

용융 에스테르 교환반응에 의해 제조된 폴리부틸렌테레프탈레이트/ 파라아세톡시벤조산 공중합체의 서열구조와 열적 성질

김도경 · 박수영[†] · 박종래

서울대학교 섬유고분자공학과

(1999년 8월 27일 접수)

Sequence Structure and Thermal Property of Poly(butylene terephthalate) (PBT)/*p*-Acetoxybenzoic Acid (ABA) Copolymers Obtained Through Melt Trans-esterification Reaction

Do-Gyung Kim, Soo Young Park[†], and Chong Rae Park

Department of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

[†]e-mail : parksy@plaza.snu.ac.kr

(Received August 27, 1999)

요약: 폴리부틸렌테레프탈레이트 (poly(butylene terephthalate), PBT)와 파라아세톡시벤조산 (*p*-acetoxybenzoic acid, ABA)의 조성비를 4/6, 5/5, 6/4로 하고, 온도를 각각 250, 260, 270 °C로 하여 용융 에스테르 교환반응시킴으로써 poly(butylene terephthalate-co-oxybenzoate) (PBOT)를 합성하였다. 이에 대한 양성자 핵자기 공명 분광 (¹H FT-NMR) 분석을 통해서 분자 내 서열 분석을 해본 결과 연속된 oxybenzoate 단위의 수는 1.2에서 1.5사이의 값을 가졌다. 이 값은 같은 조성비 및 같은 반응온도에서 합성된 폴리에틸렌테레프탈레이트 (poly(ethylene terephthalate), PET)/ABA (PEOT)쌍에 비해 상대적으로 큰 값을 알 수 있었다. 이와 같은 블록길 이상의 차이는 열분해 거동에 영향을 미치며 그 결과 폴리옥시벤조에이트 (POB), PBT 및 PEOT가 1단계의 열분해를 하는 반면 PBOT는 2단계의 열분해 거동을 나타내었다. 또한 PBOT는 PBT-rich 상, PBT와 ABA의 랜덤분포 상 및 ABA-rich 상의 3상 구조를 가지는 것으로 추측되었다.

ABSTRACT: Poly(butylene terephthalate-co-oxybenzoate) (PBOT) was synthesized by melt trans-esterification of poly(butylene terephthalate)(PBT) and *p*-acetoxybenzoic acid (ABA) at 250, 260, and 270 °C with the compositions of PBT/ABA of 4/6, 5/5, 6/4. The sequence analysis of PBOT with a ¹H FT-NMR indicated that the number of consecutive oxybenzoate units ranges from 1.2 to 1.5, which is larger than that of the corresponding poly(ethylene terephthalate)(PET)/ABA (PEOT) obtained at the same reaction conditions as the PBOT. The difference in the block length influenced the thermal degradation behavior: Polyoxybenzoate (POB), PBT and PEOT showed one-step degradation whereas PBOT exhibited two-step degradation. The results suggested that PBOT consisted of three phases of PBT-rich phase, random phase of PBT and ABA, and ABA-rich phase.

Keywords: poly(butylene terephthalate), *p*-acetoxybenzoic acid, poly(butylene terephthalate-co-oxybenzoate), copolymer sequence analysis, thermal property.

서 론

Poly(ethylene terephthalate)(PET)와 *p*-acetoxybenzoic acid (ABA)의 에스테르 교환반응에 의해 형성된 poly(ethylene terephthalate-*co*-oxybenzoate) (PEOT)는 최초의 열방성 액정 중합체로서 이의 중합 및 구조분석에 대한 많은 연구결과들이 발표되어 있다.¹⁻¹²

