

Poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate) 공중합물의 미세구조와 열적 성질

朴祥淳 · 鄭在祐 · 金泰正 · 金大進[†] · 任承淳*

한양대학교 공과대학 섬유공학과, [†]제일합섬 기술연구소

(1995. 10. 23 접수)

Sequence Distribution and Thermal Properties of Poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate) Copolyesters

Sang Soon Park, Jae Ho Jeong, Tae Jeong Kim, Dae Jin Kim[†], and Seung Soon Im*

Department Textile Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

[†]R&D Center, Cheil Synthetic Inc., Kiheung-eup, Kyungkido, Korea

(Received October 23, 1995)

요 약. 이성분계 random copolyesters인 poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate) (PBS/PBT) 를 합성하고 ¹H NMR spectroscopy를 이용하여 전 조성범위에 걸쳐 sequence distribution을 조사하였다. PBS/PBT 공중합물의 용점(T_m)은 공중합물내 dimethyl terephthalate(DMT)의 함량이 증가함에 따라 점차적으로 감소하는 현상을 나타냈고 ST3(DMT 65.8 mol%)에서 최저용점(eutetic point) 거동을 보였다. 이러한 공중합물의 용점거동은 공중합물의 몰분율(X_a) 보다는 triad fraction으로 계산된 sequence propagation probability(P)에 더욱 의존하는 경향을 보였다. 또한 succinate unit(또는 terephthalate unit)의 함량이 많은 공중합물들은 terephthalate unit(또는 succinate unit)를 완전히 배제시키면서 단지 PBS(또는 PBT)만의 결정을 형성하였다.

ABSTRACT. The binary random copolyesters of poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate) (PBS/PBT) were synthesized and their sequence distributions were investigated over the entire range for PBS/PBT copolyester compositions by ¹H NMR spectroscopy. The melting point (T_m) of these copolyesters were depressed gradually with the increase of dimethyl terephthalate (DMT) mol% in composition and appeared an eutetic behaviour which appears a minimum at ST3 (DMT 65.8 mol%). The melting behaviour of PBS/PBT copolyester was not directly depended on molar fraction (X_a) but on only the sequence propagation probability (P) which occurs in triad fraction. It also can be seen that when the succinate units (or terephthalate units) were abundant enough, PBS/PBT Copolymers formed only PBS (or PBT) crystal with complete rejection of the terephthalate units (or succinate units).

서 론

많은 연구자들은 공중합물의 형태를 연구함에 있어서 이들의 조성이 다성분계 공중합물인지 단순한 고분자물질의 블렌드 형태로 이루어져 있는가를 미세구조(sequence distribution) 분석을 통해서 측정되어진 degree of randomness를 해석함으로써 밝히고자 시도된 바 있다.¹⁻⁵

이러한 연구의 일환으로 Yamadera 등⁶은 poly(ethylene terephthalate) (PET)와 지방족폴리에스테르인 poly(ethylene sebacate) (PES), poly(ethylene *trans*-hexahydro terephthalate) (PEH) 등을 공중합시켜 얻어진 공중합물을 ¹H NMR로 결정된 트리아드(triads)의 몰분율로 미세구조의 조사를 행하여 보고한 바 있다. 또한 Kobayashi 등⁷은 styrene-

methyl(methacrylate-*n*-butyl acrylate ter-polymer) 공중합물의 연구에서 ^1H NMR을 해석하여 average diad concentration를 결정하여 여러가지 기본특성이 미세구조의 변화에 따라 달라짐을 보고하였다. Lenz 등^{8,9}은 poly(ethylene terephthalate-co-succinate) 공중합물의 연구에서 열처리 후, 두 공중합물의 결정화도가 증가되는 것은 *trans*-esterification에 의해 sequence length가 길어지기 때문이라고 보고한 바 있었다. 또한 Briber 등¹⁰은 PBT/poly(tetramethylene ether glycol) 공중합물의 형태학 및 결정화거동을 연구하여 일정조성의 PBT (또는 반대성분) 성분이 첨가시에도 unit cell의 변화가 없음을 보고한 바 있다.

이와 같이 많은 연구에도 불구하고 미세구조에 의한 결과를 열적특성과 결정화거동을 관련시킨 결과는 매우 중요하지만 아직까지 활발한 연구가 진행되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 PBS/PBT 공중합물의 함량별 미세구조를 열적거동과 결정화거동과 관련지어 공중합물의 특성을 살펴보았다.

실 험

시 약. 출발물질은 dimethyl terephthalate (DMT, 삼성석유화학), 1,4-butane diol(BD, Aldrich), 그리고 succinic acid(SA, Shinyo)를 사용하였고, 또한 반응촉매로는 zinc acetate dihydrate, titanium isopropoxide(TIP), 그리고 antimony trioxide(Sb_2O_3)는 모두 Aldrich사제로 정제없이 사용하였다.

