

Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) 공중합체의 서열분포

정해은, 신연수, 이명훈, 박상순*, 최종소
 광운대학교 화학공학과, *캠엔텍(주) 부설연구소

Sequence Distribution of Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolymer

Hea Eun Jeong, Yeon Soon Shin, Meong Hun Lee, Sang Soon Park*, Joong So Choi
 Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul Korea

*Institute of Technology ChemEnTech Inc. Seoul Korea

서론

많은 연구자들은 공중합체의 형태를 연구함에 있어서 이들의 조성이 다성분계 공중합체인지 단순한 고분자물질의 블랜드 형태로 이루어져 있는가를 서열분포(sequence distribution) 분석을 통해서 측정되어진 degree of randomness를 해석함으로써 밝히고자 시도된 바 있다[1~4].

이러한 연구의 일환으로 Yamadera 등[5]은 poly(ethylene terephthalate) (PET)와 지방족 폴리에스테르인 poly(ethylene sebacate) (PES) 등을 공중합시켜 얻어진 공중합체는 ¹H-NMR로 결정된 트리아드(triads)의 몰분율로 서열분포의 조사를 행하여 보고한 바 있다. 또한 Kobayashi 등[6]은 styrenemethyl(methacrylate-n-butyl acrylate ter-polymer) 공중합물의 연구에서 ¹H-NMR을 해석하여 average diad concentration를 결정하여 여러 가지 기본특성이 서열분포의 변화에 따라 달라짐을 보고 하였다. Lenz 등[7,8]은 poly(ethylene terephthalate-co-succinate) 공중합물의 연구에서 열처리 후, 두 공중합물의 결정화도가 증가되는 것은 에스테르교환반응에 의해 sequence length가 길어지기 때문이라고 보고한 바 있었다. 이와 같은 연구를 바탕으로 하여 방향족인 dimethylene terephthalate(DMT)와 지방족인 adipic acid(AA)를 1,4-butane diol (BD)와 공중합하여 서열분포분석을 통한 무질서도를 밝혀보고자 한다.

실험

1. 시약

사용한 출발물질로는 adipic acid(AA, Aldrich), 1,4-butane diol(BD, Aldrich), dimethylene terephthalate(DMT, Aldrich)를 특별한 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 또한 촉매로는 zinc acetate dihydrate(ZnA), tetrabutyl titanate(TBT)를 열안정제는 trimethylphosphate (TMP)로 Aldrich사의 특급시약을 각각 사용하였다. ZnA와 TBT 촉매들은 2wt% BD용액으로 제조하였다.

2. PBAT 공중합체 제조

PBAT 제조에 있어서는 에스테르교환반응장치와 중축합반응장치가 부착된 3kg 반응기를 이용하였으며 에스테르교환반응장치에 DMT를 먼저 투입하여 완전히 녹인 후 BD와 Ti/Zn계복합촉매를 투입하여 bis(4-hydroxybutyl terephthalate) (BHBT) oligomer를 얻었다. 이후 BHBT 존재하에서 출발물질인 AA와 BD를 재차 반응기에 투입하고 PBAT cooligomer를 얻었다. 상기 중축합반응에서 열안정제로 TMP를 투입한 후 반응온도 250°C 진공상태에서 4시간동안 진행하여 PBAT 공중합체를 얻었다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 AA/DMT 함량별로 얻어진 PBAT 공중합체를 500MHz $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 결과를 나타내었다.

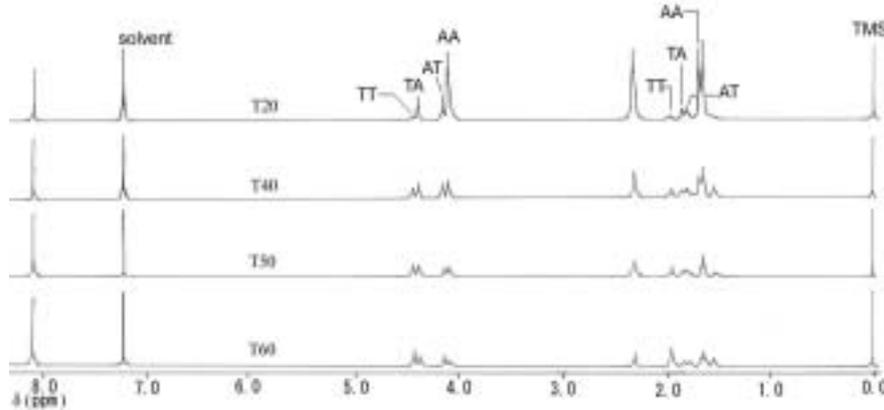


Fig. 1. Butylene proton peak splitting of $^1\text{H-NMR}$ spectra with DMT composition ratios in PBAT copolyester

