

## Copolyester [PET / (PEG)T]의 고상중합

안 태 완 · 김 인 수  
서울대학교 공과대학 공업화학과  
(1987년 11월 11일 접수)

### Solid State Polycondensation of Copolyester[PET / (PEG)T]

Tae-Oan Ahn and In Soo Kim

*Dept. of Chemical Technology, College of Eng., Seoul National Univ., Seoul 151, Korea.*  
(Received November 11, 1987)

**요 약 :** Polyethylene glycol (PEG)를 함유하는 polyethylene terephthalate(PET)의 공축합체를 용융축중합반응으로 합성하고 이의 고상중합반응을 조사하였다. 합성한 공축합체의 조성은 핵자기 공명 분석으로 공축합체중의 PEG함량을 정량하였다. 고상중합속도는 반응온도, 초기 분자량 및 공축합체중의 PEG함량에 각각 의존하였고 카르복시 말단기 수는 고상중합의 시간에 따라 감소하는 경향을 보였다. 또한 고상중합에 의하여 결정구조의 변화는 없었으나 결정화도는 증가하는 현상을 보였다. 고상중합체의 용점( $T_m$ )은 두 개의 peak로 나타났고 반응시간이 길어짐에 따라 한 개의 peak로 모여졌으며 이들의 원인을 검토하였다.

**Abstract :** The copolyester of polyethylene terephthalate (PET) containing polyethylene glycol (PEG) unit was prepared by melt polycondensation process and its solid state polycondensation process was studied. The composition of copolyester was determined by NMR spectroscopy. In solid state polycondensation, the overall reaction rate was governed by the reaction temperature, initial molecular weight and PEG contents in copolyester. The contents of carboxyl end group was decreased during solid state polycondensation. The change of crystal structure by the solid state polycondensation was not observed but the crystallinities were increased with the increase of reaction rate. By the solid state polycondensation, double melt endotherm peaks were appeared and discussed.

### 서 론

일반적으로 선형 고분자의 기계적 성질이 분자량에 의존한다는 것은 잘 알려져 있으며, 선형 polyester의 경우도 마찬가지이다. 특히 polyester를 engineering plastics 재료로 사용시 기계적 성질 즉, 강도는 큰 역할을 하므로 분자량이 큰 polyester의 합성이 필요하게 된다.

그러나, 용융축중합 방법으로는 축중합 반응과 동시에 polyester는 해중합 반응이 일어나 20,000 이상의 분자량을 얻기가 힘들므로 분자량이 큰 중합물을 얻기 위해서는 고상 중합법이 채택되고 있다. 이 방법은 반응조가 간단하여 제품의 생산비가 저렴하고 또한 고상중합물은 색상이 좋고 카르복시 말단기 농도가 낮으며, 아세트 알데히드의 함량이 적은 장점을 가지고 있다.<sup>1-3</sup>

한편 PET는 고결정성 고분자로서 그 물리적, 기계적 성질이 우수하나 제전성, 염색성등이 좋지 않은 결함이 있어 PET의 개질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>4~6</sup>

최근에는 PET에 제전성, 흡수성 및 염색성을 동시에 부여할 수 있는 단량체로 PEG을 택하여 DMT, EG 및 PEG로 되는 삼원 공중체를 합성하고 열적 성질, 결정화도등에 관한 기본적인 연구는 진행한 바 있으며 그 결과 개질 PET는 흡수성, 제전성, 염색성이 향상되었다.<sup>7,8</sup>

그러나, PEG가 분자량이 높고 분해성이 있어 축중합 반응으로는 PET보다 높은 분자량의 중합물을 얻기 힘들었다. 따라서 본 연구에는 이삼원 공중합을 고상중합방법으로 분자량을 높이려고 시도 하였으며, 고상중합 조건에 따른 고상중합 속도의 영향과 고상중합에 따라 변하는 중합물의 물성등을 체계적으로 규명하였다.

## 실 험

### Copolyester의 합성

Dimethyl terephthalate(DMT)는 메탄올에 재결정하여 사용하였으며, 에틸렌글리콜(EG)은 황산나트륨으로 수분을 제거한후 진공증류하여 사용하였고, polyethylene glycol(PEG)는 분자량 300짜리를 진공교반하여 휘발성 물질을 제거한 후 사용하였다.

