

〈研究論文(學術)〉 “이 논문은 1989년도 문교부 학술연구 보조비에 의한 자유공모과제로 선정되어 연구되었음”

## 올리고 부틸렌 테레프탈레이트와 6-아미노 카프론산으로부터 포리에스테르 아미드의 합성

조순채 · 최두진\* · 김선호\* · 이종문 · 박병기 · 안종열 · 김영길

전북대학교 공과대학 섬유공학과  
\*(주)삼양사  
(1991. 3. 8 접수)

## Preparation of Polyesteramide from Oligobutylene Terephthalate and 6-amino Caproic Acid

Soon Chae Cho, Doo Jin Choi\*, Seon Ho Kim\*, Johng Moon Rhee,  
Pyong Ki Pak, Jong Yeol Ahn and Young Gil Kim

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Chonbug National University,  
Chonju 560-756, Korea

\*Sam Yang R.N.D. Center, Chonju, Korea  
(Received April 8, 1991)

**Abstract**—Polyesteramide(PEA) has been synthesized with different molar ratio of 6-aminocaproic acid(ACA) and oligo butylene terephthalate(OBT) prepared from Dimethyl terephthalate(DMT) and 1,4-butanediol(BD) by the melt polymerization.

Oligomer and polymer molecular structure were characterized by IR spectra, H'-NMR spectra. Also the thermal properties were examined by thermogravimetric analysis(TGA) and differential scanning calorimetry(DSC).

DSC and TGA results exhibited that the  $T_m$ 's were detectable in the vicinity of 170-220°C and the  $T_g$ 's were detectable in the vicinity of 380-390°C. X-ray diffraction analysis results show that the synthesized polyesteramide has high degree of crystallinity.

### 1. 서 론

폴리부틸렌테레프탈레이트[poly(butylene terephthalate)(PBT)]는 새로운 포리에스테르로서 1970년 Celanese사(미국)에 의하여 처음 공업화가 되기 시작한 이래 엔지니어링 플라스틱 소재로서 크게 각광을 받아왔고 또한 최근에는 국내외에서 섬유로도 개발되어 PBT의 독특한 성질을 이용한 신소재로 급속히 성장하고 있다.

엔지니어링 플라스틱으로서의 PBT의 가장 큰 장점은 결정화 속도가 대단히 빨라서 성형주기를 크게 단축할 수 있다는 것인데, 섬유로서는 탄성회복률, 염색성 및 유연성에서도 PET보다 우월성을

지니고 있다하겠다.<sup>1)</sup> 그러나 PBT의 융점, 강도는 PET에 미치지 못하고 염색성도 PET보다는 좋지만 그 자체가 폴리아미드에 미치지 못하므로 아미드결합 및 말단 아미노기의 도입으로 염색성이 향상되리라 생각된다. 그와 같은 이유로 폴리에스테르와 폴리아미드가 가진 고유의 단점을 보완하기 위한 새로운 고분자를 만들려는 시도가 진행되었다.

1932년 Carothers 등<sup>2)</sup>은 hexadecamethylene dicarboxylic acid, trimethylene glycol과  $\epsilon$ -aminocaproic acid로부터 최초로 폴리에스테르 아미드[polyesteramide(PEA)]를 합성하였고, Christ 등<sup>3)</sup>은 aminophenol, dibasic acid, glycol, diamine hydroxy

acid, amino acid를 적절한 비율로 혼합한 다음 180 °C 이내에서 1단계, 180-250°C 사이에서 2단계로 나누어서 반응시켜 낮은 분자량의 PEA를 제조하였다. 1950년대에 수많은 PEA가 특허에 의해서 발표되었고, 이들 고분자가 높은  $T_m$ 을 가지므로 인해서 필름이나 플라스틱 필라멘트 제조에 이용되었다.<sup>4,7)</sup> 또한 Williams 등은 [poly(ethylene terephthalate) (PET)]의 물리적 성질에 필적할 만한 고분자를 2 acid chloride와 di-amine으로부터 Bisesteramide를 합성하였고, 얻어진 Bisesteramides, glycols 및 촉매(tetrabutyl-titanate, sodiumhydrogen)를 용융 축중합에 의해서 PEA를 합성하였으나, 이들 중합체는 낮은 분자량을 갖는다는 것을 확인하였다.<sup>8-10)</sup>

