

비스 (2-히드록시에틸)테레프탈레이트 축중합 과정에서 고리 올리고머의 생성

조준식 · 육지호 · 류동일^{†*} · 고석원 · 하완식

서울대학교 섬유고분자공학과, *전남대학교 섬유공학과

(1997년 9월 12일 접수)

Formation of Cyclic Oligomer During the Polycondensation of Bis (2-hydroxyethyl) 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 September 12, 1997)

요약: 비스 (2-히드록시에틸)테레프탈레이트 (BHET)에 의한 PET 중합 과정에서 생성된 고리 올리고머를 고성능액체크로마토그래피 (HPLC)에 의해 분석하였다. 고리 올리고머의 분포는 고리 2량체를 제외하고는 중합시간에 따라서 변화가 없었다. 중합이 진행되어 중합도가 13~14에 이르렀을 때 각 고리 올리고머가 생성되기 시작함을 각 고리 올리고머의 함량과 중합도의 역수의 관계에서 알았으며 중합도 40 이상에서는 고리 올리고머 함량이 일정하게 유지되었다. 중합도와 고리 올리고머 함량의 관계로부터 고리 올리고머의 열역학적인 평형 상태에 이르기 위해서는 긴 유지시간이 필요함을 알았다.

ABSTRACT: Cyclic oligomer generated during the polycondensation of bis (2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) leading to poly(ethylene terephthalate) (PET) was investigated by using high performance liquid chromatography (HPLC). The distribution of cyclic oligomer components was not changed with the polycondensation time except cyclic dimer. It was found from the relation of the content of individual cyclic oligomer and the reciprocal degree of polymerization (DP) that cyclic oligomer was generated at DP of about 13~14 and increased to an equilibrium at DP of ca. 40. From the relationship between DP and the content of cyclic oligomer, it is found that the thermodynamic equilibrium could be reached after a long time.

Keywords: poly(ethylene terephthalate), polycondensation, cyclic oligomer, cyclization mechanism.

서론

축합중합이나 개환중합에 의해 고분자를 제조하는 과정에서 일정량의 고리 올리고머가 생성된다.¹⁻⁴ 특히, 폴리에스테르를 축합 중합하는 과정의 초기에는 중합도 10~20인 선형 올리고머와 고리 올리고머가 생성되는데 선형 올리고머는 축합중합이 진행되면

서 그 양이 급격히 감소하나, 고리 올리고머는 그 양이 급격히 증가한 후 일정하게 유지되며 평형 생성물로 고분자 내에 존재하는 것으로 알려져 있다.⁵

Zeitler는⁵ 여러 폴리에스테르의 고리 올리고머에 관한 연구에서 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET)의 경우 중합방법에 따른 고리 올리고머의 생성 시점에 차이가 있음을 보였다. 지금까지 PET의 경우 고리

올리고머의 주된 생성과정은 아래와 같은 말단 수산기에 의한 해중합(cyclodepolymerization)으로 이해되고 있다.⁶



또한 중합과정 중에서 선형 올리고머의 고리화 반응은 중합 속도론에 의존하며, 평형반응에 의한 고리 올리고머 농도와 실질적인 고리 올리고머의 농도는 차이가 나는 것으로 알려져 있다.³ 실제로 PET를 용점보다 20~30 °C 아래에서 장시간 고상중합하면 고리 올리고머 양이 상당히 감소하나, 다시 온도를 올려 용융을 시키면 100분 안에 처음의 평형상태로 돌아가는 것으로 보고된 바 있다.^{5,7} 지금까지의 연구 결과를 종합하면, 고리 올리고머 생성기구나 선형 중합체와 고리 올리고머 평형에 대한 연구는 어느 정도 성과를 거두었으나 고리화에 미치는 말단기의 영향, 중합과정에서 고리 올리고머가 발생하는 중합도 등에 대해서는 아직 결론을 내릴 수준에 미치지 못하고 있다.

