

Copolyester PET/(BD)T의 고상중합

안 태 완 · 차 일 훈 · 이 상 원*

서울대학교 공과대학 공업화학과
*송진대학교 공과대학 화학공학과

(1985년 9월 3일 접수)

Solid State Polycondensation of Copolyester PET/(BD)T

Tae Oan Ahn, Il Hoon Cha, and Sang Won Lee*

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University.

**Dept. of Chemical Engineering, Soongjun University.*

(Received September 3, 1985)

Abstract: The preparation of copolyester from dimethyl terephthalate (DMT), ethylene glycol (EG) and 1,4-butanediol (BD) by melt polycondensation process and its solid state polycondensation process has been studied. The compositions of copolyester have been determined by NMR spectroscopy. In the melt polycondensation process, the glass transition temperature (T_g) and melting temperature (T_m) was decreased with the increase of BD contents of copolyester. In the solid state polycondensation, the reaction rate was found to be dependent on the reaction time, temperature and BD contents of copolyester. Increasing reaction rates, the contents of carboxyl end groups are decreased. By the solid state polycondensation double melting endotherm peaks are appeared and discussed. The change of crystal structure was not observed during the solid state polycondensation but the crystallinities are increased with the increase of reaction rate. -

를 규명하고, 고상 중합물의 물성을 체계적으로 검토하였다.

1. 서 론

polyethylene terephthalate (PET)는 섬유용도 외에도 산업용으로 필름, 병 및 engineering plastic 재료로 많이 사용되고 있으며 그 수요는 점점 증가되어 가고 있다. 최근에는 PET를 난연, 제진, 고결정성, 내후성 등 특수 기능성 중합물로 개질하여 제품의 고급화 및 고부가가치화 하려는 연구가 활발히 진행되어 가고있다^{1,2}.

일반적으로 선상 고분자물의 기계적 성질은 분자량에 의존하고 있어 PET의 특수 용도로는 분자량이 큰 중합체가 요구되고 있다. 그러나 용융중합 반응에 의하여는 분자량이 커짐에 따라 용융점도가 증가하고, 따라서 중합체를 중합조 밖으로 배출시키는 공정이 곤란하여 진다. 또한 축중합 반응과 동시에 PET는 해중합 반응이 진행되어 용융축중합 반응으로는 20,000 이상의 분자량을 얻기가 힘들다³ 특히PET/(BD)T 공중합체는 용융상태에서 해중합 반응이 PET보다 빨리 일어나 고중합체를 얻기가 더욱 어렵다. 이러한 용융축중합 반응의 단점을 보완하기 위하여 고상중합 방법을 공업적으로 많이 택하고 있다^{4,5}.

고상중합에는 간단한 반응조만 필요하여 제품의 생산비가 저렴하고 반응이 이차 전이온도와 용점 사이의 온도에서 진행되므로 중합체의 색상이 좋고 낮은 농도의 카르복시 말단기를 갖는 장점을 보유하고 있다.

고상중합 속도는 여러가지 반응조건에 따라 변화하나, 그중 중합체의 결정화도, 반응온도, 중합체의 크기와 고상중합 전의 분자량에 의존하고 있다^{3,6}.

본 연구에서는 dimethyl terephthalate (DMT), ethylene glycol (EG), 및 1,4-butanediol (BD)를 사용하여 용융축중합 방법으로 공중합시켜 특수 기능성을 가진 중합체를 합성하고 이 중합체의 중합도를 용도에 맞게 높이기 위하여 고상중합을 행하였다. 이때 고상중합시의 반응속도

2. 실험

2-1. 공중합체의 합성

dimethyl terephthalate (DMT) (m.p. 141°C), ethylene glycol (EG) (b.p. 51°C/0.8mmHg), 1,4-butanediol (BD) (b.p. 90°C/0.1mmHg)는 재결정 및 분별증류하였고, sodium acetate, calcium acetate 및 antimony trioxide 촉매는 1급 시약을 그대로 사용하였다. 공중합 반응은 에스테르교환 반응과 용융축중합 반응으로 구분하여 반응시켰으며 종전의 방법으로 합성하였다⁷.