이를 보완하기 위해서 Imai 등<sup>11)</sup>은 세 가지형의 aminophenol과 두 가지 형태의 방향족 diacid chlorides를 계면중합하여 고분자량의 PEA를 조제하였다. 또한 개질된 ordered PEA가 dicarboxylic acid hilides와 bisphenolamides,<sup>12)</sup> diacid chloride, diamine 및 diphenol,<sup>13)</sup> dicarboxylic acid와 diacyl derivatives<sup>14)</sup>를 계면중합에 의해서 고분자량의 PEA를 합성하기도 하였다. 얻어진 고분자량의 PET의 성질은 고분자 주쇄에 방향족 단위가 도입될 경우 열적, 기계적 성질은 향상되어지나 가공시 용해성이 낮고 융점이 높아 가공에 어려움이 따르게 된다.<sup>15-17)</sup>

또한 Jackson 등은 p-acetamidobenzoic acid를 가지는 PET를 acidolysis 함으로써 얻어진 PEA의 물리적 성질이 액정 폴리에스터와 비슷하다고 하였다.<sup>18-19)</sup>

수많은 연구자들이 물리적 성질이 좋은 PEA를 합성하기 위하여 노력하였으며, 또한 PEA의 구조에 관한 연구도 함께 연구하게 되었다.

Imai 등은 PEA의 IR 분석,<sup>20)</sup> M. Cesari 등은 PEA의 결정구조의 X-ray 조사,<sup>21)</sup> Manzini 등은 PEA의 열동역학적, 형태학적 성질과 유리전이온도에 관한 연구,<sup>22)</sup> Borri 등은 PEA의 열적분해와 NMR의 구조조사에 관해서 연구하였다.<sup>23)</sup>

본 논문은 DMT(dimethyl terephthalate)법에 의해서 만들어진 OBТ(oligo butylene terephthalate)와 6-amino caproic acid를 각각 물비를 다르게 하여 용융중합한 PEA를 IR, NMR, DSC, TGA, X-ray,

점도측정, GPC 등의 분석방법을 이용하여 그 성질을 측정하는데 목적이 있다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 기기

본 실험에 사용된 6-amino caproic acid는 Aldrich 및 Jansen 등에서 시판되는 일급시약을 감압증류 및 재결정에 의해서 정제하였고, 1,4-butadiol과 dimethyl terephthalate는 Aldrich 및 Jansen 등에서 시판되는 일급시약을 그대로 사용하였다.

합성된 PEA의 구조분석을 조사하기 위하여 적외선분광분석(FT-IR), 핵자기공명분광분석( $^1H$ -NMR)과 광각 X-선 회절분석을 실시하였는데, 분석시 사용된 기기들은 적외선분광분석에 Shimadzu IR-435를 핵자기공명분광분석에 Vaian FT-80A(80 MHz)를 그리고 광각 X-선 회절분석에 Rigaku Geiger Flex-D-Max X-선 회절분석기  $CuK\alpha = 1.5406\text{\AA}$ 을 이용하였다.

또한 합성된 PEA의 열적특성을 조사하기 위하여 열중량분석(TGA), 시차주사열량계(DSC)를 사용하였으며 TGA(thermogravimetric analyzer)는 Du Pont 9900을 이용하여 공기 중에서 승온속도를 10 °C/min로, DSC(differential scanning calorimeter)는 Du Pont 9900을 이용하여 공기 중에서 승온속도를 10 °C/min로, 측정하였고, 용액점성도는 30 °C의 항온수조 속에서 phenol tetrachloro ethane(1 : 1) 혼합용매를 사용하여 0.5g/dl 농도에서 Cannon-Fenske형 점도계로 측정하였다.

이들의 용해실험은 1g의 미세한 고분자 시료를 시험관에 넣고 5 ml의 용매를 부가한 뒤 상온에서 12시간 방치한 뒤 경우에 따라 흔들어주거나 온도를 올려주어 용해성을 판별하였다.

### 2.2 합성

OBТ는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 Bench Scale에 의해서 합성하였으며, Bench Scale에 의한 반응조건은 먼저 촉매로서, TBT(tetrabutyl titanate)와 BD(1,4-butandiol)을 140 °C에서 반응시킨 다음, 150 °C에서 DMT(dimethyl terephthalate)를 첨가하여 12 °C/10 min로 200 °C까지 승온하여 다시 20 °C/80 min로 220 °C 승온시킨다.

