

## Poly(butylene glutarate-co-adipate-co-succinate-co-terephthalate) 공중합체의 서열분포 및 열적성질

朴祥淳 · 趙 倫 · 姜惠貞\*

산업자원부 기술표준원 유기화학과

(1999. 7. 12 접수)

### Sequence Distribution and Thermal Property of Poly(butylene glutarate-co-adipate-co-succinate-co-terephthalate) Copolymers

Sang Soon Park, Yoon Cho, and Hye Jung Kang\*

Organic Chemistry Division, National Agency for Technology and Standards,

MOCIE, 2, Joongang-dong, Kwachen-city, Kyunggi-do 427-010, Korea

(Received July 12, 1999)

**요약.** 사성분계 랜덤 공중합체인 poly(butylene glutarate-co-adipate-co-succinate-co-terephthalate) (PBGAST)를 합성하고  $^1\text{H-NMR}$  분광분석법, 시차주사열량분석법(DSC) 및 X-선희열법 등을 시행하였다. PBGAST 공중합체의 융점거동과 결정화거동은 반응조건 뿐만 아니라 공중합체내 terephthalate 단위의 함량에도 의존하였다.

**ABSTRACT.** The quaternary random copolymers of poly (butylene glutarate-co-adipate-co-succinate-co-terephthalate) (PBGAST) were synthesized and characterized by  $^1\text{H-NMR}$  spectrometry, DSC method, and X-ray diffractometry. Thus the melting point trends and crystallization behaviors of PBGAST copolymers were obviously depended on terephthalate content in copolymers as well as reaction condition.

### 서 론

최근 잠재적으로 분해가 가능한 합성고분자물질인 지방족 폴리에스테르에 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1-5</sup> 특히 succinic acid와 같은 지방족산과 dimethyl terephthalate(DMT)와 같은 방향족산에스테르들을 각각 1종씩 선택하여 디올과 반응시키는 연구는 많았지만 다수의 지방족산과 방향족산에스테르를 디올과 혼합하여 반응시키는 연구는 거의 없었다.

최근 많은 연구는 NMR을 이용하여 공중합체 내 각각의 성분비 만을 측정하는 것이 아니라 이들 성분들이 배치된 형태인 서열분포(sequence distribution) 변화를 해석함으로써 제조법이 단순블랜딩인지 랜덤공중합인지를 알 수 있게 되었다.<sup>6-15</sup> Yamadera<sup>6</sup>와 Murano<sup>6</sup>는 poly(ethylene sebacate-co-terephthalate) 합성시 공중합체내 terephthalate 함량별 에스테르교환반응에 따른 서열분포변화를 연구하여 반응시간에 따른 평균블록길이 및 randomness를 살펴본 바 있었다. Lenz 등<sup>8,9</sup>

은 poly(ethylene terephthalate-co-succinate) 공중합체의 연구에서 열처리 후, 두 공중합체의 결정화도가 증가되는 것은 두 중합체간 에스테르교환반응에 의해 평균블록길이가 길어지기 때문이라고 보고한 바 있었다. 또한 Briber 등<sup>10</sup>은 poly(tetramethylene ether glycol)/Poly(butylene terephthalate) 랜덤 공중합체의 결정화거동을 연구하여 공중합체 내 PBT(또는 반대성분) 성분이 첨가되어도 결정격자전이의 변화가 없음을 보고한 바 있다. 이와같이 얻어진 서열분포변화 결과를 열적성질 등과 연관시키는 것은 매우 중요하다.<sup>11-15</sup>

본 연구에서는 지방족산에스테르인 dibasic ester (DBE), DMT 및 1,4-butanediol를 반응시켜 얻어진 공중합체의 DMT 함량별 서열분포변화를 열적거동과 관련지어 살펴보았다.

### 실험

**시약.** Dibasic esters(DBE, Du Pont), dimethyl

terephthalate(DMT, 삼성석유화학), 1,4-butanediol (BD, Aldrich)를 사용하였고, 또한 titanium tetrabutoxide(TBT), zinc acetate dihydrate(ZnA), antimony trioxide(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 및 trimethyl phosphate(TMPa)는 모두 Aldrich사 제품으로 정제없이 그대로 사용하였다.

**동시투입에 의한 PBGAST 합성.** Poly(butylene glutarate-co-adipate-co-succinate-co-terephthalate) (PBGAST) 공중합체 내 DMT 함량이 각각 30 mol%, 40 mol%, 50 mol%인 조성물을 제조하기 위하여 각각의 반응조에 DMT를 0.45 mol, 0.60 mol, 0.75 mol씩 반응전에 투입하여 200 °C에서 1시간 동안 완전히 녹이고 재차 DBE 1.05 mol, 0.90 mol, 0.75 mol을 각기 첨가한 후 3.45 mol의 BD를 첨가하여 diester (DBE와 DMT)와의 몰비를 2.3으로 일정하게 유지하였다. 이어서 TBT와 ZnA 촉매를 각각 1.5×10<sup>-3</sup> mol/mol diesters만큼 반응기에 첨가하고 200 °C에서 에스테르반응시켰다.