본 연구에서는 비스(2-히드록시에틸)테레프탈레이트(BHET)를 축중합하는 과정에서 아직 정확하게 확인되지 않은 PET 각 고리 올리고머의 분포의 변화와 이를 이용한 해석을 통하여 고리 올리고머의 생성 시점과 생성과정을 밝히고자 하였다. 말단에서의 고리화 기여를 확인하기 위하여 PET의 말단을 봉쇄할 수 있는 페닐 벤조에이트(PB)를 첨가하여 BHET를 축중합한 후 얻어지는 고리 올리고머 발생량을 조사하였다. 또한 고리 올리고머의 열역학적 평형 상태와 말단기의 농도의 관련성을 확인하고자 소량의 PET 선형 올리고머를 PET에 첨가하여 반응시켜 말단의 농도를 증가시킨 후 고리 올리고머의 변화를 고찰하였다.

실 험

시료 및 시약. BHET는 PET 선형 올리고머(SKI)를 증류수를 이용 67~68 °C에서 용해시킨 후 불순물을 제거하고 재결정하여 중합에 이용하였다. 합성 및 분석을 위한 PB, 3산화안티몬(antimony trioxide, Sb₂O₃), 무수숙신산(succinic anhydride),

페놀, 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE), 3불화초산(trifluoroacetic acid, TFA), 아세톤, 1,4-디옥산, 헥산 등의 시약은 일급 시약을 그대로 사용하였다.

BHET의 축합 중합. BHET 12 g (4.72×10^{-2} mole)과 촉매로서 Sb₂O₃ 2.8×10^{-3} g (9.44×10^{-6} mole)을 교반 장치와 실리콘 밀봉 장치가 부착된 중합관에 넣고 60 rpm의 회전속도로 교반하면서 질소 기류 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 중합시간 동안 축합 중합한 후 반응물을 증류수에 급냉하여 회수하였다.

시차 주사 열량 분석(DSC). DSC 분석은 Perkin-Elmer DSC7을 이용하여 승온속도는 20 °C/min 질소 분위기에서 행하였다.

점성도 측정 및 분자량 결정. 중합된 시료의 고유점성도(IV)는 페놀/TCE (6/4, w/w) 혼합 용매를 이용하여 25 ± 0.02 °C에서 연속회석법으로 일련의 상대점도를 측정하여 구하였다. Ubbelohde 점성도계를 사용하여 용액 점도를 측정하였는데 각 농도에서 3회 측정된 결과의 평균치를 취하였다. 중합된 시료의 수평균 분자량은 아래의 식으로부터³ 계산하였다.

$$[\eta] = 3.72 \times 10^{-4} (\bar{M}_n)^{0.73} \quad (2)$$

말단기의 정량. PET의 말단은 수산기와 열분해로 생성된 소량의 카르복실기로 이루어져 있다. 말단 수산기 측정은 무수숙신산과 반응시켜 카르복실화하여 산염기 적정하는 Phol의⁹ 방법에 따랐으며 카르복실기는 무수숙신산 반응전후의 산염기 적정값의 차이에 의해 구하였다. 말단기의 전체 농도는 수산기 농도와 카르복실기 농도의 합으로 나타내었다. 또한 말단의 농도(N , eq./10⁴ g PET)는 아래의 식으로부터¹⁰ 얻었다.

$$N = 10^4 \times 2 / \bar{M}_n \quad (3)$$

고리 올리고머의 분리 및 분석. 전 고리 올리고머의 추출을 위하여 고분자를 용해한 후 적당한 침전제를 이용하여 고분자만 재침전시켜 여과 분리하였다.¹¹ 시료를 0.1 g 내외로 정밀하게 측정된 후 50 mL 삼