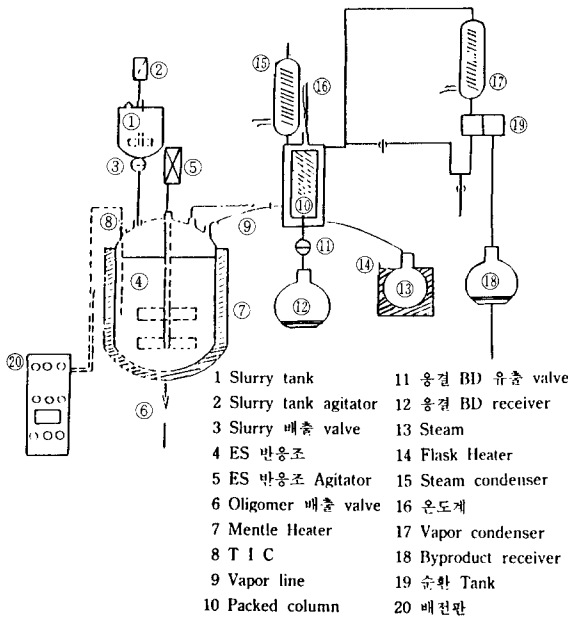


Fig. 1. Bench scale reactor.

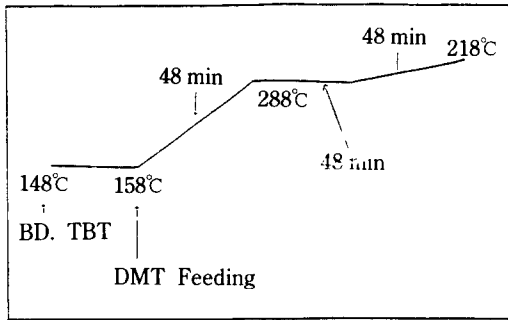


Fig. 2. Reaction process of oligomer(OBT).

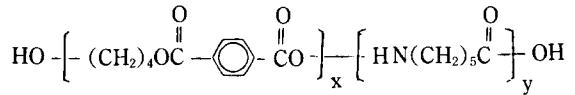
이와 같은 반응조건은 여러번의 시행착오를 통해서 Bench Scale에 의한 적당한 조건임을 발견하였다.

PEA는 합성한 OBT와 6-amino caproic acid (ACA, BDH제품, 1급시약)을 각각 물비를 다르게 하여, 촉매로서의 총량에 대해서 0.015%의 ZnCl<sub>2</sub>, 0.2%의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 반응시키고 교반기, 질소주입구, 감압증류장치가 부착된 본 실험을 위해 제작된 삼구플라스크에 넣은 다음 질소기류하에서 일정하게 교반하면서 230°C에서 10°C/10 mins씩 260°C까지 승온시켜 30분이 지난다음 질소공급을 중단하고 1 mmHg까지 감압하여 2시간 동안 반응시켜 고분자를

얻었다(Fig. 2).

생성된 고분자는 60°C에서 감압건조한 후 Freezer mill로 분쇄하여 물성실험의 시료로 사용하였다.

PEA의 성분단량체는 OBT와 ACA를 사용하였고, 각 성분비는 다음과 같으며, 모든 합성방법은 상기한 바와 같다.



x : y = 0.01 : 0.09 (Polymer I)

0.025 : 0.075 (Polymer II)

0.05 : 0.05 (Polymer III)

0.075 : 0.025 (Polymer IV)

0.09 : 0.01 (Polymer V)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 OBT의 합성

Fig. 3은 합성된 oligomer의 IR Spectrum인데 1717 cm<sup>-1</sup>(-CO-), 1600 cm<sup>-1</sup>, 1504 cm<sup>-1</sup>(φ), 1458 cm<sup>-1</sup>(-CH<sub>2</sub>-), 792 cm<sup>-1</sup>(-CH<sub>2</sub>-) 등의 peak로부터 예상했던 oligomer가 합성됨을 확인하였다.

Fig. 4은 합성된 OBT의 GPC chromatogram으로서, retention time이 약 35에서 주된 peak가 나타나고 31 근처에서 또 하나의 작은 peak를 나타내고 있는데, 이는 RT가 35 근처에서의 peak는 분자량이 700 정도의 Oligomer가 합성되었고, 31 근처에서는 분자량이 더 큰 Oligomer가 형성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 합성된 OBT의 DSC thermogram을 나타내고 있는데, T<sub>m</sub>을 50, 100, 125, 170°C 등의 여러 온도에서 가지므로 분자량이 작은 것에서 큰것까지 여러 oligomer가 합성됨을 알 수 있었다.

Fig. 6은 OBT의 TGA thermogram을 나타내고 있는데, 200°C 이상에서 분해가 시작되고 360°C 근처에서 주 분해가 일어남을 알 수 있다.

