C, 진공도는 1 torr 이하로 유지하였다. 반응이 끝난 후에는 질소를 투입하면서 상온까지 자연 냉각되도록 하였다.

고유점도 측정. 고유점도는 PBT 시료 2 g을 2-chlorophenol 25 mL에 완전히 녹인 후, Canon Viscometer에서 측정된 값을 계산하여 구하였다.

카르복실 말단기 측정. 카르복실 말단기는 시료 1 g을 *o*-cresol 20 mL에 완전히 녹인 chloroform 50 mL을 희석한 후, 지시약을 소량 넣은 상태에서 NaOH/methanol 용액으로 적정하여 측정하였다.

Shear Melt Viscosity 측정. 전단속도에 따른 점도 거동을 측정하기 위해 Malvern Instruments사의 advanced capillary rheometer RH10을 사용하여 240 °C에서 각 시료의 전단속도에 다른 melt viscosity(MV)를 측정하였다.

사출시편 제조. Pressure cooker test(PCT)에 사용된 시료는 모두 사출 시편으로 제작되었는데, 사출성형기는 동신유압(Dongshin Hydraulic Co., Ltd.) PRO170 MC를 이용하였다. 사출온도는 230~240 °C 범위에서 조절되었고 금형의 온도는 80 °C로 유지하면서 후수축을 최소화하기 위해 냉각시간은 25초를 설정하였다. 사출된 시편은 24시간 동안 데시케이터 내에서 컨디셔닝된 후 사용되었다.

Pressure Cooker Test(PCT). PCT에 사용된 chamber는 48 L 용량의 autoclave를 사용하였고, 가압상태에서 온도는 121 °C, 상대습도(RH) 100%를 유지하였다. PCT에 사용된 시료는 각각 0, 48, 60, 72, 84, 96시간 후 chamber 내에서 꺼내어 말단기, 인장강도, 굴곡강도, 충격강도 등을 측정하였다.

기계적 물성측정. 인장 및 굴곡강도, 탄성률은 Instron사의 만능시험기 3367H를 사용하였고 각각 ASTM D638, ASTM

D790에 의거하여 측정하였다. Izod 충격강도는 Yasuda사의 impact tester NO258-PC-S를 사용하여 ASTM D256에 따라 측정하였다. MFI는 Tinius Olsen사의 melt flow indexer MP600을 사용하였고, 측정 온도와 하중은 각각 235 °C, 2.16 kg이었다. 각 시료의 열분석을 위해 Perkin Elmer사의 DSC-7을 사용하여 T_m , T_c , ΔH 등을 측정하였다.

결과 및 토론

고상중합 PBT의 기본 물성. 본 연구에 사용된 3종의 PBT의 기본 물성을 Table 1에 나타내었다. PBT-1은 고상중합을 하지 않은 PBT base이며, PBT-2, 3은 각각 고상중합을 실시한 시료이다. 고상중합 시간에 따라 고유점도는 증가하고 있으며, 말단기의 카르복실기 수는 감소함을 보이고 있다. 고유점도가 증가함에 따라 분자량도 증가하게 되는데, 고유점도와 분자량의 상관관계는 Mark-Houwink-Sakurada 보정식으로 잘 설명된다.³³⁻³⁵

일반적으로 PBT의 고상중합 경로는 두 가지가 있다. 첫째는 에스테르 교환반응(transesterification)에 의해 두 분자의 말단이 결합하면서 BD가 부산물로 나오는 경우이며, 두번째는 말단의 히드록실기와 다른 분자의 말단에 있는 카르복실기가 만나 에스테르 반응을 하여 물이 생성되는 경우이다. 두 반응 모두 평형 반응이며, 평형 속도 상수는 유사한 값을 가지는 것으로 알려져 있다. 그러나 고상중합 시료의 형태에 따라 실제 우세한 반응은 달라지게 된다. 파우더와 같이 시료의 크기가 작고 표면적이 큰 경우는 각각의 부산물이 시료 표면으로 migration되면서 진공 혹은 비활성기체에 의해 제거될 수 있다. 그러나 펠렛과 같은 형태인 경우, 내부에서 migration되기까지의 경로 면에서 BD는 물보다 매우 불리한 환경에 놓이게 된다. 이번 실험에서는 구형 펠렛을 사용하여 고상중합을 실시하였으므로 물은 쉽게 제거가 가능하나 BD의 제거는 용이하지 않다. 따라서 히드록실기와 카르복실기의 에스테르 반응이 우세할 것으로 판단되며, 고상중합에 참여한 카르복실기의 수만큼 말단 카르복실기는 감소하였을 것으로 예상된다.

