

액정 폴리에스테르와 Poly(butylene terephthalate)의 에스테르 교환반응

韓道洙 · 金斗和 · 趙成棟 · 廉秉旭[†]

조선대학교 자연과학대학 화학과

[†]조선대학교 공과대학 화학공학과

(1996. 12. 2 접수)

Transesterification Reaction between Liquid Crystalline Polyester and Poly(butylene terephthalate)

Do Soo Han, Doo Hwa Kim, Sung Dong Cho, and Byung Wook Jo[†]

Department of Chemistry, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

[†]Department of Chemical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received October 2, 1996)

요약. 에스테르 교환반응은 고분자 블랜드의 가공시 자체 상용화제를 만들 수 있어 폴리에스테르의 공업적 제조에 이용되어질 수 있다. 따라서 에스테르 교환반응에 대한 연구의 일환으로서 열방성 액정고분자인 TR-4,6(poly(tetramethylene-4,4'-terephthaloyldioxydibenzoate-co-hexamethylene-4,4'-terephthaloyldioxydibenzoate)를 합성하게 되었으며 이것을 엔지니어링 플라스틱인 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT)와 블랜딩을 하였다. 이 두 구성고분자 사이의 에스테르 교환반응은 IR, DSC, 및 ¹³C-NMR에 의한 통계적 처리방법에 의하여 분석하였으며, 교환반응 진행속도와 모노머의 반복단위 서열분포도 조사 연구하였다.

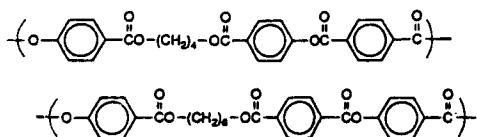
ABSTRACT. The transesterification reaction could be used to the technical production as it forms an in-situ compatibilizer during the processing of polymer blends. Thus, TR-4,6(poly(tetramethylene-4,4'-terephthaloyldioxydibenzoate-co-hexamethylene-4,4'-terephthaloyldioxydibenzoate), one of thermotropic liquid crystalline polymers was synthesized and was blended with PBT(polybutylene terephthalate), one of engineering plastics, to study the transesterification reaction. The transesterification reactions between two components, TR-4,6 and PBT, were monitored by IR, DSC and ¹³C NMR and analyzed by a statistical treatment method. Also, the reaction rates and the sequence distributions of repeating unit were (calculated and) investigated.

서 론

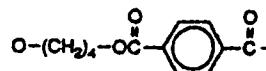
에스테르 교환반응은 여러 폴리에스테르의 공업적 제조에 사용될 뿐 아니라 고분자 블랜드에서 자체 상용화제를 생성시킬 수 있는 방법으로도 고려되고 있다. 또 공중합체 내에서 구성단위체의 서열분포가 고분자 물성에 미치는 영향, 분자량분포 및 구조-물성 상관관계를 연구하는데 에스테르 교환반응이 많은 관심을 불러 일으키고 있다.¹⁻⁶ 특히 열방성 액정 폴리에스테르의 용융상에서 에스테르 교환반응이 쉽게 일어날 수 있으며 이에 따르는 액정성 및 물성변화가 차례로 밝혀짐에 따라 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 규칙적 화학구조를 갖는 지

방족-방향족 액정 공중합체에서 액정-등방성액체의 전이가 좁은 온도범위의 분명한 흡열현상으로 보여지는데 반하여 불규칙 구조를 갖는 공중합체에서는 전혀 다른 양상의 전이가 나타난다.¹⁻³ 최근에 들어 Jin 등^{4,5} 및 Jo 등⁶은 규칙서열구조의 지방족-방향족 액정 폴리에스테르 또는 전방향족 공중합체에서 일어나는 에스테르 교환반응을 ¹³C NMR로 분석하여 단위체 서열분포를 정량적으로 해석하여 보고한 바 있다. 또 액정 폴리에스테르 공중합체의 에스테르 교환반응에 의한 미세화학 구조변화를 알아보려는 시도가 계속 이어지고 있는데 고체 NMR을 이용한 분자동력학적 연구,^{7,8} 통계역학⁹과 분자모델링¹⁰에

의한 구조변화연구가 대표적인 예이며 교환반응의 속도론적 연구에는 SANS¹¹나 NMR/IR 분광학¹²적 방법이 사용되고 있다. 일반적으로 방향족 액정 폴리에스테르는 PET, PBT, 나일론 등의 범용 EP와는 상용성이 거의 없는 것으로 알려져 있다. 그러나 이들 사이의 에스테르 교환반응을 적절히 이용한다면 반응초기에 생성될 것으로 예상되는 불력공중합체가 자체상용화(in-situ stabilization) 효과를 이끌어 낼 수 있을 것으로 생각된다. 본 연구에서는 액정 공중합체로 알려져 있는 poly(tetramethylene-4,4'-terephthaloyldioxydibenzoate-co-hexamethylene-4,4'-terephthaloyldioxydibenzoate) (이하 TR-4,6로 약함)과 Poly(butylene terephthalate)(PBT) 사이의 에스테르 교환반응을 IR, DSC 및 ¹³C NMR에 의한 통계적 처리 방법으로 분석하여 이들 사이의 교환반응 진행속도와 반복단위 서열분포를 알아보고자 한다.