Fig. 7은 합성된 OBT의 H<sup>1</sup>-NMR 스펙트라에 관한 것인데, 벤젠의 -CH-를 8 ppm 근처에서 확인할 수 있으며, 또한 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-OCO-φ-의 CH<sub>2</sub>를 3.7 ppm 정도에서, 부탄디올 CH<sub>2</sub>는 2.0 ppm, 4.6 ppm 근처에서 발견되어졌으므로 PBT oligomer가 합성되었음을 알

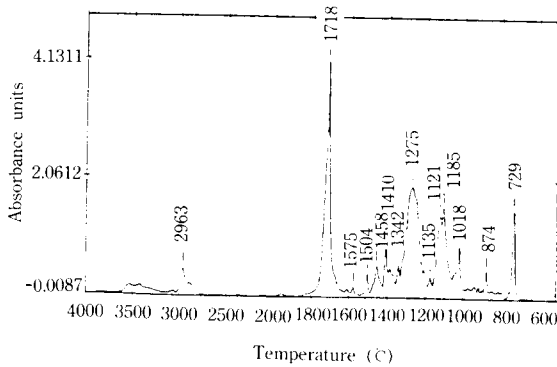


Fig. 3. IR spectrum of PBT oligomer.

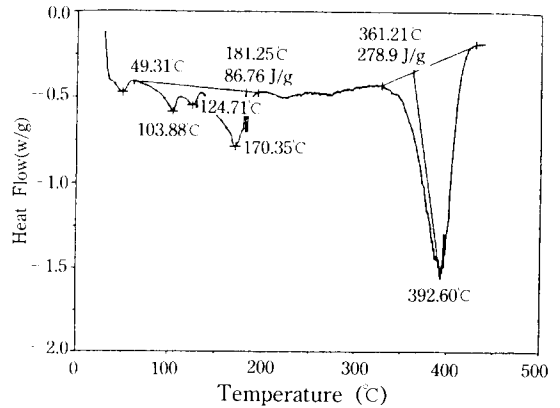


Fig. 5. DSC thermogram of PBT oligomer.

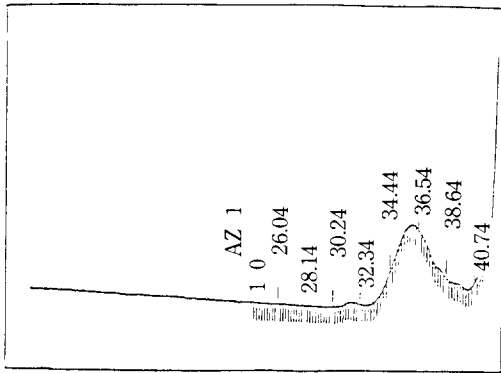


Fig. 4. GPC-Chromatogram of OBT.

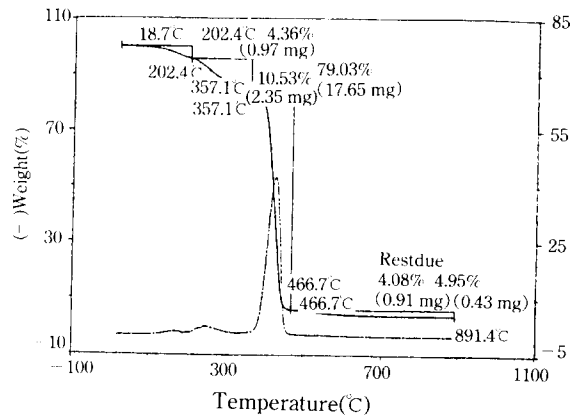


Fig. 6. TGA thermogram of PBT oligomer.

수 있었다.

### 3.2 폴리에스테르 아미드의 합성

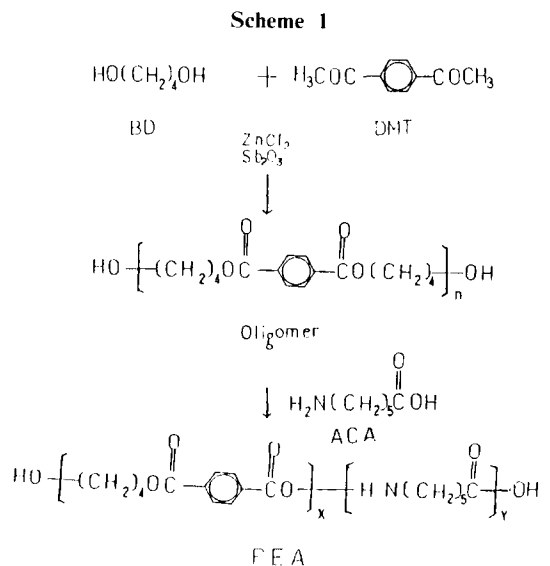
PEA의 합성은 Scheme 1에서 제시한 바와 같은 방법으로 합성하였다.