고유점도 증가에 따라 MFI는 감소하는 경향을 보이고 있으며(Table 1), Figure 1에서 보는 바와 같이 capillary

Table 1. Properties of PBT by the Condition of Solid State Polymerization

Sample code	SSP condition	Inherent viscosity (dL/g)	Carboxylic end group (meq/kg)	MFI (g/10min @230 °C/2.16kg)	Density (g/cm ³)	DSC		
						T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH (J/g)
PBT-1	n/a*	0.928	20	23.2	1.304	215.4	177.0	43.0
PBT-2	10 h/200 °C	1.214	15	12.4	1.304	215.2	176.1	42.6
PBT-3	20 h/200 °C	1.718	8	3.0	1.300	215.4	173.8	35.6

*n/a: Not applied.

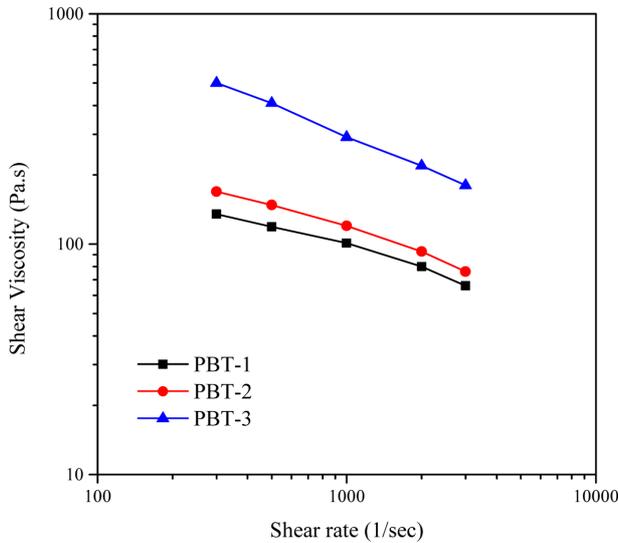


Figure 1. Melt viscosities of PBT as a function of shear rate on the capillary rheometer.

rheometer로 측정된 용융점도(MV)는 고유점도가 높을수록 높게 나타났다.

DSC 분석 결과에 따르면(Table 1), PBT-1과 PBT-2의 T_g 와 ΔH_f 는 유사한 수준인데 비해서 PBT-3는 상대적으로 낮은 수치를 보이고 있다. 이는 PBT-3의 분자량이 커짐에 따라 용융점도가 높아져서 결정화 속도가 느려짐에 기인한다. 따라서 동일한 사출 성형 조건에서 PBT-3의 결정화도가 낮게 나타나고 이는 각 시료의 밀도에서도 확인할 수 있다.

PCT 시간에 따른 PBT 말단기 변화. Table 2와 Figure 2에 PCT 시간에 따른 카르복실 말단기 수의 변화 수치 및 경향을 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 고상중합 후의 카르복실 말단기의 수는 가장 긴 고상중합을 수행한 PBT-3이 가장 적었으며, 시간이 경과함에 따라 말단기 수의 차이는 더욱 커지고 있다. 물에 의한 가수분해는 산(H⁺) 촉매에 의해 이루어지는데 PBT 내에 존재하는 카르복실 말단기가 자가 촉매 역할을 한다. 가수분해가 일어난 에스테르기는 히드록실기와 카르복실로 분리되고 이 때 생긴 카르복실기는 다시 자가 촉매 작용을 하게 된다. 따라서 PCT 시간에 따른 카르복실 말단기의 증가 속도는 가속화된다.