각 플라스크에 넣고 TFA를 가한 후 교반하면서 용해시킨 후 삼각 플라스크를 얼음이 담긴 용기에 넣고 20 mL 클로로포름, 20 mL 증류수, 그리고 5 mL 아세톤을 차례로 6시간에 걸쳐 한 방울씩 천천히 적하하였다. 적하 속도가 빠른 경우 고리 올리고머도 함께 침전될 수 있기 때문에 매우 천천히 적하하였다. 침전제의 적하가 끝난 후 유리 거르개로 침전물과 여과액을 분리하였다. 여과액은 수용액상과 유기 용액상으로 나뉘는데 분액 깔때기를 이용하여 유기 용매층을 분리하였다. 분리된 유기 용매층에서 유기 용매를 증발시킨 후 고리 올리고머를 얻었다. 얻어진 고리 올리고머의 분석은 HPLC (Waters HPLC 150)를 이용하였다. 칼럼은 μ -porasil, 유동상은 1,4-디옥산/헥산 (30/70, v/v), 그리고 용매는 1,4-디옥산을 이용하였다. 각 고리 올리고머의 함량은 고리 3량체의 검량선을 기준으로 결정하였다. UV 검출기에 의해서 검출된 피크면적은 고리 올리고머의 경우 에스테르 결합에 비례하며 다른 고리 올리고머의 함량도 이를 기준으로 결정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 BHET의 축합중합시간에 따른 고유점성도의 증가를 보여주고 있다. 축합 중합 과정에서 성장반응과 분해반응이 동시에 일어나며 최대 고유점성도 값을 보이기 전까지는 성장반응이 우세하다가 이후에는 분해반응이 우세하게 되는 것으로 알려져 있다.^{12,13} Fig. 1에서 보는 바와 같이 중합시간 40분까지는 고유점성도가 직선적으로 증가하나 이후 점점 그 증가량이 둔화되고 있는데 이것은 축합중합시간이 길어지면서 분해반응이 성장반응보다 우세해지기 때문으로 보인다. Fig. 2는 중합시간 100분의 PET에서 얻어진 고리 올리고머를 HPLC를 사용하여 분석한 결과이다. 각 중합시간에서 얻어진 PET의 고리 올리고머 조성은 HPLC 분석 후 고리 3량체 표준시료를 기준으로 하여 잘 알려진 동족체에 대한 관계인 로그 (유지시간)에 대한 동족체 고리 크기의 직선성으로부터 결정하였다. 주된 피크 사이에 존재하는 작은 피크들은 선형 올리고머 또는 디에틸렌글리콜 잔기를 포함하는 고리 올리고머 성분으로 보인다. Fig. 3은 이렇게 얻어진 각 중합시간에 대한 각 고리 올리

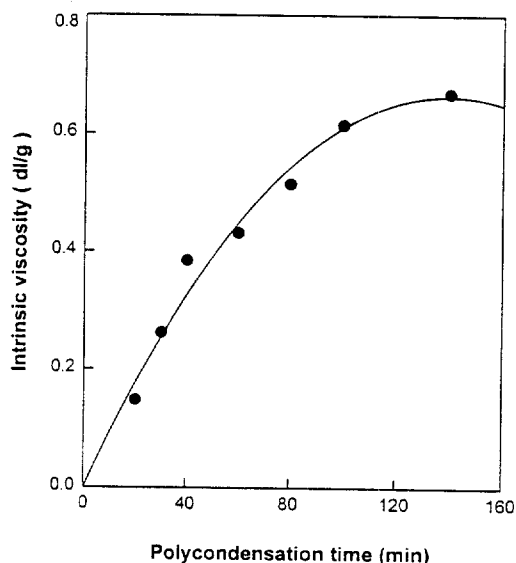


Figure 1. Intrinsic viscosity vs. polycondensation time of BHET at 265 °C.

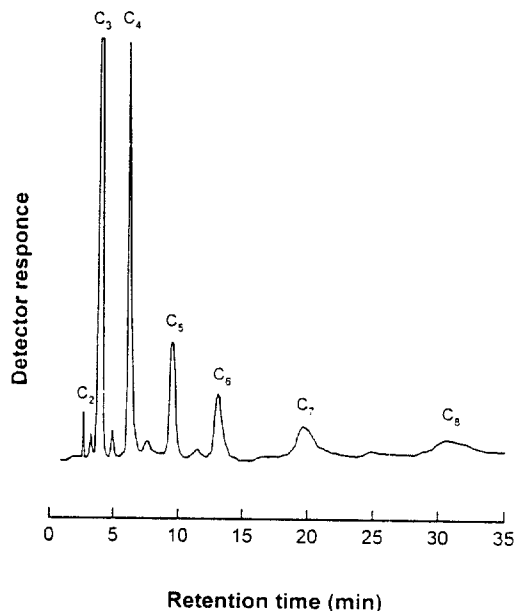


Figure 2. HPLC chromatogram of cyclic oligomer of PET polymerized at 265 °C for 100 min.