Structure formula of TR-4,6

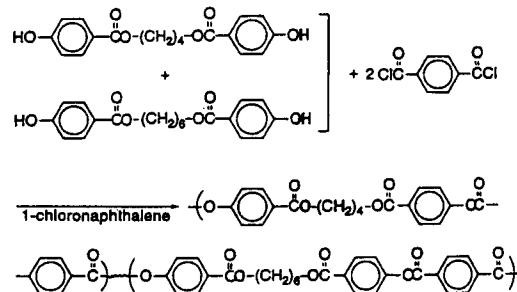


Structure formula of PBT(Poly(butylene terephthalate))

TR-4,6와 PBT는 유사한 화학구조를 갖는 폴리에스테르이며 유리전이온도(T_g) 및 녹는점(T_m)이 유사하여 실제 용융블랜드에서는 용이하게 가공할 수 있는 잇점이 있으며 액정고분자와 범용 EP의 자체상용화 연구를 위한 좋은 모델로 생각된다. 에스테르 교환반응을 지배하는 주요인자는 촉매, 반응온도 및 반응시간으로 생각할 수 있는데 본 연구에서는 촉매의 존재여부는 고려치 않고 반응온도와 시간만을 고려하였다.

실험

재료. 사용된 PBT(Mn : 10500, Mw/Mn ≈ 3.1)는 Akzo사의 제품을 그대로 사용하였으며 액정중합체인 TR-4,6는 기존의 문헌^{13,14}에 의한 방법으로 다음과 같이 합성하였다



Scheme 1. Synthetic route for TR-4,6.

기기. 사용된 기기는 FT-IR(Bruker IFS-66), NMR(Varian VXR 300, Bruker 80SY), DSC(Perkin Elmer DSC-7, Mettler TA-20), Cross Polarizing Microscope(Leitz Co. Ortholux) 등을 사용하였다.

액정중합체(TR-4,6)의 합성. 단위체인 1,4-bis(*p*-hydroxybenzoyl)butane 8 g(0.024 mol)과 1,6-bis(*p*-hydroxybenzoyl)hexane 8.68 g(0.024 mol) 그리고 terephthaloylchloride 9.75 g(0.048 mol)을 1-chloronaphthalene과 함께 반응기에 넣고 질소기류하에서 강하게 교반하면서 200 °C에서 30시간동안 반응시킨 후 반응물을 메탄올에 떨어뜨려 침전물을 얻었다. 이를 뜨거운 메탄올 및 중류수로 수회 세척한 후 60 °C의 진공건조기에서 백색의 생성물을 얻었다. 건조된 생성물을 메탄올 용매하에서 3일간 soxhlet 추출하여 정제하였다. 이 중합체의 T_m 은 225.3 °C, T_i 는 343.2 °C, 수율은 93%였다. 여기에서 diol은 Ober 등의 합성법¹³을 그대로 사용하여 얻었으며 화합물의 물성치는 문헌치와 잘 일치하였다. TR-4,6는 이미 알려진대로 네마틱액정임을 확인(편광현미경관찰)하였으며 측정된 IR 및 NMR 스펙트럼은 다음과 같고 문헌치와 잘 일치하였다.

IR 스펙트럼(KBr): 3050(Ar. C-H stretching), 2900 (Aliph. C-H stretching), 1705, 1725, (C=O stretching), 1610(Ar. C=C stretching) ¹H NMR 스펙트럼(CF₃-COOD): 2.1(s, 12H, -CH₂-), 4.7(s, 8H, -OCH₂-), 7.4~8.6(m, 24H, -C₆H₄-)

블랜딩. 합성된 TR-4,6를 PBT와 1:1로 섞어 블랜드를 만들었다. 잘 건조시킨 TR-4,6와 PBT를 정확히 weighing하여 이를 trifluoroacetic acid에 완전히 용해(5 wt% 이하)시킨 후 이 용액을 메탄올에 잘 교반시키면서 한 방울씩 떨어뜨려 침전을 얻었다. 얻어진 침전물을 뜨거운 메탄올과 중류수로 수회 세척

한 후 110 °C의 진공건조기에서 24시간 동안 건조시켰다.

에스테르 교환반응. TR-4,6와 PBT 블랜드에서 이루어지는 에스테르교환반응을 검토하기 위하여 다음과 같은 방법을 이용하였다. 먼저 TR-4,6와 PBT 블랜드를 정확히 weighing하여 DSC용 aluminium pan에 넣고 sealing한 후 실험온도까지 pre-heating된 DSC sample compartment(Mettler DSC-20)에 장착하여 일정시간 유지한 후 상온까지 굽냉시켜 이들의 에스테르 교환반응 여부를 조사하였다. 가열 및 냉각속도는 특별한 언급이 없는 한 20 °C/min로 하였다. 이들 열처리한 블랜드들의 DSC 상전이온도 및 엔탈피를 구하였으며 IR 스펙트럼에서 1720 cm⁻¹ 와 1740 cm⁻¹의 카보닐 흡수띠 변화로부터 PBT와 TR-4,6의 에스테르 교환반응에 대한 정성적 변화를 측정할 수 있었다. 핵자기공명을 이용한 에스테르 교환반응의 정량적 해석을 위하여 Varian사의 XL-3000^a 사용되었다. CF₃COOD 용매에 10%(W/V) 농도로 시료를 녹여 측정하였는데 pulse는 20.5 μS, pulse 사이의 delay 시간은 4.5 sec로 하였다. 내부기준물질로 tetramethylsilane을 사용하여 0.00 ppm으로 하고 scale로 표시하였다.

