

# 합성 방법에 따른 PET-PEG 블록 공중합체의 생성효율

박영호, 최경림, 조창기

한양대학교 섬유공학과

## 1. 서론

Poly(ethylene terephthalate)(PET)는 물리적, 기계적 성질이 우수한 고결정성 고분자의 하나로 섬유, 필름 및 여러 가지 용도로 다양하게 사용되고 있으나, 일반적으로 흡습성, 난연성 및 염색성 등이 좋지 않은 결점이 있다. 따라서 이러한 결점을 개선하기 위하여 PET 자체의 성질을 개선하거나 다른 고분자와의 공중합 또는 블렌딩하는 방법, 첨가제의 도입, 그래프팅 등 PET의 개질 연구가 많이 수행되고 있으나 대표적인 방법으로 합성반응시 공단량체를 사용하여 공중합체를 제조하는 것이 널리 알려져 있다. 이러한 공중합의 연구로 Edgar<sup>1</sup>은 PET의 중합시 dibasic acid나 탄소수가 적은 diol을 공단량체로 사용하여 공중합체를 합성하고 그 물성을 측정하여 염색성 및 흡습성은 향상되지만 물리적, 기계적 성질이 저하됨을 보고하였다. 이후 Charch와 Shivers<sup>2</sup>는 ethylene glycol (EG), 테레프탈산과 poly(alkylene oxide) glycol로부터 분자량이 큰 diol을 사용하면 물리적 성질의 심한 손실이 없이 PET 단점을 보강할 수 있다는 것을 밝힌 바 있다. 한편 흡습성 물질인 PEG를 소수성 수지인 PET와 공중합하였을 경우는 그 용해도 파라미터가 각각 9.9 (또는 10.3), 10.7(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>로 서로 유사하기 때문에 두 고분자의 상분리가 잘 되지 않을 가능성이 있고, 특히 소량의 PEG가 공중합되었을 경우나 작은 분자량의 PEG가 사용되었을 경우 그 가능성은 더 커진다.<sup>3,4</sup> 보고된 바에 의하면 PET/PEG 블렌드물의 경우 PEG의 분자량이 증가하면서 흡습성이 증가한다고 하며, 이는 두 고분자의 상분리에 의하여 PEG 상이 공기 중의 수분에 노출되기 쉽기 때문이라고 알려져 있다.<sup>5</sup>

그러나 PEG의 분자량이 증가할수록 말단의 히드록실 그룹 수가 감소하여 반응속도가 느려질 뿐만 아니라, 벌크상에서 분자량이 큰 PEG를 사용해 PET/PEG 블록 공중합체를 중합하게 되면 확산 속도 또한 느려지게 되어 목표하는 블록 공중합체의 합성이 어려워지게 된다고 생각할 수 있다.

일반적으로 에스터 교환반응에 의해 두 종류의 폴리에스터를 공중합하면 random 공중합체가 형성된다는 것은 잘 알려진 사실이나, 에스터 교환반응에 의한 폴리에스터의 블록공중합체 합성에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 분자량이 큰 PEG를 사용했을 경우 에스터 교환 반응에 의한 블록 공중합체의 형성이 가능한지, melt blend에 의한 블록 공중합체 합성과 에스터 교환 반응에 의한 것은 어떤 차이를 보이는지 등에 대한 연구가 수행될 필요가 있다.

이에 본 연구에서는 PEG의 분자량과 함량을 변화시키면서 PET/PEG 블록 공중합체를 에스터 교환반응, 축중합법, melt blending 등의 다양한 실험 방법으로 합성하고, PEG의 분자량과 함량, 그리고 중합 방법에 따른 블록 공중합체의 형성 효율과 이에 의한 친수성 및 흡습성의 변화에 대해 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

Dimethyl terephthalate (DMT, SKI), EG (호남석유화학), antimony trioxide (Aldrich), calcium acetate (Aldrich) 및 o-chlorophenol (OCP, Junsei)은 정제없이 사용하였고, 각각 다른 분자량의 PEG는 60℃, 1mmHg에서 진공건조하여 휘발성물질을 제거한 후 사용하였다. melt blend시 사용된 PET(SKI) 칩은 120℃, 1mmHg에서 24시간 진공건조 후 사용하였다.

### 2.2. 블록 공중합체의 합성

#### 2.2.1. BHET와 PEG를 사용한 축중합

공중합체 중 PEG의 분자량과 함량에 따른 PET/PEG 다중블록 공중합체를 합성하기 위해 다음과 같은 두단계를 거쳐 합성하였다. 첫 번째 과정은 bishydroxyethyl terephthalate(BHES)와 각각 다른 분자량의 PEG를 반응기에 투입하여 반응시켰으며, 촉매로는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(antimony trioxide, 1% EG 용액)을 중합물에 대하여 약 500ppm 되게 사용하였다. 반응물을 먼저 질소 분위기 하에서 130℃로 가열하여 용융시킨 다음, 온도를 230℃로 올리고 진공을 7mmHg로 유지시켜 EG를 제거하였다. 그다음 두 번째 과정으로 EG의 제거가 연속적으로 이루어지도록 온도를 약 30분을 걸쳐 285℃로 승온시킨 후 진공을 약 0.5mmHg까지 올려 등온에서 축중합반응을 2~3시간에 걸쳐 진행시켰다.