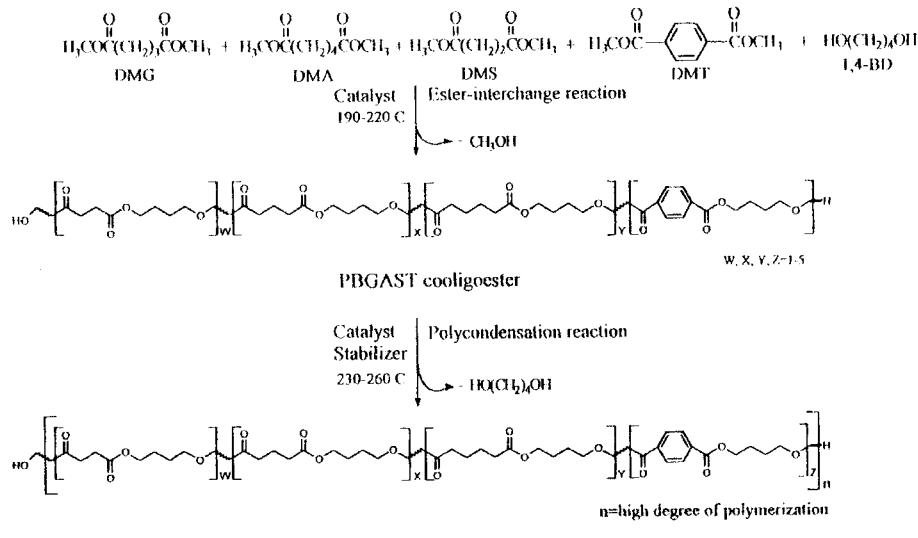
DMT 조성별로 얻어진 PBGAST cooligoester를 각각 150 g씩을 취한 후 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(400 ppm/g cooligoester)와 TMP(100ppm/g cooligoester)를 반응기에 넣고, 반응온도 230 °C, 240 °C, 250 °C에서 1, 2, 3, 4시간 동안 감압시키면서 중축합반응시켜 Scheme 1과 같이 PBGAST 공중합체를 얻었다.

**분할투입에 의한 PBGAST 합성.** 3개의 반응기에

DMT(각각 0.45 mol, 0.60 mol 및 0.75 mol)를 넣고 200 °C에서 1시간 동안 녹인 후 재차 BD(3.45 mol)와 ZnA(1.5×10<sup>-3</sup> mol/mol DMT)를 첨가하고 200 °C로 반응시켜 bis(4-hydroxybutyl) terephthalate(BHBT) 올리고머를 얻었다. 다음 반응이 끝난 3개 반응기에 DBE(각각 1.05 mol, 0.90 mol, 0.75 mol)와 TBT(1.5×10<sup>-3</sup> mol/mol DBE)을 첨가한 다음 재차 200 °C로 에스테르반응시켰다.

DMT 조성별로 얻어진 PBGAST cooligoester를 각각 150 g씩을 취한 후 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(400 ppm/g cooligoester)와 TMP(100 ppm/g cooligoester)를 반응기에 넣고, 반응온도 230 °C, 240 °C, 250 °C에서 1, 2, 3, 4시간 동안 감압시키면서 중축합반응시켜 역시 Scheme 1과 동일한 구조를 가지는 PBGAST 공중합체를 얻었다.

**분석.** <sup>1</sup>H-NMR(Bruker AMX-500, 500MHz)을 사용하여 시료를 CDCl<sub>3</sub>에 용해시켜 조성 및 서열분포를 계산하였다. 측정용액(시료 0.25 g+chloroform 25 mL)을 제조하여 Ubbelohode 점도계에 넣은 후 25 °C로 유지되는 자동점도측정장치(AVS 350, Schott Gerate)에서 시간을 측정하여 inherent viscosity를 구하였다. 시차주사열량계(DSC, Dupont 2100)를 이용하여 승온속도 10 °C/min으로 공중합체의 융점을 측정하였다. X-ray diffractometer(Rigaku Denki)를 이용하여 시료의 조성별 피크강도의 변화를 살펴보았다.



Scheme 1. Chemical structure of PBGAST copolyester.

## 결과 및 고찰

**PBGAST cooligomer 합성시 반응성.** Fig. 1(a)는 반응물을 동시투입한 결과이고 Fig. 1(b)는 DMT와 BD를 반응시키고 나서 DBE를 분할투입하여 에스테르 반응시킨 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1(a)는 DBE와 DMT, BD를 동시에 투입한 후 200 °C에서 에스테르 교환반응시 DMT 함량변화에 따른 반응도를 나타낸 것이다. 전환률 50%에서의 반응시간을 살펴보면 R-T30(DMT 30 mol%) 7분, R-T40(DMT 40 mol%) 7분 및 R-T50(DMT 50 mol%) 8분으로 모두 초기반응성이 매우 우수하고 DMT 함량변화에 관계없이 속도차이가 보이지 않았다. 그렇지만 반응시작 후 30분 경과시의 전환률을 살펴보면 DMT 30 mol%에서

82%, DMT 40 mol%에서 86% 및 DMT 50 mol%에서 96%로 공중합체내 DMT 함량증가는 곧바로 반응속도를 증가시키는 것으로 나타났다. 또한 DMT 함량증가와 더불어 최종전환률도 높아짐을 알았다.