초기 말단기 값이 가장 높은 PBT-1의 PCT 시간에 따른 말단기 기울기에 비해 PBT-2와 PBT-3의 말단기 기울기는 낮은 경향을 보인다. 그러나 초기 48시간 경과 후의 말단기 증가율을 계산해 보면 PBT-1과 PBT-2는 각각 145%와 133% 증가한 데 비해, PBT-3의 증가율은 250%로 다른 PBT에 비해 약 2배 정도 높은 증가율을 나타내었다. 이는 PBT-3의 분자량이 커지면서 사출 성형 시에 결정화 속도가 느려 시편의 결정화도가 PBT-1, PBT-2에 비해 낮은데 기인하는 것으로 보인다. Zimmerman이^{36,37} 제시한 “two-phase model”에 따르면

Table 2. Change of Carboxylic End Group (meq/kg) as PCT Time

Sample code	Aging time (h)					
	0	48	60	72	84	96
PBT-1	20	49	63	72	91	108
PBT-2	15	35	45	57	66	78
PBT-3	8	28	36	45	52	66

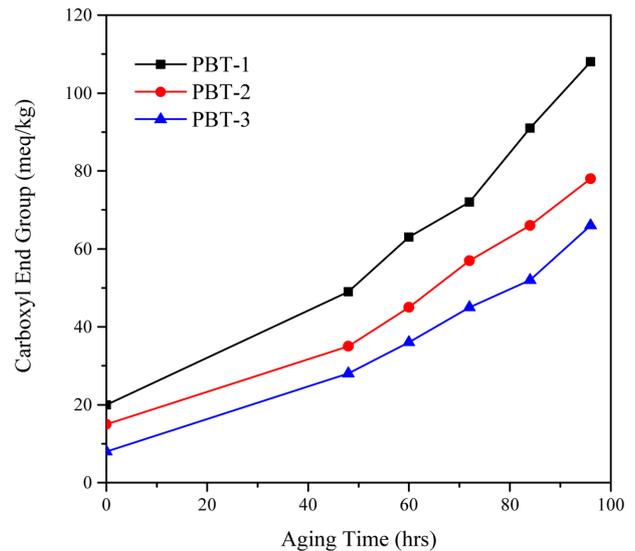


Figure 2. Concentration of carboxylic end groups as a function of aging time under PCT (121 °C, 100% RH).

준결정성 고분자의 고상중합은 비결정 영역에서 일어나는데, 결정 영역에서 배제된 말단기들이 여기서 반응을 하게 된다. 그래서 Zimmerman은 동일 온도라면 용융 상태보다는 고체 상태에서 비결정 영역에 말단기의 농도가 높아져서 반응속도가 더 빠를 것으로 예측하였으나 실제 실험 결과는 말단기가 골고루 퍼져 있는 결과와 같았다. 따라서 결정화도가 낮을수록 고상중합에 참여하는 카르복실 말단의 비율은 높을 것으로 예상할 수 있다. PBT-3의 경우, PBT-1이나 PBT-2에 비해 사출 성형 후 결정화도는 낮게 나타나며, 80 °C 이상의 온도에서 4시간 이상 annealing을 하면 PBT-1/PBT-2와 유사한 결정화도를 갖게 된다. 본 실험에서는 모든 시료를 사출 성형 후 상온에서 하루 동안 conditioning 후 실험을 실시하였으므로 PBT-3의 결정화도가 낮게 나타난다. 그러나 PCT를 진행하면서 PBT-3의 결정화도가 증가하면서 증가 속도는 초기보다 둔화됨을 볼 수 있다.

PCT 시간에 따른 PBT 물성 변화 고찰. Table 1에서 제조한 3종류의 PBT를 사출 시편으로 제작하고 PCT 시간에 따른 물성 변화를 Figures 3~6에 나타내었다. PBT-3의 초기 인장 및 굴곡강도, 굴곡탄성률은 PBT-2와 PBT-3에 비해 다

소 낮은 값을 보인다. 이는 앞서 설명했듯이 분자량이 커지면서 결정화 속도가 느려져서 시출 시편 상의 결정화도가 다른 샘플에 비해 낮기 때문이다. 그러나 PCT 시간이 경과하면서 annealing이 되어 인장강도는 다른 샘플의 초기 수준으로 상승하게 된다(Figure 3).