결과 및 고찰

합성된 중합체의 물성은 문현치와 잘 일치하였으며 DSC에서 측정된 T_g 는 48 °C이었고 고체결정 → 액정전이는 225 °C로서 PBT의 T_m 과 아주 근접한 값을 보여주었다. 또 액정 → 등방성액체 전이온도는 304 °C로서 액정을 보여주는 온도구간은 무려 79 °C나 되었다. 이 값은 문현치(220~298 °C)¹⁴보다 약간 높은 값으로 분자량 차이에 의한 것으로 생각되며 용액고유점성도는 0.69 dl/g이었다. Table 1에 TR-4,6와 사용된 PBT의 물성을 나타내었다.

Fig. 1에 285 °C에서 열처리한 TR-4,6/PBT(1/1) 블

랜드의 IR 스펙트럼을 열처리시간(0분, 10분, 20분, 60분)에 따라 plot하였다. 열처리되지 않은 블랜드(0 min in Fig. 1)에서는 IR 스펙트럼의 흡수띠 부근에서 두 개의 서로 다른 band를 볼 수 있는데 이는 PBT의 carbonyl이 이웃해 있는 aliphatic group 때문에 1720 cm⁻¹에서 나타나게 되며 TR-4,6에서는 방향족-방향족 사이의 carbonyl 1740 cm⁻¹에서 나타나기 때문에 이들의 변화를 관찰하면 에스테르 교환반응에 대한 진행여부를 판단할 수 있게 된다.

285 °C에서 처리한 PBT/TR-4,6, 1:1 블랜드의 경우 chloroform에 용해시켰을 때, 일부는 용해되고 다른 일부는 불용상태로 남게 된다. Chloroform 용해분은 1720 cm⁻¹ 부근에서 PBT의 carbonyl을 나타내고 chloroform 불용분은 1740 cm⁻¹에서 방향족-방향족 사이의 carbonyl을 나타내게 된다. 반응초기($t=0$)에는 PBT carbonyl과 TR-4,6 carbonyl이 확실히 서로 다르게 나타남을 볼 수 있는데 시간이 경과함에 따라 이들이 서로 다른 피크들을 만들어 두 블랜드 성분이 화학반응을 일으켜 에스테르 교환반응이 일어나고 있음을 알 수 있다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 285 °C에서 20분간 처리한 블랜드의 경우 1717 cm⁻¹와 1735 cm⁻¹로 각각 흡수띠의 변화를 보여주

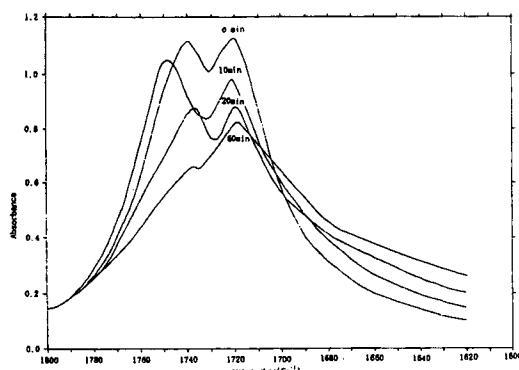


Fig. 1. IR spectra of the blend of TR-4,6/PBT(1/1) annealed at 285 °C for 0 min 10 min, 20 min, 60 min.

Table 1. Properties of TR-4,6 and PBT

| Polymer | Yield(%) | T_g | T_m | ΔH_m (J/g) | T_f (°C) | IV | MW | LC |
|---------|----------|-------|-------|--------------------|------------|------|--------|-----|
| TR-4,6 | 93 | 48 | 226.5 | 14.2 | 304 | 0.69 | - | Nem |
| PBT | - | 45 | 233 | - | - | 0.67 | 33,000 | |

*Melt and isotropic transition temperatures were obtained at peaks of DSC thermograms. **Inherent viscosity of the solution was measured at a concentration of 0.1 g/dL in phenol/p-chlorophenol/1,1,2,2-tetrachloroethane=25/40/35(w/w/w) at 40 °C.

고 있다. 또, 같은 온도에서 60 min간 열처리한 블랜드의 경우 이들 두 피크가 거의 겹쳐짐을 볼 수 있다. 이들 스펙트럼으로부터 알 수 있듯이 에스테르 교환의 처음 단계에서는 분자구조에 별반 변화가 없는 블록기 형태의 공중합체가 형성되다가 교환반응이 점차 많이 진행됨에 따라 random한 상태로 두 고분자의 구성단위가 섞여진 공중합체가 얻어질 수 있다는 가능성을 알아볼 수 있다. 즉, TR-4,6의 triad가 그 주위에 butylene이나 hexylene을 가질 수 있고 더욱 많은 메소겐을 가질 수 있게 된다. IR 스펙트럼에 의하여 이들의 구성단위 서열을 정하기는 어려우나 이들이 점차 randomization되고 있다는 사실을 확인할 수 있다.