고상중합 반응은 용융축중합으로 얻은 공중합체를 분쇄하여 10mesh 이내로 한뒤 rotary evaporator를 사용하여 $\pm 1^\circ\text{C}$ 를 유지하는 silicone-oil bath에서 진공도 0.2 torr를 유지시켜 시행하였다.

2-2. 공중합체의 분석

용융축중합과 고상중합을 시행하여 얻어진 각각의 중합체는 다음과 같이 분석하였다.

점도는 phenol과 1,1,2,2-tetrachloroethane의 부피비 60:40의 혼합용액에 녹여 0.4g/dl의 농도를 갖는 시료를 만들고, 이 시료를 $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 를 유지하는 점도 측정용 항온조에서 Ostwald 점도계로 측정하였다.

말단기 농도는 점도 측정용 용매에 녹인뒤 bromophenol blue를 지시약으로 하여 0.01N KOH의 benzyl alcohol 용액으로 적정하여 측정하였다.

열적 성질은 Perkin-Elmer社의 differential scanning calorimeter (DSC)-4를 사용하여 승온 속도를 $20^\circ\text{C}/\text{min}$.로 하여 유리 전이온도 (Tg) 및 용점 (Tm)을 측정하였고, 결정구조 및 결정화도를 알아보기 위하여 Rigaku社의 X-ray diffractometer 2037을 사용하여 Ni filtered CuK α radiation, 30KV, 15mA의 조건에서 주

사속도를 2°/min.로 하여 시료를 필름상으로 한 뒤 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 공중합체의 합성

공중합체는 DMT, EG, BD 등을 사용하여 에스테르교환 반응과 축중합 반응으로 구성된 전형적인 용융축중합 방법으로 얻어졌으며⁷, 생성된 공중합체는 핵자기 공명분석을 하여 정량하였다. PET의 경우 7.9 ppm의 aromatic proton peak와 4.6 ppm에서의 methylene proton peak가 나타났다. 또한 BD를 함유한 공중합체의 경우는 PET의 aromatic 및 methylene proton peak 외에 4.2 ppm과 1.8 ppm에서 두개의 BD unit의 methylene proton peak가 나타났다. 따라서 4.6 ppm의 EG에 기인하는 methylene proton peak와 4.2 ppm에서 나타나는 BD의 methylene proton peak의 적분값의 비로써 BD의 함량을 정량하였다. 이 분석 결과를 Table 1에 사용된 공중합물중의 BD의 양으로 표시하였다.

이 표에서 보면 BD의 양이 사용된 것보다 공중합체 중에는 0.8~2.5% 정도 적게 들어 있음을 알 수 있는데, 이는 고진공에 의해 축중합 반응시 생성된 BD가 반응계 밖으로 유출된 것으로 생각된다.

고상중합을 하기 전에 공중합체의 열적 성질

Table 1. Compositions and Intrinsic Viscosities of the Copolyester

Polymer	Feed Composition (mole %)		NMR Composition (mole %)		Viscosity
	EG	BD	EG	BD	
PB 2.5	97.5	2.5	98.3	1.7	0.64
PB 5	9.5	5	95.9	4.1	0.52
PB 10	9.0	10	91.2	8.8	0.56
PB 15	85	15	86.3	13.7	0.55
PB 25	75	25	76.8	23.2	0.60
PB 35	65	35	67.5	32.5	0.58

을 관찰하기 위하여 DSC를 사용하여 Tg, Tm 등을 측정된 결과 Tg는 BD 함량에 따라 감소하는 경향을 나타내었고, Tm의 변화는 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보면 공중합체 중의 BD 함량이 증가함에 따라 Tm은 직선적으로 감소하며, 이것은 random copolyester의 용융에 대한 Flory의 이론식⁸과 잘 일치하는 경향을 나타내고 있다.