Figure 3에서 보는 바와 같이, PBT-1의 경우 48시간까지는 원래 물성을 유지하다가 이후에는 급격히 감소하여 60시간 이후에는 절반 이하의 값을 보인다. PBT-2도 48시간부터 물성이 감소하나, 감소폭은 PBT-1보다는 적은 폭으로 떨어진

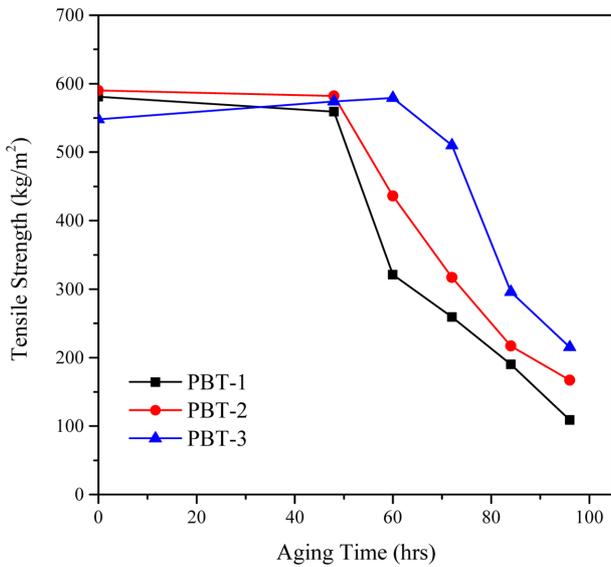


Figure 3. Tensile strength as a function of aging time under PCT (121 °C, 100% RH).

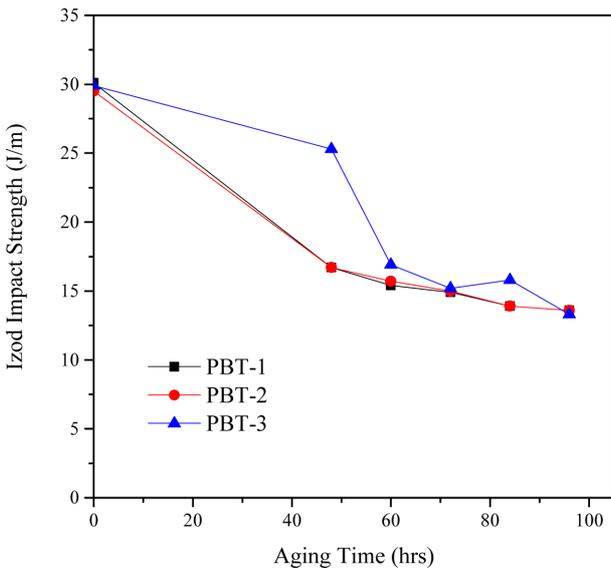


Figure 4. Notched izod impact strength as a function of aging time under PCT (121 °C, 100% RH).

다. 그러나 72시간을 경과하면서 원래 물성의 50% 이하 값을 보이기 시작한다. PBT-3는 느린 결정화 속도와 낮은 결정화도에 기인하여 초기 물성치는 PBT-1, PBT-2에 비하여 낮으나 60시간까지는 완만한 상승을 보인다. 이는 annealing 효과에 따른 결정화도 상승에 기인하는 것으로 보인다. PBT-3는 84시간까지 초기 물성의 50%를 유지하고 있다.

Figure 4는 PCT 시간에 따른 izod 충격강도의 변화를 나타내고 있다. 일반적으로 고온에 PBT를 방치하면 izod 충격강도는 급속히 감소하여 초기 물성의 50% 수준 이하로 떨어지게 된다. PBT-1과 PBT-2는 일반적인 충격강도 감소 경향을 보이고 있는데 반해 PBT-3는 48시간까지는 완만한 감소를 보이다가 이후 초기 물성의 50%대로 떨어지는 경향을 보이고 있다.