Fig. 1(b)에 먼저 DMT와 BD를 200 °C에서 에스테르교환반응시키고 이어서 DBE를 분할투입하여 재차 반응시켰을 때의 반응도를 나타냈다. DMT와 BD간의 에스테르교환반응은 DMT 함량이 높을수록 반응속도가 빠르게 나타났다. 이후 DBE를 투입하고 반응시키면 상대적으로 DMT가 적었던 쪽(P-T30)은 미반응된 BD가 많기 때문에 반응에 많이 참여하고 DMT가 많았던 쪽(P-T50)은 반응에 적게 참여하여 반응속도가 DBE 함량이 많을 때 빨라졌지만 결과적으로 240분 정도 지나면 둘다 비슷한 반응성이 있음을 알았다.

**공중합체의 서열분포<sup>11-15</sup>.** Fig. 2는 Fig. 1(a)와 같이 동시투입하여 얻어진 올리고머들을 250 °C에서 4시간 동안 중축합반응시킨 공중합체의 500MHz <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 결과를 나타낸 것이고, 또한 Table 1은 이들 공중합체를 중합할 때 출발물질의 동시 및 분할투입

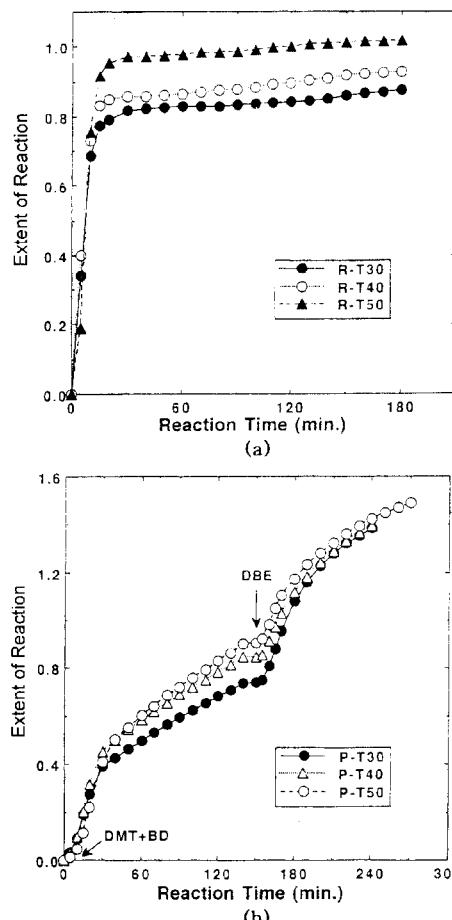


Fig. 1. Extent of reaction vs. esterification time on the formation of PBGAST copolymer; (a) oneshot reaction and (b) partial reaction.

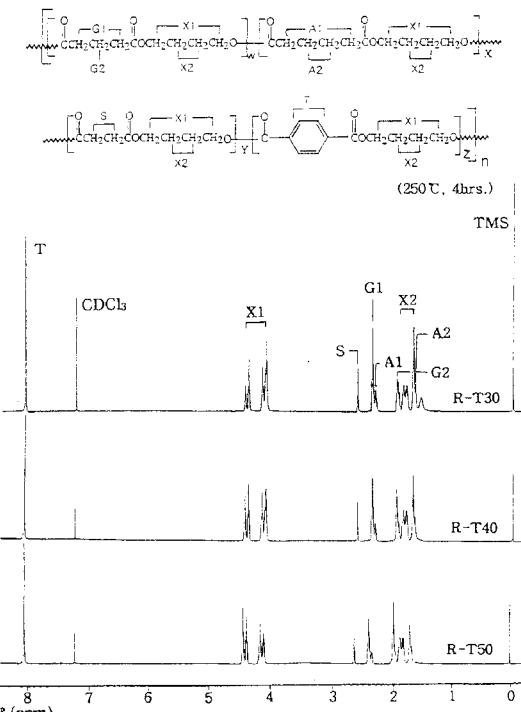


Fig. 2. 500MHz <sup>1</sup>H-NMR spectra of PBGAST copolymers (solvent: CDCl<sub>3</sub>); R-T30 (DMT 32.8 mol%), R-T40 (DMT 42.0 mol%) and R-T50 (DMT 52.8 mol%).

Table 1. Reaction condition, viscosity, and diester content in PBGAST copolymers

Polymer No.	PC	PC	Inherent	Feed composition				Actual composition determined by			
	Temp.	Time	viscosity	(mol%)				<sup>1</sup> H-NMR (mol%)			
	(°C)	(hrs.)	dL/g	DMG	DMA	DMS	DMT	DMG	DMA	DMS	DMT
R-T40-250-1	250	1	0.291	37.2	9.0	13.8	40.0	34.8	10.7	12.2	42.3
R-T40-250-2	250	2	0.301	37.2	9.0	13.8	40.0	34.2	9.7	12.4	43.6
R-T40-250-3	250	3	0.305	37.2	9.0	13.8	40.0	35.8	10.2	12.0	42.0
R-T40-250-4	250	4	0.280	37.2	9.0	13.8	40.0	36.9	8.5	12.6	42.0
P-T40-250-1	250	1	0.248	37.2	9.0	13.8	40.0	35.9	10.9	12.4	40.8
P-T40-250-2	250	2	0.327	37.2	9.0	13.8	40.0	35.2	11.0	12.2	41.7
P-T40-250-3	250	3	0.379	37.2	9.0	13.8	40.0	33.3	11.7	11.7	43.3
P-T40-250-4	250	4	0.332	37.2	9.0	13.8	40.0	35.2	10.1	11.5	43.2
R-T40-240-4	240	4	0.264	37.2	9.0	13.8	40.0	34.7	10.0	12.0	43.3
R-T40-230-4	230	4	0.381	37.2	9.0	13.8	40.0	36.0	10.6	12.2	41.2
R-T30-250-4	250	4	0.315	43.4	10.5	16.1	30.0	39.5	14.1	13.6	32.8
R-T50-250-4	250	4	0.439	31.0	7.5	11.5	50.0	28.9	8.7	9.5	52.8