3-2. 고상중합 속도

고상중합에 있어서 중합속도는 축중합에 의한 고분자의 분자량 증가로 표시할 수 있다. 또한 중합 속도에 영향을 주는 요인으로는 반응온도, 중합물의 chip 크기, 중합물의 분자량 및 결정화도, 진공도 또는 비활성 기체의 유량 등이 있으나³, 본 실험에서는 chip 크기에 의한 영향을 극소화 하기 위하여 공중합체를 분쇄하여 10mesh 내외의 입자상태의 시료를 만들어 사용하였다. 고상중합 속도는 반응온도 및 제3 단량체인 BD 함량에 의한 영향을 관찰하였다.

3-2-1. 온도의 영향

고상중합은 주로 비결정 영역의 용점보다 높고, 결정 영역의 용점보다 낮은 온도에서 반응

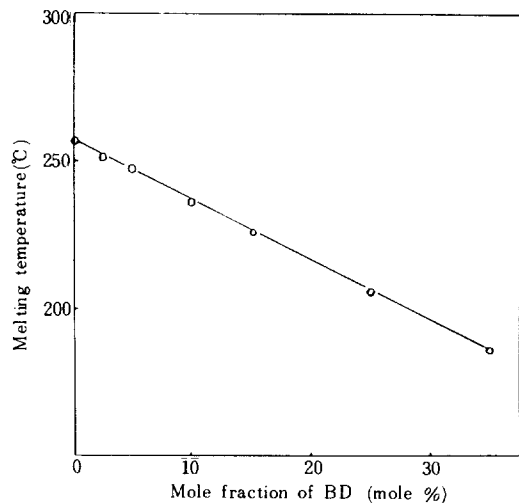


Fig. 1. Effect of mole fraction of BD unit on Tm of BD unit containing copolyester.

시키게 된다. 그 이유는 반응이 말단기간의 반응이고, 또한 주로 비결정 영역에서 진행되기 때문에 말단기들이 활성화되기 위하여 온도가 필요하기 때문이다. 실제로 PET 의 경우는 150 °C 부근에서 반응이 시작되는 것으로 알려져 있으나, 공업적으로는 결정 영역의 용점보다 5~30°C 가량 낮은 온도에서 시행되고 있다. 따라서 BD 함량이 8.8% 인 공중합체를 사용하여 반응 온도를 180, 190, 200, 210°C 로 정하고, 반응 시간을 14시간 이내로 구분하였다. 각각의 온도에서 반응시간에 따른 점도의 변화를 Fig. 2 에 나타내었다.

그림에서 보면 반응시간 약 10시간까지는 시간에 따라 직선적으로 증가하다가 반응시간이 14시간 정도 경과하면 반응속도가 늦어짐을 볼 수 있다. 이는 고상중합이 비결정 영역에서 일

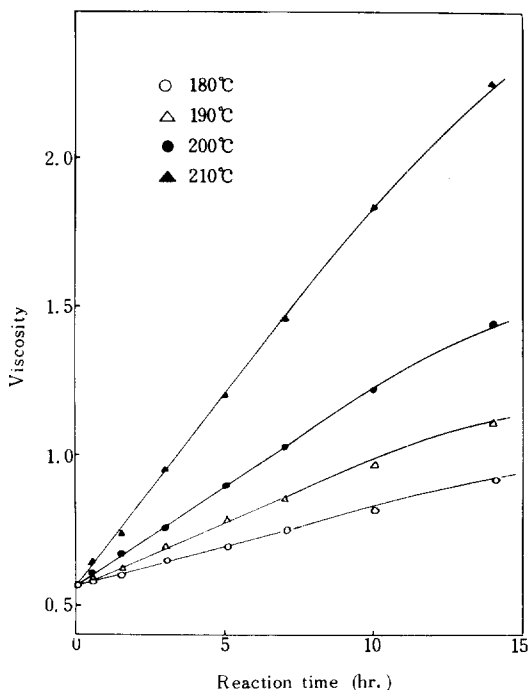
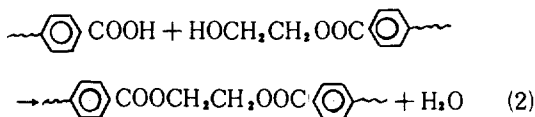
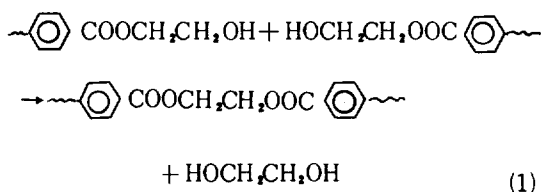