#### 2.2.2. DMT, EG, PEG를 사용한 축중합

PEG를 DMT와 EG의 에스터 교환 반응시부터 첨가하여 PHET(PEG terminated hydroxyethyl terephthalate)를 합성한 뒤, 이를 사용하여 2.2.1.에서와 같은 조건하에서 블록 공중합체를 합성하였다.

#### 2.2.3. melt blend에 의한 공중합체의 합성

PET 칩과 다양한 분자량의 PEG를 축매의 첨가없이 반응관에 투입한 후 질소 분위기하에서 온도를 285℃까지 서서히 올려 0.5mmHg 진공하에서 일정시간동안 반응시켰다.

### 2.3. 추출 실험

공중합물과 블렌드물에 반응하지 않고 남은 PEG와 올리고머를 제거하기 위해 클로로포름을 용매로 사용하여 Soxhlet 장치로 24시간 추출하였다. 추출된 액은 rotary evaporator를 이용하여 용매를 제거한 다음 60℃에서 24시간 진공건조 후 추출된 양을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Table 1에는 중합조건에 따른 PET/PEG 공중합체의 점도의 변화를 나타내었다. 중합계내에 PEG가 도입되면 용융점도가 낮아져 축중합시 비교적 낮은 온도에서도 쉽게 반응유출물(EG)을 계내에서 제거할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 PET 단일 중합체의 intrinsic viscosity가 285℃에서 2시간만에 0.6이상인 것에 비해 동일 조건에서 중합한 PEG 20wt% 함유 공중합체의 경우 3시간 중합한 경우 0.58정도의 값을 보여 PEG를 공중합시 단

일 중합체와 비슷한 분자량을 가지기 위해서는 반응시간이 더 길어져야 하며, 따라서 단일 중합체에 비해 PET/PEG 공중합체의 합성이 더 어렵다는 것을 알 수 있었다.

**Table 1. Influences of Polymerization Temperature and Time to the Molecular Weight of Obtained Copolymers\*.**

Pzn. Temp.(°C)	Time (hr)	Intrinsic Visc.	Mv
270	3	0.4286	12,540
275	3	0.4643	13,610
285	1	0.2516	6,600
285	2	0.4140	12,050
285	3	0.5805	18,070

\* All copolymers have 20wt% of PEG 2,000.

Table 2에는 PEG의 분자량에 따른 공중합물에서의 추출양과 <sup>1</sup>H-NMR로 측정한 공중합물내의 PEG함량을 비교한 표이다. PEG200에서는 공중합물내의 PEG함량이 투입량에 비해 적은데 이는 PEG200의 비점이 낮아 중합도중 빠져나간 것으로 생각되며, PEG400부터는 PEG함량이 21~24(wt%)사이의 값을 보인다. 그러나 PEG200~PEG4,000 공중합물에서 추출된 양은 PET 단일 중합체와 크게 차이를 보이지 않음으로써 이 때 추출된 것은 올리고머라 생각되고, 이러한 올리고머의 존재는 GPC curve와 DSC 측정에서도 확인할 수 있었다. 추출전 GPC에서 나타나는 작은 peak와 DSC 1st heating scan에서 관찰되던 작은 peak는 클로로포름으로 추출한 뒤에는 보이지 않으므로 이들이 올리고머임을 알 수 있다. PEG10,000과 PEG20,000의 경우에는 추출양이 확연히 차이가 남으로써 이 때 추출된 것은 미반응 PEG라 생각할 수 있다. 따라서 분자량이 큰 PEG를 사용한 경우에는 중합효율이 떨어진다는 사실을 알 수 있었다.

**Table 2. Copolymer Formation and Efficiency of Block Copolymer Formation\***

Mn of PEG	Intrinsic Viscosity	Mv	Wt% Extracted from Copolymers	Wt% of PEG by <sup>1</sup> H-NMR
PET control	0.64	20,500	7.07	-
200	0.57	17,700	7.9	14.7
400	0.64	20,500	7.4	21.2
1,000	0.64	20,500	6.0	23.3
2,000	0.58	18,100	10.5	23.1
4,000	0.62	19,400	6.9	23.8
10,000	0.46	13,700	19.7	24.0
20,000	0.56	17,300	19.6	22.5

\*All copolymers have 20Wt% of PEG.