고머의 함량을 보여주고 있다. 소량 생성된 고리 2량체를 제외한 나머지 고리 올리고머들은 중합시간 40분이 지나면서 일정량에 도달하였다. 고리 2량체의

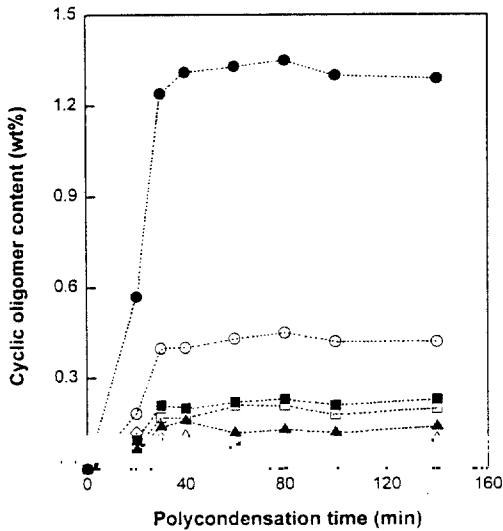


Figure 3. Contents of cyclic oligomer components vs. polycondensation time of BHET at 265 °C: (◇) cyclic dimer, (●) cyclic trimer, (○) cyclic tetramer, (■) cyclic pentamer, (□) cyclic hexamer, (▲) cyclic heptamer, (△) cyclic octamer.

경우 중합초기에 일정량이 생성되었다가 점차로 감소하여 중합시간 80분 이후에 적은 양이지만 일정량에 도달하였다. 용점이 224~229 °C로 보고된 고리 2량체는 그 생성량이 매우 적기 때문에 일반적으로 고리화 평형의 해석에는 제외되어 왔다.¹⁴⁻¹⁷ 고리 2량체를 제외한 각 고리 올리고머의 분포의 변화를 고찰하기 위하여 아래의 식으로부터¹⁸ 각 중합시간에 따른 물 고리화 정수 (K_x , mole/L)를 구하였다.

$$K_x = [M_x]/p^x \quad (4)$$

여기서 M_x 는 x-량체의 농도이고 p 는 중합도이다. Fig. 4에는 물 고리화 정수를 여러 중합시간에 대하여 나타내었으며 Semlyen이⁷ PET 용융물을 장시간 평형상태를 유지시킨 후 구한 물 고리화 정수도 같이 나타내었다. 본 연구에서는 Semlyen의 연구에서와 같은 촉매인 Sb_2O_3 를 중합 촉매로 이용하였다. 중합시간 30분이 지나면서 물 고리화 정수는 거의 일치하였으며, 각 고리 올리고머는 Semlyen의 결과보다는 작은 물 고리화 정수 값을 보였으며 고리 올리고머의 반복단위가 커질수록 그 차이는 더 커졌다.

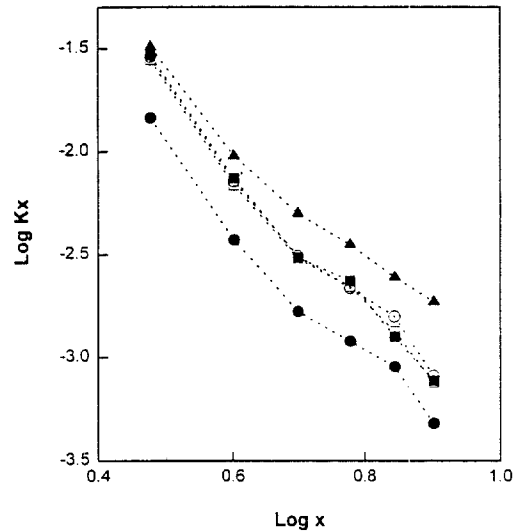


Figure 4. Molar cyclization constants vs. polycondensation time of BHET at 265 °C: (●) 20 min, (○) 30 min, (■) 80 min, (□) 140 min, (▲) result of ref. 7.