Fig. 2. Viscosity vs. reaction time for solid-state polycondensation of PET/(BD)T (90 : 10) copolyester for different reaction temperature.

어나며 또한 일부 비결정 영역은 고상중합 온도의 열을 받게되면 결정화가 진행되어 고상중합 시간이 길어짐에 따라 비결정 영역이 감소하기 때문이며, 또 다른 이유는 고상중합이 두 중합체의 말단기 반응에 의하여 일어나기 때문이다⁹. 즉, 다음 그림에서 보듯 두 히드록시 말단기간의 반응(1)과 히드록시 말단기와 카르복시 말단기간의 반응(2)이 주된 반응으로 생각되는데



고상중합이 진행됨에 따라 히드록시 말단기와 카르복시 말단기간의 반응으로 카르복시 말단기의 농도가 감소되기 때문으로 생각된다.

(Fig. 4 참조)

일반적으로 PET 의 경우 고상중합 속도는 고상중합 시간의 제곱근에 비례함이 알려져 있다³. 온도에 따른 변화는 일반적인 반응과 같이 온도가 높아짐에 따라 반응속도가 증가됨을 알 수 있다.

3-2-2. BD 함량의 영향

BD 함량에 따른 중합속도의 영향을 알기 위하여 온도를 210°C 로 고정시켜 실험을 진행하였다. 따라서 공중합물의 용점이 220°C 이하인 경우, 즉 BD 함량이 23.2% 이상인 공중합체는 Tm 이상의 반응온도가 되므로 실험이 불가능하였다. 만일 중합 온도를 210°C 이하로 낮추면 Fig. 2에서 보듯 고상중합 속도가 늦어지기 때문에 본 실험에서는 반응온도를 210°C 로 고정하여 행하였다. 중합 시간에 따른 점도의 변화를 Fig. 3에 표시하였다.

그림에서 보면 BD의 함량이 증가함에 따라

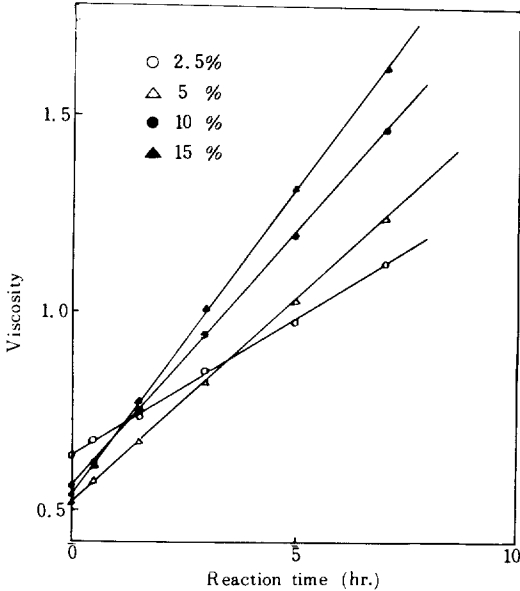


Fig. 3. Viscosity vs. reaction time at 210°C for solid-state polycondensation of copolyesters for different BD content.

