

지방족 에스터-카보네이트 공중합체의 합성

김 동 국 · 김 기 섭 · 장 영 옥*

한양대학교 화학과, *한양대학교 화학공학과
(1996년 6월 17일 접수, 1996년 9월 4일 채택)

Synthesis of Aliphatic Ester-Carbonate Copolymer

Dong-Kook Kim, Ki-Seab Kim, and Young-Wook Chang*

Dept. of Chem., Hanyang Univ., Ansan 425-791, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Ansan 425-791, Korea

(Received June 17, 1996, Accepted September 4, 1996)

요 약 : 생분해성 지방족폴리에스터인 poly(butylene succinate) (PBS)의 기계적 물성을 변화시키기 위해서 에스터 주쇄 구조에 카보네이트 구조를 도입시킨 에스터-카보네이트 공중합체를 합성하였다. 이 공중합체는 일단계에서 succinic acid와 1,4-butanediol(BD)을 에스터 반응시켜 oligo(butylene succinate)를 합성하였고, 이 단계에서 oligohexamethylenecarbonate diol(OHMCG)을 첨가하고 고진공하에서 축중합하여 제조하였다. 촉매로는 titanium(IV) isopropoxide (TIP)를 사용하였다. 합성된 공중합체의 구조는 FT-IR과 ¹H-NMR을 이용하여 확인하였으며, 열적, 기계적 물성은 각각 DSC와 UTM을 이용하여 조사하였다. 고분자량의 공중합체를 얻을 수 있는 적정 촉매량은 succinic acid에 대해서 1wt%였다. Diol 혼합물의 몰비(BD:OHMCG)가 249:1~149:1일 때, 높은 점도를 갖는 공중합체를 얻을 수 있었다. 또한, OHMCG의 함량이 증가함에 따라 공중합체의 용융점은 계속 감소하였다. 혼합물의 몰비가 149:1인 경우의 공중합체의 물성은 PBS에 비해 초기탄성율은 약간 감소하였지만 파단신장율은 2배 정도 증가되었다.

Abstract: An ester-carbonate copolymer was synthesized, in which carbonate was inserted into a biodegradable aliphatic polyester, poly(butylene succinate) (PBS), to modify its mechanical properties. The synthesis was carried out by condensation reactions in two steps. In the first step, oligo(butylene succinate) was prepared by the reaction of succinic acid with 1,4-butanediol (BD). In the second step, it was reacted with oligohexamethylenecarbonate diol (OHMCG) to prepare the ester-carbonate copolymer. Titanium(IV) isopropoxide (TIP) was used as a catalyst for the reaction. The structure of the copolymer was confirmed by FT-IR and ¹H-NMR and the thermal behavior and mechanical properties were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and universal testing machine (UTM), respectively. It was found that optimum amount of the catalyst for the formation of high molecular weight copolymer was 1wt% for succinic acid. When the BD:OHMCG is in the range 149:1~249:1, the copolymer with high viscosity was obtained. As the OHMCG content was increased, melting temperature (T_m) of the copolymer was decreased. When BD:OHMCG is 149:1, the copolymer showed a increase in ultimate strain by two times and the slight decrease in modulus compared to those of PBS.

1. 서 론

최근 범세계적으로 폐플라스틱에 의한 환경오염 문제가 사회문제로 대두됨에 따라 환경분해성 고분자 재료에 관한 관심이 증가되고 있으며 이의 개발 및 연구가 활발히 행하여지고 있다[1-3].