\*R-T50-250-4

- polycondensation time
- polycondensation temperature
- DMT content in copolymers
- synthesis method

여부, 온도, 시간, 점성도 및 각 diester 성분들의 공 중합체 내 mol%를 적었다. Table 1에 나타낸 점성도의 결과를 살펴보면 중축합시간이 증가하면 점성도도 증가하지만 4시간 경과시에는 오히려 약간 감소함을 알았다. 또한 공중합체 내 DMT 함량이 증가하면 점성도도 증가하는 경향을 보였다.

한편 Fig. 2의 NMR 피이크 결과를 살펴보면 2.37 ppm과 1.94 ppm에서 glutarate(G), 2.32와 1.66 ppm에서 adipate(A), 2.62 ppm에서 succinate(S), 그리고 8.09 ppm에서 terephthalate(T) 단위의 양성자 피이크가 관찰되었다. 또한 1.70~1.97 ppm(X2)과 4.10~4.43 ppm(X1) 영역에서 butylene unit에서 기인된 양성자 피이크가 관찰되었다. X1의 양성자 피이크의 갈라짐은 뚜렷한 반면 X2의 양성자 피이크의 갈라짐은 인접한 diester 들의 피이크와 중첩되어져 X2에 기인된 면적비만을 정확하게 계산하기 힘들다.

따라서 Fig. 3은 Fig. 2의 R-T40 공중합체의 NMR 결과 중 4.10~4.43 ppm 영역만을 확대한 것으로 butylene 단위에 기인한 양성자 피아크(X1)의 갈라짐과 본 연구에서 첨가한 4종의 diester가 butylene 단위를 중심으로 위치할 수 있는 16가지 경우를 관련되어 나타냈다. 원칙적으로 하나의 글리콜(X) 단위에 4종의 diester가 존재하면 이들의 영향으로 X 단위의

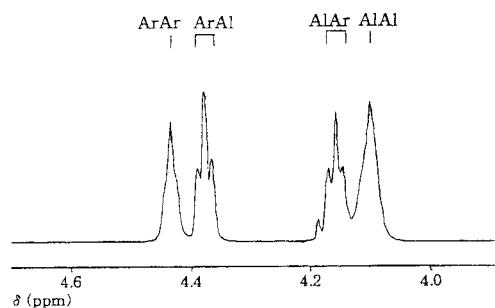
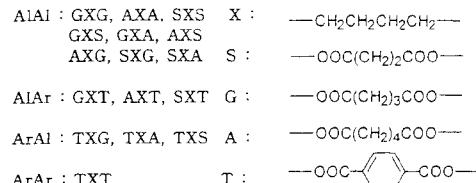


Fig. 3. Butylene proton peak splitting of  $^1\text{H-NMR}$  spectrum in R-T40 copolyester.

성자 피이크는 양쪽에 동일한 diester가 위치하는 4개의 homounit(GXG, AXA, SXS, TXT)와 12개의 heterounit(GXS, GXA, AXS, AXG, SXG, SXA, GXT, AXT, SXT, TXG, TXA, TXS)가 존재할 수 있기 때문에 X 단위의 양성자 피이크는 이론적으로 16개로 갈라져야 한다. 그렇지만 X 단위를 중심으로

glutarate(G), adipate(A) 및 succinate(S)가 양쪽에 결합된 양성자 피이크들(GXG, AXA 및 SXS)의 갈라짐은 일어나지 않았으며, 심지어 X 단위를 중심으로 양쪽에 서로 다른 aliphatic diester 단위가 오는 6개의 양성자 피이크들(GXA, GXS, AXG, AXS, SXG 및 SXA)의 피이크 갈라짐도 일어나지 않았다. 단지 X 단위를 중심으로 한쪽에 aliphatic diester 단위가 오고 다른 쪽에 terephthalate 단위가 오는 경우에만 4개의 피이크로 갈라짐을 확인하고 이를 AlAI, AlAr, ArAl 및 ArAr라 한 후 이들의 면적비를 나타낸 것을 각각  $f_{\text{AlAI}}$ ,  $f_{\text{AlAr}}$ ,  $f_{\text{ArAI}}$  및  $f_{\text{ArAr}}$ 라 하였다.

Fig. 4에 동시투입에 의한 R-T40 공중합체를 4시간 동안 합성한 중축합반응 온도별 서열분포를 나타냈다. Fig. 4에서  $f_{\text{AlAI}}$ 은 종류에 관계없이 DBE와 BD간의 에스테르교환반응으로 생성된 aliphatic 단위,  $f_{\text{ArAr}}$ 은 DMT와 BD간의 에스테르교환반응으로 생성된 aromatic diester 단위, 그리고  $f_{\text{AlAr}}+f_{\text{ArAI}}$ 은 DBE, DMT 및 BD간의 순서에 관계없이 에스테르교환반응으로 생성된 aliphatic/aromatic 단위의 공중합체내에 존재하는 heterounit의 함량을 나타내는 지표이다.