Figure 5와 Figure 6은 각각 PCT 시간에 따른 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 나타내었다. 전반적으로 가수분해가 진행됨에 따라 굴곡강도는 감소하는 경향을 보였으며, PBT-1 > PBT-2 > PBT-3 순으로 시간에 따른 물성 감소폭이 컸다. 굴곡탄성률의 경우는 샘플간의 뚜렷한 차이를 보이지 않았으며 일반적인 강도의 저하 거동과는 달리 증가의 경향을 보였다. 본 PCT 테스트의 온도는 121 °C로서 PBT의 유리전이온도(T_g)와 용융온도(T_m) 사이에 위치한다. 그 이유는, T_g T_m 사이 온도에서의 고분자사슬의 움직임 증가로 인한 packing 가능성의 증가로 판단된다. PBT-1, PBT-2, PBT-3을 각각 120 °C에서 8 시간 annealing 후 밀도를 측정해 본 결과, 세 시료가 모두 1.307로 미세한 증가를 확인하였다. 굴곡탄성률은 초기의 굴곡 변형값에서 계산되는 것으로 PBT의 결정화도가 증가할수록 탄성률은 증가하게 된다.³⁸

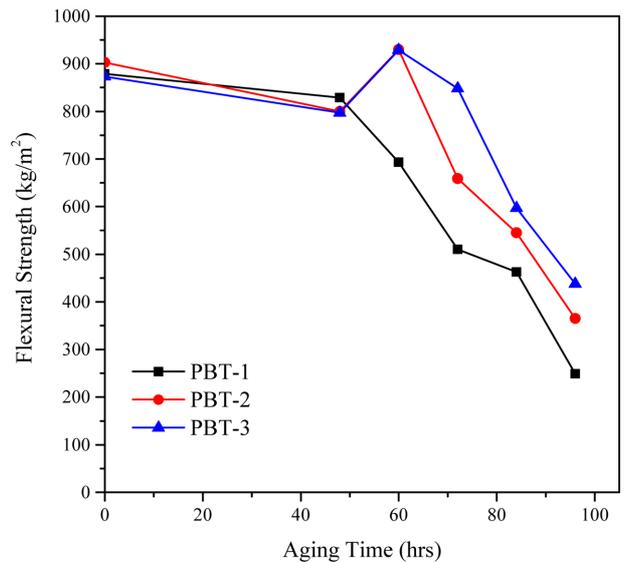


Figure 5. Flexural strength as a function of aging time under PCT (121 °C, 100% RH).

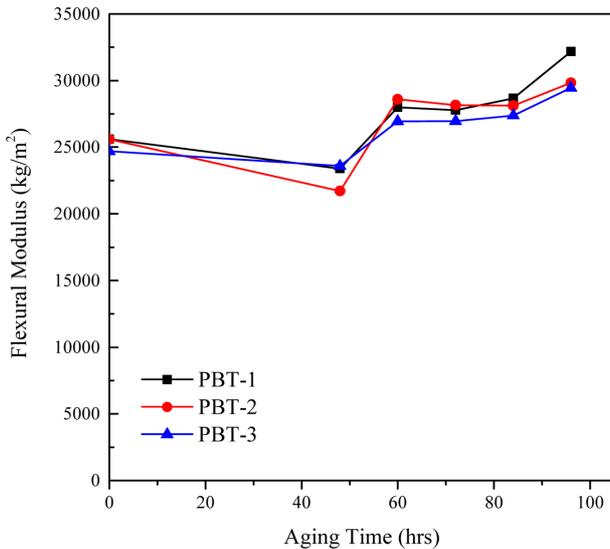


Figure 6. Flexural modulus as a function of aging time under PCT (121 °C, 100% RH).

결론

용융중합 PBT와 이를 고상중합한 PBT 2종에 대한 고유점도, 카르복실 말단기 및 물성을 측정하고, PCT 시간에 따른 내가수분해 거동을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고상중합 시간에 따라 PBT 내의 카르복실 말단기 수는 감소하고 분자량과 용융점도는 상승하였다.
2. 카르복실 말단기의 초기 농도가 낮을수록 PCT 시간에 따른 말단기 농도는 낮은 경향을 나타냈으며, 말단기의 수가 낮을수록 PCT하에서 시간에 따른 물성의 유지율이 높은 경향을 보였다.
3. 고상중합을 통해 카르복실 말단기를 줄일 수 있었으며, 이를 통해 내가수분해성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

