

폴리에틸렌테레프탈레이트 공중합체의 열적 거동 및 고리 올리고머 조성

조준식 · 육지호 · 류동일^{†*} · 고석원 · 하완식

서울대학교 섬유고분자공학과, *전남대학교 섬유공학과

(1998년 1월 5일 접수)

Thermal Behavior and Cyclic Oligomer Composition of Poly(ethylene terephthalate) Copolymers

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

Department of Fiber and Polymer Science, Seoul National University,

Seoul 151-742, Korea

**Department of Textile Engineering, Chonnam National University,*

Kwangju 500-757, Korea

[†]*e-mail : diyoo@orion.chonnam.ac.kr*

(Received January 5, 1998)

요 약: 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET)의 지방족 디올 (diol) 단위로 1,4-시클로헥산 디메탄올, 네오펜틸글리콜, 자이릴렌글리콜과 1,6-헥산디올 그리고 방향족 이염기산 단위로 2,6-디메틸나프탈레인을 PET 반복단위에 공중합을 통하여 각각 도입한 후 얻어진 공중합체들의 열적 거동 및 고리 올리고머의 조성 변화를 분석하였다. 여러 가지 디올과 1,4-디메틸테레프탈레이트 (DMT)의 에스테르 교환 반응성은 디올의 종류와 촉매에 따라서 다르게 나타났으며, 중합된 공중합체들의 열중량 분석을 통하여 구한 열분해 활성화에너지는 순수 PET와 비슷하거나 더 높은 값을 보였다. 실험과 간단한 확률 계산으로 얻어진 순수 PET 고리 올리고머의 함량은 공중합체의 종류에 관계없이 공단량체의 함량이 증가하면 감소하였는데 고리 올리고머의 반복 단위가 클수록 더 큰 폭으로 감소하였다. PET 고리 삼량체 (C3)는 약 20 mole%의 공단량체의 도입에 의해 그 함량이 반까지 감소하였다.

ABSTRACT: Thermal behavior and cyclic oligomer composition of poly(ethylene terephthalate) (PET) copolyesters obtained by introducing comonomers such as 1,4-cyclohexane dimethanol, neopentyl glycol, xylylene glycol, or 1,6-hexanediol as a diol and 2,6-dimethyl naphthalate as a diacid ester residue were analyzed. Ester interchange reaction rate between diol and 1,4-dimethyl terephthalate (DMT) depended on the diol and catalyst type. The activation energies for the thermal degradation of all copolyesters were similar to or higher than that of PET. From the results of experiment and theoretical calculation, the content of individual PET cyclic oligomer in PET copolyesters decreased with the increase of comonomer unit and more dramatically decreased with the increase of the repeating unit of cyclic oligomer, regardless of copolymer type. Cyclic trimer (C3) component of copolyester having 20 mole% comonomeric unit was decreased to half.

Keywords: poly(ethylene terephthalate) (PET), copolyester, thermal behavior, cyclic oligomer.

서 론

실 험

폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET)는 우수한 기계적·열적 특성을 갖는 고분자 재료로서 섬유, 필름 및 성형 재료로 다양하게 이용되고 있지만 소수성, 난염성, 정전기 발생, 펠 (pill) 생성, 느린 결정화 속도, 그리고 고리 올리고머 등의 문제점도 가지고 있다.^{1,2} PET의 개질은 이러한 단점을 개선하고, 가공 공정용 용이하게 하며, 다양한 용도로의 개발이 꾸준히 진행되어 왔는데 크게 공중합에 의한 화학적인 개질과 생산 공정의 개선에 의한 물리적 개질로 나누어진다.² 화학적 개질의 방법으로는 단순히 PET의 디올 (diol) 단위나 이염기산 단위에 소량의 새로운 단량체를 공중합으로 도입하거나 PET와 다른 단독 중합체와의 에스테르 교환반응을 통하여 공중합체를 제조하는 방법이 이용되고 있다.³⁻²¹ 구체적인 화학적 개질의 예로서 PET와 기타 폴리알킬렌테레프탈레이트를 공중합시킴으로써 PET 섬유의 친수화와 염색성의 개선,^{4,5} 지방족 폴리에스테르를 PET와 공중합함으로써 탄성을 갖는 섬유의 제조,⁶⁻⁸ 아세트시 벤조산과의 공중합체로 성형이 용이한 용융 액체 폴리에스테르의 제조⁹⁻¹³ 등이 있다. 또한 저자 등은 고리 올리고머 중 열이나 열수에 의한 공정 중에 섬유나 필름의 표면으로 확산되어 나와 결정화함으로써 공정을 방해하거나 필름의 품질을 저하시키는 등 문제를 일으키는 PET 고리 삼량체 (C3)의 함량을 한 종류의 공단량체를 소량 PET에 도입시켜 상당히 줄일 수 있음을 최근 보고한 바 있다.²²

본 연구는 PET의 공중합에 의한 화학적 개질에 관한 연구로 네 가지의 지방족 디올과 한 가지의 방향족 이염기산을 공중합을 통하여 PET에 도입하여 다양한 PET 공중합체의 특성을 서로 비교하였다. 선형 올리고에스테르 합성 과정에서는 여러 디올의 촉매에 대한 반응성을 고찰하였으며 촉합중합된 공중합체들에 대해서는 결정화 특성 및 열안정성을 조사하였다. 또한 각 공단량체의 함량에 따른 고리 올리고머 성분의 감소를 실험과 간단한 확률 계산 결과를 비교 분석하였는데, 이때 공정상 많은 문제를 발생시키는 C3의 함량 변화를 중심으로 고찰하였다.