R-T40의 butylene 단위에서의 이와 같은 양성자 피이크의 갈라짐을 이용하여 계산한 면적비( $f_{\text{AlAI}}$ ,  $f_{\text{AlAr}}$ ,  $f_{\text{ArAI}}$  및  $f_{\text{ArAr}}$ )를 Yamadera와 Murano<sup>6</sup>가 제시한 식 (1)-(3)에 도입하여 aliphatic과 aromatic diester 단위의 물분율( $P_{\text{Al}}$  및  $P_{\text{Ar}}$ ), aliphatic(또는 aromatic) diester unit 다음에 aromatic(또는 aliphatic) diester 단위가 발견될 확률( $P_{\text{AlAr}}$  및  $P_{\text{ArAI}}$ ), aliphatic과 aromatic diester 단위의 평균블록길이( $\overline{L}_{\text{nAl}}$  및  $\overline{L}_{\text{nAr}}$ ), random-

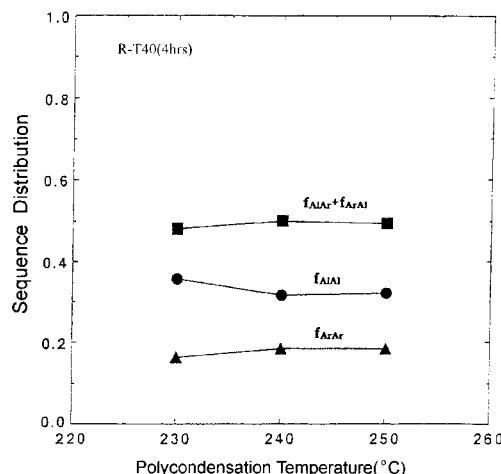


Fig. 4. Fraction of dyads vs. polycondensation temperature for R-T40 copolyester.

ness의 정도 (B)를 계산하여 이를 또한 Table 2에 나타냈다.

$$P_{\text{Al}} = \frac{1}{2} (f_{\text{AlAr}} + f_{\text{ArAI}}) + f_{\text{AlAI}} \quad \text{및} \quad P_{\text{Ar}} = \frac{1}{2} (f_{\text{AlAr}} + f_{\text{ArAI}}) + f_{\text{ArAr}} \quad (1)$$

$$\overline{L}_{\text{nAl}} = \frac{2P_{\text{Al}}}{f_{\text{AlAr}} + f_{\text{ArAI}}} = \frac{1}{P_{\text{AlAr}}} \quad \text{및} \quad (2)$$

$$\overline{L}_{\text{nAr}} = \frac{2P_{\text{Ar}}}{f_{\text{AlAr}} + f_{\text{ArAI}}} = \frac{1}{P_{\text{ArAI}}} \quad (2)$$

$$B = P_{\text{AlAr}} + P_{\text{ArAI}} \quad (3)$$

Fig. 5는 출발물질을 동시투입과 분할투입방식으로 얻어진 PBGAS 공중합체의 dyad fraction을 이용하여

Table 2. Results of sequence distribution calculated from butylene peak of NMR data

Polymer	DMT content mol%	Fraction of dyads centered on glycol			Molar fraction of ester unit	Probability of finding of unit	Average block length		Degree of randomness		
		$f_{\text{AlAI}}$	$f_{\text{AlAr}} + f_{\text{ArAI}}$	$f_{\text{ArAr}}$			$\overline{L}_{\text{nAl}}$	$\overline{L}_{\text{nAr}}$			
R-T40-250-1	42.3	0.339	0.489	0.172	0.583	0.417	0.419	0.587	2.387	1.704	1.006
R-T40-250-2	43.6	0.306	0.508	0.187	0.559	0.441	0.454	0.576	2.203	1.736	1.030
R-T40-250-3	42.0	0.316	0.505	0.179	0.569	0.431	0.444	0.585	2.252	1.709	1.029
R-T40-250-4	42.0	0.335	0.480	0.185	0.575	0.425	0.418	0.565	2.392	1.770	0.983
P-T40-250-1	40.8	0.341	0.505	0.153	0.594	0.406	0.426	0.622	2.347	1.608	1.048
P-T40-250-2	41.7	0.330	0.498	0.172	0.579	0.421	0.430	0.592	2.326	1.689	1.022
P-T40-250-3	43.3	0.307	0.511	0.182	0.562	0.438	0.455	0.584	2.198	1.712	1.039
P-T40-250-4	43.2	0.322	0.492	0.186	0.568	0.432	0.433	0.569	2.309	1.757	1.002
R-T40-240-4	43.3	0.316	0.499	0.185	0.566	0.434	0.441	0.574	2.268	1.742	1.015
R-T40-230-4	41.2	0.356	0.480	0.164	0.596	0.404	0.403	0.594	2.481	1.684	0.997
R-T30-250-4	32.8	0.457	0.436	0.107	0.675	0.325	0.323	0.671	3.096	1.490	0.994
R-T50-250-4	52.8	0.216	0.505	0.279	0.468	0.532	0.539	0.475	1.855	2.105	1.014