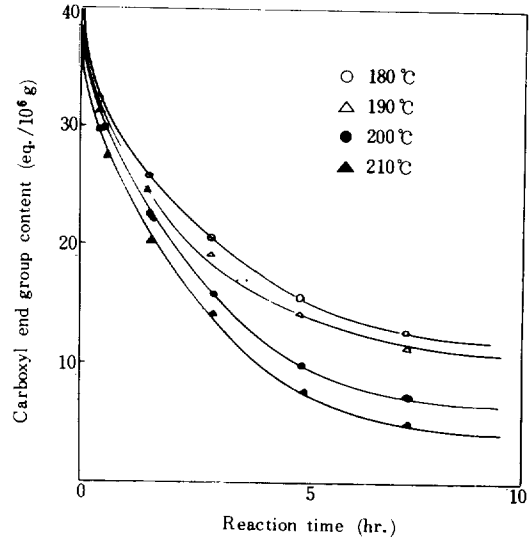


Fig. 4. Carboxyl end group vs. reaction time for solid-state polycondensation of PET/(BD)T (90:10) copolyester for different reaction temperature.

중합 속도가 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이는 BD의 함량이 많을수록 공중합물의 용점이 낮으며, 또한 비결정 영역이 증가하여 이에 의한 효과라고 할 수 있다. 다시 말하면 BD의 함량이 많을수록 용점이 가까운 온도가 되기 때문에 상대적으로 고온이 되며, 또한 고상중합은 비결정 영역에서 진행됨으로 비결정 영역이 많을수록 반응이 잘 되기 때문이다.

3-3. 물성 변화

고상중합에 따라서 말단기의 농도 변화가 예상되고 또한, 축중합 반응에 따라 결정화가 수반되므로 중합체의 열 이력과 결정화도가 변화될 것으로 생각된다.

3-3-1. 말단기 변화

공중합체의 말단기는 DMT와 EG 및 BD를 사용하여 에스테르교환 반응을 하여 얻기 때문에 이론적으로는 카르복시 말단기를 갖지 못하나 용융축중합 반응시 고온의 반응온도 영향으로 반응도중 열분해가 되어 약 30~40eq/10⁶g 정도의 카르복시 말단기를 갖게 된다. 그러나

고상중합에 있어서는 앞에서 설명한 것과 같이 히드록시 말단기간의 반응과 카르복시 말단기와 히드록시 말단기간의 반응이 주된 반응이므로⁹ 생성된 카르복시 말단기가 히드록시 말단기와 반응하여 시간에 따라 카르복시 말단기가 감소할 것이 예상된다. Fig. 4에서는 BD 함량 8.8%인 공중합체의 온도와 시간에 따른 말단기 변화를 나타내었다.

그림에서 보면 시간이 증가됨에 따라 카르복시 말단기 농도가 감소되어 가고 있음을 볼 수 있으며, 온도가 증가됨에 따라서 말단기 감소가 더욱 크므로 앞서 관찰한 분자량 증가(Fig. 2)와 잘 일치함을 볼 수 있다.

또 반응온도를 210°C로 고정하고 BD 함량에 따른 말단기 변화를 본 결과도 앞의 Fig. 3과 같이 BD의 함량이 증가함에 따라 감소속도가 빨라짐을 볼 수 있었다.

3-3-2. 열적 성질

용융축중합에 의하여 얻어진 공중합체와 고상중합에 의하여 얻어진 중합체의 열적 성질의

변화를 DSC thermogram 을 이용하여 비교하였다. 8.8%의 BD 를 함유한 공중합체의 경우, 유리 전이온도가 70°C, 저온 결정화온도가 128°C 그리고 용점이 236°C 에서 나타나는데 비하여, 고상중합체의 thermogram 에서는 유리 전이온도와 두개의 흡열 peak 만이 나타나고 128°C 에서 기대되던 저온 결정화온도는 사라지고 없음이 관찰되었다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 고상중합 온도에서 결정화가 이미 진행되어 있음을 의미하는 것이다. 이러한 현상은 PET 의 고상중합에서도 같은 결과를 나타내고 있다³.

Fig. 5에서는 고상중합하였을 때 시간에 따른 Tm 의 변화를 나타내었다.