촉매 (sodium acetate, calcium acetate, antimony trioxide) 및 용매는 1급시약을 그대로 사용하였으며 공중합반응은 종전의 방법으로 하였다.<sup>7,8</sup> 고상중합반응은 용융축중합으로 얻은 copolyester를 30 mesh 정도로 분쇄한 뒤 rotary evaporator를 사용하여  $\pm 1^\circ\text{C}$ 를 유지하는 silicone-oil bath에서 진공도 0.2 torr를 유지시켜 행하였다.

### Copolyester의 분석

용융축중합과 고상중합을 행하여 얻어진 각각의 중합체는 다음과 같이 분석하였다. 합성된 copolyester 중의 PEG unit 함량을 핵자기 공명분

석을 이용하여 확인하였다. 즉, copolyester시료를 0.1g/ml의 농도로 trifluoroacetic acid에 녹여 상온에서 핵자기 공명스펙트럼과 적분곡선을 함께 얻었다. 기기는 일본-Jeol사 JNM-MH-100NMR Spectrometer를 사용하였다.

Copolyester의 점성도는 용매로서 페놀과 1,1,2,2-tetrachloroethane을 6:4의 무게비로 혼합한 용액을 사용하여 0.4g/dl 농도로 시료를 제조하여  $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$  조건에서 오스트발트 점성도계를 사용하여 환원 점성도를 측정하였다.

카르복시 말단기 농도는 copolyester를 benzyl alcohol에 녹인 후 chloroform을 가입한뒤 phenol red를 지시약으로 하여 0.01N NaOH의 benzyl alcohol 용액으로 적정하여 측정하였다.

열적성질은 Perkin-Elmer사의 DSC-4를 사용하여 결정시료자체를  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시키면서 유리전이 온도( $T_g$ ), 저온 결정화온도( $T_{cc}$ ), 용점( $T_m$ )을 측정하였다. 결정화 현상은 Rigaku사의 X-ray diffractometer 2037을 사용하여 Ni filtered  $\text{Cu K}\alpha$  radiation, 30KV, 15mA의 조건에서 주사속도를  $2^\circ/\text{min}$ 으로하여 시료를 필름상으로 측정하였다. 또한 밀도는  $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 를 유지하는 조건에서  $\text{CCl}_4/\text{xylene}$ 밀도 구배관을 사용하여 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### Copolyester{PET / (PEG)T}의 합성

Copolyester는 DMT, EG 및 PEG를 사용하여 용융축중합법으로 합성하였으며 copolyester중의 PEG unit 함량은 핵자기 공명분석으로 정량하였다.<sup>7</sup> PET의 경우 7.9ppm의 aromatic proton 피크와 4.6ppm에서의 methylene proton 피크를 갖는데 반해 PEG를 함유한 copolyester{PET / (PEG)T}의 경우는 aromatic proton 피크와 EG unit의 methylene proton 피크는 모두 PET와 동일한 위치에서 나타나고 이외에 PEG unit의 methylene proton 피크가 3.4ppm 부근에서 나타남을 볼 수

있었다.

따라서 4.6ppm의 EG에 기인하는 methylene proton 피크와 3.4ppm 부근에서 나타나는 PEG의 methylene proton 피크의 적분값과 각각의 피크에 속하는 proton 수와의 관계에서 copolyester 내에 있는 PEG 함량을 정량하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 표에서 보면 copolyester 중에 있는 PEG 량이 반응전의 량보다 적은 값을 갖고 있는데 이것은 축중합시 PEG가 EG와 같이 반응계 밖으로 유출된 것으로 생각되며 이와같은 결과를 PET의 다른 copolymer에서도 볼 수 있었다.<sup>4,5,6</sup>

**고상 중합**

고상 중합은 중합물을 유리전이 온도와 용점사이의 온도 영역에서 용융시키지 않고 고체 상태에서 축중합시키는 것으로 진공이나 불활성기체를 통과시켜 진행한다. 고상중합속도에 미치는 요인으로는 반응시간 및 반응온도, 중합물의 초기 분자량 및 결정화도, 중합물의 크기, 용융 축중합시 사용된 촉매의 종류, 진공도 등이 있다. 본 실험에서는 용융축중합시 모든 조건을 동일하게 하여 중합물을 얻은 후 반응온도 및 시간, 입자의 크기, 중합물의 초기 분자량 및 PEG 함량의 영향에 관하여 관찰하였다.

