

## PAS/PAT 공중합물의 미세구조와 열적성질

박 상순, 임 승순

한양대학교 공과대학 섬유공학과

## 서론

여러가지 성분비로 이루어진 공중합물들은 반응온도 및 출발물질의 합성조건에 따라 *sequence* 분포를 변화시킨다고 알려져 있으며, 이러한 *sequence* 분포의 결과를 해석하면 중합물의 분자쇄가 어떤 구조형태-블랜드, 블럭 및 랜덤형태-를 갖는가를 판단할 수 있다고 보고되었다.<sup>1</sup> 이러한 공중합물에서의 결정화거동은 다음과 같이 세가지 형태로 나눌 수 있다고 알려져 있다.<sup>2</sup> 첫째는 결정을 형성할 수 있는 각각의 요소가 서로 다른 요소를 배제하며, 독립적으로 결정을 형성하는 것이고, 다음은 한쪽에서는 독립적으로 결정이 형성되고 다른쪽에서는 어느정도 공결정화가 발생하는 경우이다. 마지막으로 전범위에 걸쳐 격자파라미터가 한쪽 결정에서 다른쪽 결정으로 연속적으로 변화하며 공결정화하는 경우가 이에 속한다. 이러한 성질중 공결정화거동은 폴리에스테르계 공중합물에서는 일어나기 어렵지만 폴리아미드계 공중합물에서는 공결정화가 쉽게 일어난다고 보고되어져 왔다. 그 이유에 대해 Edgar와 Hill<sup>3</sup>은 폴리에스테르/폴리아미드계 공중합물의 경우에는 *p*-페닐렌의 결합이 분자쇄상에서 기울어지는 경향이 있어 결정형성에 방해작용을 일으키기 때문에 공결정화하기 어렵고, 폴리에스테르/폴리아미드계 공중합물의 경우에는 아미드기에 의한 강력한 수소결합력에 의하여 *p*-페닐렌의 결합이 분자쇄의 선상에 끌어 당겨져서 분자쇄가 규칙적으로 밀착되므로 공결정화가 발생한다고 설명하였다. 그러나, 최근에는 폴리에스테르계 공중합물의 경우에도 많은 공결정화현상이 보고되고 있으며<sup>4</sup>, 이러한 현상은 주로 랜덤공중합물인 경우에 잘 일어난다고 알려져 있다. 즉, 랜덤공중합물의 결정화는 결정을 형성할 수 있는 *sequence*길이의 차이에 의해서 달라지는데, 어느 한쪽으로 결정이 지배될 때 *sequence*길이가 길어야 쉽게 결정을 형성할 수 있다고 보고 있다. 이를 Lenz<sup>5</sup>는 poly(ethylene terephthalate-co-succinate) 공중합물의 연구에서 *terephthalate*의 조성이 풍부한 각각의 공중합물들을 열처리시 용점 및 결정화도가 증가하는데 이것은 *terephthalate unit*에 의한 blockiness의 증가 (또는 *terephthalate unit*의 *sequence* 길이의 증가)에 의한 것이라고 보고한 바 있었다. 이와 같이 많은 연구에도 불구하고 PAS/PAT의 공중합물의 경우에 있어서 *sequence* 분포와 결정화거동을 관련시킨 연구가 지금까지 보고되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 이러한 공중합물의 함량별 *sequence* 분포와 결정화거동을 관련지어 PAS/PAT 공중합물의 특성을 살펴 보았다.

## 실험

질소기류하 160℃에서 20분간 BHBT (또는 BHET)를 완전히 녹여 SA와 BD (또는 EG)의 혼합비율 (SA:BD (또는 EG)=1:1.2)을 일정하게 유지하면서 조성별 PAS/PAT co-oligoester를 얻었다. 이때 사용된 촉매는 TIP ( $1.5 \times 10^{-3}$  mol/mol SA)이었으며, 210℃까지 일정온도로 승온시키면서 직접에스테르화반응을 진행시켰다. 얻어진 PAS/PAT co-oligoester 150g을 취하여 안티몬촉매 (400ppm/g oligomer)를 사용하였으며, 반응온도 250℃에서 진공하 4시간동안 중축합반응시켜 PAS/PAT공중합물을 얻었다.

