30C01

Thermal Degradation and Hydrolysis Behavior of PBS

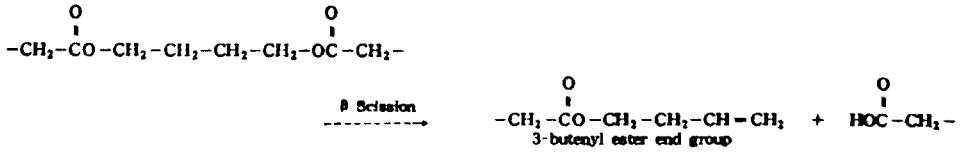
황정준, 박상순, 임승순
한양대학교 섬유공학과

서론

일반적으로 선형 축중합 고분자계는 열에의한 분해와 가수분해가 쉽게 일어나는 것으로 알려져 있다. 최근 생분성 고분자로 알려져 있는 지방족 폴리에스테르계인 Poly(butylene succinate) (PBS)의 분해경로는 방향족을 함유하고 있는 고분자의 분해기구가 잘 규명되어 있는 것에 비해 잘 알려져 있지 않다.[1~3] 이에 PBS의 열적거동 및 각 첨가제인 아인산계, 인산계 열안정제과 산화방지제들에 따른 열적거동에 대한 영향평가를 위해서 분해시간에 따른 산말단기 및 점도변화를 측정해 보았다. 특히, 본 실험에서는 PBS의 분해반응의 초반거동을 중시하여 분해실험을 실행하였다. 또한 PBS의 가수분해거동을 대표적 방향족 폴리에스테르인 PET의 가수분해거동과 비교 하기위해서, 점도 및 산말단기 변화를 가수분해시간에따라 측정, 비교하였다.

예상되어지는 PBS의 분해 기구는 Scheme I에서와 같이 PBS 중합물의 주쇄에서의 β-scission에 의한 3-butenyl ester end group과 산말단기로 분해되며, 이러한 분해가 지속적으로 발생하고 있을 것이라고 예측을 할 수 는 있다. 그러나, 아직까지 명확히 규명되지 않았다.

Scheme I Fragmentation of Butylene Subunits



실험

합성되어진 PBS를 사용하여 220℃, 240℃, 260℃하 질소분위기에서 120분간 일정시간 간격으로 급냉시켜 시료을 얻었다. 그리고, PBS에 촉매 및 여러 첨가제를 가하며 240℃항온인 질소분위기하에서 10, 20, 30분 간격으로 급냉시켜 시료를 취했다. 그리고, 사용되어진 촉매는 Tetrabutyl titanate (TBT), 첨가제[4]는 인산계 열안정제인 Triphenyl phosphate (TPPa), Trimethyl phosphate (TMPa), Triethyl Phosphate (TEPa), Tricresyl Phosphate (TCPa), Triethylhexyl phosphate (TEHPa), 아인산계 열안정제인 Triphenyl phosphite (TPPi), Tristearyl Phosphite (TSPi), 산화방지제인 Irganox 1222, Irganox B225, Irganox B900, Ultranox 626, Cyanox 1790, Cyanox 2777 이었다.

TBT는 PBS 50g당 0.25g, 0.5g을 취했고, 열안정제는 TPP에서 50ppm, 100ppm, 200ppm 다른 열안정제는 TPP 100ppm을 기준으로 환산되어진 PBS 1g당 4×10^{-7}mol를 취하여 상호 비교를 하였고, 산화안정제들은 100ppm을 가했다. TGA를 이용하여 220℃, 240℃, 260℃에서의 weight residue를 질소분위기하 분해시간에 따라 측정하였고, CE-3000 Visible Spectrophotometer를 이용하여 yellowness(b)값을 측정, 색상변화를 살펴보았다. 점도는 Ubbelohbe Viscometer를 사용하여 오차 ±0.05℃의 Uni-thermobath내 25℃에서 chloroform에 용해시킨 시료의 inherent viscosity를 측정하였다. 산말단기는 Metrohm사의 Potentiometric Titrator를 이용하여 benzyl alcohol에 녹인 시료를 0.02N-KOH용액으로 적정하였다.

