

폴리에스터 섬유로부터의 올리고머(Oligomer)의 분리 및 정리

1. 서 론

올리고머(oligomer)란 축합중합 고분자물을 만들어낼 때에 생기는 물질로서 그 분자량만이 매우 작을뿐(예컨대 중합도가 2~20 정도) 생성 고분자물과는 같은 물질이며, 폴리에스터인 경우 올리고에스터(oligoester)라고도 부른다. 특히 폴리에스터 섬유는 100°C 이상의 고온에서 염색이 진행되므로 염색이 진행되는 동안 섬유내부의 올리고머가 염액 속으로 침출되어 나왔다가 다시 섬유표면이나 염색기 벽면에 부착하는 등 건·습 열처리 과정 중 또는 그 후 공정에서 생기는 올리고머에 의한 장애가 폴리아미드 섬유보다 크다.

일반적으로 섬유로부터의 추출 올리고머는 薄層 크로마토그래프(chromatograph)법에 의해서 성분 올리고머를 따로따로 분리해 낼 수 있고 UV-분광광도법에 의해서 각 성분 올리고머의 양을 정리해 낼 수 있지만 어느 경우든 합성된 표준 올리고머를 필요로 한다.

본고에서는 올리고머에 의한 장애발생이나 장애대책 등에 대해서는 이미 국내 몇 사내지에 번역물이 소개된 바 있으므로 최근의 필자 등의 연구(미발표) 결과와도 관련, 올리고에스터의 발생기구를 포함해서 그 정성과 정량 시험방법에 대해서만 기술해 볼까 한다.

2. 올리고에스터의 발생기구

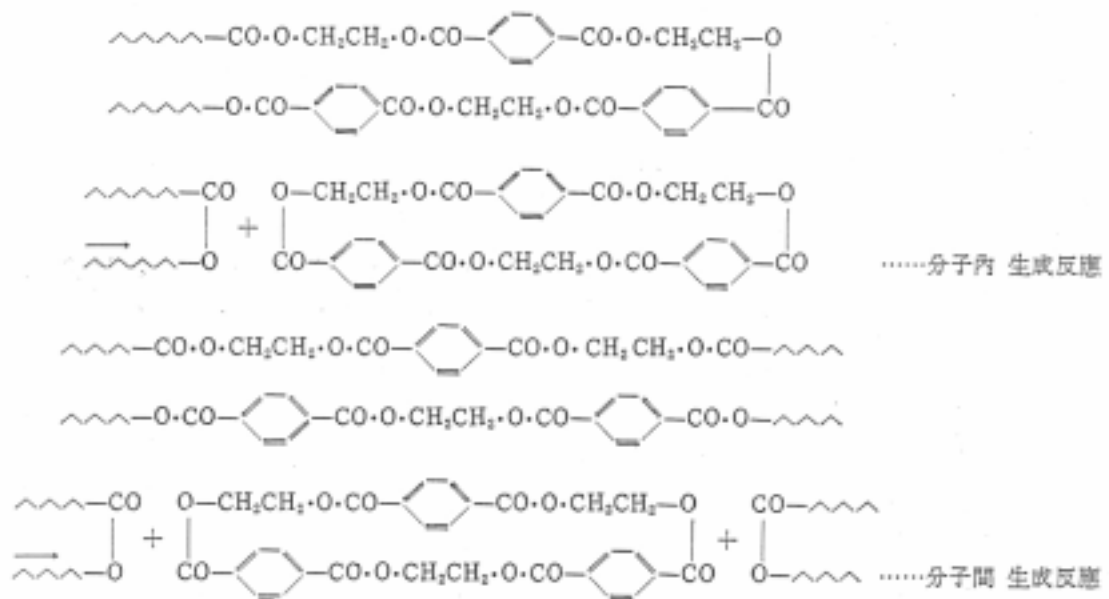
디메틸 테레프탈레이트(dimethyl terephthalate)를 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)로 185°C에서 에스터 교환반응시키고 이어 생성물을 중합하여 폴리에

틸렌 테레프탈레이트를 생성시키는 동안 각종 선형 및 고리 올리고머가 생기는데 앞에 것은 에스터교환반응 시에, 뒤에 것은 중합 시에 발생하는 것으로 알려져 있다. 반드시 올리고머의 장해문제에 의해서가 아니라도 공장에서 연속생산이 진행되는 동안 미반응의 메틸기의 양을 중합 전에 검지하기 위해서도 생성된 올리고머의 분리와 정량은 필요하다.