**반응온도의 영향**

반응온도는 PET의 경우 150℃ 부근에서 반응이 시작되는 것으로 보고되고 있고 공업적으로는 결정의 용점보다 약 5~30℃ 정도 낮은 온도에서 고상중합을 행하고 있다.

따라서 고상중합온도는 180℃, 190℃, 200℃, 210℃

**Table 1. Compositions of Copolyesters**

Copolyester Sample	Feed Composition (mole %)		Copolyester Composition* (mole %)	
	EG	PEG	EG	PEG
1	98	2	98.2	1.8
2	95	5	96.0	4.0
3	93	7	94.3	5.7
4	90	10	91.3	8.7
5	84	16	86.3	13.7

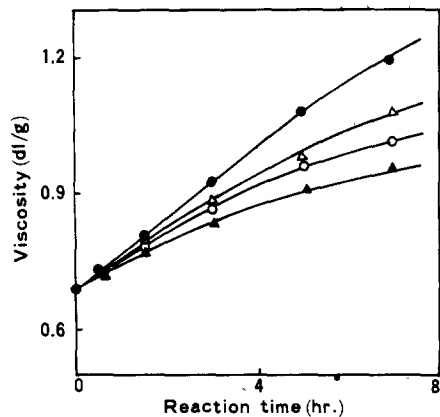
\* from NMR Spectrum.

로 정하고 PEG 함량이 8.7%인 공중합체를 사용하여 반응시간에 따른 점도의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보면 반응시간에 따라 점도의 상승효과가 즉 고상중합속도가 감소됨을 볼 수 있으며 온도에 따른 변화는 일반적인 반응과 같이 온도가 높아짐에 따라 점도가 높아짐을 볼 수 있다. PET의 경우 고상중합속도는 시간의 제곱근에 비례함이 알려져 있고,<sup>2</sup> 본 실험도 같은 결과를 나타내고 있다. 고상중합은 비결정 영역에서 두 중합체의 말단기 반응에 의하여 일어난다. 따라서 PET/PEG copolymer는 고상중합온도에서 결정화가 일어나 반응시간 경과에 따라 비결정 영역이 적어지고 또 한편으로 중합체의 말단기 수도 역시 반응시간에 따라 감소하기 때문에 고상중합속도는 반응시간에 따라 감소하는 것으로 생각된다.

**초기분자량의 영향**

초기분자량에 따른 고상중합의 속도는 아직 뚜렷이 밝혀져 있지 않으나, 중합물이 초기 분자량에 따른 고상중합 속도에 영향을 주는 요소는 중합물의 말단기 농도와 결정화라고 생각되며 말단기수가 많고 결정화가 낮은 것이 빠르게 될 것으로 생각된다.

그러나 중합물의 초기 분자량이 작으면 말단기



**Fig. 1. Solid-state polycondensation of copolyester [PET/(PEG)T] at different reaction temperature : (▲)180℃, (○)190℃, (△)200℃, (●)210℃.**

농도가 커서 중합속도의 증가가 예상되나, 한편으로는 초기 분자량이 작으면 고상 중합시 수반되는 최대결정화도가 초기 분자량이 큰 중합물보다 크므로, 이것으로 인해 중합속도에 또 다른 영향이 있을 것으로 예상할 수 있다.<sup>2</sup>

그러나, 본 실험에 사용한 중합물이 유연성이 높은 PEG를 함유한 copolyester이고, 결정화도는 PET에 비해 훨씬 작으며 고상중합의 온도에서 장시간 열처리 해도 결정화도는 크게 증가하지 않으므로(Table 2 참고) 고상중합속도는 말단기 농도에 지배된다고 생각할 수 있다.

PEG함량을 4.0%로 고정하고 중합물의 초기 분자량이 각기 다른 4가지 중합물을 합성한 뒤 210°C에서 고상중합시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보면 중합물의 초기 분자량이 적을수록 중합속도가 빠름을 볼 수 있어 앞의 설명과 잘 일치함을 알 수 있다.

**PEG 함량의 영향**

Copolyester 내의 PEG 함량이 각기 다른 copolyester의 고상중합속도를 비교하기 위해서는 앞에서 살펴 본 바와 같이 초기 분자량이 다를 경우 중합속도도 다르므로 실험에 사용한 중합물의 초기 분자량이 서로 같도록 합성하였다. 합성한 세가지 중합물이 초기 점도는 차이가 0.03(dl/g)으로 이 정도의 점도차이는 중합속도에 거의 영향을 미치지 않음을 Fig. 3에서 볼 수 있다.