BHBT올리고머 합성. Pyrex[®]로 제작된 에스테르반응장치¹¹를 이용하여 DMT(1.0 mol)를 반응전에 투입하여 200 °C에서 DMT가 완전히 녹으면 BD(2.3 mol)를 투입하였는데 동시에 아연촉매(1.5×10^{-3} mol/mol DMT)를 첨가하였다. 이후 상압하 210 °C로 반응물을 교반하면서 유출수가 더 이상 나오지 않을 때까지 반응을 진행시켰으며 반응환류탑의 온도가 50 °C 이하로 떨어지는 시점에서 반응을 완료하였다. 얻어진 생성물의 분해방지를 위하여 질소기류하에서 12시간 냉각시킨 후 bis(4-hydroxybutyl terephthalate)(BHBT) 올리고머를 얻었다.

PBS/PBT 공중합물 합성. 질소기류하 160 °C에서 20분간 BHBT를 완전히 녹여 SA와 BD의 혼합 비율(SA : BD = 1 : 1.2)을 일정하게 유지하면서 조성

별 PBS/PBT cooligoester를 얻었다. 이때 사용된 촉매는 TIP(1.5×10^{-3} mol/mol SA)이었으며, 210 °C까지 일정온도로 승온시키면서 직접에스테르화반응을 진행시켰다. 유출수가 나오지 않는 50 °C 이하로 반응환류탑의 온도가 낮아지면 반응을 종료시켜 PBS/PBT cooligoesters를 얻었다. 얻어진 PBS/PBT cooligoester 150 g을 취하여 안티몬촉매(400 ppm/g oligomer)를 사용하였으며, 반응온도 250 °C에서 진공하 4시간 동안 중축합반응¹²시켜 PBS/PBT 공중합물을 얻었다.

분석. ^1H NMR(Bruker AMX-300, 300 MHz)을 사용하여 시료를 CDCl_3 에 용해시켜 PBS/PBT 공중합물의 조성 및 미세구조분석을 하였다. 또한 시차주사열량계(DSC, SSC/500 Daini Seikosha Co., Dupont 2100)를 이용하여 승온속도 10 °C/min으로 공중합물의 용점을 측정하였다. X-ray diffractometer(Rigaku-Denki; Ni-filtered 45 kV, 40 mA Cu K α radiation)를 이용하여 공중합물의 조성에 따른 결정성의 변화를 관찰하였다.

결과 및 고찰

PBS/PBT 공중합물의 조성분석. PBS/PBT 공중합물내에 결합된 terephthalate unit와 succinate unit의 조성비를 확인하기 위하여 homopolymer인 PBS와 PBT, 그리고 PBS/PBT 공중합물의 ^1H NMR 스펙트럼을 Fig. 1에 나타냈다. 얻어진 결과에서, bu-

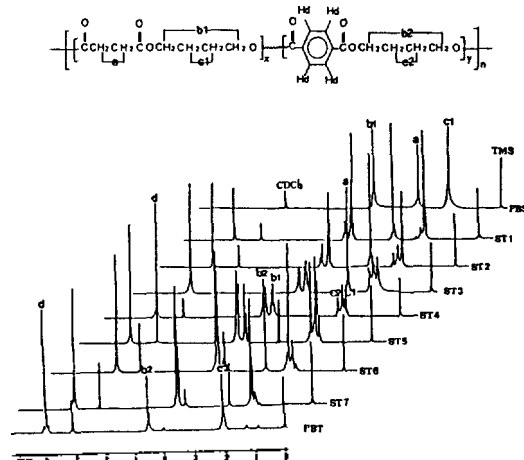


Fig. 1. 300 MHz ^1H NMR spectra of PBS/PBT copolymers in CDCl_3 .

Table 1. Feed composition and ^1H NMR composition of PBS/PBT copolymers

Polymer	Feed composition		Actual composition by ^1H NMR	
	Succinate	Terephthalate	Succinate (mol%)	Terephthalate (mol%)
PBS	100	0	100	0
ST1	90	10	89.2	10.8
ST2	80	20	76.2	23.8
ST3	60	40	59.0	41.0
ST4	50	50	48.0	52.0
ST5	40	60	34.2	65.8
ST6	20	80	16.1	83.9
ST7	10	90	7.9	92.1
PBT	0	100	0	100

tylene unit chain의 양성자 피크(c_1 , c_2 ; 2.791 ppm, b_1 , b_2 ; 4.216~4.667 ppm), terephthalate unit의 벤젠환의 양성자피크(d ; 8.147 ppm), 그리고 succinate unit에 의한 양성자피크(a ; 1.840~2.065 ppm)를 확인하였다. 이때 공중합물내 terephthalate unit가 증가할수록 succinate unit의 피크(a)는 감소하고 벤젠환의 피크(d)는 증가함을 알았다. 따라서 이들 공중합물의 조성은 식 (1)과 (2)를 이용하여 양성자 피크 a 와 d 로부터 피크면적을 계산한 결과를 나타낸 것이 Table 1로써, 투입조성과 ^1H NMR에 의해 분석된 실제조성이 잘 일치함을 알 수 있었다.