폴리에스테르아미드는 oligo butylene terephthalate와 6-amino carproic acid를 용융중합에 의하여 합성하였다. 합성된 고분자의 구조는 적외선 분광 분석, 핵자기공명에 의하여 확인하였다.

Fig. 8은 합성된 고분자의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트라를 나타낸 것인데, 각 고분자들은 terephthalate의 벤젠기의 CH를 나타내는 흡수 peak를 7-8 ppm에서 관찰할 수 있었고, 아미드기가 가지는 CH<sub>2</sub> 흡수 peak를 1-2 ppm에서 관찰할 수 있었다.

또한 PBT의 몰비함량이 커질수록 아미드기 흡수 peak가 줄어들음을 확인할 수 있었다.

Fig. 9는 합성된 각각의 고분자들을 IR 스펙트럼



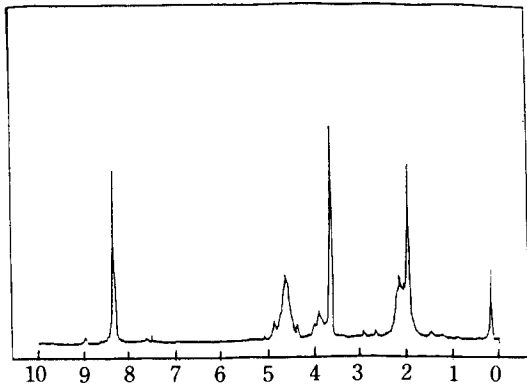


Fig. 7. NMR spectra of PBT oligomer.

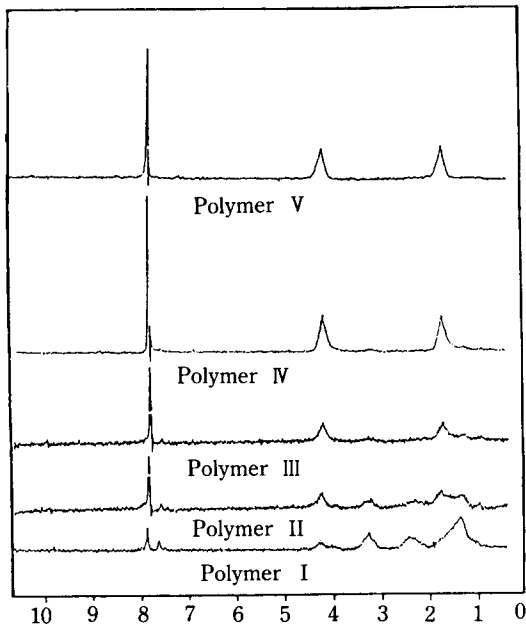


Fig. 8. NMR spectra of PEA.

으로 나타난 것인데, 에스테르카르보닐 C=O의 신축진동에 의한 흡수피이크가 1717  $\text{cm}^{-1}$ 에서 존재하고 아마이드카르보닐 C=O에 해당하는 흡수피이크가 1650  $\text{cm}^{-1}$  근처에서 존재함을 알 수 있고, 또한 1500-1550  $\text{cm}^{-1}$ 에서 아마이드의 -NH-를, 1458  $\text{cm}^{-1}$ , 750  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 -CH<sub>2</sub>-기를 확인할 수 있었다. 그와 같은 이유로 PEA가 합성됨을 알 수 있었고, 또한 OBT의 몰비가 증가될수록 에스테르카르보닐 C=O의 신축진동에 의한 흡수피이크의 면적비가

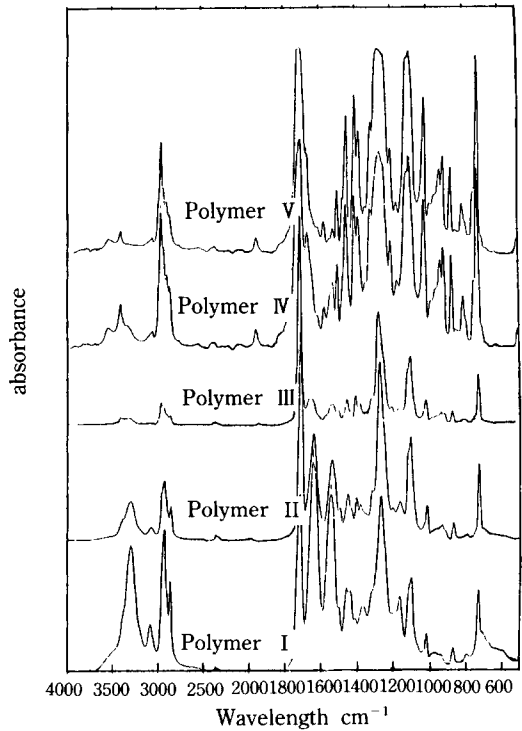


Fig. 9. IR spectra of PEA.