결과를 살펴보면 1.66ppm, 2.32ppm에서 adipate unit와 8.09ppm에서 terephthalate unit의 피이크가 관찰되었다. 또한 1.70~1.97ppm과 4.10~4.43ppm 영역에서 butylene unit의 양성자 피이크가 관찰되었다. 이때 butylene unit가 4개의 피이크로 분열되어있음을 볼 수 있다. 이것은 butylene unit가 ester 그룹의 acid unit와 결합시 놓일 수 있는 각기 다른 환경에 따른 것으로, 양쪽에 adipate 또는 terephthalate unit만이 결합되어있는 2개의 homo-unit(AA, TT)인 경우와 각기 하나씩 교차되어있는 2개의 hetero-unit (AT, TA)인 경우가 있다. 각기 다른 4가지 환경에서의 화학적 이동의 변화로 인하여 피이크는 4개로 분리된다.[5] 이러한 관점에서 homolinkage와 heterolinkage로부터 얻어진 4개의 sequence의 시그널 위에 약식으로 AA, AT, TA, TT로 표현하였다.

각 함량별 PBAT 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 결과는 Yamada와 Murano[5]가 제시한 식에 의해 Table 1과 같이 정리하였다. f_{AA} 는 adipate unit와 butylene unit가 결합되고 f_{TT} 는 terephthalate unit와 butylene unit가 결합된 homo-unit의 NMR 피이크 상의 강도비를 나타내며, $f_{AT}+f_{TA}$ 는 hetero-unit의 강도비를 나타낸다. 이것은 Fig. 2과 같이 DMT함량별 sequence 분포를 알 수 있으며, 다음 식에 의해 homolinkage와 heterolinkage의 각각의 몰분율(P_A , P_T)을 구할 수 있게 된다.

$$P_A = \frac{f_{AT} + f_{TA}}{2} + f_{AA} \quad P_T = \frac{f_{AT} + f_{TA}}{2} + f_{TT}$$

만약 PBAT 공중합체 사슬의 하나의 단위체로 한 끝에서 반대 끝까지 살펴보면 A 다음에 T가 나올 가능성(P_{AT})과 T다음에 A가 나올 가능성(P_{TA})을 다음으로 알 수 있다.

$$P_{AT} = \frac{f_{AT} + f_{TA}}{2P_A} \quad P_{TA} = \frac{f_{AT} + f_{TA}}{2P_T}$$

여기서 다음 식에 의해 randomness(B)를 알 수 있다.

$$B = P_{ST} + P_{TS}$$

Fig. 3은 DMT 함량별 randomness를 나타낸 것으로 DMT 함량에 상관없이 전반적으로 1로 나타났다. 이는 Yoshie 등[9]이 발표한 Bernoullian statistics 결과에 의해 B값이 1이면 통계학적으로 무질서한 분포를 이룬다는 연구와 같이 무질서한 분포를 가짐을 알 수 있었다.

또한 다음으로부터 adipate unit과 terephthalate unit의 평균 블록길이를 알 수 있었다.

$$\begin{aligned} \bar{L}_{nA} &= \frac{2P_A}{f_{AT} + f_{TA}} = \frac{1}{P_{AT}} & \bar{L}_{nT} &= \frac{2P_T}{f_{AT} + f_{TA}} = \frac{1}{P_{TA}} \end{aligned}$$

Fig. 4는 평균 블록길이를 DMT 함량별로 나타낸 것으로 terephthalate unit의 DMT 함량이 증가할수록 평균블록길이가 증가하면서 상대적으로 블록성을 띠고, 반대로 adipate unit은 블록성이 떨어지는 결과를 확인할 수 있었다.

Table 1. Results of sequence distribution calculated from butylene peak of NMR data.

	T(mol)	f_{AA}	$f_{AT} + f_{TA}$	f_{TT}	P_A	P_T	P_{AT}	P_{TA}	B	\bar{L}_{nA}	\bar{L}_{nT}
PBA	0	100	-	-	100	-	-	-	-	-	-
T20	0.202	0.631	0.327	0.042	0.794	0.206	0.206	0.796	1.056	4.85	1.26
T40	0.396	0.344	0.488	0.168	0.588	0.412	0.412	0.592	1.004	2.41	1.69
T50	0.495	0.250	0.499	0.251	0.499	0.501	0.500	0.499	0.999	2.00	2.01
T60	0.611	0.153	0.477	0.370	0.391	0.609	0.610	0.392	1.002	1.64	2.55
PBT	100	-	-	100	-	100	-	-	-	-	-