Fig. 2에 TR-4,6와 PBT의 DSC thermogram을 보였다. 이들의 T_g 는 가열 중의 DSC에서는 잘 보이지 않지만 melt 상에서 급냉시킨 후 면밀히 관찰해 보면 TR-4,6는 48 °C PBT는 45 °C 부근에서 이들의 유리상전이를 알아볼 수 있다. 그러나 블랜드에서의 유리상전이의 변화는 두 온도가 너무 근접해 있으므로 구별할 수 없었다. 또 TR-4,6의 고체-액정 전이는 226.5 °C(편광현미경에서 복굴절이 관찰되는 온도)이며 등방성화되면서 분해가 시작되는데 이 온도는 304 °C가 된다. 반면 PBT는 233 °C에서 녹아 등방성 액체로 변하게 된다. 따라서 이 두 고분자계는 가공온도가 비슷한 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3에 이들 블랜드에 대한 285 °C에서의 열처리 후 열처리시간에 따라 plot한 DSC thermogram을 보였다. 열처리 10분 후 녹는점의 DSC 피크 최고점은 223 °C로서 다소의 변화를 보이기 시작한다. 30분, 60분이 지난 후에는 녹는점이 점점 낮아지다

가 90분 후에는 207 °C까지 낮아진다. 이는 두 물질 사이의 에스테르 교환반응이 진행되어 상전이온도가 변화된 것으로 추정할 수 있다. 그러나 냉각곡선에서는 큰 변화는 보이지 않고, 단지 10분 처리한 경우 175 °C에서 결정화 발열곡선을 보여주던 것이 30분과 60분 후에는 180 °C로 상승되는 것을 볼 수 있다. 30분 처리한 블랜드와 60분 처리한 블랜드의 차이는 단지 발열량에만 있으며 60분 처리의 경우가 훨씬 큰 발열곡선을 보여준다. 이는 열처리에 의하여 블랜드의 물포로지가 변화하고 있음을 보여주는 것으로 전술한 IR 흡수띠의 변화와 나중에 언급될 ^{13}C NMR 결과에 기준하여 생각하면 에스테르 교환반응이 진행될수록 결정화속도와 결정화양상에 큰 변화가 있음을 알 수 있다. 에스테르 교환반응의 온도의 존성을 알아보기 위하여 블랜드를 300 °C에서 0분 → 90분까지 열처리시키면서 얻어진 thermogram을 Fig. 3에 나타내었다. 이때 녹는온도가 점점 더 하강함을 볼 수 있는데 90분 후에는 191 °C까지 하강하여 285 °C 열처리시 때보다는 훨씬 변화속도가 빨라짐을 알 수 있다. 이와 같은 반응의 진행여부를 알아보기 위해서는 실재로 T_m 보다는 T_g 의 변화를 살펴보는 것이 더 타당하다. 그러나 본 연구에서 선택된 TR-4,6와 PBT는 그 상전이 온도가 거의 비슷하기 때문에 어려움이 많으며 특히 T_g 의 측정이 매우 어려워 T_m 의 변화를 관찰하였으며 단지 정성적 변화만을 고찰하였다. 실제로 PET나 PBT와 폴리아릴레이트 사이의 에스테르교환반응에서 Kimura 등^{15,16}은 T_g 뿐 아니라 T_m 과 T_c 의 변화도 에스테르 교환반응의 진행에 대한 좋은 지표를 사용될 수 있음을 보고

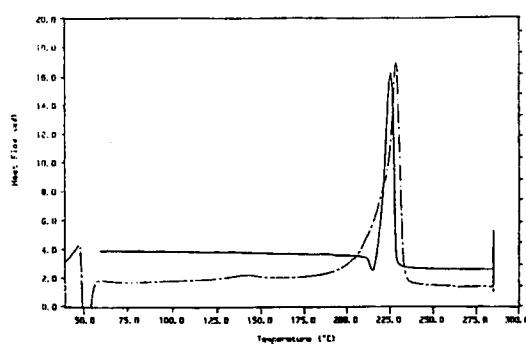


Fig. 2. DSC thermogram of TR-4,6(—) and PBT(---) obtained on the 1st heating run.

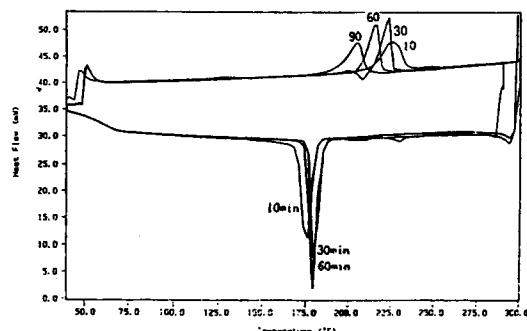


Fig. 3. DSC thermograms of TR-4,6/PBT(1/1) blend annealed at 285 °C for different annealing time with a heating and cooling rate 20 °C/min.

한 바 있다.

^{13}C NMR 분석법은 triad-4 액정중합체와 PBT의 블랜드에 대하여 보고한 Jo⁶의 방법을 이용하여 반응의 정량적 해석을 구하였다. TR-4,6와 PBT의 블랜드는 전체적으로 테레프탈레이트 단위(T), 옥시부틸렌 단위(B), 옥시헥실렌 단위(H), 4-옥시벤조일단위(O)로 구성되어 있으며 이들의 중합체 형성 순서가 에스테르교환반응에 큰 영향을 받게 된다. 이들로 구성된 모노머의 triad 구성순서를 분석하면 에스테르 교환반응의 성질 및 속도를 알 수 있게 된다. 가능한 triad 구성 순서별 조합을 보면 다음과 같이 17가지 경우가 가능하다.