가수분해는 100℃의 물에서 PBS와 PET를 300μ이하 mesh로 milling한 시료를 이용하여 100분간 10분간격으로 시료을 얻어 점도와 산말단을 측정, 비교하였다.

결과 및 고찰

아래 그림은 220℃, 240℃, 260℃에서 분해시간에 따른 점도의 변화로서, 초반 30분간 급격한 점도의 감소를 보여주고 있어, PBS의 초기분해가 급격함을 알 수 있다.

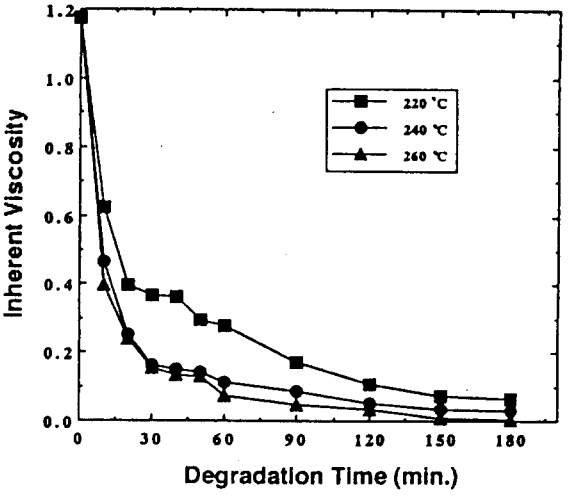


Fig. Inherent Viscosity of PBS according to Degradation Time determined by Viscometer at 220℃, 240℃ and 260℃.

다음 그림은 240℃에서 촉매에 의한 분해정도를 규명하기위해 TBT의 함량을 달리하여 분해시간에 따라 점도를 측정한 것으로, reference인 첨가제 없이 분해되어진 PBS보다 점도값이 다소 낮았지만, 큰 차이없이 분해시간에 따라 점도값이 감소하고 있었다.

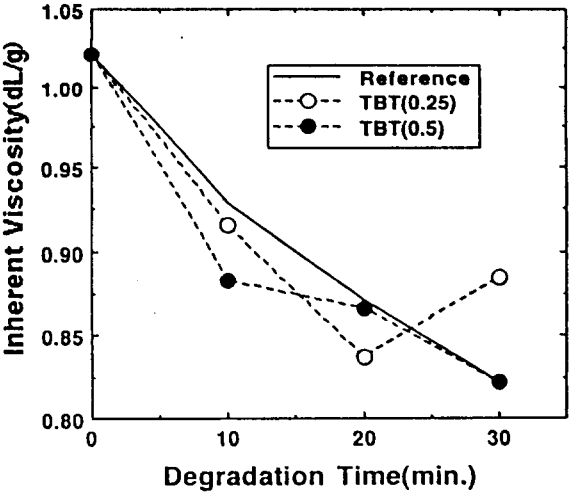


Fig. The Change of Inherent Viscosity of PBS with Degradation Time with TBT contents (0.25g, 0.5g) under nitrogen gas in 240°C

결론

PBS는 분해반응 초반에 급격한 분해가 일어난 뒤, 점차로 분해가 증가하고, TBT촉매 외에 다른 첨가제들은 오히려 분해를 촉진하고 있는 것으로 보였다. TBT촉매는 PBS합성시 첨가되어, 그 이상으로 첨가하여도 촉매가 영향을 줄 수 있는 임계량이 있기 때문에 PBS의 열적거동에는 큰 영향이 없었던 것으로 보인다. 그리고, 첨가제들의 열분해 방지에 아무런 도움을 주지 못했다. PBS의 가수분해는 초반 분해 뒤, PET에 비해서 일정시간 동안 점도와 산말단기의 감소가 지연되고 있다.

참고문헌

1. B. Plage and H. R. Schulten, *Macromolecules* **23**, 2642 (1990).
2. G. Montaudo, *Macromolecules* **24**, 5829 (1991).
3. M. Mohammadian, N. S. Allen, and M. Edge, *Textile Res. J.* **61**(11), 690 (1991).
4. S. Chang, M. F. Sheu, and N. H. Chang, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2053 (1982).