시료 및 시약. 선형 올리고에스테르의 합성에 쓰인 에틸렌글리콜 (ethylene glycol, EG, m.p. : -13 °C, b.p. : 198 °C), 1,4-cyclohexane dimethanol (HOCH₂-Ch-CH₂OH, CD, b.p. : 283 °C), neopentyl glycol (HOCH₂-C (CH₃)₂-CH₂OH, NG, m.p. : 127 °C, b.p. : 123~127 °C), xylylene glycol (HOCH₂-Ph-CH₂OH, XG, m.p. : 118 °C, b.p. : 138~143 °C/1 mmHg), 1,6-hexanediol (HO-(CH₂)₆-OH, HD, m.p. : 41~43 °C, b.p. : 250 °C), 1,4-dimethyl terephthalate (DMT, m.p. : 141 °C, b.p. : 288 °C), 2,6-dimethyl naphthalate (DMN, m.p. : 187 °C), 그리고 zinc acetate와 titanium tetrabutoxide는 1급 또는 특급 시약을 그대로 사용하였다. 여러 가지 분석을 위한 페놀 (Ph), 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE), 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 HPLC용 등급을 사용하였으며 프로톤 핵자기 공명 분광 분석 (¹H-NMR)에는 중수소로 치환된 TFA와 클로로포름을 사용하였다.

선형 올리고에스테르의 합성. 단독 중합체를 얻기 위해 선형 올리고에스테르를 합성할 때는 산과 디올의 몰 비를 1 : 2.2로 하였다. 공중합체를 얻기 위한 선형 올리고에스테르를 얻기 위하여, EG와 다른 디올 단위로 CD, NG, XG, 또는 HD를 도입하는 경우 산과 총디올의 몰 비를 1 : 2.2로 고정하고 총디올에 대한 이중 디올의 함량을 바꾸어 여러 가지 조성을 갖는 선형 올리고에스테르를 합성하였다. 다른 이염기산 단위로 DMN을 도입하는 경우도 산과 디올의 몰비는 1 : 2.2로 고정하고 총 이염기산에 대하여 DMN의 함량을 바꾸어 선형 올리고에스테르를 합성하였다. DMT, EG, 이중의 디올이나 이염기산, 그리고 반응 촉매로 DMT에 대하여 5.0×10^{-4} 몰의 zinc acetate나 titanium tetrabutoxide를 500 mL 반응기에 넣고 질소로 반응기 안을 치환한 후 반응기 내의 온도를 서서히 200 °C로 올려 DMT가 녹으면 교반을 시작하였다. 반응이 시작되면서 반응 부산물인 메탄올이 나오기 시작하였으며 이의 효과적인 제거를

위하여 칼럼의 온도를 가열띠 (heat band)를 이용하여 110 °C로 유지하였다. 에스테르 교환반응 속도는 발생하는 메탄올의 양을 시간별로 측정하여 얻었다. 메탄올의 발생이 정지되면 반응을 종료하고 반응물을 서서히 냉각하여 고화시킨 후 회수하였다.

단독 중합체와 PET 공중합체의 축합중합. 촉매로 zinc acetate를 사용하여 합성된 각 선형 올리고에스테르를 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 mmHg가 되게 하고 각 중합온도에서 120분 동안 중합을 행하였다. 중합온도는 중합체에 따라서 다르게 설정하였는데 단독 중합체인 PET는 265 °C, poly(1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate) (PCT)는 300 °C, poly(hexamethylene terephthalate) (PHT)는 250 °C, poly(xylylene terephthalate) (PXT)는 280 °C, poly(neopentylene terephthalate) (PNT)는 265 °C, 그리고 poly(ethylene naphthalate) (PEN)는 290 °C로 유지시켰으며, PET 공중합체인 poly(ethylene-co-1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate) (PECT), poly(ethylene-co-neopentylene terephthalate) (PENT), poly(ethylene-co-xylylene terephthalate) (PEXT), poly(ethylene-co-hexamethylene terephthalate) (PEHT), 그리고 poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate) (PET/EN)는 모두 265 °C에서 축합중합을 행하였다. 최종 공중합체의 조성은 공중합체의 이름 뒤에 공급된 공단량체의 함량을 기록하는 방식으로 분류하였다. 예로서 PECT10은 공단량체로 CD를 10 mole% 넣어 선형 올리고에스테르를 제조한 후 축합중합하여 얻어진 공중합체이다.

점성도 측정. 중합된 시료는 Ph/TCE (6/4, w/w) 혼합 용매를 이용하여 25 ± 0.02 °C에서 일련의 상대 점도를 측정하여 고유점성도를 구하였다. 점성도 측정에는 Ubbelohde 점성도계를 사용하였으며 각 농도에서 3회 측정된 결과의 평균치를 취하였다.

분자량 분포의 결정. 분자량 분포는 GPC (Waters 150C)를 이용하여 결정하였다. 분석 조건은 용매와 이동상으로 *m*-크레졸, 칼럼으로는 두 개의 univer-

sal grade μ -Styragel HT 칼럼, 그리고 RI (refractive index) 검출기를 이용하였다. 이때 분석온도는 100 °C, 이동상의 속도는 1.0 mm/min이었다.

¹H-NMR. 핵자기 공명 분광 분석기 (Sun Unity 300 NMR spectrometer, Varian사)를 이용하여 이원 공중합체의 실제 조성을 구하였다. 용매로는 TFA/클로로포름 (8% wt/v)을 사용하였다.