에스터 교환반응 시에 생기는 선형 올리고머는 다음 세가지로 분류할 수 있다.

- (1) 兩端이 메틸기로써 종결된 것.
- (2) 兩端의 히드록시기로써 종결된 것.
- (3) 一端은 메틸기, 他端은 히드록시기로써 종결된 것.

다음과 같은 반응식으로 표시 가능하다.

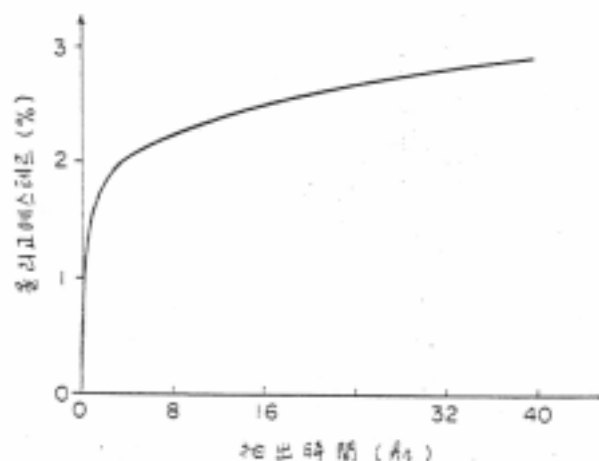


생산공장의 입장으로 보면 디히드록시基로써 반응이 종결된 올리고머의 존재가 메틸기로써 반응이 종결된 올리고머의 존재보다 중요한 뜻을 갖는데 그 이유는 앞에 것이 중합하지 않고 남은 미반응물이라는 점임에 반하여 뒤

에 것은 미리 에스터화 하지 않고는 중합불능의 것이기 때문이다.

한편 고리 올리고머는 고리 트리머(trimer)를 예로 할 때에 주합 시의 분자 내 생성반응과 분자간 생성반응에 의해서 다음과 같이 발생된다.

Goodman과 Nesbitt는 1.3~1.7%의 고리 올리고머를, 중합 시의 폴리에스터 사슬의 에스터기내와 기간에 랜덤(random)하게 생기는 일 종의 평형부반응물 (고리 올리고머 $\leftrightarrow$ 선형고분자물)의 양으로 보고 있음을 생각할 때에 고리올리고머는 폴리에스터 섬유 제조 시에 불가피하게 생기는 물질이라 할 수 있겠다.



<그림 1> 폴리에스터 섬유로부터의 추출 올리고머의 추출시간 의존성
(추출용제 : 디옥산)

3. 올리고에스터의 정성분석

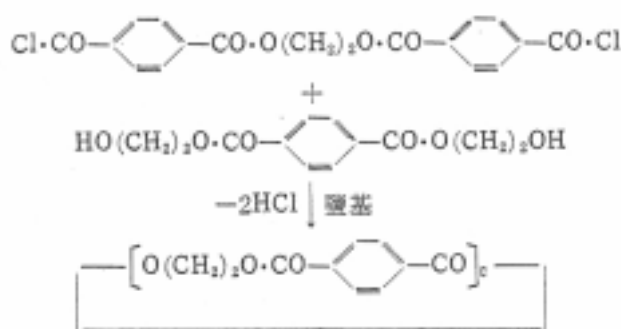
(1) 폴리에스터 섬유로부터의 올리고에스터의 추출

오늘날 폴리에스터 섬유로부터 올리고에스터를 추출해 낼 때에 사용하는 추출용제와 추출시간은 다양하다. Ross등은 트리클로로에틸렌(trichloroethylene)으로 폴리에스터 테레프탈레이트 필름을 80시간 이상 추출하여 약 1%