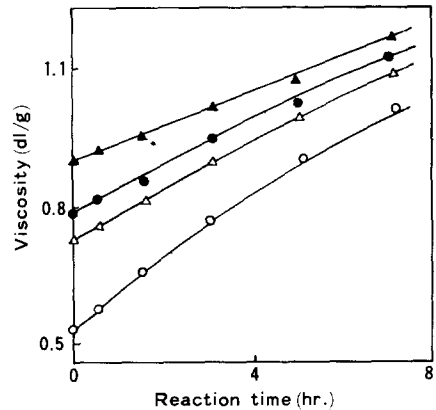
Fig.3은 copolyester내의 PEG 함량이 서로 다

**Table 2.** Density and Crystallinity Values of [PET / (PEG)T] Copolyester Reacted at 210°C with Different Reaction Time

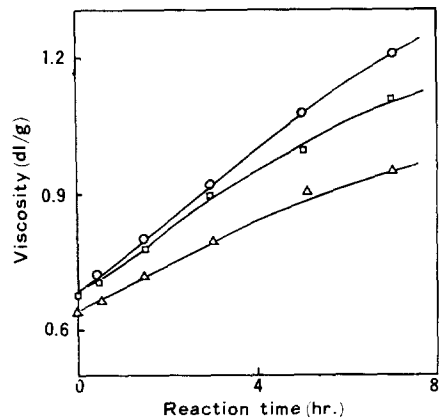
Reaction Time (hr.)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Crystallinity* (%)
0	1.3808	38.2
0.5	1.3830	40.0
1.5	1.3866	43.0
3.0	1.3878	44.0
5.0	1.3881	44.3
7.0	1.3888	44.8

\*calculated from density data.

른 3종류의 copolyester를 210°C에서 고상중합시킨 결과를 나타내었다. 그림에서 보면 PEG 함량이 증가함에 따라 고상중합속도도 증가함을 볼 수 있다. 이는 PEG 함량이 많을수록 공중합물의 용점이 낮으며, 또한 비결정 영역이 증가하여 이에 의한 효과라고 할 수 있다. 다시 말하면 PEG의 함량이 많을수록 반응온도가 용점에 가까운 온도가 되기 때문에 상대적으로 고온이 되며, 또한 비결정 영역이 증가되므로 고상중합속도는 증



**Fig. 2.** Solid-state polycondensation of copolyester [PET / (PEG)T] using different precondensates at 210°C : (○)0.53, (△)0.72, (●)0.79, (▲)0.91 (dl/g).



**Fig. 3.** Solid-state polycondensation of copolyester [PET / (PEG)T] with different PEG contents at 210°C : (△)1.8%, (□)5.7%, (○)8.7%.

가한다고 할 수 있다. 이 결과는 BD를 함유한 copolyester의 경우와 잘 일치하는 결과를 나타내고 있다.

#### 물성 변화

고상중합은 말단기간의 반응에 의해 일어나므로 말단기의 농도가 고상중합 반응이 진행됨에 따라 변화될 것으로 예상되며, 또한 결정화 온도 이상에서 오랜 시간 반응을 진행시키므로 반응온도와 시간에 따라 서로 다른 열이력을 가지게 되어 그 열이력에 따라 열적성질 및 결정화도의 차이가 있을 것으로 예상된다.

#### 말단기 농도 변화

Polyester 합성시에 acid component로 DMT를 사용하여 diol과 ester교환반응시켜 얻을 경우에는, 이론적으로 카르복시 말단기를 가질 수 없다. 그러나, 용융축합시 열분해로 인해 polyester는 약 30~40 eq / 10<sup>6</sup>g 정도의 카르복시 말단기를 갖게 된다.<sup>9</sup>

고상중합은 카르복시 말단기와 히드록시 말단기간의 반응이 주된 반응이므로 카르복시 말단기 농도는 시간에 따라 감소할 것이 예상된다. 이를 확인하기 위하여 PEG함량이 8.7% copolyester를 180℃~210℃에서 고상중합시키고 고상중합시간에 따른 카르복시 말단기 농도 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

그림에서 보면 반응시간이 길어짐에 따라 말단기 농도가 점차 감소함을 볼 수 있고, 반응온도가 높을수록 말단기농도 감소속도가 빠름을 볼 수 있다. 이 현상은 앞서 관찰한 고상중합시간에 따른 분자량증가(Fig. 1)와 잘 일치하고 있다.