시차주사 열량분석 (DSC). 중합된 시료의 열적 특성은 시차주사 열량분석기 (Perkin-Elmer DSC7)를 이용하여 측정하였다. 분석 조건으로 승온속도는 20 °C/min이었고, 강온속도는 10 °C/min이었다.

열중량 분석 (TGA). 중합된 시료의 열분해 곡선은 열중량 분석기 (Perkin-Elmer TGA7)를 이용하여 얻었다. 분석 조건은 질소 기류하 승온속도 10 °C/min이었다.

고리 올리고머의 분리 및 분석. 고분자내에 포함된 총 고리 올리고머 추출을 위하여 고분자를 용해한 후 적당한 침전제를 이용하여 고분자만 재침전시킨 후 분리해내는 침전법 (precipitation method)을^{22,23} 이용하였다. 얻어진 고리 올리고머의 분석은 고속 액체 크로마토그래프 (Waters HPLC 150)를 이용하였다. 칼럼은 μ -Porasil을 유동상은 디옥산/헥산 (30/70, v/v)를 이용하였으며 용매는 디옥산을 이용하였다. 각 고리 올리고머의 함량은 C3의 검량선을 기준으로 결정하였다. UV 검출기에 의해서 검출된 피크면적은 고리 올리고머의 경우 에스테르 결합에 비례하며 다른 고리 올리고머의 함량도 이를 기준으로 결정하였다.

결과 및 고찰

여러가지 디올의 반응성 평가. 여러가지 디올들의 DMT와의 에스테르 교환 반응성을 고찰하기 위하여 시간에 따른 반응 부산물인 메탄올의 생성량을 측정하여 반응 전환율을 구하였다 (Fig. 1). 촉매로 zinc acetate를 사용하였을 때는 에스테르 교환 반응성이 EG > NG > HD > CD > XG이었으며, titanium tetrabutoxide를 사용하였을 때는 CD > EG > XG > HD > NG이었다. Tomita 등은^{24,25} DMT와 EG의 에스테르 교환반응에서 촉매의 종류에 따른 에스테르 교환 반응성의 차이를 보고하였는데, 본 연구에서는 같은 촉매라 하더라도 디올의 종류에 따라서 DMT

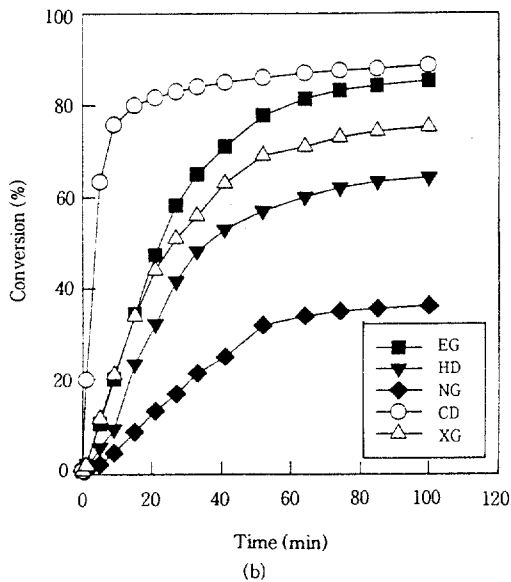
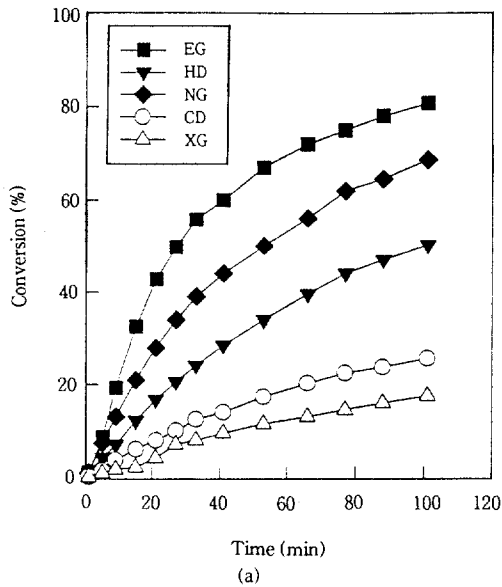


Figure 1. Transesterification of DMT by some diols in the presence of (a) zinc acetate and (b) titanium tetrabutoxide at 200 °C.

와의 에스테르 교환 반응성이 다르게 나타났다. 따라서 DMT와 디올의 에스테르 교환 반응성은 촉매와 디올의 종류에 따라서 다르므로 각 공중합 선형 올리고머의 합성에는 각 경우에 맞는 촉매의 선정이 필요

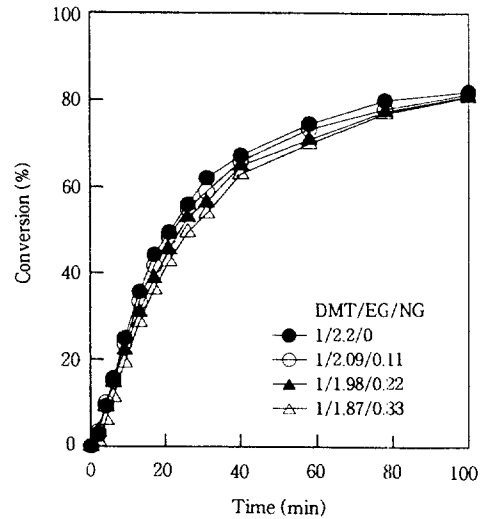


Figure 2. Transesterification of DMT/EG/NG in the presence of zinc acetate at 200 °C.