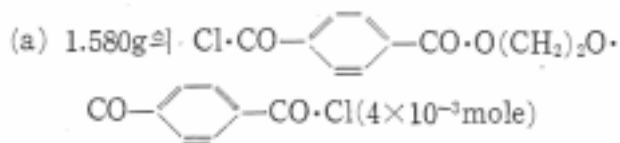
정도의 고리 트리머를 얻었다. 또 Valk등은 추출용제로서 디옥산(dioxane)을 사용했을 때에 추출시간에 따른 올리고에스터의 추출량의 변화가 <그림 1>과 같이 표시됨을 제시했다. 그러므로 이러한 용제추출법에 의하면 추출 올리고머의 양이 사용용제나 추출시간에 따라 변하게 되므로 얻게 되는 값은 지극히 상대적이라 할 수 있다. 이러한 의미에서 본다면 고분자물을 완전히 녹인 다음 올리고머 성분만 회수 정량해 내는 방법이 고무적이다. 그러나 이 방법은 아직 실용화 단계까지는 오지 않은 듯 하다. 추출법에 의하는 경우 추출할 때의 장치로는 물론 속슬렛(soxhlet) 추출기를 사용한다.

(2) 표준 올리고에스터의 합성

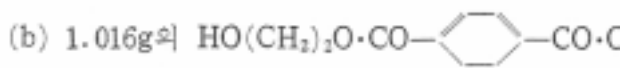
여기서는 폴리에스터 섬유로부터 추출되는 올리고머의 약 90~95%를 점유하는 고리 트리머의 합성방법의 구체적 예만을 들어 보겠다. 즉 Meraskntis와 Zahn의 합성방법으로서 그들은 모노머 디카르복시산의 염화물을 테레프탈산-디에틸렌 글리콜과 반응시켜 다음과 같이 고리 트리머를 합성했다.



먼저 오르토-디클로로벤젠(o-dichlorobenzene) 3.5l를 삼각 플라스크에 넣어 질소 기류하에서 145~150°C로 가열한다. 이어서 여기에 다음(a), (b) 용액을 같은 양씩 1시간에 걸쳐 點滴한다.

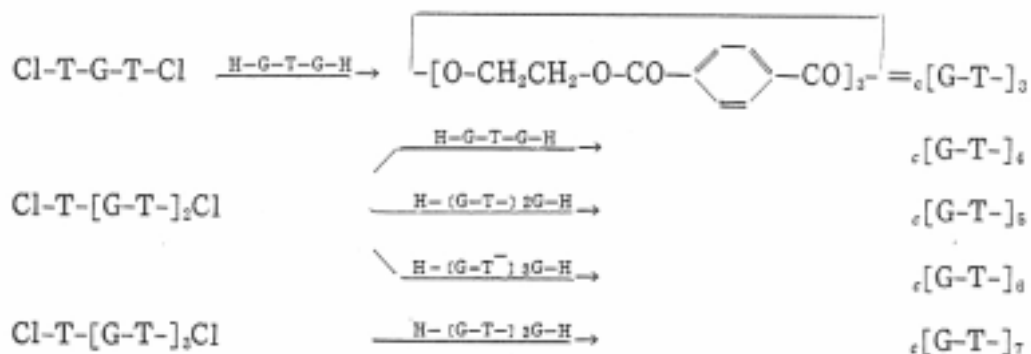


를 250ml의 오르토-디클로로벤젠에 섞은 용액



(CH_2)₂OH(4×10^{-3} mole), 1.064g의 N, N-디메틸아닐린(N,N-dimethylaniline)(과
 중) 및 10ml의 헥사메틸 연산 트리아미드(hexamethylphosphoric acid triamide)를
 서로 혼합하여 240ml의 오르토-디클로로벤젠에 섞은 용액

점적이 끝난 후에도 3.5시간동안 계속 가열한다. 반응 혼성물을 증발시키고
 나머지 유성분을 냉수로 처리하고 몇 시간동안 0°C로 유지시킨다. 고형물
 (0.45g)을 걸러내어 말린 다음 트리클로로에틸렌으로 속슬렛 추출기를 사용하여
 몇 차례 추출한다. 이어 용제를 증발시킨 다음 그 나머지를 디옥산-트리
 클로로에틸렌에 녹이고 여기에 에테르를 가해주면 고리트리머가 침전하게
 된다. 벤젠이나 에틸 아세테이트로 재결정화시키면 고결정성 고리 트리머
 (0.16g)를 분리해 낼 수 있다.