$$\text{PBS(mol\%)} = \frac{I_s}{I_p + I_s} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{PBT(mol\%)} = \frac{I_p}{I_s + I_p} \times 100 \quad (2)$$

I_s 는 succinate unit의 양성자 피크 1개의 면적(= $I_a/4$)이고, I_p 는 terephthalate unit의 양성자 피크 1개의 면적(= $I_d/4$)이다.

PBS/PBT 공중합물의 미세구조분석. Fig. 2는 ST3의 ^1H NMR 스펙트럼 결과로써, butylene unit chain의 양성자피크가 각기 3개와 4개로 갈라짐(splitting)을 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

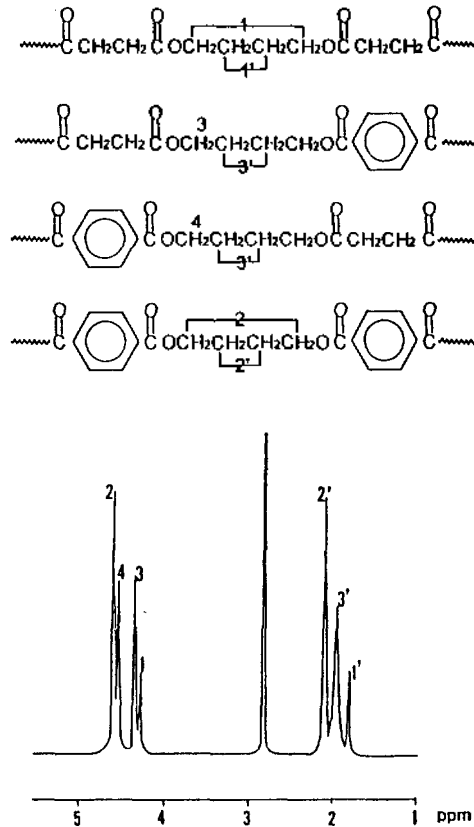


Fig. 2. The scheme of triads of PBS/PBT copolymers.

관찰하였다. 따라서 3과 3', 4 피크들은 heterogeneous linkage의 양을 나타내는 척도로서, butylene chain의 양성자피크가 서로 다르게 chemical shift 됨을 보여주었다. 즉, 1.779~2.068 ppm에서 나타나는 3개의 양성자피크는 butylene unit의 내부에 위치한 2개의 methylene unit의 양성자피크에 의한 triads, 즉 S-G-S, S-B-T(T-B-S와 겹침), T-B-T로 볼 수 있었다. 또한 4.222~4.544 ppm에서 나타나는 4개의 피크들은 butylene unit의 바깥쪽에 위치한 methylene unit의 양성자피크에 의한 triads, 즉 S-G-S, S-B-T, T-B-S, T-B-T로 분류될 수 있다.

이러한 결과를 토대로 살펴보면, 분리된 피크들은 butylene unit를 중심으로 S-G-S, S-B-T(또는 T-B-S), T-B-T로 나누어지는데, 이때 S-B-T와 T-B-S에 의한 피크강도가 동일하다고 보면 이들의 분율은 $F_{S-B-T} = F_{T-B-S}$ 으로 볼 수 있었다.

따라서 서로 다른 세 가지 형태인 S-B-S, S-B-T,

T-B-T triads의 상대적인 비율을 측정하면 PBS/PBT 공중합물의 구조를 예측할 수 있다고 많은 연구자들은 보고한 바 있다.

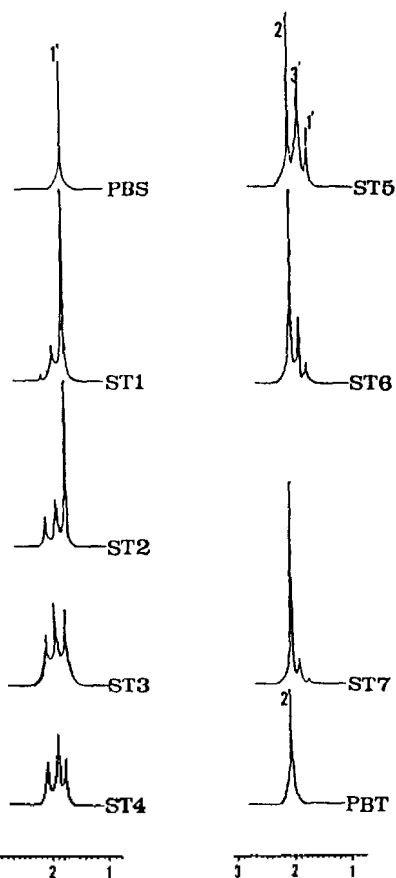


Fig. 3. The splitting of methylene groups of ^1H NMR spectrum for PBS/PBT copolymers.