함을 알았다. 공중합 선형 올리고머에서의 에스테르 교환 반응성은 촉매로 zinc acetate를 사용하고 디올 단위로 EG와 NG를 사용하여 확인하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, 총 디올에 대한 NG의 몰수를 5, 10, 그리고 15 mole%로 증가시키면서 전환율 50%에서의 반응 시간을 살펴보면 예상대로 반응성이 낮은 NG의 비율이 증가할수록 증가하여 5 mole%의 경우 22분, 10 mole%의 경우 24분, 그리고 15 mole%의 경우 26분으로 에스테르 교환 반응속도는 조금씩 감소하였으나 반응 완료 시점에서의 전환율은 81% 정도로 거의 차이가 없었다.

PET 공중합체의 조성분석. PET 공중합체는 촉매로 zinc acetate를 이용하여 합성된 선형 올리고에스테르를 이용 축합중합하여 제조하였다. 축합중합된 다섯 가지의 PET 공중합체의 실제 조성은 NMR 분석을 통하여 확인하였는데 Fig. 3은 PET 공중합체들의 공단량체 공급비와 NMR 분석을 통하여 얻어진 공단량체 조성비의 관계를 보여주고 있다. 이종의 이염기산 단위를 도입한 PET/EN의 경우는 중합체 내 공단량체의 조성비가 공단량체 공급비와 거의 일치하여 직선관계를 잘 보여 주고 있으나 이종의 디올 단위를 도입한 공중합체의 경우는 공단량체 공급비보다는 많은 양의 공단량체가 PET에 도입되었음을 알

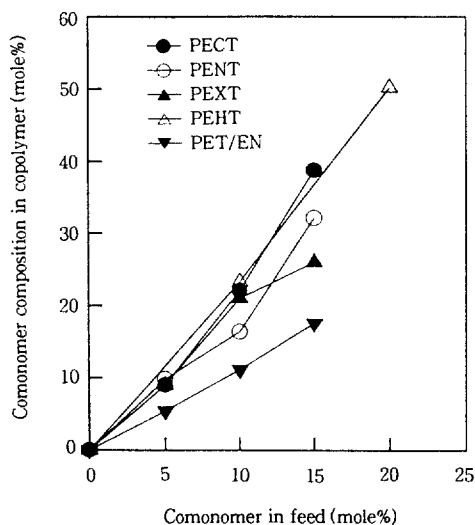


Figure 3. Relationship between feed composition and comonomer composition of copolymer determined from $^1\text{H-NMR}$.

수 있다. 촉매로 zinc acetate를 이용한 선형 올리고에스테르의 합성 중에서 에스테르 교환 반응성은 $\text{EG} > \text{NG} > \text{HD} > \text{CD} > \text{XG}$ 순으로 감소하는 것으로 나타났는데, 실제 공중합 과정 중에서 성장하는 사슬에 참여하는 정도는 이 에스테르 교환 반응성에 비례하지 않았다. 축합중합 속도도 촉매에 따라서 달라지는데 Park 등은 DMN과 EG의 선형 올리고에스테르를 합성에 효과적인 촉매와 중축합 반응에서는 효과적인 촉매가 다르다고 보고하였다.^{26,27} 모든 공중합체들이 실제 투입한 이중 디올 양에 비하여 더 많은 양의 이중 디올 단위를 포함하고 있는데 이것은 도입된 이중 디올 단위와 EG의 반응성 차이에 기인하는 것으로 생각된다.²⁸ PET/EN의 경우는 중합 부산물이 EG뿐이므로 중합체내 PEN 단위의 조성비가 공급 조성비와 거의 일치하고 있다.

PET 공중합체의 분자량 및 열적 거동 분석. Table 1은 단독 중합체와 PET 공중합체들의 고유 점성도와 용점 (T_m) 그리고 비등온 결정화 특성을 보여주고 있다. 비등온 결정화 특성치로서 강은 결정화 온도 T_{cm} , 강은 결정화시 발열량 ΔH , 그리고 결정화 시작 온도와 결정화가 끝나는 온도의 차 ΔT 등을 얻었다. 최종적으로 얻어진 고유 점성도는 PXT를

Table 1. Properties of Polyesters Used in This Study

sample code	intrinsic viscosity (dL/g)	T_m (°C)	PI ^a	T_{cm} (°C)	ΔH (J/g)	ΔT (°C)
PET	0.50	260	1.89	224.8	58.7	23.0
PCT	0.80	287	-	278.6	48.4	23.6
PECT5	0.49	240	-	177.9	41.0	42.3
PECT10	0.57	208	1.77	-	-	-
PECT15	0.79	-	-	-	-	-
PNT	0.60	140	-	-	-	-
PENT5	0.59	242	-	186.1	43.6	36.0
PENT10	0.47	220	1.79	153.2	17.6	47.2
PENT15	0.56	-	-	-	-	-
PXT	0.10	-	-	-	-	-
PEXT5	0.62	239	-	203.6	37.1	18.4
PEXT10	0.56	213	1.59	175.3	21.5	22.8
PEXT15	0.60	197	-	-	-	-
PHT	0.57	151	-	119.2	43.4	17.8
PHET10	0.43	218	1.73	174.8	34.6	65.9
PHET20	0.51	128	-	-	-	-
PEN	0.47	280	-	212.8	41.8	30.9
PET/EN5	0.45	252	-	205.9	43.5	27.5
PET/EN10	0.43	242	1.39	186.8	40.9	37.8
PET/EN15	0.55	230	-	163.5	34.4	51.8

^a Polydispersity index.