B중심 triad : T-B-T, O-B-O, T-B-O.

H중심 triad : T-H-T, O-H-O, T-H-O.

T중심 triad : B-O-B, H-T-H, O-T-O, O-T-B, O-T-H.

O중심 triad : T-O-B, T-O-H, O-O-B, O-O-H, O-O-O, T-O-O.

여기서, T : $-\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-$, O : $-\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}-$,
B : $-\text{O}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2)\text{O}-$,
H : $-\text{O}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2)\text{O}-$

Fig. 4는 TR-4,6와 PBT의 ^{13}C NMR 스펙트럼으로 스펙트럼의 각 피크를 assignment하여 나타내었다. 여기에서 TR-4,6는 비록 butylene과 hexylene 그룹이 같이 포함되어 있으나 이들의 carbon은 산소에 인접해 있는 것과 그 안쪽에 메틸렌 상호결합에 의한것의 구별만 가능할 뿐 근본적으로 butylene과 hexylene의 차이는 구별되지 않는다. 1/1 블랜드에서 B/H는 초기의 전체조성에서 같은 량만큼 들어있다고 생각할 수 있으며 이들의 서열분석에서도 이와 같은 전제가 동반되었다. T.B.H.O 등의 스펙트럼 강도는 블랜드에서 이들의 존재량에 비례하게 되며 이

들의 완전한 스펙트럼해석을 위해서는 문헌⁶와 비교하여 assignment로 정하였다. TR-4,6의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 Fig. 4의 chemical shift를 Table 2에 나타내었다.

Fig. 5에 TR-4,6/PBT 블랜드(1/1)를 285 °C에서 시간에 따라 열처리한 시료의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 보였다. 열처리하지 않은 시료(0 min)의 경우 예상했듯이 이는 PBT 스펙트럼과 TR-4,6 스펙트럼의 산술적 합으로 나타나고 있으며 이들 사이의 상용성이 거의 없음을 말해주고 있다. 10분 동안 처리한 후의 스펙트럼에서는 chemical shift 자체의 변화는 없지만 이들의 강도에는 다소의 차이가 있음을 보여주고 있다. 이는 이미 고분자내의 화학반응이 조금씩 진행됨을 알 수 있게 하는데 chemical shift 위치에 변화가 없으

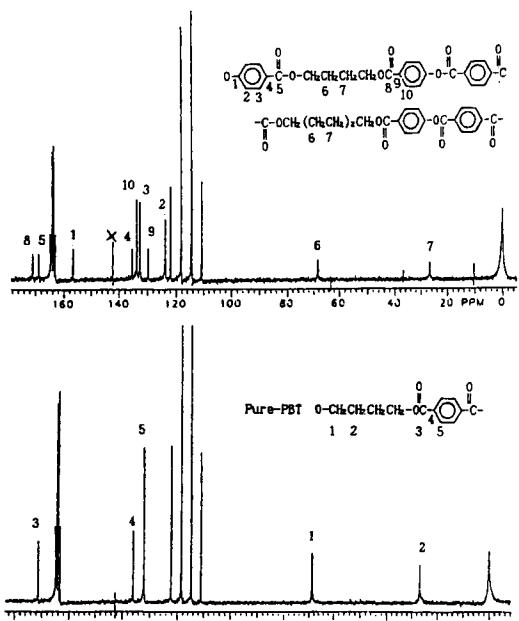
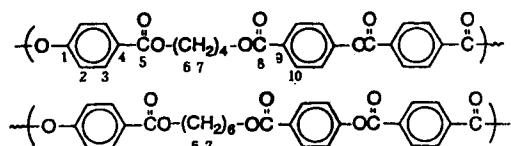


Fig. 4. ^{13}C NMR Spectra of TR-4,6 and PBT.

Table 2. Chemical shift of the TR-4,6 polymer

| Position | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-----|-------|
| Chemical shift(ppm) | 156.8 | 124.1 | 132.7 | 135.2 | 168.8 | 68.4 | 26.1 | 171.6 | 130 | 133.9 |



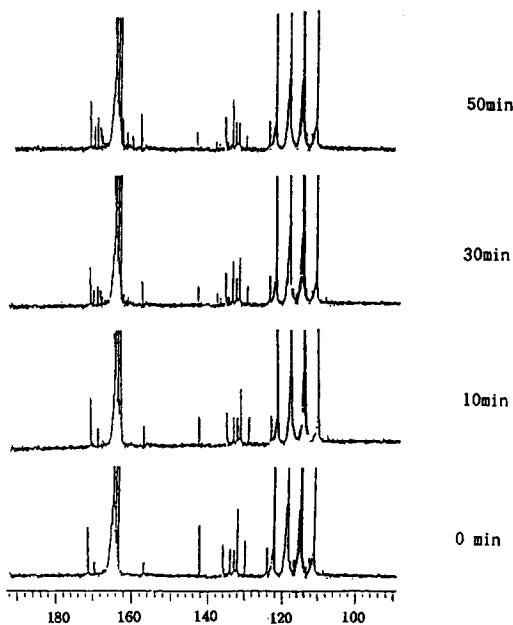


Fig. 5. ^{13}C NMR spectra of the blend of TR-4,6 and PBT(1/1) annealed at 285 °C for (0 min, 10 min, 30 min, 50 min) at upper field for aromatic carbons.