또 한편으로 반응온도를 210℃로 고정하고 PEG 함량에 따른 카르복시 말단기 변화를 관찰한 결과 PEG의 함량이 증가함에 따라 카르복시 말단기 감소속도가 빨라짐을 볼 수 있었고 이것도 역시 앞서 관찰한 고상중합시간에 따른 분자량증가(Fig. 3)와 같은 결과를 보여 주고 있다.

따라서, 카르복시 말단기 농도는 고상중합속도가 증가함에 따라 감소속도가 빨라지므로 고상중합이론과 잘 일치한다.

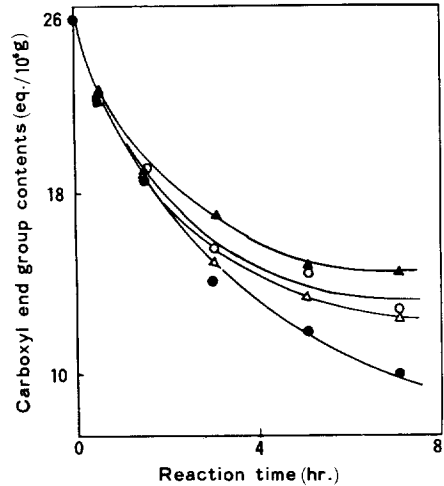


Fig. 4. Carboxyl end group vs. reaction time of copolyester [PET / (PEG)T] at different reaction temperature : (▲)180℃, (○)190℃, (△)200℃, (●)210℃.

#### 열적 성질 변화

고상중합전의 copolyester와 고상중합에 의하여 얻어진 copolyester의 열적 성질의 변화를 DSC thermogram을 이용하여 비교하였다. 5.7%의 PEG를 함유한 copolyester의 경우, 유리전이온도가 58℃, 저온결정화 온도가 110℃에서 그리고 융점이 241℃에서 나타나는데 비하여, 고상중합체의 열 변화에서는 유리전이 온도는 변화하지 않고 58℃에서 나타나는데 그 반면 저온 결정화 온도는 없어지고 융점이 흡열피크가 두개로 나타남을 볼 수 있었다.

저온 결정화 온도의 없어짐은 고상중합 온도에서 결정화가 진행되었음을 의미하며 이 현상은 PET의 고상중합에서도 같은 결과를 나타내고 있다.

Fig. 5에는 PET 함량이 5.7%인 공중합체를 사용하여 고상중합시간에 따른 융점(T<sub>m</sub>)의 변화를 나타내었으며 그림에서 보면 T<sub>m</sub>이 처음에는 두 개의 피크로 나타나고 있으나, 고상중합시간이 길어짐에 따라 한개의 피크로 되고 또, 피크의 위치는 고상중합시간이 증가됨에 따라 저온의 흡열피크는 계속 커지면서 고온쪽으로 이동하고 있고

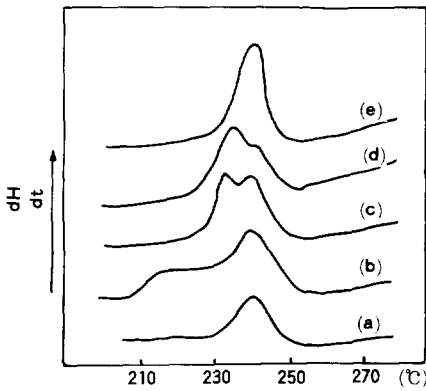


Fig. 5. DSC thermogram of copolyester [PET / (PEG) T] reacted at 210°C for different reaction time : (a)0, (b)0.5, (c)0.75, (d)1, (e)1.5 hrs.

고온의 흡열피크는 일정한 온도에서 나타나고 있고 다만 피크의 크기가 점점 감소하여 소멸되어 감을 볼 수 있다.

이와같이 T<sub>m</sub>에서 두개의 흡열피크가 나타나는 현상에 대하여는 아직 정확히 규명되어 있지 않으나 결정구조적인 측면에서 annealing에 따른 구조 변화로 설명하고 있다.<sup>10-12</sup>

이와 같은 T<sub>m</sub> 피크의 변화는 butanediol을 함유한 PET의 공중합물에도 같은 결과를 나타내고 있고 이런 피크변화 현상을 상세히 설명하였다.<sup>1,2</sup>

#### 결정화

고상중합은 앞에서 설명한 바 같이 결정화를 수반하게 되므로 이에 의한 결정화도 및 결정구조의 변화를 보기위해 PEG 함량이 5.7%인 공중합체를 사용하여 고상중합시간에 따른 결정의 변화를 WAXS실험을 하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보면 반응시간이 길어질수록 피크의 위치는 변화가 없으나 그 예리함이 증가하는 것을 볼 수 있다.