Fig. 3은 PBS/PBT 공중합물의 전조성범위에 걸친 butylene chain의 양성자 피크경향을 나타낸 것으로, terephthalate unit가 증가할수록 S-B-S(1') 피크의 강도는 감소하며 T-B-T(2') 피크강도는 증가했으며, 또한 S-G-T 피크역시 뚜렷하게 나타났다. 이를 이용하여 triads의 적분강도비(F_{S-B-S} , F_{S-B-T} , F_{T-B-T})와 식 (3), (4)을 이용하여 triads에서 기인된 succinate와 terephthalate unit의 몰분율(F_S , F_T)을 구하여 Table 2에 나타냈다.

$$F_S = F_{S-B-T}/2 + F_{S-B-S} \quad (3)$$

$$F_T = F_{S-B-T}/2 + F_{T-B-T} \quad (4)$$

얻어진 triads에 의해 계산된 몰분율(F_S 및 F_T)은 Table 1에 나타낸 몰분율(X_a)와 매우 잘 일치함을 보여주고 있다.

이전의 연구에서 Yamadera 등⁶은 NMR분석을 통하여 공중합물들간의 관련성으로 피크들이 갈라지는 결과를 발견하고 이들을 해석하는데 degree of randomness(B)⁶를 도입시킨 바 있었다. 따라서 저자들은 이러한 개념을 본 연구결과에 도입하게 되었다. 즉, PBS/PBT 공중합물사슬의 한끝에서 다른 한끝까지의 구성단위를 알면 succinate unit(또는 terephthalate unit, T) 다음에 terephthalate unit(또는 succinate unit, S)를 발견할 확률(P_{ST} , P_{TS})은 식 (5)에 의해서 구할 수 있었다.

$$P_{ST} = \frac{F_{SBT}}{2F_S}, \quad P_{TS} = \frac{F_{STB}}{2F_T} \quad (5)$$

또한 S unit와 T unit의 수평균 sequence length

Table 2. Fraction of triads and molar fraction of PBS/PBT copolymers

Polymer	DMT unit (mol%)	Fraction of triads centered on glycol			Molar fraction of ester unit	
		F_{SBS}	F_{SBT}	F_{TBT}	F_S	F_T
PBS	0	1.000	0.000	0.000	1.000	0.000
ST1	10.8	0.761	0.226	0.013	0.874	0.126
ST2	23.8	0.561	0.383	0.056	0.753	0.248
ST3	41.0	0.368	0.486	0.146	0.611	0.389
ST4	52.0	0.227	0.510	0.263	0.482	0.518
ST5	65.8	0.122	0.475	0.403	0.360	0.640
ST6	83.9	0.034	0.312	0.654	0.190	0.810
ST7	92.1	0.011	0.158	0.831	0.090	0.910
PBT	100	0.000	0.000	1.000	0.000	1.000

Table 3. Probability, block length, and degree of randomness of PBS/PBT copolymers

Polymer	DMT unit (mol%)	Probability of finding of unit		Block length		Degree of randomness
		P_{ST}	P_{TS}	Ln_S	Ln_T	B
PBS	0	0.000	—	—	—	—
ST1	10.8	0.129	0.897	7.735	1.115	1.026
ST2	23.8	0.254	0.774	3.930	1.292	1.028
ST3	41.0	0.398	0.625	2.514	1.601	1.022
ST4	52.0	0.227	0.492	1.890	2.031	1.021
ST5	65.8	0.661	0.371	1.514	2.697	1.031
ST6	83.9	0.821	0.193	1.218	5.192	1.014
ST7	92.1	0.878	0.087	1.139	11.519	0.965
PBT	100	—	0.000	—	—	—

(Ln_S , Ln_T)는 식 (6)을 이용하여 계산하였다.

$$Ln_S = \frac{2F_S}{F_{SBS}} = \frac{1}{P_{TS}}, \quad Ln_T = \frac{2F_T}{F_{SBS}} = \frac{1}{P_{ST}} \quad (6)$$

그리고 P_{ST} 와 P_{TS} 의 합인 degree of randomness (B)을 계산하여 도표화한 것이 Table 3이다. 조성별 각 unit의 수평균 sequence length(Ln_S , Ln_T)를 살펴보면 terephthalate unit가 증가할수록 succinate unit의 평균길이는 감소하며 terephthalate unit의 평균길이는 증가함을 알 수 있다. 또한 terephthalate unit가 65.8 mol인 ST5에서 B값이 1.031로 가장 크게 나타나 ST5의 sequence 길이가 가장 짧음을 알 수 있었다. 그러나 공중합물의 B값은 terephthalate unit의 조성에 관계없이 전반적으로 1에 가까운 통계적인 분포를 이루고 있음을 보여주고 있다.