감사의 글: 이논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. *Plastics Age*, **74**, 150 (2006).
2. E. Marechal, *Handbook of Thermoplastic Polyesters*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
3. R. R. Gallucci and B. R. Patel, "Poly(butylene terephthalate)", in *Modern Polyesters*, J. Scheiris and T. E. Long, Editors, John Wiley & Sons Ltd., England (2003).
4. W. Foltner, "Solid State Polymerization of Polyester Resins", in *Modern Polyesters*, J. Scheiris and T. E. Long, Editors, John Wiley & Sons Ltd., England (2003).
5. R. Binsack, "Thermoplastic Polyesters", in *Engineering Thermoplastics: Poly-carbonates, Polyacetals, Polyesters and Cellulose Esters*, L. Bottenbruch, Editor, Hanser Publishers, New York (1996).
6. D. B. G. Jaquiss, W. F. H. Borman, and R. W. Campbell, "Polyesters, Thermoplastic", in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., M. Grayson, Editor, Wiley, New York, Vol **18** (1982).
7. J. R. Caldwell, W.J. Jackson, and T. F. Gray, "Polyesters, Thermoplastic", in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, N. M. Bikales, Editor, Wiley-Interscience, New York Vol **1**, Suppl. 1 (1976).
8. M. A. Kirsch and D. J. Williams, *Chemtech*, **24**, 40 (1994).
9. D. M. Kiefer, "Polyesters end run round nylon, in *Today's Chemist at Work*, p 71-74 (2000).
10. B. Duh, US Patent, 4,238,593 (1980).
11. G. Montaudo, C. Puglisi, and F. Samperi, *Polym. Degrad. Stabil.*, **42**, 13 (1993).
12. F. Samperi, C. Puglisi, R. Alicata, and G. Montaudo, *Polym. Degrad. Stabil.*, **83**, 11 (2004).
13. R. M. Rum, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **17**, 203 (1979).
14. P. Flory, US Patent 2,172,374 (1939).
15. G. Monroe, US Patent 3,031,433 (1962).
16. S. N. Vouyiouka, E. K. Karakatsani, and C. Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 10 (2005).
17. K. Ravindranath and R. Mashelkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1325 (1990).
18. F. Weger and R. Hagen, US Patent 5,773,555 (1998).
19. S. Fakirov and N. Avramova, *Acta, Polym.*, **33**, 271 (1982).
20. K. Shimizu and S. Ise, JP Patent 4-93323 (1992).
21. H. Morawetz, *J. Polym. Sci. Part C*, **12**, 79 (1966).
22. S. Bruck, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **2**, 119 (1963).
23. L. Mizerovskii, A. Kuznetsov, Y. Bazarov, and A. Bykov, *Polym. Sci. USSR*, **24**, 1310 (1982).
24. R. Srinivasan, P. Desai, A. Abhiraman, and R. Knorr, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1731 (1994).
25. A. Fujimoto, T. Mori, and S. Hiruta, *Nippon Kagaku Kaishi*, **3**, 337 (1988).
26. L. Li, N. Huang, Z. Liu, Z. Tang, and W. Yung, *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 242 (2000).
27. K. Yao, K. McAuley, D. Berg, and E. Marchildon, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 4801 (2001).
28. D. Beaton, US Patent 3,821,171 (1974).
29. E. Blanchard, J. Cohen, J. Iwasyk, D. Marks, J. Stouffer, A. Aslop, and C. Lin, WO Patent 99/10408 (1999).
30. E. Kampouris and C. Papaspyrides, *Polymer*, **26**, 413 (1985).
31. C. Papaspyrides, *Polymer*, **29**, 114 (1988).
32. C. Papaspyrides, "Solid state polyamidation", in *The polymeric materials encyclopedia*, J. C. Salamone, Editor, CRC Press, Boca Raton, FL (1996).
33. D. Jacquiss, W. H. Borman, and R. W. Campbell, "Polyester, Thermoplastic", in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Wiley, N.Y., Vol **18**, 552 (1982).
34. P. G. Kosky, R. S. McDonald, and E. A. Guggenheim, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 389 (1985).
35. W. F. H. Borman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2119 (1978).
36. J. Zimmerman, *J. Polym. Lett.*, **2**, 955 (1964).
37. J. Zimmerman and M. Kohan, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 2565 (2001).
38. C. S. Park, K. J. Lee, S. W. Kim, Y. K. Lee, and J. D. Nam, *J. App. Polym. Sci.*, **86**, 478 (2002).