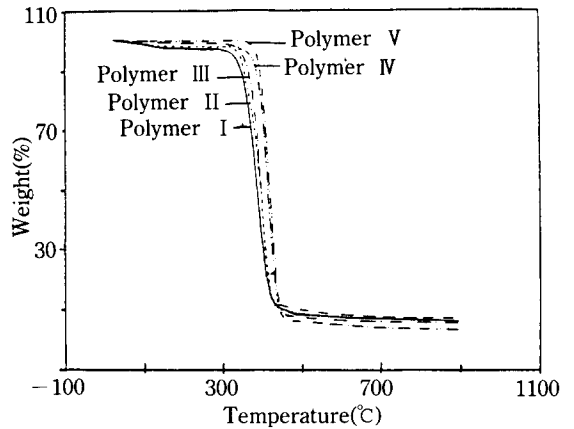


Fig. 10. TGA thermogram of PEA.

증가함을 알 수 있었다.

### 3.3 성질

Fig. 10, 11은 여러 몰비로 합성된 고분자 각각을 질소기류하에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시키면서 측정하여 얻은 TGA thermogram과 DSC thermogram을

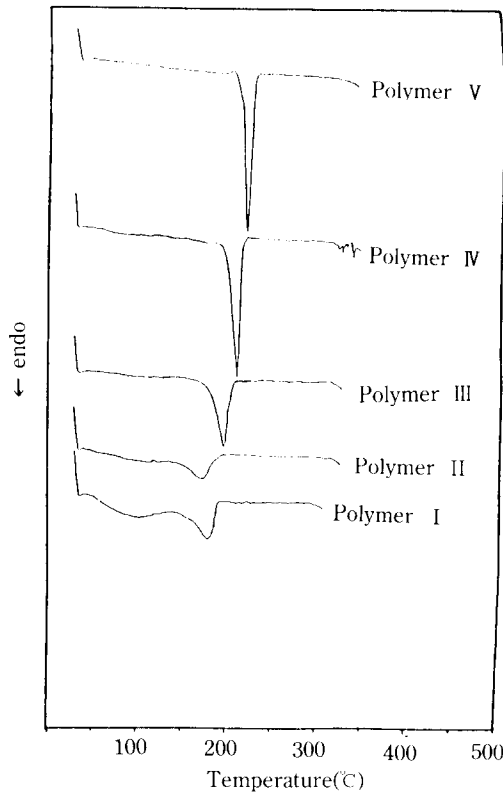


Fig. 11. DSC thermogram of PEA.

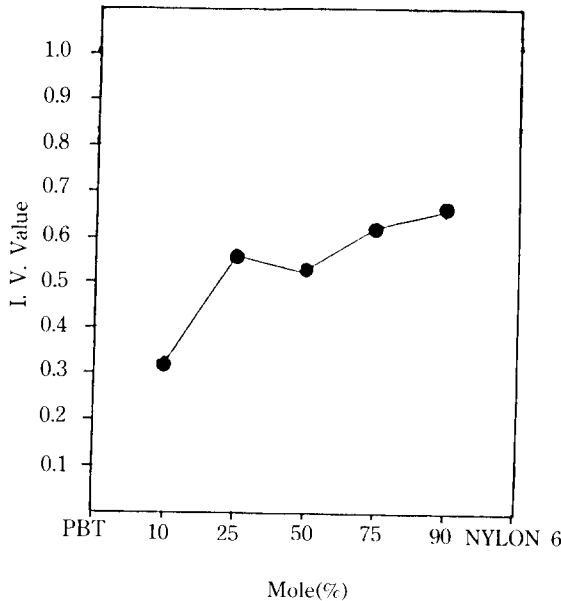


Fig. 12. I. V. value of PEA.

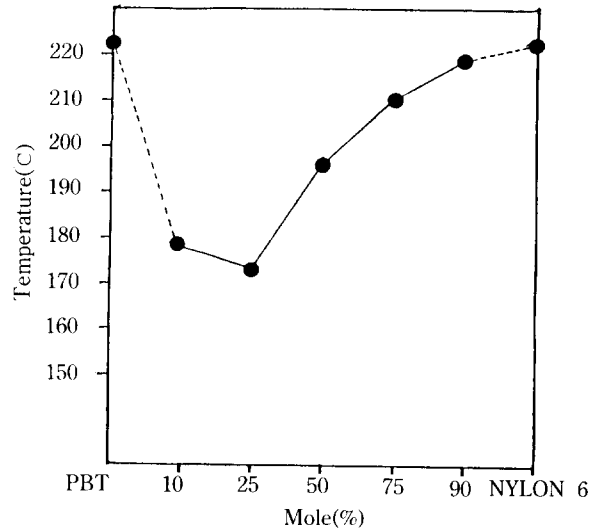


Fig. 13. Melting point of PEA.