알려진 바와 같이 $B=1$ 이면 S와 T unit는 random 분포를 이루며 공중합물의 unit가 발견될 확률은 Bernoulli 통계에 따른다고 볼 수 있었다. 이러한 경향을 PBS/PBT 공중합물들이 따르는가를 알아 보기 위하여 Yoshie 등⁵이 발표한 Bernoullian statistics⁶를 triad sequence distribution에 적용하면 식 (7)~(9)와 같은 이론값(P_{SBS} , $P_{SBT}+P_{TBS}$, P_{TBT})을 얻을 수 있는데 이를 실제실험값(F_{SBS} , F_{SBT} , F_{TBT})과 비교하여 나타낸 것이 Fig. 4이다.

$$P_{SBS} = F_{SBS} \quad (7)$$

$$P_{SBT} + P_{TBS} = 2F_{SBS}(1 - F_{SBS}) \quad (8)$$

$$P_{TBT} = (1 - F_{SBS})^2 \quad (9)$$

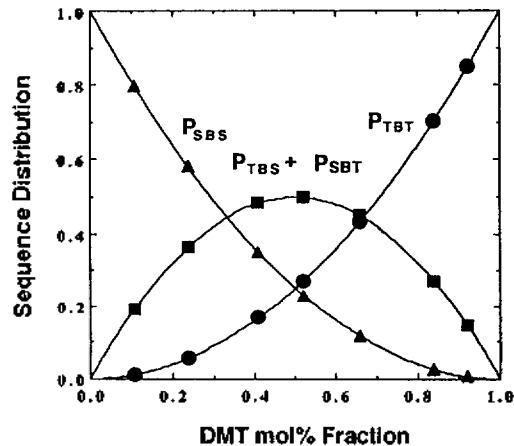


Fig. 4. Relation between molar fraction of terephthalate and proportion of three kinds of butylene glycol residue in the PBS/PBT copolymers (solid lines: theoretical values; symbols: experimental values).

결과적으로, 이론값과 실제계산값들이 매우 잘 일치하고 있는데, 이는 PBS/PBT 공중합물들이 Bernoullian 통계학적 분포에 잘 따르는 random 공중합물임을 보여주는 예이다.

PBT/PBS 공중합물의 열적특성⁴. 급냉시킨 PBS/PBT 공중합물과 주어진 일정온도에서 3시간 동안 열처리시킨 PBS/PBT 공중합물의 DSC thermogram을 나타낸 것이 Fig. 5이다. 용점(T_m) 거동을 살펴보면 terephthalate unit가 증가할수록 T_m 은 감소하는 경향을 보였으며 주쇄내에 terephthalate unit 23.8% 이상만 첨가되어도 급냉시킨 공중합물

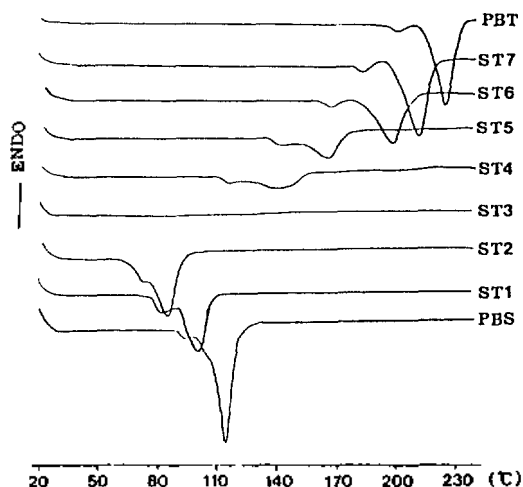


Fig. 5. DSC thermodiagram for PBS/PBT copolymers.

에서는 T_m 이 사라지는 경향이 뚜렷하게 나타났다. 따라서 Table 4와 같이 주어진 조건에 따라 각 공중합물들을 열처리한 결과 뚜렷하게 T_m 이 나타남을 알았다. 이와같은 T_m 거동으로부터 terephthalate unit의 함량이 증가하여 succinate unit가 terephthalate unit로 대체되면서 최저융점을 가지는 eutetic point가 약 40 mol% 정도에서 존재함을 알 수 있었다.