면서 강도의 변화가 보이는 것은 말단그룹에서의 α -cidolysis나 alcoholysis 등을 생각할 수 있으며 또는 TR-4,6와 PBT의 blocky한 에스테르교환 반응을 가정해 볼 수도 있다. 그러나 분자량이 큰 이들 중합체의 말단사슬에서 일어나는 화학반응은 말단그룹의 농도가 워낙 낮기 때문에 NMR로 검출하기는 어렵다. 따라서 본 연구에서 언급된 NMR 해석은 초기의 말단그룹 화학반응을 따로이 분리해서 보여주지는 않는다. 그러나 중합체를 형성하는 모노머의 서열을 연속 3단위로 확인함으로서 이들의 에스테르교환반응에 대한 좋은 특성을 충분히 설명할 수 있다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 시간이 경과함에 따라 166 ppm 이상의 chemical shift 값에서 많은 peak가 보이기 시작한다. 이는 서로 다른 환경의 carbonyl이 계속 생성됨을 보여주는 것이며 따라서 에스테르 교환반응이 점점 빠르게 일어남을 알 수 있다. 132 ppm 부근의 peak 변화에 큰 차이가 있음을 볼 수 있는데 여기에는 방향족 환 주위의 전자환경이 크게 달라진데 기인한 것이다. 열처리 후 60분 이후부터는 용매인 CF_3COOD 에 녹지 않은 부분이 나타났으므로 서열분석할 경우 이 부분은 제외하고 계산하였

다. 또 290 °C에서 열처리된 경우의 ^{13}C NMR에서는 285 °C 열처리의 경우와 대략 비슷한 양상을 보이지만 좀더 빠른 진행이 관찰되었다.

^{13}C NMR에 의한 정량분석은 몇 가지 제한적 조건 하에서 사용되어야 한다. 즉 서로 다른 화학환경의 탄소들은 각각 그들의 이완시간(relaxation time)이 다르고 핵 오-버 하우제 효과(Nuclear Overhouser Enhancement Effect)가 다르다는 점이다. 서로다른 서열의 세그멘트에 존재하는 비슷한 탄소들은 이와 같은 방법으로 정량분석이 가능하나 또 하나의 문제점이 있다. 즉, spin-lattice 이완시간(T_1)이 실험에서의 반복속도(기계적 반복측정속도)보다 더 짧은 탄소(주로 protonated carbon)의 경우에는 그 값의 신빙성이 결여된다. 따라서 이들 탄소의 T_1 과 NOE를 알아서 이들 값에 실험조건과 부합되는 상황에서 정량분석이 이루어져야 한다. Jo 등⁶은 TR-4,6와 화학구조가 유사한 TR-4에 대한 T_1 , NOE 등을 측정하였으며 chemical shift assignment를 위하여 모델화합물을 합성하여 이용하였는데 본 연구에서는 이 값을 인용하여 정량분석을 수행하였다. 즉, TR-4,6의 방향족 환에 있는 탄소들은 비슷한 이완시간과 NOE값을 갖게 되는데 quaternary 탄소와 carbonyl 탄소의 경우 실험오차내에서 거의 비슷한 값을 가지므로 이들을 중심으로 정량적 해석을 하는 것은 매우 타당하다고 생각된다. TR-4,6/PBT 블랜드의 에스테르 교환반응 후 얻어지는 acid와 hydroxy 분율에 대한 합은 전적으로 이들 최종물질에서 얻어지는 oxybenzoate 양에 의존하게 된다. Terephthalate 그룹에서는 두 개의 acid 잔기(H_1 , H_1')을 갖게 되고 butylene diol이나 hexylene diol에서는 2개의 알콜잔기(A_1 , A_1')를 가지며 oxybenzoate 그룹은 하나의 acid 잔기(H_2)와 하나의 알콜잔기(A_2)를 갖게 된다. 각 성분의 분율은 모노머 단위의 비에 따라 달라지게 되는데 H_1 , A_1 , H_2 , A_2 는 각각 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$[H_1] = [A_1] = \frac{[H_1 H_1]}{[H_1 H_1] + [A_1 A_1] + [A_2 A_2]} \quad (1)$$

for terephthalate or diol

$$[A_2] = [H_2] = \frac{0.5[A_2 H_2]}{[H_1 H_1] + [A_1 A_1] + [A_2 H_2]} \quad (2)$$

for oxybenzoate

에스테르 교환반응이 끝난 후 블랜드 중에 남아있

Table 3. Monomer sequence distribution properties of the triad annealed at 285 °C vs. annealing time

| Probability | Statistics | 0 min | 10 min | 20 min | 30 min | 50 min |
|-------------|------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| P(BTB/HTH) | 0.234 | 0.336 | 0.330 | 0.315 | 0.265 | 0.225 |
| P(OTB/OTH) | 0.216 | 0.001 | 0.003 | 0.008 | 0.019 | 0.028 |
| P(OTO) | 0.048 | 0.291 | 0.291 | 0.279 | 0.225 | 0.193 |
| P(TOB/TOH) | 0.216 | 0.281 | 0.272 | 0.251 | 0.228 | 0.210 |
| P(OOB/OOH) | 0.097 | 0.004 | 0.006 | 0.015 | 0.036 | 0.065 |
| P(OOO) | 0.097 | 0.010 | 0.020 | 0.035 | 0.092 | 0.123 |
| P(TOO) | 0.044 | 0.000 | 0.000 | 0.012 | 0.020 | 0.028 |