이러한 환경분해형 고분자재료는 크게 광분해성 플라스틱, 생분괴플라스틱 및 생분해성 플라스틱으로 분류되어진다. 생분해성 플라스틱은 PHB[poly(hydroxy butyrate)]와 같은 미생물이 생산하는 타입과 polylactide와 같이 자연계에 존재하는 천연고분자를 화학적으로 변형시킨 경우, 또는 polycaprolactone이나 지방족 폴리에스터와 같이 미생물과 효소에 의해 분해되기 쉬운 작용기를 갖는 순수한 합성고분자형 등으로 분류할 수 있다. 합성고분자의 작용기로서 미생물에 의해 분해가 가능한 것으로는, 에스터구조, 아세탈구조, 아마이드구조, 에테르구조 및 ortho-ester 등이 알려져 있다. 이중, 가장 활발히 연구되고 있는 지방족 폴리에스터계 수지는 우수한 생분해성을 가지고 있으나 낮은 용점으로 인한 비교적 낮은 기계적 물성을 보인다. 이를 개선하기 위하여 지방족 폴리에스터와 블렌드를 하거나 또는 amide, ether group 등을 주쇄내에 도입시킨 공중합체의 설계가 활발히 시도되고 있다. 그러나, amide나 ether group은 에스터그룹에 비하여 생분해성이 좋지 않기 때문에, 공중합체 조성에서 이들 작용기의 비율이 높아지면 분해도가 저하되는 것으로 알려져 있다[4-10].

한편, 최근에 Nishida 등[11]에 의해 에스터와 유사한 관능기를 갖는 카보네이트를 분해하는 균이 자연계에 분포한다고 알려져 있고, 또한 분자량 2000 정도의 hexamethylene carbonate 필름이 3일만에 완전히 분해된다고 보고된 바 있다. 따라서, 지방족 폴리에스터의 생분해성을 저하시키지 않으면서 기계적 물성을 적절히 조절할 목적으로 지방족 폴리에스터의 주쇄에 카보네이트 구조의 도입을 시도하는 것이 의미있는 연구가 될 수 있으리라 여겨진다.

본 연구에서는 생분해성이 우수한 지방족 폴리에스터인 PBS[poly(butylene succinate)]의 주쇄에 카보네이트 구조를 도입한 에스터-카보네이트 공중합체를 합성하고자 하였다. 고분자량의 공중합체를 얻을 수 있는 최적의 중합방법과 합성조건을 조사하였으며, 제조된 공중합체의 열적 거동 및 기계적 물성의 변화를 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

Succinic acid(Junsei Co.)와 1,4-butanediol(Junsei Co.)은 시약급을 구입하여 정제를 하지않고 그대로 사용하였으며, 중축합 반응의 촉매로 사용한 titanium(IV) isopropoxide(TIP, Aldrich Chem.)도 정제없이 사용하였다. Oligohexamethylene-carbonate glycol(OHMCG, Daicel Chemical Industries, Co.)은 분자량은 2000 정도였으며, 정제하지 않고 사용하였다. 그밖의 용매는 시약급을 구입하여 사용하였다.

2.2. 합성

우선 일단계로 succinic acid와 1,4-butanediol만을 넣은 다음 TIP를 succinic acid에 대하여 전체 촉매량의 절반만 투입하여 에스테르화 반응을 진행시켰다. 120°C에서 succinic acid가 용해되기 시작하여 150°C 근처에서 반응물들이 격렬히 끓으면서 반응이 진행되었다. 이후 210°C까지 승온을 시켜 약 2시간 동안 반응을 시켜서 에스테르화 반응을 종결시켰다. 에스테르화 반응중 발생하는 물은 반응조에 부착한 증류장치를 통하여 계외로 분리시켰고 에스테르화 반응의 전환율은 생성된 유출수량을 이론 유출수량으로 나누어 구하였다.

이단계 반응인 축중합 반응은 210°C에서 에스테르화 반응으로 제조한 올리고머를 반응조에서 120°C까지 실온으로 냉각을 시킨 후 TIP를 succinic acid에 대하여 추가로 나머지 양을 투입하고 diacid와 diol의 몰 비를 1:1.2로 유지하는 양의 OHMCG를 넣고 잘 혼합하기 위하여 30분간 교반시킨 후 서서히 감압하면서 230°C까지 승온시키고 0.1 torr의 고진공하에서 2시간 동안 반응을 시켜서 공중합체를 제조하였다.

전체 촉매량은 succinic acid에 대하여 0wt%에서 2.0wt%까지 변화시켰으며, diol의 몰비(BD:OHMCG)는 249:1에서 1:1까지 변화시키면서 최적 조건을 찾고자 하였다.