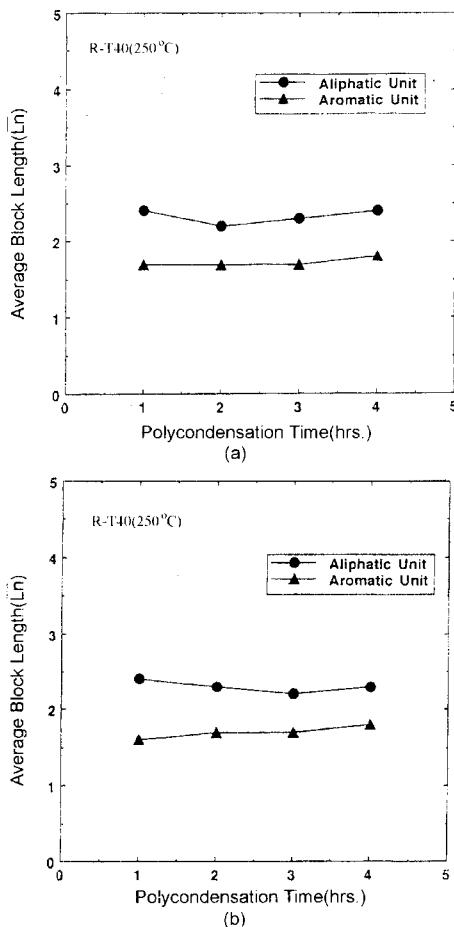


Fig. 5. Average block length vs. polycondensation time for PBGAST copolymers; (a) R-T40 (DMT 42.0 mol%) and (b) P-T40 (DMT 43.2 mol%).

식 (2)로 부터 계산된 aliphatic 단위와 aromatic 단위의 평균블록길이를 중축합반응 시간별로 나타낸 것이다. 반응시간에 관계없이 평균블록길이의 변화에 큰 차이가 없으며 또한 동시투입과 분할투입방식에 관계없이 평균블록길이에도 뚜렷한 변화가 없었다. 이는 중축합반응을 진행시켜 1시간 경과하면 이미 평균블록길이가 통계학적으로 비슷한 값을 가짐을 의미하는 것이다. 이때 Fig. 6은  $P_{AIA}$ 와  $P_{AIA}$ 의 합인 randomness의 정도 (B)을 계산하여 중축합반응시간별로 나타낸 것으로 공중합체의 B값은 중축합반응시간 및 투입방식에 관계없이 전반적으로 1이었다. 이는 Yoshie 등<sup>5</sup>이 발표한 Bernoulli 통계학에 의해 B 값이 1이면 aliphatic과 aromatic 단위는 화학구조내에서 통계학적으로 무질서한 분포를 이룬다는 연구발표를 고려한다면 동시투입과

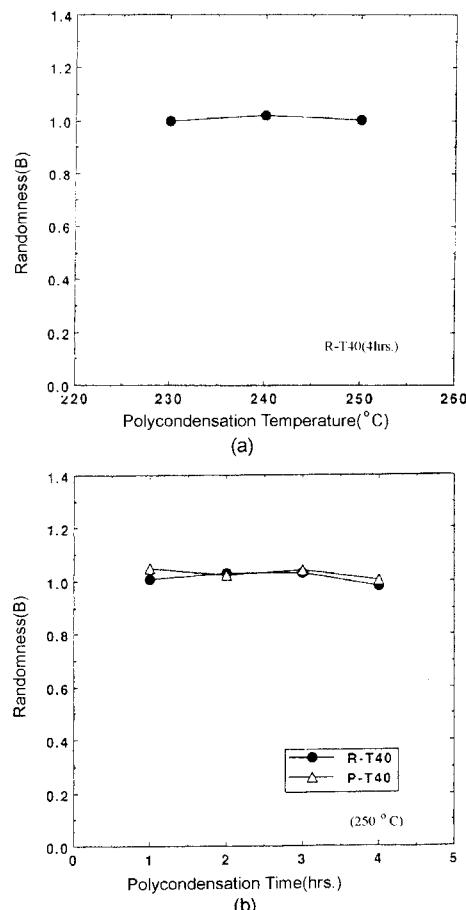
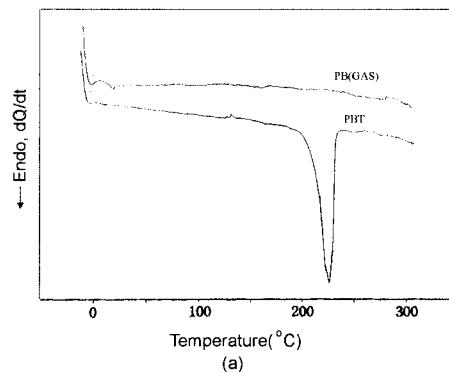


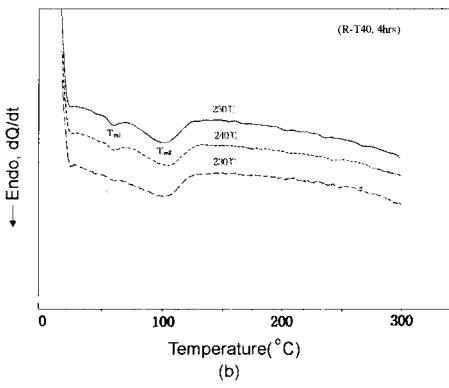
Fig. 6. Degree of randomness of PBGAST copolymers; (a) polycondensation temperature and (b) polycondensation time.

분할투입방식에 관계없이 무작위의 분포를 하고 있음을 알 수 있었다.