Table 4. Monomer sequence distribution properties of the triad annealed at 290 °C vs. annealing time

| Probability | Statistics | 0 min | 10 min | 20 min | 30 min | 50 min |
|-------------|------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| P(BTB/HTB) | 0.234 | 0.336 | 0.320 | 0.301 | 0.235 | 0.220 |
| P(OTB/OTH) | 0.216 | 0.001 | 0.005 | 0.015 | 0.031 | 0.059 |
| P(OTO) | 0.048 | 0.291 | 0.270 | 0.240 | 0.200 | 0.129 |
| P(TOB/TOH) | 0.216 | 0.281 | 0.262 | 0.238 | 0.221 | 0.216 |
| P(OOB/OOH) | 0.097 | 0.004 | 0.008 | 0.029 | 0.039 | 0.052 |
| P(OOO) | 0.097 | 0.010 | 0.022 | 0.038 | 0.094 | 0.125 |
| P(TOO) | 0.044 | 0.000 | 0.000 | 0.014 | 0.022 | 0.030 |

는 알콜성분과 acid성분의 존재확률은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P(H_i) = \frac{[H_i]}{\sum_{i=1}^2 [H_i]}, P(A_k) = \frac{[A_k]}{\sum_{k=1}^2 [A_k]} \quad (3)$$

Diad 에스테르결합에 대한 존재확률은 (3)식의 각 확률을 곱한 $P(H_1)P(A_2)$ 과 같으므로 이들의 조합으로 필요로 하는 triad의 확률을 구할 수 있다. 예를들면 $P(H_1) \cdot P(A_1) \cdot P(H_2)$ 같은 경우의 triad나 이에 상응하는 다른 조합의 존재확률을 얻을 수 있게 되는 것이다. 따라서 TR-4,6/PBT 블랜드의 에스테르교환반응에서는 다음과 같은 triad 단위의 확률이 계산될 수 있다.

$$\begin{aligned} P(BTB/HTB) &= 4(T)^3, P(OOO) = (O)^3, P(OTO) = (O)^2(T), \\ P(OTB) &= P(OTH) = P(TOB) = P(TOH) = 4(O)(T)^2, \\ P(OOB) &= P(TOO) = 2(T)(O)^2 \end{aligned} \quad (4)$$

여기에서 (T)와 (O)는 각각 블랜드의 반복단위내에 있는 terephthalate와 oxybenzoate의 농도이다. 통계적 처리를 위하여 7가지의 triad 생성에 대한 확률 계산만으로 서열분포를 조사하였다.

즉, BTB/HTB, OTB/OTH, OTO, TOB/TOH, OOB/OOH, OOO, TOO의 모노머 분포만을 285 °C와 290 °C에 대하여 측정 계산하였다.

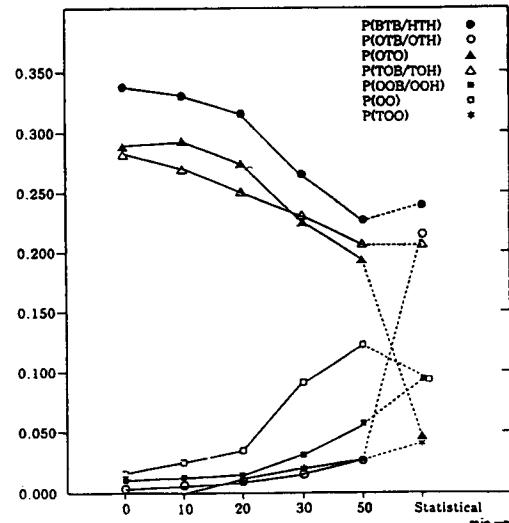


Fig. 6. Monomer sequence distribution of the triad annealed at 285 °C vs. annealing time.

측정은 50 min 열처리 블랜드까지 계속하였는데 그 이상은 용매불용성분이 너무 많아 data로 취하지 않았다. Table 3과 4 및 이들을 plot한 Fig. 6, 7에서 볼 수 있듯이 그 상대적 값의 차이는 있으나 T중심 triad와 O 중심 triad의 경우 열처리시간이 경과함에 따라서 통계적 확률값에 균형해감을 알 수 있다. 여기에서 특히 주목할 점은 반응초기(0 min)에서의 값

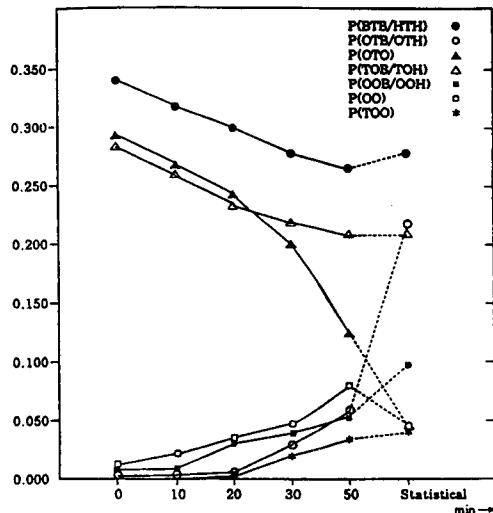


Fig. 7. Monomer sequence distribution of the triad annealed at 290 °C vs. annealing time.