또한 열처리시킨 PBS/PBT 공중합물의 고유점도(Inherent viscosity, η_{inh})과 이론적인 group contribution method¹³로 측정된 밀도값을 계산한 결정화도값(degree of crystallinity; X_c)을 나타낸 것이 Table 4이다.

공중합물의 전영역에서 결정화도값의 경향은 그다지 큰 변화를 보이지 않고 대체로 순수한 중합물인 PBS 수준을 유지함을 보여주고 있음을 알 수 있었다. 그렇지만 고유점도의 변화는 ST3까지는 감소하다가 ST4부터는 다시 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 점도변화의 결과로부터 ST3를 중심으로 어떠한 변화가 일어나고 있음을 알 수 있는데, 위에서 논의된 융점감소와도 매우 밀접한 관계가 있음을 주시하고 이러한 경향을 확인하고자 열적거동과 결정화 형태 등을 살피고자 하였다.

PBS/PBT 공중합물의 sequence length와 T_m 감소현상과의 관계. 일반적으로 공중합물의 융점감소

Table 4. Degree of crystallinity and inherent viscosity of PBS/PBT copolymers

Polymer	DMT unit (mol%)	Annealing	Degree of	Inherent
		temperature (°C)	crystallinity (%)	viscosity (dL/g)
PBS	0	95	71	0.76
ST1	10.8	80	72	0.66
ST2	23.8	65	66	0.51
ST3	41.0	109	72	0.55
ST4	52.0	115	70	0.58
ST5	65.8	140	63	0.67
ST6	83.9	175	69	0.70
ST7	92.1	190	72	0.72
PBT	100	200	79	0.75

현상은 두 성분간의 공결정화(cocrystallization)가 일어나지 않는다는 가정에서 Flory가 제안한 식을 이용한다고 이전의 연구자들은 보고한 바 있다.¹⁴ 이때 결정성고분자물질의 결정화현상은 crystalline unit의 sequence length가 임계길이 이상으로 존재할 때만 발생한다고 볼 때, Flory가 도입했던 물분율(X_a) 대신 crystalline unit가 연속적으로 결합할 확률(sequence propagation probability,¹⁴ P)을 도입하여 나타낸 것이 식 (10)이다.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_f} \ln P (=X_a) \quad (10)$$

여기서, T_m^0 , T_m 는 homopolymer와 copolymer의 융점, R 은 기체상수(8.314 J/mol K)이고, X_a 는 crystalline unit의 물분율이고, ΔH_f 는 이론용해열¹³(PBS: 19 kJ/mol, PBT: 33 kJ/mol)이다.

이때 블록공중합체의 경우에는 $P \gg X_a$ 이며 교호공중합물의 경우에는 $P \ll X_a$, 그리고 랜덤공중합물의 경우에는 $P = X_a$ 가 된다고 보았다.¹⁵ 또한 저자들은 P 값을 설정하는데 있어서 공중합물내 A 고분자의 crystalline unit와 B 고분자의 crystalline unit가 각각 결정화를 하는 경우와 A와 B 고분자의 crystalline unit가 동시에 결정화하는 경우를 생각할 수 있다. 이때 P 값은 앞에서 언급한 triads를 이용하여 계산할 수 있으며 A(또는 B) unit만이 결정화 된다고 보면 $P = f_{SRS}$ (또는 $P = f_{TBT}$)라고 할 수 있다. 또한 A와 B unit가 함께 결정화된다고 보면 $P =$

Table 5. Comparison of theoretically estimated T_m to experimentally determined T_m° of PBT/PBS copolymers with various ratios

Polymer	DMT mol%	Actual T_m° (°C)		Theoretical melting temperature T_m (°C)		
		Quenching	Annealing	T_m by Xa	T_m by F_{SBS} or F_{TBT}	T_m by $F_{SBS} + F_{TBT}$
PBS	0	114	114	114	114	114
ST1	10.8	101	101	107	97	98
ST2	23.8	86	84	97	80	85
ST3	41.0	110	—	82	58	82
ST4	52.0	135	140	186	153	183
ST5	65.8	163	165	199	173	187
ST6	83.9	197	198	213	199	202
ST7	92.1	212	211	219	213	213
PBT	100	220	224	224	224	224

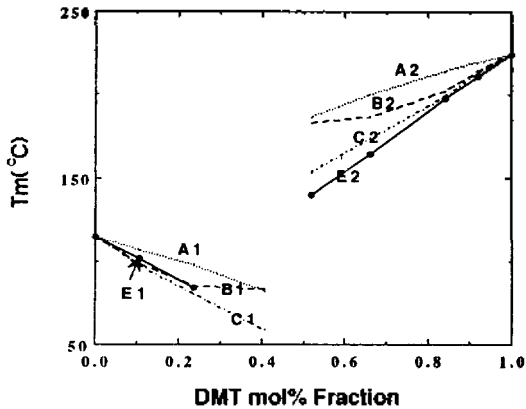


Fig. 6. Comparison of theoretically estimated melting temperature (T_m) to experimentally determined melting temperature (T_m°); E1, E2: T_m obtained from experiment; A1, A2: T_m derived from Xa; B1, B2: T_m derived from F_{SBS} (F_{TBT}); C1, C2: T_m derived from $F_{SBS} + F_{TBT}$.