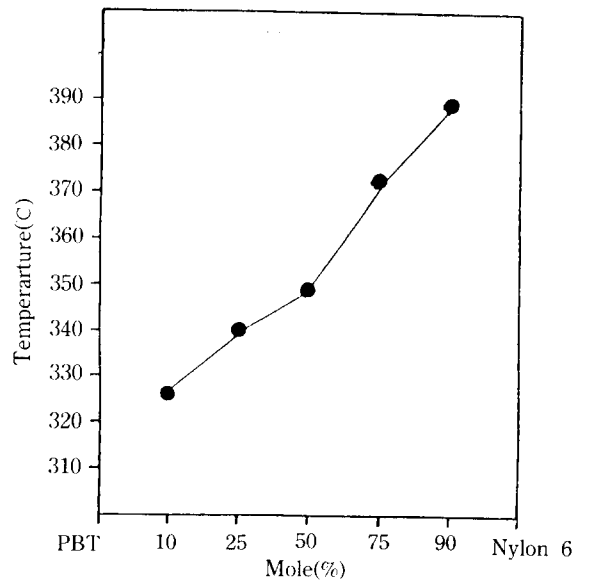
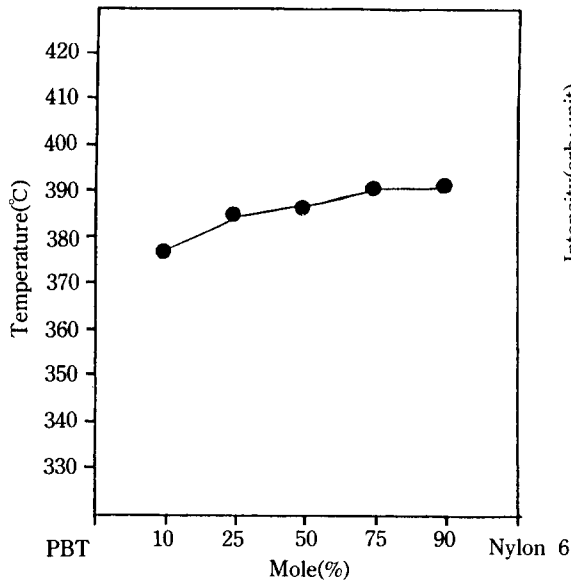


Fig. 14. 10% weight loss temperature of PEA.

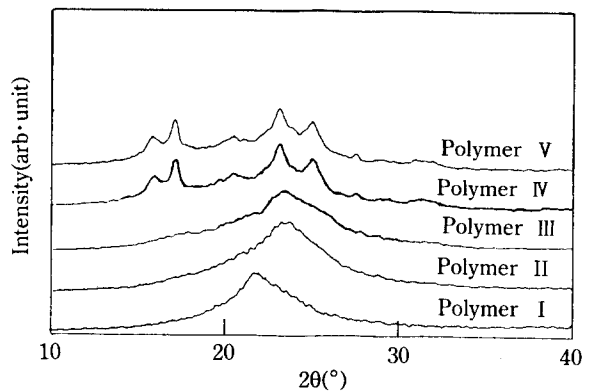
나타낸 것인데, 각각의 고분자들은 170°C 이상에서  $T_m$ 을 가졌고, 370°C 이상에서  $T_d$ 를 가짐을 볼 수 있었다. 또한 합성된 고분자들은 Table 1에서 보는 바와 같이 일반용매에는 용해되지 않았으며, 물비를 다르게 한 Phenol+TCE에 잘 용해되었다. 이 중에서도 60 : 40 Phenol+TCE에 가장 빠른 속도로 용해함을 확인하였으며,  $CF_3COOD$ 에도 용해됨을 알 수 있었다.