## 결과 및 고찰

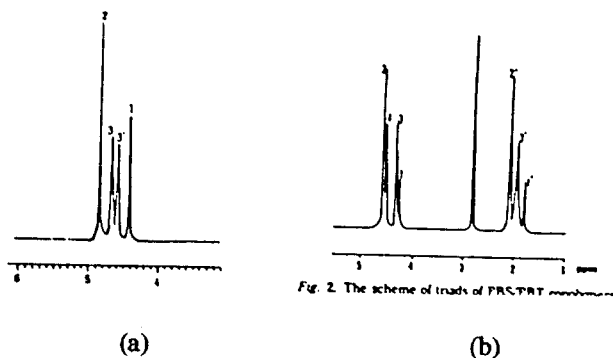


Figure 1

Fig. 1은 PAS/PAT 공중합물의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 결과를 나타낸 것이다. 그중 한 예로 Fig. 1(a)는 PES/PET (ET3) 공중합물의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 결과로써, 에틸렌기의 양성자는 각기 피이크가 네가지로 분리됨을 보여주고 있다. 에틸렌 단위를 중심으로 양쪽에 동일한 단량체가 결합되는 형태와 서로 다른 공단량체가 결합하는 형태에 따라 피이크는 분리되었다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 에틸렌기를 중심으로 S-E-S, S-E-T (또는 T-E-S), T-E-T의 세가지 종류의 트리아드배열이 가능하다. 즉, 양쪽에 succinate (S) unit가 결합한 경우 (1), 한쪽에 succinate (또는 terephthalate)가 다른 한쪽에는 terephthalate (또는 succinate)가 결합한 경우 (3 및 3'), 그리고 양쪽에 terephthalate (T) unit가 결합한 경우 (2)의 피이크가 나타났는데, 이때 3과 3'의 양성자는 화학적으로 동일하지 않음을 알 수 있다. 따라서 3과 3' 피이크은 불균일계 결합의 양을 나타내는 척도로써, 에틸렌사슬의 양성자 피이크가 서로 다르게 화학이동이 일어남을 보여 주고 있으며, 이들 피이크 강도는 대체적으로 동일하게 나타나고 있다.

또한 Fig. 1(b)는 PBS/PBT (ST3)공중합물의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 결과로써, butylene unit chain

의 양성자피크가 각기 3개와 4개로 갈라짐을 보여준다. 양쪽에 succinate unit가 결합한 경우 (1, 1'), 한쪽에 succinate unit가 다른 한쪽에는 terephthalate unit가 결합한 경우 (3, 3', 4), 그리고 양쪽에 terephthalate unit가 결합한 경우 (2, 2')를 관찰하였다. 따라서 3과 3', 4 피크들은 heterogeneous linkage의 양을 나타내는 척도로서, butylene chain의 양성자피크가 서로 다르게 chemical shift됨을 보여주었다. 이와같이 PAS/PAT공중합물들간의 상호작용으로 피크들이 갈라지는 결과를 발견하고 이들을 해석하는데 degree of randomness (B)의 개념을 도입하였고, 또한 S 와 T unit의 sequence 평균블럭길이 ( $L_{ns}$ ,  $L_{nt}$ )는 각각  $P_{ST}$  및  $P_{TS}$ 의 역수값으로 계산하였다.

또한 본 연구자들은 PAS/PAT 공중합물이 PAS와 PAT간에 연합으로 인한 공결정화가 일어나지 않는다는 가정에서 Flory식을 적용할 수 있었다. 따라서 PAS/PAT 공중합물의 용점이 단지 T unit의  $X_a$ 에만 의존하는지 아니면 트리아드분율 (F)에 더욱 의존하는지를 이론적으로 확인하고자  $P$ 를 여러가지 방법으로 설정하여 이들을 살펴보았다. 마지막으로, PAS/PAT 공중합물의 결정화를 X-선 회절결정패턴을 살펴 공결정화의 여부를 판단하고자 하였다. 이러한 공결정화현상은 공중합시 어떤 종류의 alkylene unit (에틸렌, 부틸렌등)를 사용했는가의 요인으로 생각되지만 세부적인 원인규명은 아직 확실하지 않다.

## 결론

$^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 PAS/PAT 공중합물의 미세구조를 파악하여 degree of randomness (B)를 측정된 결과, 대체적으로 랜덤분포에 가까웠다. 용점거동을 살펴본 결과 DMT의 함량이 증가할수록 일정조성까지 용점이 감소하다가 다시 증가하는 경향을 나타냈으며 일정조성에서 공용점이 존재함을 확인 하였다. X-선 회절패턴의 분석 결과, 각각의 공중합물들은 일정조성에서 격자전이현상이 발생하였으며, 대다수의 폴리에스테르 공중합물들은 어느 한쪽방향으로 결정화가 지배된다고 보았지만, PES/PET 공중합물의 경우에는 일부 PES의 부분이 PET의 결정내에 연합하여 공결정화됨을 확인하였다.

## 참고문헌

1. R. Yamadera and S. Go, *J. Polym. Sci. Polym. A-1*, **5**, 2259 (1969).
2. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, and V. A. Vasnev, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2209 (1973).
3. O. B. Edgar and R. J. Hill, *J. Polym. Sci.*, **1**, 8 (1952).
4. N. Kamiya, Y. Yamamoto, Y. Inoue, and R. Chujo, *Macromolecules*, **25**, 1405 (1991).
5. R. W. Lenz, *J. Polym. Sci.; Polym. Symp.*, **63**, 343 (1978).