제외한 모든 단독 중합체가 높은 값을 보여주고 있으며, PXT의 경우는 0.1로 축합중합이 거의 진행되지 않았다. 공중합체들의 경우는 0.4~0.8 범위의 높은 고유 점성도 값을 나타내었다. 공중합체의 분자량 분산도는 공단량체의 공급비가 10 mole%인 중합체에 대하여 GPC를 이용하여 조사하였는데 PET의 분자량 분포 지수는 1.89이었고 PET 공중합체들은 1.4~1.8 범위로 공중합체들의 분자량 분산도가 PET 단독 중합체의 분자량 분산도보다 좁게 나타났다. 공중합체의 T_m 은 Table 1에서 보는 바와 같이 공단량체의 조성비가 증가하면서 감소하고 있다. 일반적으로 공중합체의 T_m 은 공중합에 참여하는 단위체의 화학적 성격보다는 결정화가 가능한 단량체의 서열이 일어날 수 있는 확률에 의존한다.²⁹ 결정화가 불가능한 단량체가 마구잡이로 결정화가 가능한 고분자 구조에 도입되었을 때 공중합체의 T_m 은 저하된다. 본 연구에 사용된 모든 공중합체들은 공단량체의 조성비가 20 mole%까지 이르러도 200 °C 이상의 높은 T_m

을 유지하였으나 그 이상의 공단량체 조성비를 갖는 공중합체는 DSC상에서 T_m 이 측정되지 않았다. 여기에서 비등은 결정화 실험을 통하여 공중합체의 비등은 결정화 특성을 함께 고찰하였다. 공중합체들을 그들의 용융 온도보다 15 °C 높은 온도에서 3분간 용융 상태를 유지시켜 열이력을 완전히 제거시킨 후, 10 °C/min의 속도로 강온시키면서 비등은 결정화를 행하였다 (Table 1). Jackson과 Longman은³⁰ PET 공중합체의 결정화에 관한 연구에서 공중합은 유리전이 온도 (T_g)와 같이 강온 결정화 온도 (T_{cm})에 직접적인 영향이 있으며 결정화 속도를 낮추는 것으로 보고하였다. 본 연구에서 사용한 공중합체들의 T_{cm} 은 도입 공단량체에 의해서 크게 낮아졌고 결정화 속도도 PET의 결정화 속도보다 낮아졌다.

Table 2는 TGA 분석을 통하여 조사한 단독 중합체들과 PET 공중합체들의 열안정성 결과를 나타낸 것이다. 열분해 개시 온도 (T_i)와 최대 분해 온도 (T_d^m)를 각각 열중량 감소의 미분 곡선에서 분해 반응이 시작되는 온도와 최대 미분 온도로 정하였다. T_i 와 T_d^m 은 공단량체의 종류나 공급비에 따라 큰 변화를 보이지 않고 PET의 값과 비슷하였다. ($T_i - T_m$)은 고분자의 가공시 필요한 열안정성을 의미하는데, 본 연구에서 사용한 공중합체는 공단량체의 함량이 증가하면서 T_m 이 내려가나 T_i 가 T_m 보다 느리게 감소하기 때문에 ($T_i - T_m$)은 증가하여 공중합물의 성형과 가공에 적용되는 온도 범위가 보다 넓게 되었다. 공중합체의 열분해 반응속도 (k)는 아래와 같은 Freeman과 Carroll의 방법으로³¹ 구하였고 Arrhenius 식으로부터 활성화 에너지 (E_A)를 구하였다. Fig. 4는 공단량체 공급비가 10 mole%인 공중합체들의 Arrhenius 플롯 결과이다.

$$\frac{dW}{dt} = \left(\frac{dW}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (1)$$

$$\frac{dW}{dt} = kW_r \quad (2)$$

$$W_r = W_d - \bar{W} \quad (3)$$

이때 dW/dt 는 1분당 중량 감소율, dW/dT 는 1 °C당 중량 감소율, dT/dt 는 1 분당 온도 상승 속

Table 2. TGA Data of the Polyesters Used in This Study

sample code	T_i (°C)	$(T_i - T_m)$ (°C)	T_d^m (°C)	E_A (kcal/mole)
PET	351.6	91.6	455.4	60.6
PCT	363.8	76.8	429.8	96.4
PECT5	354.6	114.6	460.6	63.1
PECT10	369.9	161.9	456.6	67.3
PECT15	370.9	-	449.0	69.0
PNT	337.4	-	473.4	67.8
PENT5	357.7	115.7	453.4	65.2
PENT10	360.7	140.7	460.6	64.8
PENT15	362.8	-	458.2	62.2
PXT	-	-	-	-
PEXT5	359.7	120.7	455.8	60.4
PEXT10	344.5	131.5	446.2	55.1
PEXT15	340.4	143.4	439.0	59.5
PHT	314.0	163	394.4	86.3
PHET10	360.7	142.7	458.2	67.4
PHET20	353.6	225.6	457.2	66.8
PEN	354.6	74.6	440.9	62.3
PET/EN5	354.6	102.6	453.0	63.5
PET/EN10	360.7	118.7	450.8	69.1
PET/EN15	359.7	129.7	455.4	63.5

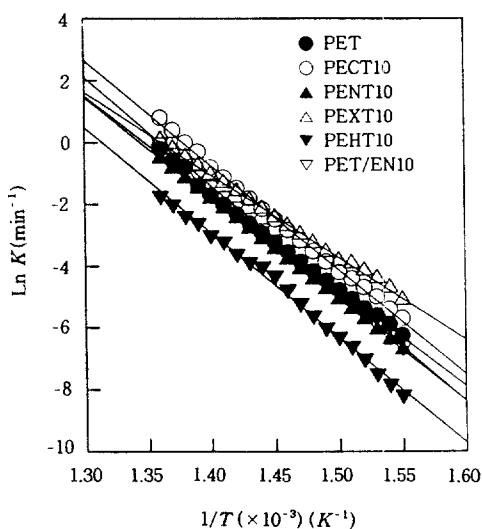


Figure 4. Arrhenius plots for the thermal degradation of copolyesters.