$f_{SBS} + f_{TBT}$ 로 나타낼 수 있었으며 이들 값을 이용하여 이론적으로 용점을 계산한 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5의 결과를 이용하여 PBS/PBT 공중합물의 조성에 따른 용점거동과 이론적용점거동 결과를 나타낸 것이 Fig. 6이다. 곡선 A와 B는 각 조성별 중합물의 용점을 Xa로 예측한 T_m 으로 실험적으로 얻어진 실제 T_m 보다 높게 나타남을 알 수 있으며, 실제용점거동은 Xa로 예측한 용점거동곡선 A, B와 $P = f_{SBS}$ (또는 $P = f_{TBT}$)로 예측한 용점거동 E, F보다는 $P = f_{SBS} + f_{TBT}$ 로 예측한 용점거동 C, D에 잘 일치하고 있음을 알았다.

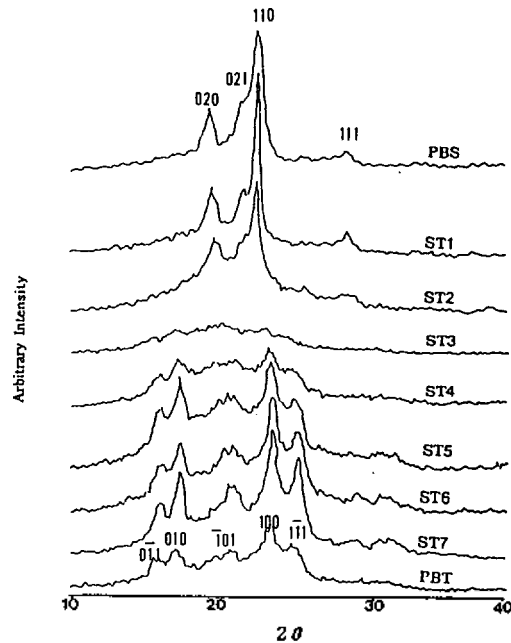


Fig. 7. X-ray diffraction of PBS/PBT copolymers.

X-ray 회절과 미세구조 길이. 열처리한 PBS/PBT 공중합물의 X-ray 회절곡선을 나타낸 것이 Fig. 7이다. ST3 공중합물의 경우에는 열처리시에도 무정형 상태로 밝혀졌는데, 이는 앞서 언급된 ST3에서 T_m 이 존재하지 않고 가장 짧은 블록길이를 가지며 최저점도값이 나타나는 결과와 잘 일치함을 보여주었다. 이와 같은 ST3를 제외하고 모든 영역에서 결정피크들이 뚜렷하게 나타나고 있는데, ST1에서 ST2까지는 PBS와 동일한 결정 구조를 보였고 ST4에서

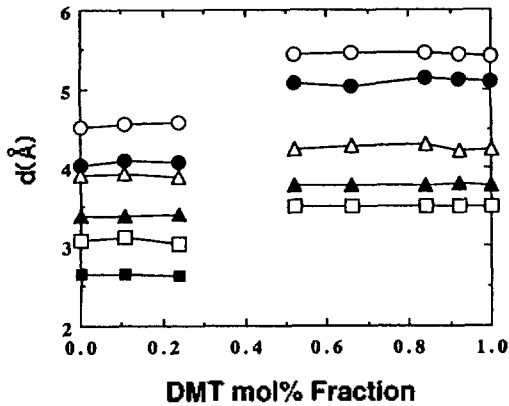
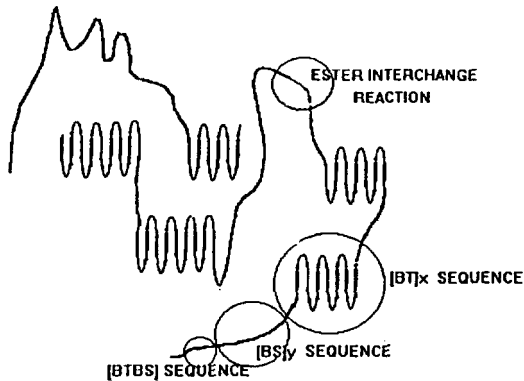


Fig. 8. Plot of the crystalline lattice spacing of the PBS/PBT copolymers.