Table 3에는 공중합된 PEG의 분자량이 4,000과 20,000일 경우, 세 가지 중합방법에 의한 블록 공중합체의 생성효율을 비교하여 나타내었다. PEG4,000을 사용한 공중합체의 경우, 세 가지 중합방법에 의해 중합된 공중합체로부터 추출된 양이 약 6-7 wt% 정도로 큰 차이를 보이지 않으며, Table 2에 나타낸 PET 단일 중합체에서의 추출량과도 거의 비슷해 이 때 추출된 것이 올리고머라 생각할 수 있고, PEG20,000을 사용했을 경우는 추출량이 공중합법 (19.5 wt%), PHET(14.3 wt%), melt blending(13.8 wt%)의 순서로 melt blend에 의한 공중합법에서 추출량이 가장 적으나 세 경우 모두 PEG4,000을 사용한 경우보다 추출량이 많아 PEG4,000의 반응도가 더 높은 것을 알 수 있다. 이는 PEG4,000의 반응 말단이 PEG20,000 보다 많아 동일한 조건에서 반응했을 경우 공중합체 내에 중합되는 효율이 더 높아진다고 할 수 있겠다. 그리고 PEG20,000의 경우에는 반응 말단의 수가 적어도 반응시간이 길어질 수록 말단기가 만날 확률이 높아지므로 PHET에서 생성되는 공중합체의 생성효율이 가장 높고, melt blend에 의한 방법은 가장 낮은 공중합체 생성 효율을 보일 것이라 생각할 수 있으나, 결과는 이와 달리 melt blend에 의한 방법에서의 추출량이 더 적은 것을 알 수 있다. 일반적으로 고온에서 PEG를 사용해 공중합할 경우 분해반응이 우세하다고 알려져 있는데, melt blend에 의해 중합을 진행하면 PET 칩내의 열안정제와 TiO<sub>2</sub>, 잔류중합 촉매 등의 상호작용에 의해 분해반응이 적게 일어나 추출량 또한 적어지고 이에 따라 중합 효율은 더 높아진다고 생각할 수 있겠다.

추출실험 후 추출물 내에 함유된 PEG함량을 조사한 결과에서는, 사용된 PEG의 분자량에 관계없이 거의 30wt%의 PEG를 함유하고 있었으나 PEG20,000을 사용해 melt blend한 경우에는 이보다 적은 PEG함량을 보였다. 공중합체의 점도 평균 분자량이 20,000정도이고 PEG의 수평균 분자량 역시 20,000인 것을 고려할 때, PEG와 결합하기 전에는 클로로포름에 녹지않는 부분도 PEG와 결합하고 난 뒤에는 녹을 수 있으며, 따라서 공중합체의 분자량이 충분히 크다면 추출되는 양은 적어질 것이다. 그러나 고분자량을 얻기 위해서는 고온에서 장시간 반응시켜야 하며 이러한 반응에서는 PEG의 분해반응이 수반되므로 table 3에서

**Table 3. Extracted Amount from the Block Copolymers Formed by Different Polymerization Procedures\***

PEG 분자량	합성법	I.V.	추출량(wt%)	공중합체 내 PEG함유량 (wt% <sup>1</sup> H-NMR)	추출후 공중합체 내 PEG함유량 (wt% <sup>1</sup> H-NMR)
4,000	공중합	0.6126	6.73	22.47	
	PHET	0.6104	7.87	24.42	
	melt blending	0.5947	5.37	22.44	
20,000	공중합	0.5605	19.52	23.25	13.25
	PHET	0.7122	14.27	23.21	13.25
	melt blending	0.5440	13.81	21.70	11.07
			13.76		

\*All copolymers have 20Wt% of PEG.

와 같은 추출량의 차이가 나타나는 것으로 생각되어진다. 그러므로 PEG 블록 공중합체의 중합 효율은 PEG의 반응 말단의 수뿐만 아니라 중합 방법에 따른 반응 시간 및 온도, 열안정제의 유무, 분자량 등의 변수와 관계가 있으며, 이는 melt blend에 의한 공중합체의 수평균 분자량이 다른 방법에 의해 중합된 공중합체보다 크지않음에 비해 추출량이 상대적으로 적은 것에서도 알 수 있다.

#### 4. 참고문헌

1. O. B. Edgar, and R. Hill. *J. Polym. Sci.*, **8**, 1(1952).
2. W. H. Charch, and J. C. Shivers, *Text. Res. J.*, **29**, 536(1959).
3. P. M. Galin, *Polymer*, **24**, 323(1983).
4. J. Brandrup, and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd Ed., Wiley, New York, (1989).
5. Y. Zhao, H. Ahuang, J. Zhou, and Y. Kimura, *Seni-Gakkaishi*, **49**, 190(1993).