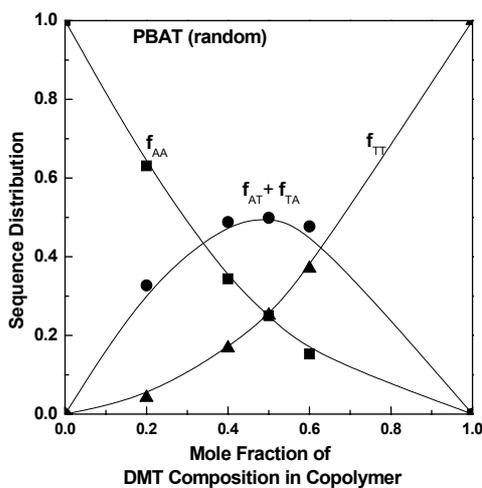


Fig. 2. Sequence distribution of PBAT calculated by Bernoullian statistics

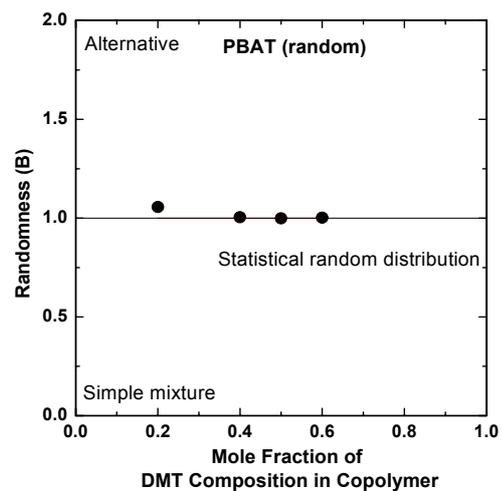


Fig. 3. Degree of randomness of PBAT copolyester with DMT composition ratios in copolymer

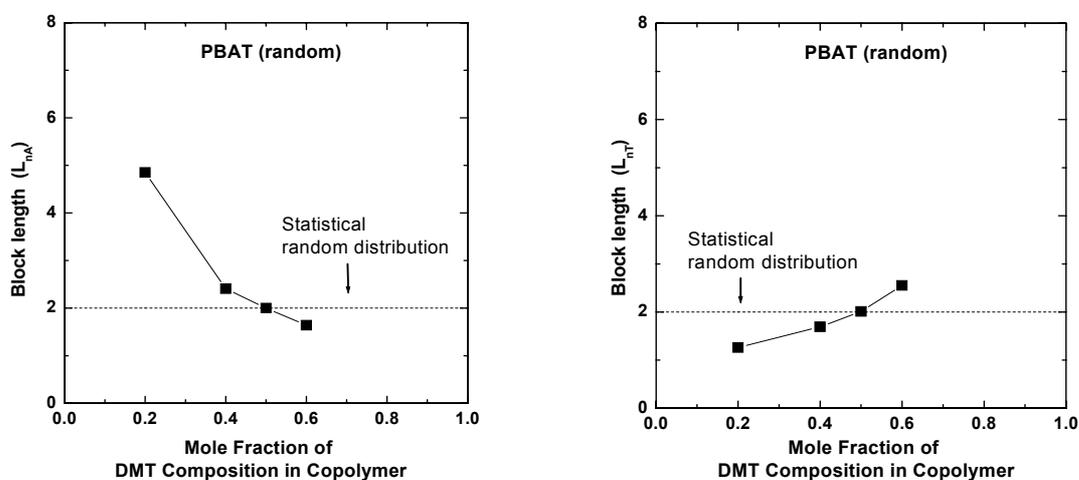


Fig. 4. Average Block Length of PBAT Copolymer : (a) average block length of adipate unit, (b) average block length of terephthalate unit

결론

에스테르교환반응과 중축합반응을 거쳐 합성한 PBAT 공중합체를 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 서열분포변화를 살펴본 결과 DMT의 투입량에 따라 평균 블록길이의 상대적 차이를 보였으나 전반적으로 투입량에 관계없이 통계학적 무질서한 분포를 가짐을 알았다.

참고문헌

1. Peebles, Jr. L. H., *Macromolecules*, **7**, 72(1974).
2. Bloembergen, S., Holden, D. A., Bluhm, T. L., Harmer, G. K., Marchessault, R. H. *Macromolecules*, **22**, 1663(1989).
3. Jin, J. I., Chang, J. H., Hataca, K., Ute, K. and Hotta, M., *Polymer*, **33**, 1374(1992).
4. Yoo, J. H. Y., Umemotm, S., Kikutane, T. and Okui, N. *Polymer*, **35**, 117(1994).
5. Yamadera, R. and Murano, M. J. *Polym. Sci. Part A-1*, **5**, 2259(1967).
6. Kobayashi, M. J. *Polym. Sci.*, **35**, 299(1988).
7. Lenz, R. W., Matin, E. and Schuler, A. N. J. *Polym. Sci.*, **11**, 2265(1973).
8. Lenz, R. W. and Schuler, A. N. J. *Polym. Sci.*, **63**, 343(1973).
9. Yosihie, N., Inoue, Y., Yoo, H. Y. and Okui, N., *Polymer*, **4**, 1931(1994).