그림에서 보면 Tm 이 두개의 peak 로 나타나고 있으며 고상중합 시간이 증가함에 따라 저온

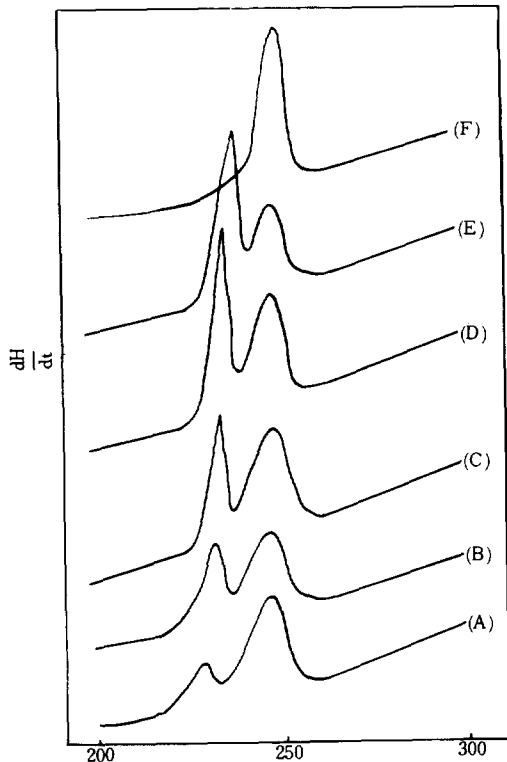


Fig. 5. DSC fusion endotherms of PET/(BD)T (90 : 10) copolyesters reacted at 210°C for (A) 0.5, (B) 1.5, (C) 3, (D) 5, (F) 7, (E) 14 hours.

의 흡열 peak 는 계속 그 크기가 커지면서 고온의 peak 쪽으로 이동되어 가는 반면에 고온의 흡열 peak 는 일정한 온도에서 나타나 그 크기가 계속 감소하여 결국은 소멸되어 감을 볼 수 있다.

이렇게 두개의 흡열 peak 가 나타나는 현상에 대하여는 아직 정확히 규명되어 있지 않으나, 결정 구조적인 측면에서 annealing effect 로 설명되고 있다. annealing effect 에 대하여는 그동안 많은 연구가 진행되어 왔으며^{10~12}, 최근에는 그들 중에 다음의 두가지 이론이 대표적인 것이 되어 있다. 그 첫째가 Bell 과 Murayama 의 이론으로¹⁰ 이들은 DSC 로 분석할 때, scanning 도중에는 결정구조의 변화가 없다고 가정하고 저온의 peak 는 chain folded crystal, 고온의 peak 는 bundle-like crystal 또는 partially extended chain 의 열적 변화와 관계가 있다고 설명하였다. 또한 두번째의 이론은 Holdsworth 와 Turner-Jones 등의 이론으로¹¹ 이들은 DSC 로 scanning 하는 도중에 열 효과로 인하여 두개의 흡열 peak 가 나타나는 것이라고 설명하였다. 즉, 저온의 peak 는 고상중합될 때 성장된 결정의 용점과 관계 있으며, 고온의 peak 는 용융된 결정이 재결정화 되고 재결정화된 결정이 다시 용융하는 것을 반복함으로써 나타나게 되는 것이라고 하였다. 최근에는 보다 많은 연구가 진행되어서 Holdsworth 와 Turner-Jones 의 이론을 뒷받침하고 있다. 따라서 본 실험의 결과도 이런 현상으로 설명할 수가 있다.