**PBGAST 공중합체의 열적성질.** Fig. 7(a)는 poly(butylene glutarate-co-adipate-co-succinate)(PBGAS)와 PBT의 DSC 곡선을 나타낸 것으로 PBGAS는 측정온도범위내에서 용점이 존재하지 않았고 PBT의 경우에는 226 °C에서 용점피이크가 나타났다. Fig. 7(b)는 출발물질의 동시투입에 의한 R-T40 공중합체를 합성할 때 반응 4시간 경과시 중축합반응온도별 DSC 곡선을 나타낸 것이다. 용점거동을 살펴보면 반응온도가 낮을 때는 용점이 shoulder 형태로 나타나고 반응온도가 높아질수록 뚜렷하게 두 개의 용점피이크( $T_{m1}$  및  $T_{m2}$ )로 분리되어 나타나며 공중합체 내 DMT 성분이 41.2 mol% 존재하여도 PBT 조성에 해당하는 용점 피



(a)



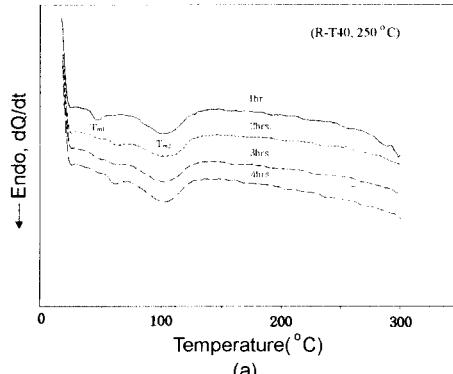
(b)

Fig. 7. Trends of melting temperature for PBGAS, PBT, and R-T40.

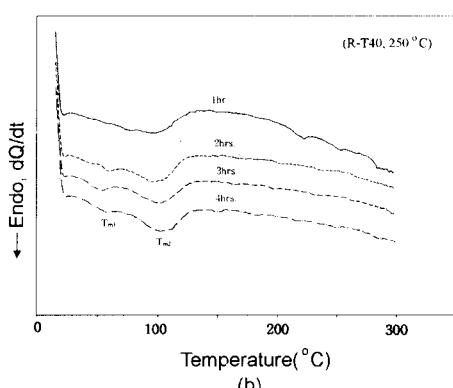
이크가 나타나지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 동시투입과 분할투입으로 합성한 R-T40과 P-T40 공중합체의 중축합반응시간별 DSC 곡선을 나타낸 것이다. Fig. 8(a)는 출발물질을 동시투입하고 중축합반응시간별 용점거동을 나타낸 것으로 중축합반응 1시간 경과시에는 47 °C에서  $T_{m1}$  피이크가 나타나며 105 °C에서  $T_{m2}$  피이크가 나타났다. 이후  $T_{m1}$  피이크는 중축합 반응시간이 2시간 경과되면 약 62 °C 부근으로 이동되며  $T_{m2}$  피이크는 거의 일정한 온도 값을 보였다. 중축합반응시간이 경과할수록 점점 뚜렷한 용점피이크로 성장하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 반응시간이 경과할수록 점점 중합체의 사슬이 거대분자로 성장하면서 결정을 형성하기 때문이다. Fig. 8(b)는 BHBT를 합성한 후 이어서 DBE를 분할투입하여 에스테르교환 반응시킨 후 중축합반응시간별로 용점거동을 나타낸 것이다. 중축합반응시간이 경과할수록  $T_{m1}$ 과  $T_{m2}$  피이크 사이의 온도차가 점점 벌어짐을 알 수 있었다.

Fig. 9는 출발물질을 동시투입하여 에스테르교환반응으로 합성한 후 250 °C에서 4시간동안 중축합반응시킨



(a)



(b)

Fig. 8. Melting temperature vs. polycondensation time; (a) R-T40 and (b) P-T40.

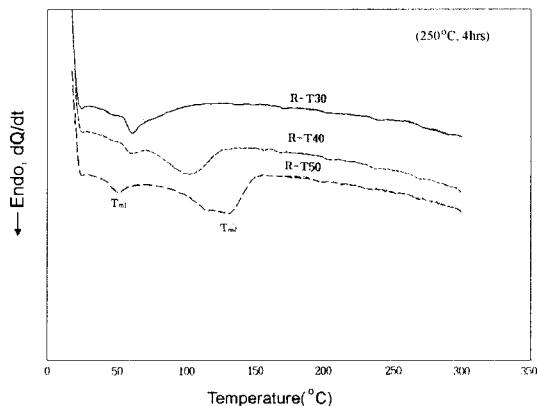


Fig. 9. Melting temperature vs. DMT content in PBGAST copolymers.

PBGAST 공중합체의 DMT 조성별 DSC 곡선을 나타낸 것이다. 용점거동을 살펴보면 DMT 30 mol%에서  $T_{m1}$  피이크는 47 °C,  $T_{m2}$  피이크는 62 °C이며 DMT 40 mol%에서  $T_{m1}$  피이크는 61 °C,  $T_{m2}$  피이크는 103 °C, 그리고 DMT 50 mol%에서  $T_{m1}$  피이크는

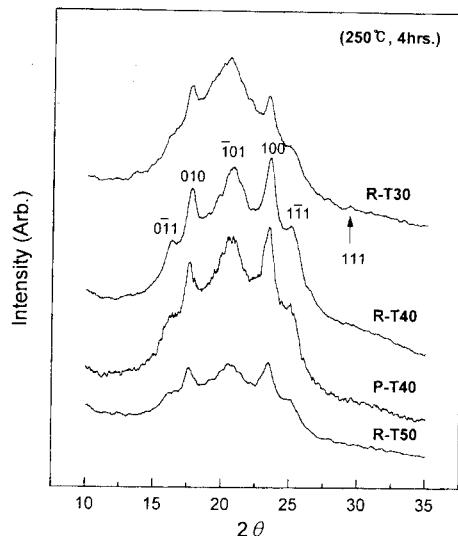


Fig. 10. X-ray curves of PBGAST with DMT content in copolyester.