이것으로 고상중합시간에 따라 결정화도는 증가하지만 결정구조의 변화는 없음을 알 수 있다.

결정화도의 변화를 보기 위해 밀도를 측정하고 다음 식을 사용하여 결정화도를 계산하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

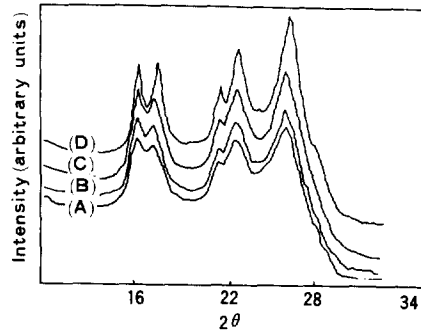


Fig. 6. X-ray diffractometer scans, of copolyester [PET / (PEG) T] reacted at 210°C for different reaction time : (A)0, (B)0.5, (C)3, (D)7hrs.

$$X_c = \frac{\rho_c - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

여기서 ρ<sub>c</sub>는 결정영역의 밀도(1.455g/cm<sup>3</sup>)이며, ρ<sub>a</sub>는 비결정영역의 밀도(1.335g/cm<sup>3</sup>)이다.

표에서 보면 WAXS에서 관찰한 것과 같이 고상중합시간이 길어짐에 따라 결정화도가 증가함을 볼 수 있다.

#### 결론

PET에 제 3의 단량체로 PEG를 도입한 copolyester의 고상중합을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

DMT, EG 및 PEG를 용융중합에 의하여 공중합체를 합성한 그 조성은 NMR로 분석하여 PEG 함량을 정량하였다.

고상중합은 반응시간에 따라 늦어짐을 볼 수 있었고 PET의 경우와 같이 반응시간의 1/2승에 비례함을 알 수 있었다.

또 고상중합속도를 공중합체의 조성 및 반응조건에 따라 관찰한 결과 PEG함량이 증가할 수록, 초기 분자량이 작을 수록 또 반응온도가 높을 수록 고상중합속도는 증가함을 관찰하였고 고상중합속도 증가는 비결정영역과 카르복실 말단기의 증가에 기인 됨을 설명하였다. 카르복실 말단기 농도는 이와 반대로 고상중합속도가 증가함에 따

라 감소함을 보였다.

고상중합물의 열적 성질을 보면 저온 결정화 피크가 없어지고 용점은 처음에는 두개의 흡열피크로 나타나다가 반응시간이 길어짐에 따라 하나의 피크로 되고 그 위치도 고온쪽으로 점차 이동함이 관찰되었는데 이는 *crystal perfection*이 증가되었기 때문으로 해석하였다.

고상중합에 따라 결정화도를 관찰한 결과 고상중합에 따라 결정구조는 변하지 않고 결정화도만 증가함을 관찰하였다.

감사의 글 : 본 연구는 1985년도 한국 과학재단의 연구비로서 행하여 졌으며 동 재단에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. T. O. Ahn, I. H. Cha, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **9**, 410(1985).
2. T. O. Ahn, *Polymer (Korea)*, **5**, 8(1981).
3. S. Chang, M. Shen, and S. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3289(1983).
4. T. O. Ahn, T. W. Hwang, J. H. Kim, and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **11**, 361(1987).
5. T. O. Ahn, D. H. Lee, H. M. Park and B. S. Park, *Polymer (Korea)*, **11**, 438(1987).
6. U. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **5**, 294(1981).
7. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **6**, 205(1982).
8. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **8**, 415(1984).
9. T. Sano and H. Yokoyama, *Hitachi Review*, **28**, 83(1979).
10. P. J. Holdsworth and A. Turner-Johns, *Polymer*, **12**, 195(1971).
11. G. C. Alfonso, E. Pedemonte, and L. Ponzetti, *Polymer*, **20**, 104(1979).
12. S. Fakirov, E. W. Fischer, R. Hoffmann, and G. F. Schmidt, *Polymer*, **8**, 1122(1977).