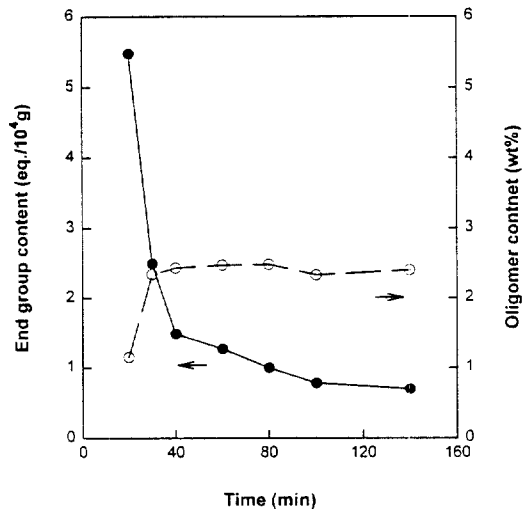
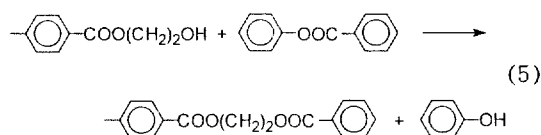


Figure 5. End group content and oligomer content vs. polycondensation time of BHET at 265 °C.

Fig. 5는 각 중합시간에 대하여 수평균 분자량으로부터 계산한 말단기의 농도와 그 때의 고리 올리고머의 함량과의 관계를 보여주고 있다. 말단기 농도는 중합초기에는 큰 폭으로 감소하다가 중합시간이 증가

하면서 서서히 감소하는데 반하여 고리 올리고머의 경우는 중합초기에 이미 일정량이 생성된 후 말단농도의 변화에 거의 영향을 받지 않고 그 양이 유지되었다. PET 고리 올리고머의 주된 생성과정이 선형 올리고머의 고리화에 의한 것이라면 중합이 진행되어 분자량이 증가함에 따라 고리 올리고머의 양이 감소하는 경향을 보일 것으로 예측된다. 그러나 실제로는 고리 올리고머는 일정 중합시간 후에 급격히 증가하여 중합도 40 ($IV=0.25$) 이상에서 평형량에 이르렀다. 따라서 정확한 생성시점과 생성기구에 대한 고찰을 위하여 중합도의 역수와 고리 올리고머의 생성량과의 관계를 구하였다 (Fig. 6). 각 고리 올리고머의 점근선으로부터 각 고리 올리고머가 생성되기 시작하는 중합도를 구할 수 있는데 대부분 중합도가 13~14 정도에 이르렀을 때 각 고리 올리고머가 생성되기 시작하고 있다. 이는 PET 고리 올리고머의 주생성기구가 말단 수산기에 의한 해중합에 의한 것이며 중합도가 해중합이 가능한 정도까지 증가한 후 고리 올리고머가 발생한다는 것을 시사한다. 이를 확인하기 위하여 중합 초기에 PB를 투입하여 BHET를 중합한 후 고리 올리고머의 생성량을 조사하였다. PB는 아래의 식 (5)와 같은 말단 수산기와 반응을 하여 말단 수산기의 농도를 낮추게 한다.



이러한 봉쇄작용은 중합시 분자량의 증가에 영향을 미쳐 순수한 BHET 중합의 경우 중합시간 60분에는 고유 점성도가 0.43, 80분에는 0.51, 그리고 100분에는 0.62이었는데 PB를 투입한 경우는 중합시간 60분에는 고유 점성도가 0.38, 80분에는 0.49, 그리고 100분에는 0.59로 낮게 나타났다. Fig. 7에는 PB 1 mole%를 첨가한 후 중합된 PET의 평균 분자량에서 구한 말단기 농도와 말단기 적정을 통하여 결정된 말단기 농도를 나타내었다. PB에 의해 말단기를 봉쇄한 시료의 평균 분자량에서 구한 말단기 농도는 말단기 적정을 통하여 결정된 말단기 농도보다 크게 나타나고 있다. Fig. 8에는 PB를 투입하여 중합된 PET 시료의 고리 올리고머의 무게비를 나타