52 °C,  $T_{m2}$  피이크는 132 °C로 나타나 공중합체내 hard segment인 terephthalate unit가 증가하면  $T_{m2}$  피이크의 증가와 함께  $T_{m1}$ 과  $T_{m2}$  피이크 사이의 온도간격도 점차 넓어짐을 알았다.

**PBGAST 공중합체의 결정화거동.** Fig. 10은 동시투입과 분할투입으로 합성한 PBGAST 공중합체의 DMT 함량별 X-선 회절곡선을 나타낸 것이다. 공중합체내 3가지의 지방족 diester단위와 1가지의 방향족 diester단위가 존재함에도 불구하고 3가지의 지방족 diester구조에 관련된 회절피이크는 미약하거나 나타나지 않고 PBT구조에 관련된 특성피이크가 주로 나타났다. 이러한 이유는 Fig. 6의 DSC 곡선에서 이미 살펴보았듯이 순수한 PBGAS는 무정형중합체이고 PBT는 결정성중합체이기 때문이다. PBGAS 중합체내에서의 diester의 비율이 glutarate 단위 62 mol%, adipate 단위 15 mol%, succinate 단위 23 mol%를 차지하기 때문에 중합체내 결정형성이 기대되었으나 무정형의 중합체가 된다는 사실을 알 수 있다. 이러한 현상은 결정을 형성하기 위해서는 일정길이 이상의 동일한 분자쇄가 존재해야 되지만 이들 간의 연합이 일어나 동일한 분자쇄를 형성할 수 없기 때문에 결정형성이 방해받기 때문이라고 추측된다. 한편 aliphatic diester 성분과 함께 terephthalate 성분이 첨가되면 일정량의 PBT 결정영역이 나타내는 회절피이크를 나타낸다. 마지막으로

동시투입(R-T40)과 분할투입(P-T40)방식으로 얻어진 공중합체의 회절피이크도 서로 비슷한 회절패턴을 보여주는데 이는 두 중합체 간에 DMT 조성, 평균블록길이 및 융점 등이 매우 비슷하다는 결과와 일치하고 있다.

## 결 론

PBGAST 공중합체의 서열분포 및 열적성질 등을 살펴 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1.  $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 PBGAST 공중합체의 서열분포변화를 살펴본 결과, 출발물질을 투입방식과 공중합체 내 DMT의 투입량에 관계없이 통계학으로 랜덤한 분포를 가짐을 알았다.

2. 융점거동을 살펴본 결과 중축합반응시간이 경과할수록 중합체의 사슬이 점차 거대분자로 성장하여 많은 결정을 형성하기 때문에 뚜렷한 융점피이크로 성장함을 보였다. 또한 공중합체내 terephthalate 단위와 같은 hard segment가 증가하면  $T_{m1}$  피이크의 증가와 함께  $T_{m1}$ 과  $T_{m2}$  피이크 사이의 간격도 넓어졌다.

3. X-선 회절곡선으로 결정화거동을 살펴본 결과 공중합체내 terephthalate 성분이 첨가되면 PBT 단위에 상응하는 결정만 형성되며 PBGAS 단위에 관련된 결정은 나타나지 않았다.

## 인용 문헌

1. Peebles, Jr. L. H. *Macromolecules* **1974**, 7, 72.
2. Bloembergen, S.; Holden, D. A.; Bluhm, T. L.; Harmer, G. K.; Marchessault, R. H. *Macromolecules* **1989**, 22, 1663.
3. Jin, J. I.; Chang, J. H.; Hatada, K.; Ute, K.; Hotta, M. *Polymer* **1992**, 33, 1374.
4. Yoo, H. Y.; Umemoto, S.; Kikutani, T.; Okui, N. *Polymer* **1994**, 35, 117.
5. Yoshie, N.; Inoue, Y.; Yoo, H. Y.; Okui, N. *Polymer* **1994**, 35, 1931.
6. Yamadera, R.; Murano, M. *J. Polym. Sci.; Part A-1* **1967**, 5, 2259.
7. Kobayashi, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 35, 299.
8. Lenz, R. W.; Martin, E.; Schuler, A. N. *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.* **1973**, II, 2265.
9. Lenz, R. W.; Schuler, A. N. *J. Polym. Sci.; Polym. Symp.* **1973**, 63, 343.
10. Briber, R. M.; Thomas, E. L. *Polymer* **1985**, 26, 8.
11. Park, S. S.; Hwang, J. J.; Jun, H. W.; Im, S. S. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **1997**, 18, 1.

12. Park, S. S.; Kim, I. K.; Im, S. S. *Polymer* **1996**, *37*, 2165.
  13. Park, S. S.; Kang, H. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 593.
  14. Park, S. S.; Jun, H. W.; Chae, S. H.; Myung, H. S.; Im, S. S. *Polymer* **1998**, *40*, 1473.
  15. Park, S. S.; Chae, S. H.; Im, S. S. *J. Polymer Sci.; Polym. Chem. Ed.* **1998**, *36*, 147.
-