도, k 는 분해 속도 정수, W_d 는 열분해 종료시의 중량 감소, 그리고 $\bar{W}$ 는 온도 T 에서의 중량 감소이다.

PET의 열분해는 일반적으로 에스테르 결합이 임의 절단이 이루어지는 과정이며, 중합에 사용한 촉매의 종류에 따라서 영향을 받는 것으로 알려져 있다.^{32,33} Zimmerman과 Kim은³³ 열분해로 생성되는 말단 카르복시기의 증가에서 구한 열분해 활성화 에너지로부터 Zn 화합물이 열분해를 가장 가속화하는 것을 알았다. 또한 PET와 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT)의 랜덤 공중합체는 PBT의 조성이 증가하면서 공중합체의 T_m 과 같이 열분해 활성화 에너지가 감소하다가 증가하는 것으로 보고되고 있다.³⁴ 본 연구에서 얻어진 대부분의 공중합체들은 모두 순수 PET보다 높은 열분해 활성화 에너지를 가졌으나, PEXT의 경우만이 모든 조성에서 순수 PET보다 약간 낮은 열분해 활성화 에너지를 나타내었다.

PET 공중합체의 고리 올리고머의 분석. 전보에서는²² PET 공중합체를 제조하여 HPLC에 의해 고리 올리고머를 분석한 결과 PET 고리 올리고머 중에서 가장 문제가 되는 C3의 함량이 감소됨을 보고하였다. 본 연구에서는 공단량체의 함량에 따른 C3의 함량의 감소를 HPLC에 의해 보다 구체적으로 고찰하였다. Fig. 5는 실험적으로 구한 공단량체의 함량에 따른 C3 함량의 감소와 단순 확률 계산으로 얻어진 C3의 함량의 감소를 함께 보여주고 있다. 이미 보고한 바와 같이 PET 공중합체의 고리 올리고머의 함량과 분포는 공단량체의 화학적 구조에 따라서 영향을 받으며 PET에서는 볼 수 없는 여러 새로운 피크들이 관찰된다.²² 일반적으로 공중합에 의해서 새롭게 생성된 고리 올리고머는 PET 고리 올리고머의 크기와 머무름 시간의 대수치와의 직선적인 관계에서 PET 고리 올리고머의 동족 계열을 확인함에 의해 판별이 가능하다.³⁵ 본 연구에서 실험적으로 얻어진 공중합체의 C3 함량은 공단량체 함량의 증가와 함께 감소하였다. 이러한 결과는 공단량체의 도입으로 인한 확률적으로 순수 C3의 생성이 어려워진 것과 고리화가 가능한 입체배좌(configuration)가 변화한 것에 기인한다. PET 고리 올리고머의 주생성 기구는 말단 수산기에 의한 해중합으로^{36,37} 받아들여지고 있는데, 이 생성기구에 따르는 순수한 PET 고리 올리고머 생성 확률은 말단의 PET 반복단위 내에 이종의 단위가 들어가 있지 않을 확률에 비례한다. 확률 계산을 위하여 중합도 100의 PET 사슬에 일정

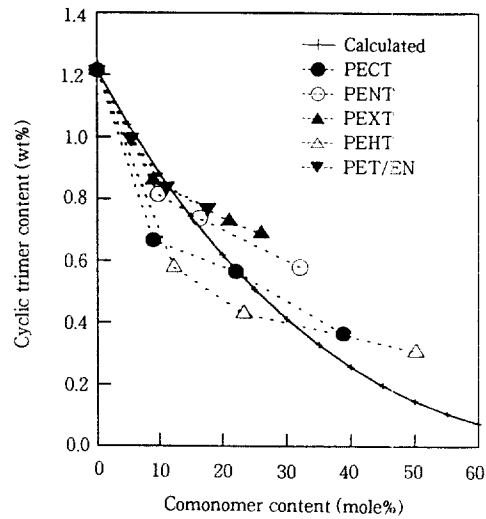


Figure 5. Calculated and measured cyclic trimer contents of copolyesters with the change of comonomer content.

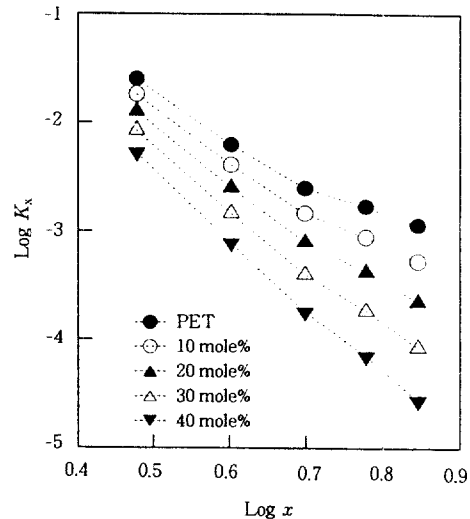


Figure 6. Relationship between calculated $\log K_x$ and $\log x$ for the cyclic oligomer of PET copolyester.