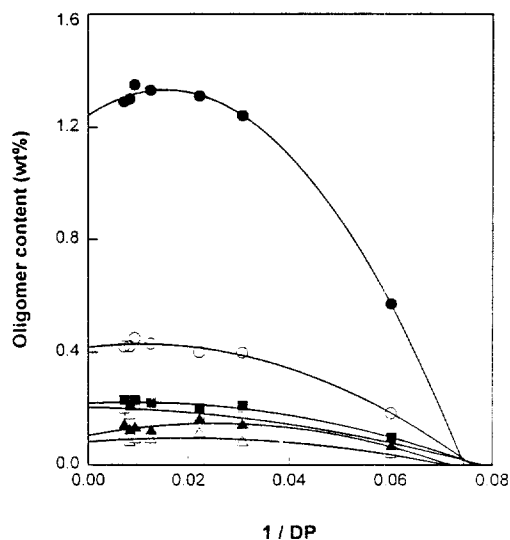


Figure 6. Relationship between reciprocal DP and cyclic oligomer content: (●) cyclic trimer, (○) cyclic tetramer, (■) cyclic pentamer, (□) cyclic hexamer, (▲) cyclic heptamer, (△) cyclic octamer.

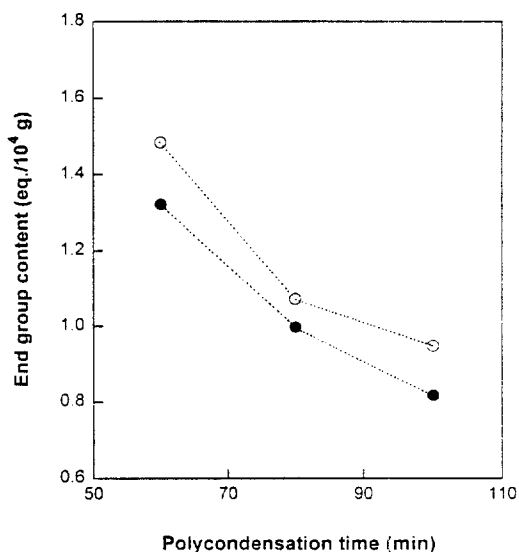


Figure 7. End group concentration of PET prepared from BHET with 1.0 mole% phenyl benzoate: (●) determined by end group titration, (○) calculated from number average molecular weight.

내었다. 말단기 농도가 낮아짐에 따라 생성된 고리 올리고머의 농도도 낮아지고 있는 것으로부터 고리

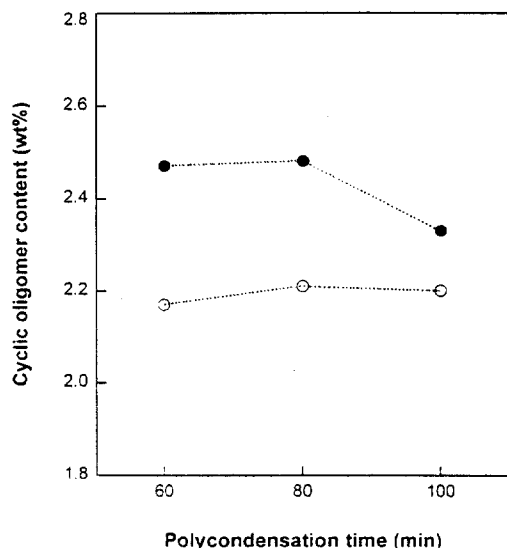


Figure 8. Contents of cyclic oligomer in (●) PET prepared from BHET and (○) PET from BHET with 1.0 mole% phenyl benzoate.

올리고머는 위와 같은 말단 봉쇄에 의해서 말단기에 의한 해중합을 억제하여 그 생성을 어느 정도 줄일 수 있음을 알았다.