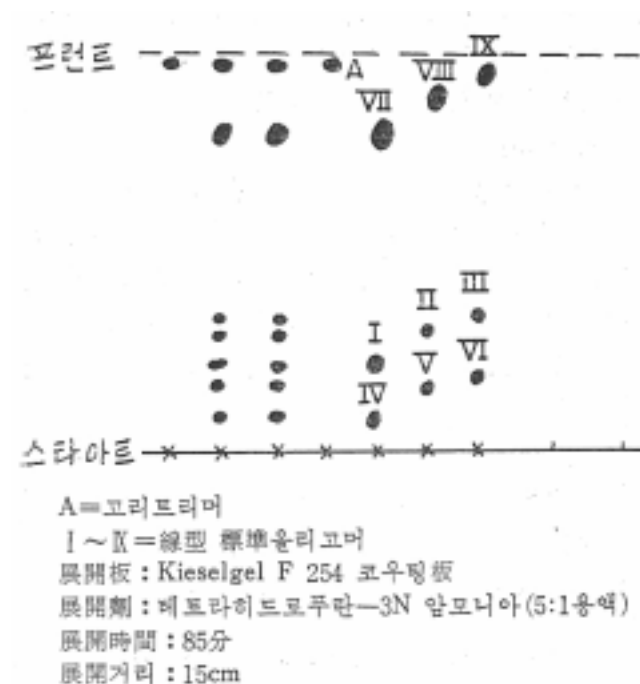


그 밖의 올리고에스터로서 Zahn과 Repin은 벤젠계 제와 Mg를 촉매로 하여

디올(diol)과 디카르본산 염화물을 아래와 같이 반응시켜 헤프타머(heptamer)까지의 각종 고리 올리고에스터를 합성해 냈다. 선형 올리고에스터인 히드록시카르본산의 메틸에스터의 테트라머에 이르기까지의 합성에 대해서도 Penisson과 Zahn에 의한 보고가 있으나 여기서는 이들의 구체적 합성에는 생략기로 한다.

이렇게 만들어 낸 합성 올리고머는 다음에 기술하는 박층 크로마토그래프 방법으로 추출 올리고머를 전개하여 합성 올리고머를 분리해 낼 때의 비교용 표준을 올리고머로 사용하게 된다.