이 공중합체의 서열분포와 액정성에 대한 연구에서 초기에는 DSC분석 결과 뚜렷한 전이피크가 관측되지 않았기 때문에 이 중합체가 마구잡이 서열구조를 갖는다고 보고되었다. 그러나 ABA함량 60 mole% 이상의 중합체에 대한 연구로부터 PET-rich 상과 ABA-rich 상으로의 미세 상분리가 있음을 암시하는 다중 thermal transition,²⁻⁴ 특이한 X-선 회절패턴^{2,5,6} 및 chemidomain이^{2-4,7} 보고됨으로써 이 물질은 블록성을 갖는다고 유추되었다.^{4,8} 실제로, Nicely 등은⁹ ¹H 및 ¹³C-NMR을 이용하여 ABA함량이 많을 경우 ABA단위의 블록성이 있음을 직접적으로 증명하였다. 또한, Quanch 등은¹⁰ PET/ABA (4/6) 조성의 시료를 뜨거운 클로로포름으로 가용성분과 불용성분으로 분리하고 이것을 NMR, DSC 및 X-선 회절 등에 의하여 분석하였다. 분석 결과 가용성분은 ethylene terephthalate (ET)단위가 풍부한 블록 서열을 이루고 있으며, 불용성분은 oxybenzoate (OB)단위와 ET단위가 비교적 마구잡이로 배열되어 있음이 밝혀졌다. 그리고, Chung 등은¹¹ 광학적 방법을 이용하여 PET/ABA 공중합체내의 ET-rich 상과 OB-rich 상의 존재를 확인하였으며, Gedde 등에¹² 의해 제안되었던 제 2의 ET-rich 상의 존재도 확인하였다.

Poly(butylene terephthalate)(PBT)는 주사슬에 포함된 메틸렌단위의 개수를 제외하면 PET와 거의 같은 화학구조를 가지지만 결정화를 비롯한 여러 가지의 물리적 성질은 PET와 아주 다른 성질을 보이는 고분자로 알려져 있다. 따라서 PBT/ABA계에서의 용융 에스테르 교환반응에 의한 공중합체의 형성반응과 형성된 고분자의 서열구조 및 그로 인해 나타나게 될 여러 가지의 물리화학적 성질은 자연스레 관심의 대상이 되고 있다. 이에 우리는 전보에서 PBT와 ABA 사이의 용융 에스테르교환에 의한 poly(butylene terephthalate-*co*-oxybenzoate) (PBOT)의 형성반

응에 대한 속도론을 고찰한 바 있다. 그 결과에 의하면, 이 반응이 PET와 ABA 사이의 공중합 반응에 비해 매우 빠르게 일어나지만 ABA의 블록성이 보다 큰 공중합체를 형성하는 반응임이 예측되었다. 특히 이러한 경향은 ABA의 조성비가 클수록 그리고 반응온도가 높을수록 강해지는 결과를 보고한 바 있다. 실제로 Tsai 등도¹³ PBT/ABA계는 PET/ABA계보다 적은 ABA 함량으로도 액정성을 보임을 주장하였으며, 용해도 실험을 통하여 ABA 단위의 블록성이 강할 것으로 추측하고 있다. 그리고 Goranov 등은^{14,15} 이러한 PBT/ABA 공중합체의 액정성을 실험적으로 확인하고 DSC를 이용하여 그 전이온도들을 측정한 바 있다.

본 논문에서는 전보에서 합성한 PBOT가 실제로 위에서 언급한 바와 같은 블록성이 있는가를 NMR에 의한 서열구조 해석을 통하여 조사하였으며, 서열구조의 차이에 따른 열적 성질의 차이를 아울러 조사하여 그 결과를 보고하고자 한다.

실 험

공중합체의 합성. PET칩 또는 PBT칩과 ABA를 중합 촉매와 함께 몰비에 따라 투입하고 미리 온도가 270 °C로 맞추어진 염욕에서 교반하면서 중합하였다. 반응물은 모두 반응 전에 60 °C에서 12시간 동안 진공건조하여 사용했다. Table 1은 반응 조건과 합성된 시료의 분류코드를 나타낸 것이다. 중합방법은 Jackson 등의¹ 방법에 따라 처음 30분간 질소 기류 하에서 반응을 진행한 후 용융점도가 현저히 낮아졌을 때 질소밸브를 잠그고 진공펌프를 이용하여 서서히 진공도를 올렸다. 최종적으로 진공도가 0.1~0.05 mmHg까지 도달한 뒤 3시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응이 종결된 후 반응생성물을 꺼내어 분쇄한 후 24시간 동안 아세톤 속슬렛을 사용하여 부산물과 미반응 단량체를 제거하고 다시 하룻밤 동안 진공건조하여 최종 생성물을 얻었다.