몰의 공단량체가 랜덤으로 들어가 있는 경우를 가정하였다. 사슬 말단의 세 개의 반복단위 중에 이종의 단위가 하나도 존재하지 않을 확률 $(1 - 90/100 \times 89/99 \times 88/98)$ 은 간단하게 계산되며 이 확률을 실험적으로 얻어진 처음의 C3의 함량에 곱하면 감소 후에

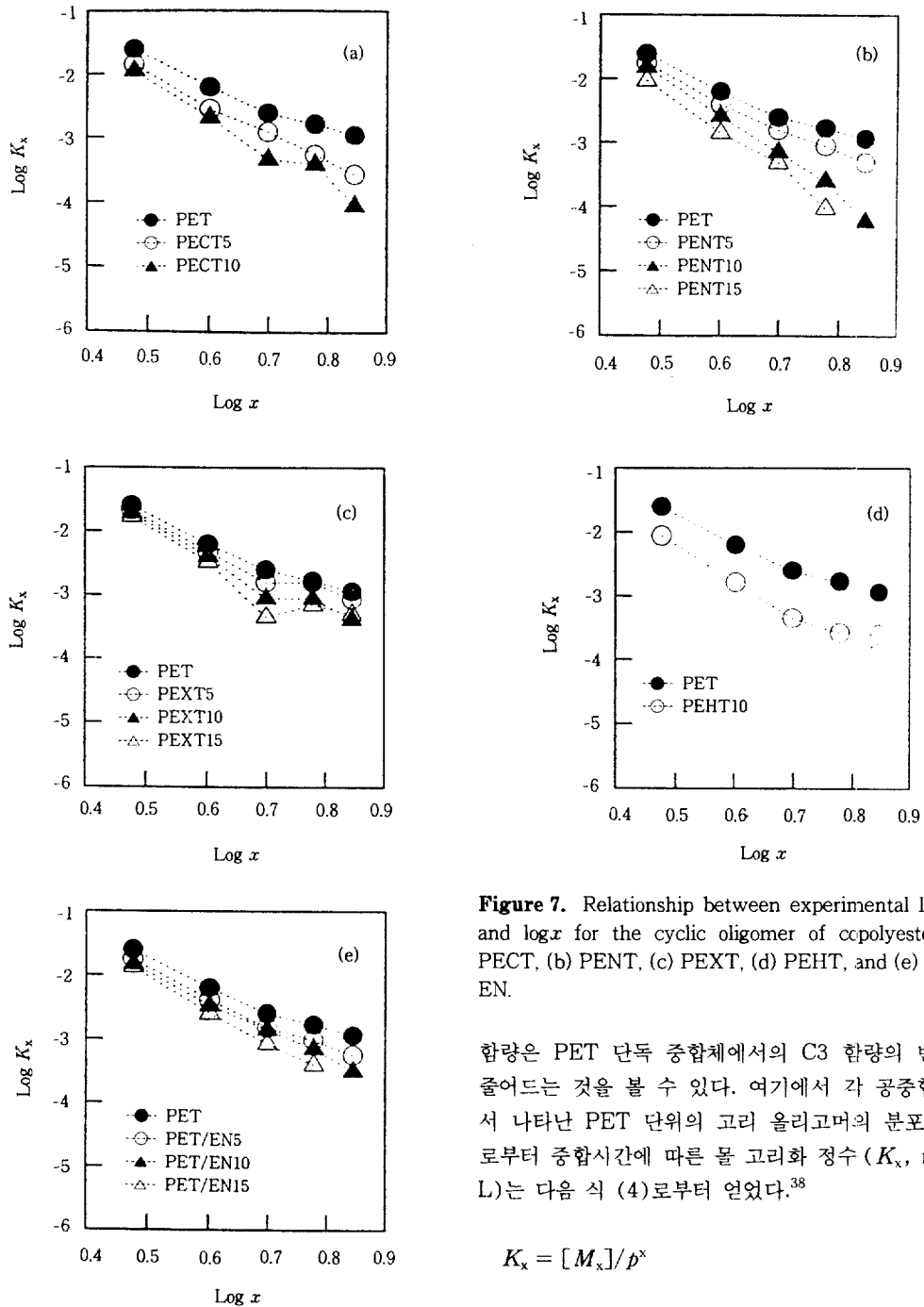


Figure 7. Relationship between experimental $\log K_x$ and $\log x$ for the cyclic oligomer of ccpolyester: (a) PECT, (b) PENT, (c) PEXT, (d) PEHT, and (e) PET/EN.

함량은 PET 단독 중합체에서의 C3 함량의 반까지 줄어드는 것을 볼 수 있다. 여기에서 각 공중합체에서 나타난 PET 단위의 고리 올리고머의 분포 변화로부터 중합시간에 따른 물 고리화 정수 (K_x , mole/L)는 다음 식 (4)로부터 얻었다.³⁸

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

이때 M_x 는 x-량체의 농도 그리고 p 는 중합도이다.

Fig. 6에는 위에서 설명한 간단한 확률 계산으로 얻은 공중합체의 각 PET 고리 올리고머 성분의 물

남은 C3의 함량을 얻게 된다. 20 mole%의 공단량체가 무질서하게 도입된 공중합체에서 얻어지는 C3의

고리화 정수를 공단량체의 함량에 따라서 나타내었다. 이론적으로 PET 고리 올리고머의 몰 고리화 정수의 대수치와 반복단위의 대수치는 직선성을 나타내나, 공단량체의 함량이 그리고 고리 올리고머의 반복단위가 커질수록 고리 올리고머의 몰 고리화 정수는 더 크게 감소하고 있다. Fig. 7은 실험적으로 다섯가지의 공중합체에서 구한 PET 고리 올리고머의 몰 고리화 정수를 나타내고 있다. PET 고리 올리고머의 몰 고리화 정수의 대수치와 반복단위의 대수치는 공단량체의 함량이 증가할수록 직선관계에서 벗어나고 있으며 고리 올리고머의 반복단위가 증가할수록 몰 고리화 정수가 더 크게 감소하고 있다. 공단량체가 도입됨으로써 직선성에서 벗어나는 현상은 해중합에 의한 PET 단위의 단독 고리 올리고머의 생성이 어렵게 되어 확실적인 접근이 잘 적용되지 않음을 의미한다.