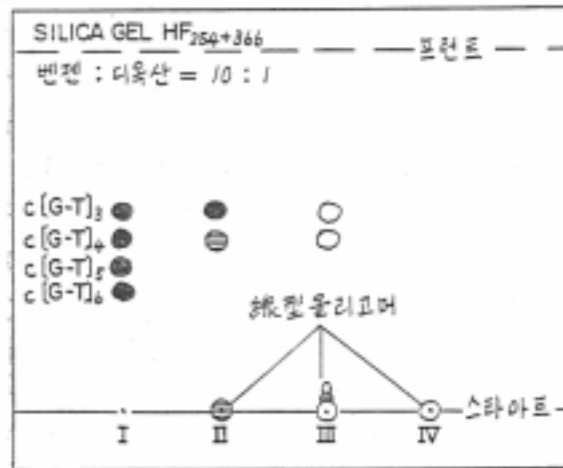
(3) 추출 올리고머로부터의 성분 올리고머의 분리



<그림 2> 올리고에스터의 박층 크로마토그램

시료로부터 올리고머를 추출해 내기 전에 시료는 먼저 정제해야 된다. 정

제방법의 일예를 들면 시료는 속슬렛 추출기로 6시간동안 석유에 테르로, 이어 메탄올 2시간동안 추출하고 물로 씻어준다. 정제가 끝난 시료는 이어서 적당한 용제로 올리고머를 추출한 다음 추출물을 박층 크로마토그래프 장치에 걸어 성분 올리고머를 분리전개시키는데 일예를 들면 2g의 폴리에스터 시료를 속슬렛 장치를 사용하여 디옥산으로 7시간 동안 추출하고 추출물을 증발 건조시킨다. 이것을 10ml의 디옥산에 녹인 다음 이 올리고머 용액의 20 μ l를, Kieselgel GF 254(Merk)를 바른 박층 크로마토그래프판에 스포트하고 나서 벤젠과 디옥산의 10 : 1 혼합액으로 전개시킨다. 필자등의 실험결과에 따르면 코팅용 유리판의 크기는 10×20cm, 전개용 용제의 전개거리는 15cm, kieselgel의 코팅두께는 200 μ 이 좋았으며 특히, Kieselgel을 코팅 할 때에 기포가 생기지 않도록 새시만 주의가 필요함을 강조하고 싶다. 일반적으로 올리고머 밴드(band)는 자외선 조광하에서 식별되는 것으로 알려져 있으나, 필자등은 전개 후의 유리판을 포화 요오드증기 속에 방치시킴으로써 올리고머 밴드를 훌륭히 식별할 수 있었다. <그림 2>에 Valk등, <그림 3>에 Zahn등의 실험결과를 각각 제시한다. 선형 올리고머와 고리 올리고머를 한 가지 전개액으로 동시에 분리 할 수는 없음을 알게 된다. 박층 크로마토그래프법으로 올리고머를 분리 식별해 내는 경우 표준합성 올리고머를 함께 사용하는 것이 원칙적이나 여러가지 국내 여건으로 보아 올리고머를 따로이 합성해 낸다는 것은 어려운 일이다. 그러므로 올리고머 각 밴드의 R_f 치, 별도로 컬럼 크로마토그래프(column chromatograph)장치로 분리해낸 올리고머 밴드를 굽어 보아 측정해 낸 융점 및 IR-스펙트럼곡선 등을 문헌치와 비교 검토해 보는 방법이 바람직하다. <표 1>에 선형 올리고에스터의 R_f 치를, <표 2>에 고리 올리고에스터의 R_f 치와 융점을, <그림 4>에 고리 올리고에스터의 IR-스펙트럼을, 각각 제시했다.



- I 합성물
 II 디옥산抽出物 (102°C, 2時間)
 III 熱水抽出物 (120°C, 1時間)
 IV 熱水處理 殘留의 成分除去物

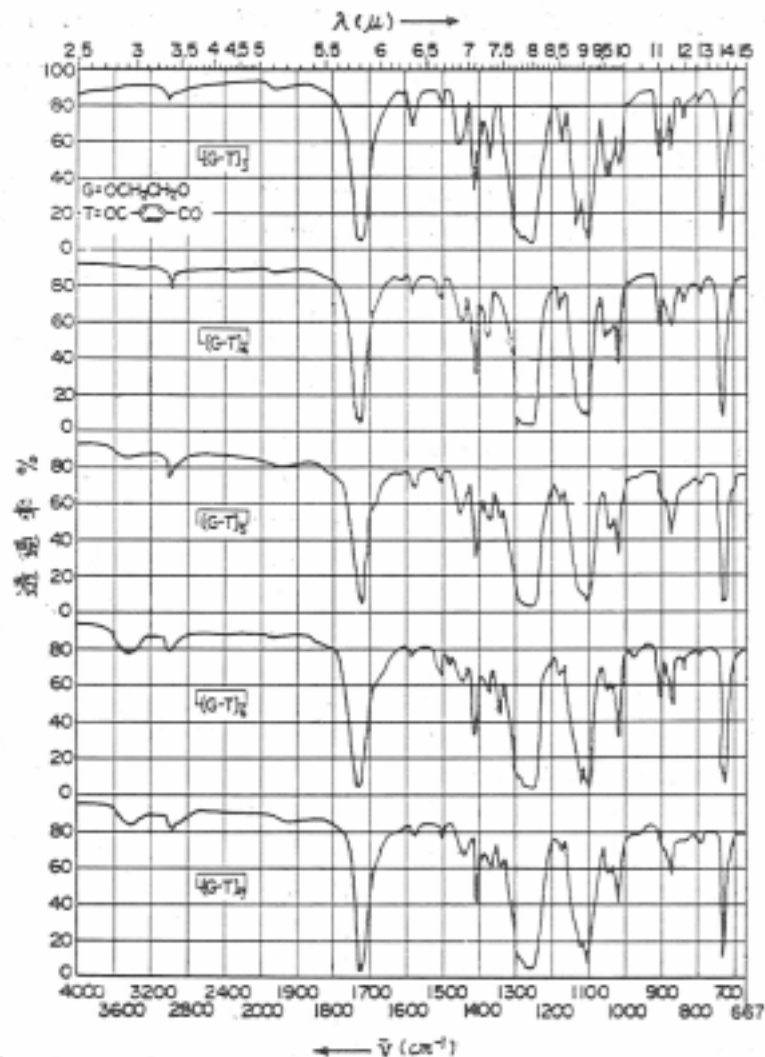
<그림 3> 박층 크로마토그래프법에 의한 폴리에스터 추출물의 올리고머의 분석