특성분석. 얻어진 공중합체 PBOT의 서열분석을 위하여 양성자 핵자기 공명 분광 분석기 (¹H FT-NMR, Bruker AMX-500)를 이용하였으며, 이때 용매는 D₂SO₄, 내부 표준물질로는 tetramethylsilane (TMS)를 사용하여 303K에서 측정하였다. 또한

Table 1. Sample Code and Polymerization Conditions

sample code	composition	condition
POB	ABA-homopolymer	N ₂ flow for 30 min followed by vacuum appliance at 270 °C
PBOT60	PBT/ABA 4/6	Reacted at 250, 260 °C and 270 °C, respectively, under N ₂ flow
PBOT50	PBT/ABA 5/5	
PBOT40	PBT/ABA 6/4	
PEOT60	PBT/ABA 4/6	
PBOT60V	PBT/ABA 4/6	N ₂ flow for 30 min followed by vacuum appliance at 270 °C
PBOT50V	PBT/ABA 5/5	
PBOT40V	PBT/ABA 6/4	
PEOT60V	PET/ABA 4/6	

PBOT의 열적 성질은 Perkin Elmer DSC-7과 Perkin Elmer TGA-7을 이용하여 질소기류 하에서 분석하였으며 이때의 승온속도는 20 °C/min이었다.

결과 및 고찰

공중합체의 블록성. PBT와 ABA의 공중합은 전보에서 보인 바와 같이 ABA의 단독중합속도상수(k_h)와 PBT에의 공중합속도상수(k_c)의 상대적 비율인 반응속도상수비(k_r)가 PET/ABA계에서보다 같은 조성, 같은 온도에서 현저히 크다. 또한 Table 2에 보이는 바와 같이 PBT/ABA쌍에 의한 PBOT가 PET/ABA쌍에 의한 PEOT보다 여러 가지 용매에 대한 용해성도 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 이로 미루어 PBOT 내의 서열분포가 PEOT에서보다 ABA의 블록성이 더 클 것으로 예상되고 있다. 따라서 이에 대한 구조분석을 시도하였으며 이때 사용한 시료는 270 °C에서 같은 시간 동안 중합한 시료를 사용하였다.

PBOT에는 Table 3에 나타낸 바와 같이 가능한 7개의 diad가 있다. 이 중 관심이 있는 oxybenzoate 단위의 연속성을 구하기 위해서는 PEOT에 대한 서열분석에서와 비슷하게 OO, OB, OT diad와 부틸렌 단위의 면적 적분값을 알아야 한다. 그러나, Figure 1(a)~(d)에서 보는 바와 같이 7.63 ppm에서 나타나는 OO와 7.62 ppm에서 나타나는 OT diad 피크는 서로 중첩되어 있어 그 정확한 면적 적분값을 알 수 없다. 따라서 이를 분리할 필요가 있어 Table 4

Table 2. Solubility of PBOT Polymers in Various Solvents

sample code	Ph/TCE (6/4, w/w)	TFA	HFIP	H ₂ SO ₄
PBOT40V	×	×	×	○
PBOT50V	×	×	×	○
PBOT60V	×	×	×	○
PEOT60V	△	○	○	○

× : Insoluble, △ : Partially soluble, ○ : Soluble.

Ph/TCE : Phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane.

TFA : Tetrafluoroacetic acid. HFIP : Hexafluoroisopropanol.

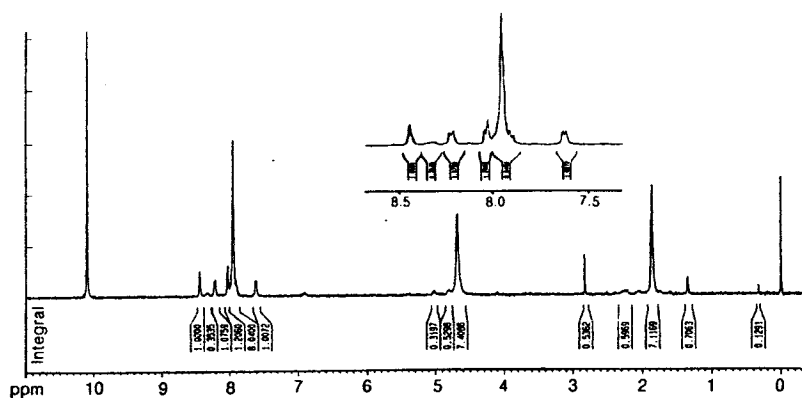
Table 3. Code of Diad, Molar Number, and Resonance Peak Area of the Different Protons

diad	structure	molar number	peak area
OB		N _{OB}	S _{OB}
OT		N _{OT}	S _{OT}
OO		N _{OO}	S _{OO}
TO		N _{TO}	S _{TO}
TB		N _{TB}	S _{TB}
BO		N _{BO}	S _{BO}
BT		N _{BT}	S _{BT}