한편 PET 고리 올리고머의 평형량은 중합과 해중합의 경쟁 반응에 의하여 결정되는데 Semlyen⁷ 따르면 270 °C 용융상태에서 12시간 이후에 그리고 250 °C 1-methyl naphthalene 용액상에서는 이보다 긴 시간에서 PET 고리 올리고머와 선형 고분자의 열역학적 평형에 도달하였다. 또한 PET 고리 올리고머의 평형상태는 PET의 중합방법, 촉매나 열 안정제와 같은 첨가제에 의해 달라지지 않으나 열분해와 같은 고분자의 화학구조 변화에 의해서 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁵ Ha와 Choun⁶은 PET의 열역학적 평형상태에서 말단 수산기의 농도에 따라서 고리 올리고머 생성량이 변화함을 근거로 아래와 같은 실험식을 유도하였다.

$$[C] = K_2 [OH]_0 t^{0.3} \quad (6)$$

여기서 $[C]$ 는 고리 올리고머 농도 (wt%), $[OH]_0$ 는 말단 수산기 농도 (wt%)이고 t 는 용융시간 (분)이다. 그러나 본 연구에서 얻어진 결과는 Ha와

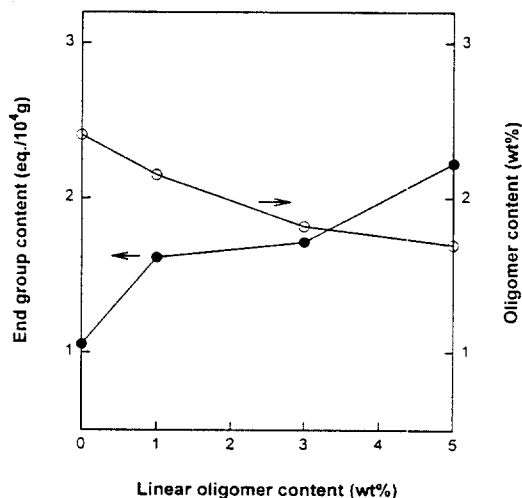


Figure 9. Changes of end group concentration and cyclic oligomer content in PET melted with the addition of various amount of linear oligomer at 270 °C for 20 min.

Choun의 것과는 차이가 있어 Fig. 5에서 보는 바와 같이 말단기의 농도에 비례하는 고리 올리고머의 함량은 얻지 못하였다. 즉 말단의 농도가 감소하여도 고리 올리고머의 함량에 변화가 없었다. 이것은 고리 올리고머의 생성과정이 열역학적 평형보다도 중합기구에 크게 영향을 받기 때문으로 보인다. 고리 올리고머의 평형상태와 말단기의 농도변화의 관련성을 알기 위하여 PET에 임의로 선형의 올리고머를 첨가하여 말단 수산기의 농도를 높인 상태에서 고리 올리고머 함량의 변화를 확인하였다. 소량의 중합도 1~7 범위의 선형 올리고머를 중합된 PET 시료에 270 °C 용융상태에서 첨가하고 20분간 반응시킨 후 고리 올리고머의 함량의 변화를 조사한 결과, 선형 올리고머를 넣어준 경우에 중합된 PET는 말단에 의한 반응과 분자간 교환반응에 의하여 분자량이 감소하였으며 말단의 농도는 증가하였다. 이 때의 분자량에서 결정한 말단의 농도와 추출법으로 결정한 고리 올리고머의 함량을 Fig. 9에 나타내었다. 식 (6)에 따르면 말단의 농도가 증가함에 따라 고리 올리고머의 농도가 증가해야 하는데 Fig. 9의 결과는 넣어준 선형 올리고머가 분자내 반응에 의해 고리 올리고머로 되지 않았으며 오히려 용융 PET에 존재하는 고리 올리고머를 공격하여 선형 올리고머를 생성시킨 전체 고리