이 시간이 지남에 따라 그 변화의 폭이 점점 커지고 있다는 점과 10 min 정도의 짧은 시간내에서는 별로 큰 변화가 없다는 사실이다. 이는 반응초기에는 두 구성고분자의 blocky형 고분자가 형성되다가 점차 randomize됨을 말해준다. 즉, 반응초기에는 TR-4,6 블록과 PBT 블록으로 구성된 긴 블록공중합체의 존재를 생각할 수 있으며 시간이 지남에 따라 이들 블럭의 길이가 점차 줄어들어 통계적 값에 접근함을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 에스테르 교환반응의 특별한 측면사용 없이도 블랜드 중 에스테르교환이 이루어질 수 있음을 나타내는 것으로 매우 흥미로운 것이다. 또 작은 온도차(285 °C와 290 °C)에도 불구하고 290 °C 열처리의 경우 상당히 빠른 속도로 에스테르 교환반응이 진행됨을 알 수 있다. 예를들면 통계적 확률값 P(BTB/HTH)가 0.234인데, 20분간 열처리한 후 확률을 보면 0.315(285 °C), 0.301(290 °C)로서 290 °C 열처리의 경우가 285 °C 열처리의 경우보다 훨씬 많이 통계적 확률값에 접근해 있음을 알 수 있다. 이는 290 °C에서 에스테르 교환반응의 속도가 285 °C의 속도보다 더 높음을 뜻하며 점점 통계적 마구잡이 형태의 공중합체에 접근해감을 보여주는 것이다. 그러나 oxybenzoate가 연속으로 3단위 연결되어 있는 경우의 확률 P(OOO)를 보면 반응시간 50 min에서 0.123(285 °C), 0.125(290 °C)로서 통계적 확률값인 0.097을 훨씬 상회하고 있음을 볼 수 있다.

이는 반응중 O중심 triad 특히 oxybenzoate의 block이 예상보다 많이 생겨날 수 있음을 의미하는데 이와 같은 사실은 비슷한 고분자구조의 crystal induced polymerization에 대하여 연구한 Lenz 등¹⁷의 보고와도 잘 일치되는 것이다. Table 3, 4의 시간경과에 따르는 에스테르교환반응의 진행은 앞에서 언급한 IR, DSC의 결과와도 잘 일치된다. 또 에스테르 교환반응의 측매를 사용하여 교환반응속도를 잘 조절할 경우 자체내 상용화제(*in-situ* compatibilizer)의 개발을 가능케 할 수 있다고 생각된다. 즉 반응초기에 생성되는 block 공중합체는 블랜드의 두 성분과 모두 잘 섞일 수 있기 때문이다.

결 론

Poly(butylene terephthalate)와 열방성액정중합체인 TR-4,6를 285 °C와 290 °C에서 열처리한 후 이를 사이의 에스테르 교환반응을 IR, NMR, DSC 등에 의하여 조사하였다.

반응초기에 두 구성고분자의 blocky형 고분자가 형성되다가 점차 randomize됨을 알 수 있었으며 측정된 ¹³C NMR의 통계적 계산에서 terephthaloyl 중심 triad와 oxybenzoyl 중심 triad의 경우 열처리 시간이 늘어남에 따라 점차 통계적 확률값에 접근해감을 알 수 있었다.

또 용융블랜드의 온도인 285 °C에서 특별한 측매 사용 없이도 에스테르 교환반응이 진행될 수 있음을 알 수 있었다.

이 논문은 1995년도 조선대학교 우수연구센터 기자재활용에 의해 연구되었음.

인 용 문 헌

1. Stupp, S. I.; Moore, J. S.; Martin, P. G. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1228.
2. Martin, P. G.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1222.
3. Moore, J. S.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1217.
4. Jin, J. I.; Kang, S. C.; Chang, J. H. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. Ed.* **1993**, *31*, 259.
5. Jin, J. I.; Chang, J. H.; Hatada, K.; Ute, K.; Hotta, M. *Polymer* **1992**, *33*, 1374.
6. Jo, B. W.; Chang, J.-H.; Jin, J.-I. *Polym. Eng. Sci.*

- 1995, 35, 1615.
7. Gerard, A.; Laupretre, F.; Monnerie, L. *Macromolecules* **1993**, 26, 3313.
 8. Allen, R. A.; Ward, I. M. *Polymer* **1992**, 33, 5191.
 9. Rutledge, G. C. *Macromolecules* **1992**, 25, 3984.
 10. Bedford, S. E.; Yu, K.; Windle, A. H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 1765.
 11. Macdonald, W. A.; Mclenaghan, A. D. W.; Mclean, G.; Richards, R. W.; King, S. M. *Macromolecules* **1991**, 24, 6164.
 12. Rafalko, J. J.; Borzo, M.; Choe, E. W.; Jaffe, M. *Polym. Prepr.* **1993**, 34, 770.
 13. Ober, C. K.; Jin, J. I.; Lenz, R. W. *Polym. J.* **1982**, 14, 9.
 14. Bang, M. S. *A Study on the in-situ Composite of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers*, Ph.D. Dissertation, Chosun Univ., 1993.
 15. Kimura, M.; Porter, R. S.; Salee, G. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1983**, 21, 365.
 16. Kimura, M.; Porter, R. S.; Salee, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 1629.
 17. Lenz, R. W.; Jin, J. I.; Feichtinger, K. A. *Polymer* **1983**, 24, 327.