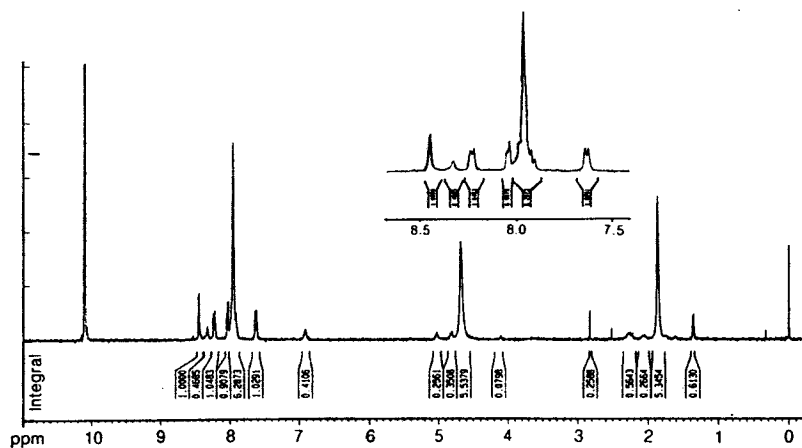
에 나타낸 바와 같은 서열 분석에 필요한 양성자의 화학적 이동위치에서의 각 피크들이 가우시안(Gaussian)분포를 따른다고 가정하고 최소자승법을 이용하여 개별피크로 분리하였다.

얻어진 면적 적분값을 이용하여 Scheme 1의 방법에¹⁶ 따라 연속된 oxybenzoate 단위의 수평균 길이를 계산해 본 결과 Table 5에 나타낸 바와 같은 결과를 얻었다. 전보에서 예상된 바와 마찬가지로 ABA의 함량이 40% (PBOT40V)에서 60% (PBOT60V)로 많아질수록 oxybenzoate의 평균 연결길이가 1.2에서 1.5로 증가함을 알 수 있다. 또한,

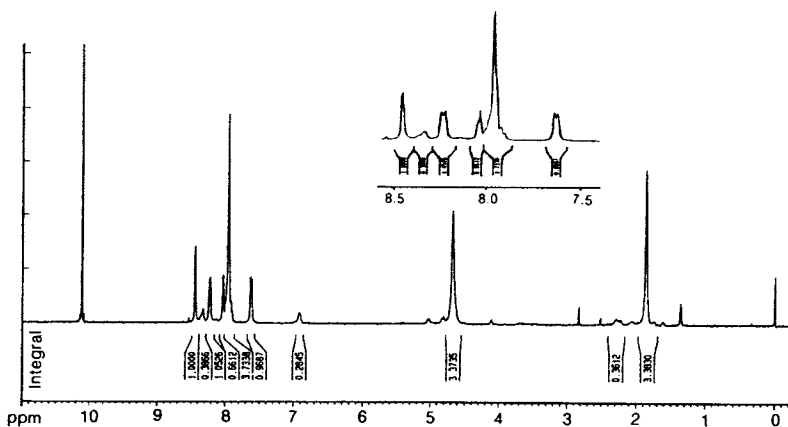
용융 에스테르 교환반응에 의해 제조된 PBT/ABA 공중합체의 서열구조와 열적 성질



(a)



(b)



(c)

Figure 1. ^1H -NMR(500 MHz) spectra of (a) PBOT40V, (b) PBOT50V, (c) PBOT60V, and (d) PEOT60V (continued).