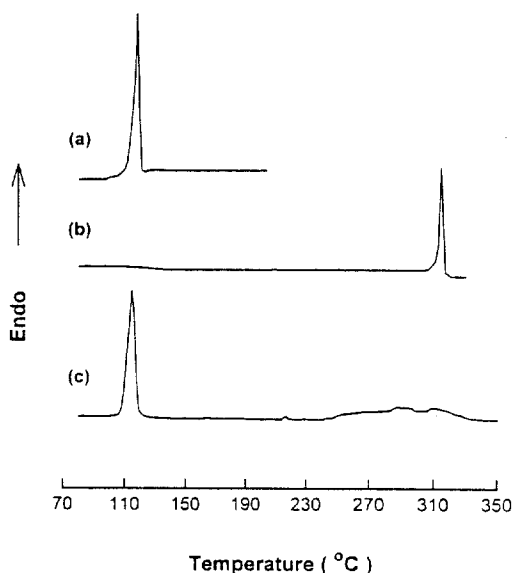


Figure 10. DSC thermograms of (a) BHET, (b) cyclic trimer, and (c) physical mixture of BHET and cyclic trimer (1/1, w/w).

올리고머의 함량이 20분만에 상당히 감소하는 결과를 얻었다. 이러한 사실은 고리 3량체와 선형 올리고머의 단순 블렌드물을 고리 3량체 용점까지 승온한 다음 강온하고 다시 승온하면서 얻은 2차 DSC 승온 곡선 (Fig. 10(c))에서 고리 3량체의 용융 피크가 사라지는 것으로부터도 확인할 수 있었다. Figs. 7~10에서 보는 바와 같이 선형 고분자와 고리 올리고머가 열역학적 평형에 도달하는 데에는 상당히 긴 유지시간이 필요한 것으로 판단된다.

결 론

BHET를 사용한 PET 중합 과정에서 생성되는 고리 올리고머의 생성과정을 고찰하였다. 각 고리 올리고머의 분포는 고리 2량체를 제외하고는 중합도의 변화에 의존하지 않았다. 고리 올리고머는 중합도가 13~14에 이르렀을 때 생성되기 시작하여 중합도 40 이상에서 일정량에 이르렀다. 이러한 사실은 PET 고리 올리고머의 주생성 기구가 말단 수산기에 의한 해중합에 의한 것이며 중합도가 해중합이 가능

한 정도까지 증가한 후 해중합이 일어난다는 것을 의미한다. 말단 해중합 기구를 입증하는 다른 실험결과로서, PB 1 mole%를 첨가하여 BHET를 중합하였을 때 고리 올리고머의 생성량이 감소하는 것을 확인하였다. 또한 소량의 선형 올리고머를 PET에 첨가하여 반응시켜 말단의 농도를 증가시킨 후 고리 올리고머 생성량을 고찰하였을 때, 고리 올리고머가 열역학적인 평형상태에 이르기 위해서는 긴 유지시간이 필요함을 알았다.

참 고 문 헌

1. J. A. Semlyen, *Adv. Polym. Sci.*, **21**, 41 (1976).
2. J. A. Semlyen, "Cyclic Polymers", Elsevier Applied Science Publishers, London, 1986.
3. P. Maravigna and G. Montaudo, "Comprehensive Polymer Science", vol. 5, p. 63. Pergamon Press, Oxford, 1989.
4. G. Montaudo, *Macromolecules*, **24**, 5829 (1991).
5. H. Zeitler, *Melliand Textilber.*, **66**, 132 (1985).
6. W. S. Ha and Y. K. Choun, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2103 (1979).
7. D. R. Cooper and J. A. Semlyen, *Polymer*, **14**, 185 (1973).
8. W. L. Hergenrother and C. J. Nelson, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2905 (1974).
9. H. A. Phol, *Anal. Chem.*, **26**, 1614 (1954).
10. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 1980.
11. W. R. Hudgins, K. Theurer, and T. Mariani, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Sym.*, **34**, 145 (1978).
12. K. Tomita, *Polymer*, **14**, 50 (1973).
13. K. Tomita, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 96 (1976).
14. H. Repin and E. Papanikolaou, *J. Polym. Sci., A-1*, **7**, 3426 (1969).
15. G. Wick and H. Zeitler, *Angew. Makromol. Chem.*, **112**, 59 (1983).
16. H. Milon, *J. Chromatography*, **554**, 305 (1991).
17. T. H. Begley and H. C. Hollifield, *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 145 (1990).
18. H. Jacobson and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1600 (1950).