3-3-3. 결정화도

고상중합이 진행됨에 따라서 결정화가 진행되므로 이에 의한 결정구조 및 결정화도의 변화도 알아보기 위하여 WAXS 로 관찰하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

그림에서 보면 고상중합의 시간에 따라서 peak 의 intensity 는 증가하고 있으나 그 모양과 위치는 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 고상중합에 의하여는 결정화도는 증가하지만 X-ray

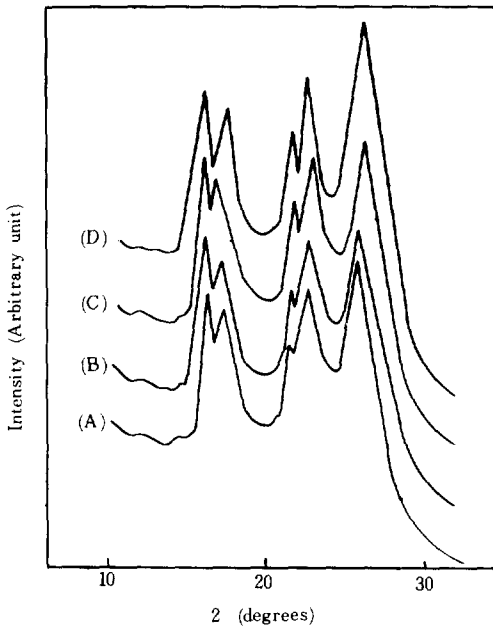


Fig. 6. X-ray diffractometer scans of PET/(BD)T (90:10) copolyesters which had been reacted at 210°C for (A) 1.5 hr, (B) 3 hr, (C) 5 hr, (D) 7 hr.

상에서의 결정구조의 변화는 없음을 알 수 있다.

4. 결 론

DMT, EG, BD를 사용하여 용융축중합 반응 및 고상중합 반응을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

용융축중합에 의하여 생성되어진 공중합체는 NMR로 분석하여 공중합체 중에 들어있는 BD의 함량을 정량하였고, 공중합체 중에 들어있는 BD의 함량이 증가함에 따라 공중합체의 Tg와 Tm은 감소하는 경향을 나타내었다.

고상중합 속도는 반응시간에 따라 직선적으로 증가하다가 시간이 길어짐에 따라서 늦어져 직선에서 벗어나는 현상을 보였다. 이 결과는 고상중합이 진행됨에 따라 비결정 영역과 카르복시 말단기가 감소하기 때문으로 해석되었다. BD함량에 따른 영향은 BD의 함량이 증가됨에 따라 반응속도가 증가됨이 관찰되었으며, 중합체의 말단기는 고상중합 속도가 증가함에 따라

감소함이 확인되었다.

고상중합체의 Tm은 2개로 나타나고, 고상중합이 진행됨에 따라서 저온의 Tm peak는 커지면서 고온의 Tm peak쪽으로 이동하고, 고온의 Tm peak는 위치는 변하지 않으나 peak가 점점소멸되어 감을 볼 수 있었다. 고상중합체의 결정화도에 대하여 관찰한 결과 고상중합에 따라 결정구조는 변하지 않고 결정화도만이 증가함을 확인하였다.

본 연구는 1984년도 한국학술진흥재단 첨단 과학 기술분야의 연구비로서 행하여졌으며 동 재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Minami, *Plastics(Japan)*, **35**, 107 (1984).
2. Y. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **5**, 294 (1981).
3. T. O. Ahn, *Polymer(Korea)*, **5**, 8(1981).
4. S. Chang, M. Sheu, and S. Chen *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3289(1983).
5. E. Schaaf, H. Zimmermann etc. *Acta Polymerica*, **32**, 250(1981).
6. M. Dröscher, *Markromol. Chem.*, **181**, 789(1981).
7. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer(Korea)*, **6**, 205(1982).
8. P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848(1955).
9. H. Ludwig, *Polyester Fiber, Chemistry and Technology*, Wiley-Interscience, New York, p. 109, 1964.
10. D. H. Bell and K. C. Murayama, *J. Polym. Sci.*, A-2, **7**, 1059(1969).
11. P. J. Holdsworth and A. Turner-Jones, *Polymer*, **12**, 195(1971).
12. G. Groeninckx, H. Reynaers, H. Berghmans, and G. Smets *J. polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1311 (1980); *Ibid* **18**, 1325(1980).