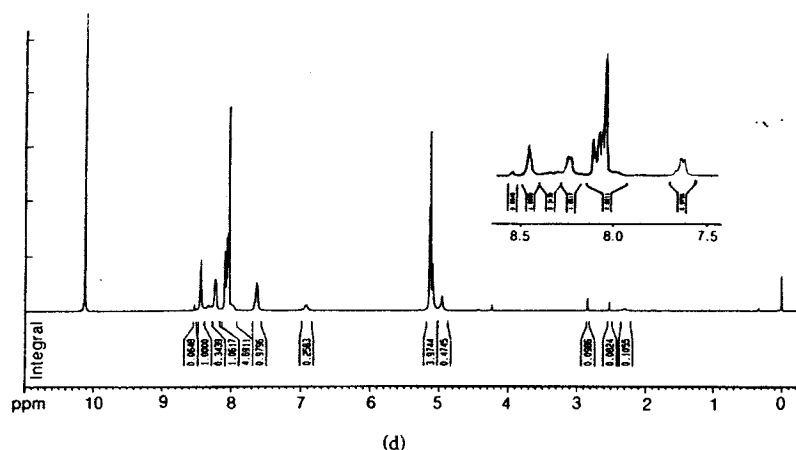


Figure 1. ^1H -NMR(500 MHz) spectra of (a) PBOT40V, (b) PBOT50V, (c) PBOT60V, and (d) PEOT60V.

(I) Molar number

$$N_O = N_{OO} + N_{OB} + N_{OT} = N_{OO} + N_{BO} + N_{TO}$$

$$N_B = N_{BO} + N_{BT} = N_{OB} + N_{TB}$$

$$N_T = N_{TO} + N_{TB} = N_{OT} + N_{BT}$$

where, $N_B = N_T$ for PBT/ABA

(II) Resonance peak area :

$$S_{XX} \text{ for diad } XX \text{ or } S_X \text{ for monoad } X$$

(III) Number fraction of O unit

$$X_O = \frac{N_O}{N_O + N_B + N_T}$$

(IV) Conditional probability

$$P_{OO} = \frac{N_{OO}}{N_{OB} + N_{OT} + N_{OO}} = \frac{X_{OO}}{X_O}$$

$$X_{OO} = X_O \cdot P_{OO}$$

(V) Number average sequence length of O unit

$$\bar{L}_N^O = \frac{P_O}{P_{OB} + P_{OT}} = \frac{1}{1 - P_{OO}}$$

Scheme 1. Statistical relations for NMR analysis.

같은 조성, 같은 온도에서 합성할 경우 PBOT내에서의 블록길이가 PEOT내에서의 길이보다 더 큼을 알

Table 4. Chemical Shift (δ) of Different Protons in PBOT

	O1 (OB)	O2 (OT)	O3 (OO)	b1 (B)	e (E)
δ (ppm)	8.05	7.62	7.63	1.87	5.12

Table 5. Sequence Analysis Data for PBOTs with Different ABA Composition

	PBOT40V	PBOT50V	PBOT60V	PEOT60V
X_O	0.24	0.27	0.33	0.23
X_{OO}	0.038	0.066	0.11	0.033
P_{OO}	0.16	0.25	0.33	0.14
$\bar{L}_n^O$	1.19	1.33	1.48	1.16

수 있다. 아울러 PBOT에서는 적은 ABA의 함량으로도 높은 ABA함량의 PEOT에서와 비슷한 길이의 블록성을 가진다는 사실도 PBOT40V와 PEOT60V의 결과로부터 명백하게 확인할 수 있다. 이 결과는 예측수준의 기존 연구결과를 실험적으로 확인하는 의미가 있는 것이며, 따라서 PBOT와 PEOT는 서로 다른 성질을 나타낼 것으로 기대되어 이를 열분석을 통하여 확인하였다.

공중합체의 열적 거동. Figure 2는 polyoxybenzoate (POB)의 DSC 곡선을 보인 것으로 302 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 결정간(crystal-crystal) 전이에 의한 피크가¹⁷ 관찰되고 있다. 220 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20시간 동안 용융 에스테르 교환반응을 시켜 제조한 여러 가지 조성의 PBOT에 대하여 POB와 동일한 열분석을 행한 결과 Figure 3에서 보는 바와 같은 결과를 얻었다. 그림