<표 1>

化 合 物	벤젠-에틸아세테이트 (85:15) 사용시의 R_f 値
디메틸 테레프탈레이트	0.70
디메틸 다이머 (dimethyl dimer)	0.62
디메틸 트리머 (dimethyl trimer)	0.50
모노히드록시에틸렌 모노메틸 테레프탈레이트	0.12
비스히드록시에틸렌 테레프탈레이트	0.00
두번째 先端	0.72

<표 2> 합성 고리 에틸렌테레프탈레이트 올리고머 $c[G-T]_n$ 의 특성

n	2	3	4	5	6	7
融 點 (°C)	228~229	314~315	324~325	264	304~305	238~240
벤젠/디옥산 (9:1) 사용시의 R_f 値	0.75	0.68	0.61	0.53	0.45	0.38



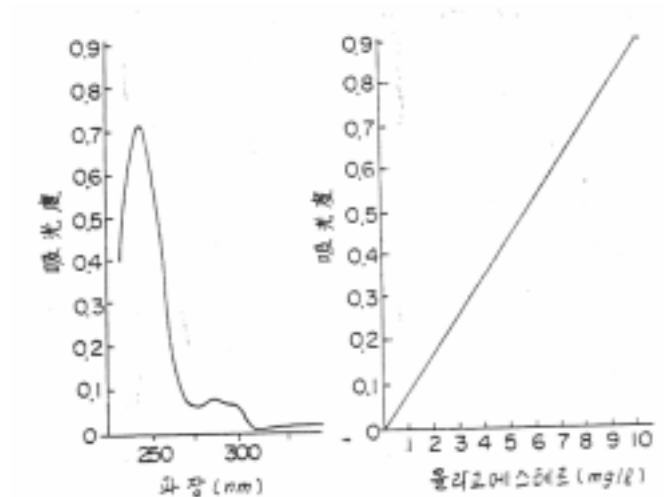
<그림 4> 고리 에틸렌테레프탈레이트 $c[-G-T]_n$ ($n = 3 \sim 7$)의 IR-스펙트럼

4. 올리고에스터의 정량분석

무게측정에 의한 올리고에스터의 정량은 시간이 오래 걸리므로 일반적으로 UV-스펙트럼법에 의존하게 된다. 이것은 올리고에스터가 자외선을 흡수하는 성질 때문이며 고리 트리머인 경우 240nm에서 극대흡수가 일어난다.

정량방법의 일예를 든다면, 박층 Kieselgel 위에 분리 전개시킨 각 올리고머 밴드를 15ml의 원심분리관 속의 특급 디옥산 10ml에 긁어 넣고 그 현탁액을 가는 유리막대로 5분동안 저어주고 나서 3,000G로 5분동안 원심분리

시킨다. 맑은 액을 1cm크기의 석영 분광광도계용 셀(cell)에 옮겨 박층 크로마토그래프판의 인접부분에서 채취한 Kieselgel GF 254의 디옥산 추출액을 블랭크(Blank)액으로 하여 UV-스펙트럼곡선을 얻어낸다. 극대 흡수파장에서의 흡광도를 읽어 각 성분 올리고머를 정량하게 되는데, 이 때 합성 표준 올리고머를 사용한 검량선이 별도로 작성되어야 함을 물론이다. <그림 5>에 고리 트리머의 자외흡수곡선과 검량선의 예를 든다.



<그림 5> 고리 트리머를 예로한 폴리에스터 올리고머의 UV-스펙트럼 및 검량선(최소자승법에 따름)(용제 : 피옥산)

5. 결 론

폴리에스터 섬유로부터 올리고머를 추출법으로 분리 정량해 내는 실제적 방법에 대해서 기술해 보았으나 여기에는 몇 가지 문제점이 있음을 지적한다. 그 하나는 추출법으로는 폴리에스터 섬유로부터 올리고머를 완전히 추출해 낼 수 없을 뿐 아니라 많은 시간을 소비하게 된다는 점이고 다른 하나는 측정결과에 변동이 크다는 점이다. 그러므로 폴리에스터 섬유를 완전히 녹인 다음 재침전시키고 여과액을 증발시켜 올리고머 성분만을 모아 평량하는 방

법에 대한 연구가 필요하지 않을까 생각하면서 이 글을 끝맺는다.