결 론

디올과 DMT와의 에스테르 교환 반응성은 디올의 종류와 촉매에 따라서 다르게 나타났으며 축합 중합된 PET 공중합체들은 공단량체 공급비보다 높은 공단량체 조성비를 가지고 있었다. 열중량 분석을 통하여 구한 열분해의 활성화 에너지는 PEXT의 경우만 순수 PET보다 약간 낮은 값을 보일 뿐 다른 공중합체들은 PET보다 높은 값을 보여 PET 공중합체들의 열적 성질이 PET와 비슷함을 확인하였다. 공중합체에서의 PET 고리 올리고머의 몰 고리화 정수는 고리 올리고머의 반복단위가 증가함에 따라 크게 감소하였다. 실험으로 얻어진 C3의 함량은 공중합체의 종류에 관계 없이 공단량체의 함량이 증가할수록 감소하였으며 공중합체의 종류에 따라서 약간의 차이는 있으나 단순 확률 계산으로 구한 바와 같이 20 mole%의 공단량체의 도입으로 C3의 함량을 PET의 반까지 줄일 수 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. H. F. Mark and N. M. Bikales, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Wiley, Suppl. vol. 1, p.

- 444, New York, 1976.
2. J. Militk, "Modified Polyester Fibers", Elsevier, New York, 1991.
3. Y. Sakaguchi, *Polymer J.*, **28**, 874 (1996).
4. D. S. Varma, R. Agarwal, and I. K. Carma, *Text. Res. J.*, **56**, 364 (1986).
5. D. S. Varma, R. Agarwal, and I. K. Carma, *Text. Res. J.*, **56**, 438 (1986).
6. D. Coleman, *J. Polym. Sci.*, **14**, 15 (1954).
7. W. H. Charch and J. C. Shrivvers, *Text. Res. J.*, **29**, 536 (1959).
8. T. Kiyotsukuri, T. Masuda, N. Tsutsurnai, W. Sakai, and M. Nagata, *Polymer*, **36**, 2629(1995).
9. W. J. Jackson and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci. ; Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).
10. J. Menczel and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. ; Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1433 (1980).
11. W. Meesiri, J. Menczel, and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. ; Polym. Phys. Ed.*, **20**, 719 (1982).
12. C. Viney and A. H. Windle, *J. Mater. Sci.*, **17**, 2661 (1982).
13. E. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, *Polymer*, **26**, 689 (1985).
14. T. Suzuki, H. Tanaka, and T. Nishi, *Polymer*, **30**, 1287 (1989).
15. C. S. Cruz, F. J. B. Calleja, H. G. Zachmann, and D. Chen, *J. Mat. Sci.*, **27**, 2161(1992).
16. G. Montaudo, M. S. Montaudo, E. Scamporrino, and D. Vitalini, *Macromolecules*, **25**, 5099 (1992).
17. M. E. Stewart, A. J. Cox, and D. M. Naylor, *Polymer*, **34**, 4060 (1993).
18. E. Andresen and H. G. Zachmann, *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 1352 (1994).
19. S. S. Park and S. S. Im, *Polymer(Korea)*, **18**, 708 (1994).
20. B. Jacques, J. Devaux, R. Legras, and E. Nield, *J. Polym. Sci. ; Polym. Chem. Ed.*, **34**, 1189 (1996).
21. B. Jacques, J. Devaux, R. Legras, and E. Nield, *Polymer*, **37**, 4085 (1996).
22. J. S. Cho, J. H. Youk, D. I. Yoo, S. W. Ko, and W. S. Ha, *Polymer(Korea)*, submitted.
23. W. R. Huggins, K. Theurer, and T. Mariani, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Sym.*, **34**, 145 (1978).
24. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, **14**, 55 (1973).
25. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, **16**, 185 (1975).

26. T. H. Shah, J. I. Bhatti, G. A. Gamlen, and, D. Dollimore, *Polymer*, **25**, 1333 (1984).
27. S. S. Park, S. S. Im, D. H. Kim, and J. R. Huh, *Polymer (Korea)*, **17**, 588 (1993).
28. R.-S. Tasi and Y.-D. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1411 (1997).
29. P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848 (1955).
30. J. B. Jackson and G. W. Longman, *Polymer*, **10**, 873 (1984).
31. E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).
32. S. A. Jabarin and E. A. Lofgren, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1056 (1984).
33. H. Zimmerman and N. T. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 680 (1980).
34. E. Ponnusamy and T. Balakrishnan, *Polym. J.*, **19**, 1209 (1996).
35. A. L. Cimecioglu, S. H. Zeronian, K. W. Alger, and M. J. Collins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4719(1986).
36. L. H. Peebles, M. W. Huffman, and C. T. Ablett, *J. Polym. Sci., A1*, **7**, 479 (1969).
37. W. S. Ha and Y. K. Choun, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2103(1979).
38. H. Jacobson and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1600 (1950).