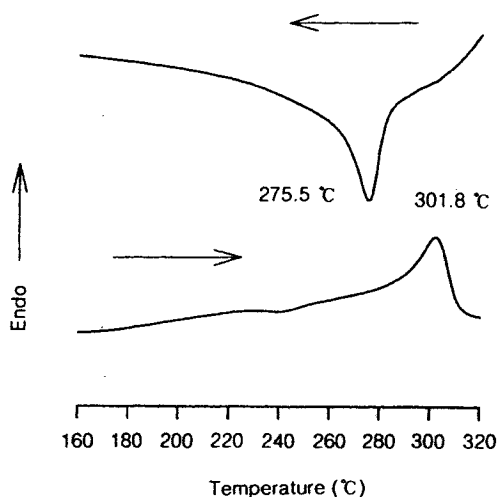


Figure 2. DSC thermogram of POB on cooling and heating process.

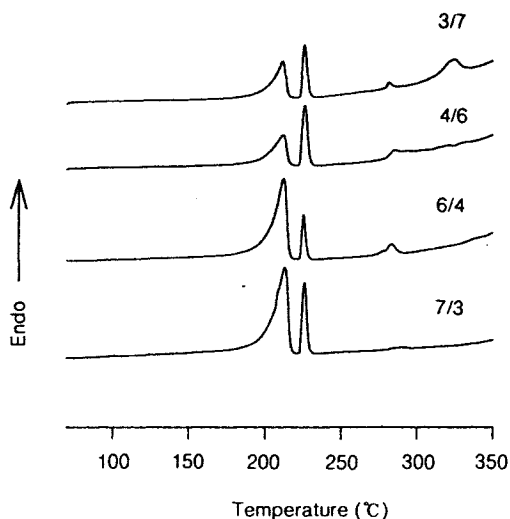


Figure 3. DSC thermograms of PBOT (PBT/ABA) with various mole ratio of ABA; the samples was annealed at 220 °C for 20 hours.

에서 보듯이 여러개의 흡열피크가 관찰되고 있는데, 210 및 230 °C에서 주된 흡열피크가 나타나고 ABA의 함량비가 커짐에 따라 270 °C 부근에서 두 번째 흡열피크가 나타나며, PBT/ABA의 비가 3/7인 시료의 경우는 310 °C에서 또 다른 흡열피크가 나타난다. 따라서 이들 결과로부터 PBOT는 3상구조를 갖

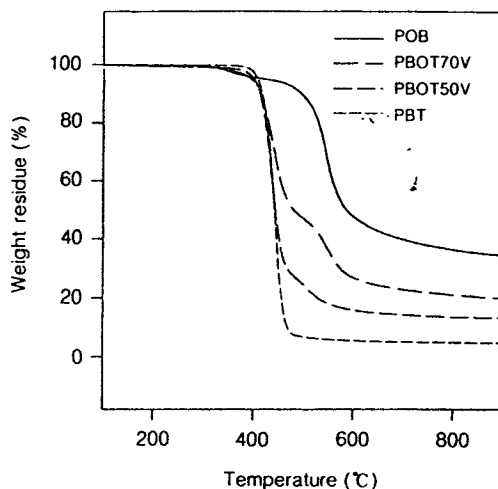


Figure 4. TGA thermograms for PBOT of different composition at the heating rate of 20 °C/min.

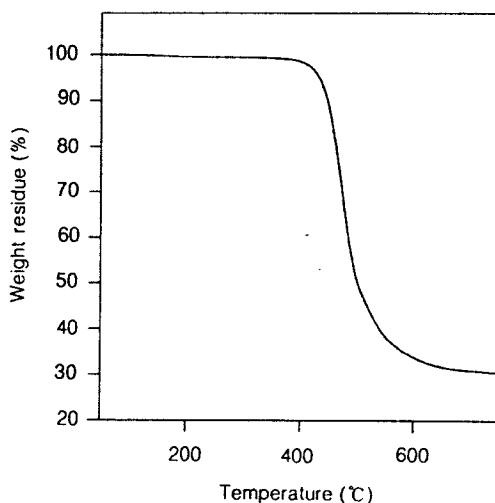


Figure 5. TGA thermograms for PEOT60V at the heating rate of 20 °C/min.