Scheme 1. Scheme of crystal structure local crystallized by only [BT] sequence of PBS/PBT copolyesters rich in BT component at 20°C lower than melting temperatures.

ST7까지는 PBT와 동일한 결정구조가 나타났다. 이러한 현상을 보다 명확하게 해석하기 위하여 열처리시킨 공중합물의 crystal lattice spacing(d-spacing)¹⁰을 측정하여 Fig. 8에 나타냈다. terephthalate unit가 증가할수록 d-spacing의 경향은 뚜렷하게 2가지로 나누어짐을 알 수 있으며 unit cell의 변화는 전혀 일어나지 않음을 관찰하였다. 또한 ST2와 ST4의 구간에서 결정격자전이(crystal lattice transition)이 일어나는 것을 알 수 있었다. 이러한 사실로부터 이성분계 랜덤공중합체인 PBS/PBT는 PBS unit가 결정화될 때 PBT unit는 결정형성에서 완전하게 배제된다는 사실을 알 수 있으며, 이는 앞에서 언급한 열적거동에서 A고분자(또는 B고분자)만이 결정화

된다는 결과와도 잘 일치함을 알았다.

Scheme 1은 앞에서 언급한 결과들로부터 terephthalate 요소가 풍부한 공중합물을 열처리시 나타나는 효과를 간략하게 체계화한 것으로 일부 에스테르 교환반응에 의한 분자량의 증가와 동시에, terephthalate sequence block에 의해서는 더 많은 사슬 접힘으로 인하여 결정화도가 증가하지만, succinate sequence block 및 terephthalate unit와 succinate unit가 연속으로 이루어져 있는 sequence block에 의해서는 lamellar 형성이 이루어지지 않는 것을 도식화하여 보여주고 있다.

결 론

PBS/PBT 공중합물의 미세구조 분석과 열적거동을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ¹H NMR을 이용하여 PBS/PBT 공중합물의 미세구조를 살펴본 결과, 전 영역에 걸쳐 통계학적인 random distribution을 하고 있음을 알았다.

2. 용점거동을 살펴본 결과, terephthalate unit가 증가할수록 T_m이 감소하고 ST3 이상에서는 다시 증가하였으며 terephthalate unit가 40 mol% 정도에서 eutetic point가 존재하였다. 또한 미세구조연구에서 T_m거동은 고분자의 몰분율(X_a) 보다는 sequence propagation probability(P)에 더 잘 일치하였다. 이때 $P = f_{SBS} + f_{TBT}$ 로 예측한 용점곡선보다 $P = f_{SBS}$ (또는 $P = f_{TBT}$)로 예측한 용점곡선에 더 잘 일치하였다.

3. X-ray 회절곡선에서도 ST2까지는 PBS 결정구조만이 나타나고 ST4부터는 PBT 결정구조만이 나타나고, 또한 ST2와 ST4 사이에서 결정격자전이가 일어났다.

인 용 문 헌

1. Peebles, Jr. L. H. *Macromolecules* 1974, 7, 72.
2. Bloembergen, S.; Holden, D. A.; Bluhm, T. L.; Harmer, G. K.; Marchessault, R. H. *Macromolecules* 1989, 22, 1663.
3. Jin, J. I.; Chang, J. H.; Hatada, K.; Ute, K.; Hotta, M. *Polymer* 1992, 33, 1374.
4. Yoo, H. Y.; Umemoto, S.; Kikutani, T.; Okui, N. *Polymer* 1994, 35, 117.

5. Yoshie, N.; Inoue, Y.; Yoo, H. Y.; Okui, N. *Polymer* **1994**, *35*, 1931.
6. Yamadera, R.; Murano, M. *J. Polym. Sci.; Part A-1* **1967**, *5*, 2259.
7. Kobayashi, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, *35*, 299.
8. Lenz, R. W.; Martin, E.; Schuler, A. N. *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.* **1973**, *11*, 2265.
9. Lenz, R. W.; Schuler, A. N. *J. Polym. Sci.; Polym. Symp.* **1973**, *63*, 343.
10. Briber, R. M.; Thomas, E. L. *Polymer* **1985**, *26*, 8.
11. Park, S. S.; Im, S. S.; Kim, D. K. *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.* **1994**, *32*, 2873.
12. Park, S. S.; Im, S. S. *Bull. Korea Chem. Soc.* **1995**, *16*, 1093. *ibid.* **1995**, *16*, 1099.
13. Van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contribution*, 3rd Ed., Elsevier: Amsterdam, 1990; Chpt. 4 and 5.
14. Mendelken, L. *Comprehensive Polymer Science; Crystallization and Melting*; Pergamon Press: Oxford, U. K., 1989; Vol. 2, p 391.
15. Devaux, J.; Godard, P.; Mercier, J. P. *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.* **1982**, *20*, 1875.