**Table 1. Solubility of PEA in various solvents at room temperature**

Solvents	Solubility				
	Polymer I	Polymer II	Polymer III	Polymer IV	Polymer V
60 : 40 Phenol					
+ TCE	+	+	+	+	+
50 : 50 Phenol					
+ TCE	+	+	+	+	+
40 : 60 Phenol					
+ TCE	+	+	+	+	+
DMF	-	-	-	-	-
DMSO	-	-	-	-	-
NMP	-	-	-	-	-
DMAc	-	-	-	-	-
CCl <sub>4</sub>	-	-	-	-	-
CHCl <sub>3</sub>	-	-	-	-	-
Benzene	-	-	-	-	-
M-cresol	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-
Phenol	-	-	-	-	-
1,1,2,2,-TCE	-	-	-	-	-
THF	-	-	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	-	-	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
CF <sub>3</sub> COOD	+	+	+	+	+



**Fig. 15. T<sub>g</sub> of PEA.**



**Fig. 16. X-ray diffraction patterns of PEA.**

Fig. 12는 합성된 고분자의 용액 점도값을 도시한 것인데, 함량이 증가할수록 점도가 함께 증가함을 볼 수 있고, Fig. 13, 14, 15는 용융점, 초기분해온도, 10%의 중량 감소 때의 온도 등을 도시한 것인데,

Table 2. Properties of PEA

Polymer No.	I.V. value (d/g)	$T_m$ (C)	$T_d$ (C)	10% weight loss(C)
I	0.32	178	377	327
II	0.56	173	385	341
III	0.53	197	386	350
IV	0.62	210	391	373
V	0.66	219	392	390

6-아미노카프로산 함량이 감소할수록 각각의 온도가 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 16는 합성된 고분자들의 X-선 회절곡선을 나타낸 것인데, PBT 함량이 증가할수록 결정성이 커짐을 알 수 있었다.

Table 2는 각각의 합성된 고분자들의 점도와 열적 성질을 나타낸 것이다.

#### 4. 결 론

Terephthalate와 BD로 만들어진 Oligo butylene terephthalate와 6-amino caproic acid를 용융중합하여 새로운 Polyesteramide를 합성하였다.

이들 PEA들은 케블-테트라카프로에탄(60 : 40) 혼합용매와  $CF_3COOD$ 에 잘 용해되었으며, IR 스펙트럼과  $H^1-NMR$  스펙트럼 분석을 통하여 PEA가 합성됨을 확인하였고, 열분석에 의하면  $T_m$ 과  $T_g$ 는 OBT의 함량이 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있었다.  $T_m$ 은 180-220°C 정도이고,  $T_d$ 는 380-390°C 정도이며, TGA에 의한 열안정성 측정에 따르면 10% 중량감소는 330-390°C로 고온에서도 비교적 양호한 열안정성을 보여주었으며, X선 회절실험결과 모든 고분자는 PBT의 함량이 증가할수록 결정성이 높아지는 것을 관찰할 수 있었다.

#### 사 례

이 논문은 1989년도 문교부 학술연구조성비에 의한 자유공모과제로 선정되어 연구되어진 것으로 문교부, 학술진흥재단측에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. A. Misra *et al.*, *J. Polym. Sci. : Polym. Lett. Ed.*, **20**, 121 (1982).
2. W.H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1566 (1932).
3. R.E. Christ, *Bri. Pat.*, **561**, 108 (1944).
4. Wingfoot Corporation, *Bri. Pat.*, **571**, 017 (1945).
5. E.A. Lasher, *U. S. Pat.*, **2**, 475, 034 (1949).
6. Am. Viscose Corporation, *Bri. Pat.*, **671**, 144 (1952).
7. J. Drewitt and G. Harding, *Bri. Pat.*, **621**, 977 (1949).
8. J.L.R. Williams *et al.*, *J. Polym. Sci.*, **61**, 353 (1962).
9. J.L.R. Williams *et al.*, *J. Dra. Chem.*, **25**, 817 (1962).
10. J.L.R. Williams *et al.*, *J. Makro. Chem.*, **65**, 54 (1963).
11. Y. Imai, *et al.*, *J. Polym. Sci.*, **19**, 3285 (1981).
12. J. Preston *et al.*, *U. S. Pat.*, **3**, 205, 199 (1965).
13. W.W. Moyer Jr., *U. S. Pat.*, **3**, 272, 774 (1966).
14. J.R. Caldwell, *U. S. Pat.*, **3**, 440, 218 (1969).
15. H.F. Mark, Polymer in Material Science, *J. Polym. Sci., Part C*, No. 9, 1 (1965).
16. H.F. Mark, Polymer for Extreme Service Conditions, *Macromol.*, **10**, 881 (1977).
17. L. Konopasek and J.W.S. Hearle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2791 (1977).
18. W.J. Jackson *et al.*, *JAPS.*, **25**, 1685 (1980).
19. W.J. Jackson *et al.*, *JAPS., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).
20. 清浩剛 등, 高分子化學, 27권, 302 (1970).
21. M. Cesari *et al.*, *Euro. Polym. J.*, **12**, 585 (1976).
22. G. Manzini *et al.*, *Euro. Polym. J.*, **9**, 941 (1973).
23. C. Borri, *Polymer*, **16**, 565 (1975).