는다고 보여진다. 즉, 230 °C 부근의 피크는 PBT rich 상의 용융피크이고 270 °C의 피크는 비교적 무질서한 ABA의 배열을 갖는 상의 전이피크로 보여진다. 또 310 °C의 피크는 oxybenzoate-rich 상에서의 POB의 결정간 전이피크와 대응된다고 생각할 수 있으므로 이 결과로부터 PBOT는 ABA의 블록성이 강한 공중합체임을 다시 한번 확인할 수 있다.

Figure 4는 POB와 PBT 및 몇가지 조성의

PBOT 공중합체의 TGA 곡선을 보인 것이다. POB 및 PBT와는 달리 합성된 PBOT 공중합체들은 2단계로 분리된 열분해 특성을 보이고 있는데 이 또한 PBOT 내에서의 ABA의 블록성을 증거하는¹⁸ 것이며, 이 결과는 Figure 5에서 보는 바와 같이 1단계의 열분해 거동을 보이는 상대적으로 낮은 블록성의 PEOT60V와 좋은 대조를 이루고 있다.

결 론

이상에서와 같은 실험결과와 검토결과 전보에서 예측된 바와 같이 PBOT는 블록성이 강한 공중합체이며 이 블록성을 연속된 oxybenzoate단위로 평가하면 수평균으로 1.2에서 1.5 사이의 값을 가졌다. 이는 PEOT에서의 그것에 비해 크며, 전자의 경우는 낮은 ABA 함량에서도 높은 ABA 함량의 PEOT와 거의 비슷한 블록길이를 가짐을 확인할 수 있었다. 이와 같은 블록길이상의 차이는 열분해 거동에 영향을 미치며 그 결과 PBO, PBT 및 PEOT가 1단계의 열분해를 하는 반면 PBOT는 2단계의 열분해 거동을 나타내었다. 또한 PBOT는 PBT-rich 상, PBT와 ABA의 랜덤분포 상 및 ABA-rich 상의 3상 구조를 가지는 것으로 추측되었다.

감사의 글: 이 실험을 위하여 시료를 제공해 주신 선경화학 및 삼양사에 감사드립니다. 이 논문을 고하완식교수님께 바칩니다.

참 고 문 헌

1. W. J. Jackson, Jr. and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).
2. A. Zachariades, E. J. Economy, and J. A. Logan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2009 (1982).
3. A. Zachariades and J. A. Logan, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 797(1983).
4. E. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, *Polymer*, **26**, 688 (1985).
5. L. C. Sawyer, *J. Polym. Sci.; Polym. Lett. Ed.*, **22**, 347 (1984).
6. J. Blackwell, G. Lieser, and G. A. Gutierrez, *Macromolecules*, **16**, 1418 (1983).
7. T. Sun and R. S. Porter, *Polym. Comm.*, **31**, 70 (1990).
8. P. G. Hedmark, M. Westdahl, P. E. Werner, and U. W. Gedde, *Polymer*, **30**, 2068 (1989).
9. V. A. Nicely, J. T. Doherty, and L. W. Renfro, *Macromolecules*, **20**, 573 (1987).
10. L. Qanch, E. Hornbogen, W. Volksen, and J. Economy, *J. Polym. Sci.; Part A*, **27**, 775 (1989).
11. C. L. Chang, A. C. Su, and C. F. Chu, *Macromolecules*, **28**, 7121 (1995).
12. U. W. Gedde, D. Buerger, and R. H. Boyd, *Macromolecules*, **20**, 988 (1987).
13. M. S. Chen, N. H. Chang, B. C. Chang, H. B. Tsai, and C. Lee, *Polymer*, **30**, 1472 (1989).
14. K. Goranov, S. Fakirov, A. Zheliasakova, and H. P. Hinov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **173**, 31 (1989).
15. K. Goranov, S. Fakirov, and H. G. Zachmann, *Macromol. Chem.*, **194**, 1791 (1993).
16. V. G. Li, M. R. Huang, G. H. Guam, and T. Sun, *Angew. Makromol. Chem.*, **227**, 69 (1995).
17. J. Economy, R. Siemens, T. Karis, R. Geiss, C. Viney, and W. Volksen, *Macromolecules*, **21**, 2777 (1988).
18. J. Cao, W. Su, Z. Wu, and T. Kitayama, *Polymer*, **35**, 3549 (1994).
1. W. J. Jackson, Jr. and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci.*,