2.3. 구조 분석

합성된 공중합체의 열적 성질을 DSC(Shimadzu DSC-50)을 이용하여 조사하였다. 측정온도범위는 0°C에서 150°C 범위였으며, 승온속도는 10°C/min으로 하였다. ¹H-NMR spectrum은 CDCl₃에 합성된 공중합체를 녹여 Bruker AC200(200MHz) NMR

spectrometer와 Jeol PMX-60을 사용하여 얻었다. 그리고, IR spectrum은 공중합체를 가열프레스로 필름형태로 제조하여 PerkinElmer 1430 spectrometer로 측정하였다.

2.4. 점도측정

중합체의 고유점도는 25℃로 유지되는 항온조 내에서 Ostwald Viscometer를 사용하여 측정하였다. 시료는 phenol과 1,1,2,2-tetrachloroethane을 부피비로 60:40으로 혼합한 용액에 용해시켜 0.5g/dl의 농도로 준비하였다.

2.5. 인장시험

인장강도와 신장율은 UTM(Toyo Baldwin 사의 Tensilon UTM-4100 Model)을 사용하여 측정하였다. 제조된 공중합체를 가열프레스에서 시료에 따라 100℃~120℃로 가열 압착하여 두께가 약 1mm 정도의 필름을 제조하고 dogbone 형태로 시편을 준비하여, crosshead speed는 20mm/min, gauge length는 20mm, 그리고 sample width는 3.3mm로 하여 7회 반복 측정 후 평균값을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공중합체의 합성

일단계에서 succinic acid와 1,4-butanediol만을 넣고 95%까지 반응시켜 oligo(butylene succinate)를 합성한 후, 2단계에서 OHMCG를 넣고 축중합하여 분자량이 높은 지방족 ester-carbonate 공중합체를 합성하였다. 공중합의 반응경로와 예상되는 공중합체의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

합성시 OHMCG를 2단계에서 넣어준 이유는 만약 OHMCG를 1,4-butanediol과 함께 넣게 되면 분자량이 큰 공중합체를 얻을 수 없었기 때문이었다. 이는 Fig. 2에서 보인 바와 같이 1,4-butanediol과 OHMCG간의 에스터 교환반응으로 인하여, 또는 succinic acid와 OHMCG와의 반응으로부터 생성된 carbamic acid가 hydroxyl group으로 변환되므로 diol과 diacid간의 당량이 변화되는 요인 등으로 인하여 저분자량 물질이 생성되기 때문이다[12].

BD와 OHMCG의 조성을 변화시키면서 얻은 지방족 ester-carbonate공중합체의 IR-spectrum을 Fig. 3에 나타내었다. OHMCG의 함량이 증가할수록 car-

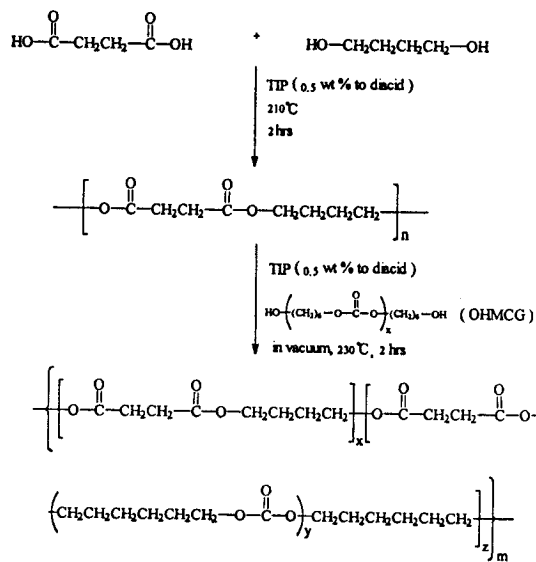
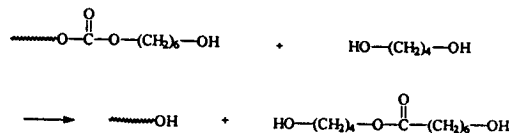


Fig. 1. Reaction scheme for the synthesis of ester-carbonate copolymer.

1. Transesterification of OHMCG and 1,4-Butanediol



2. Reaction of OHMCG and Succinic acid

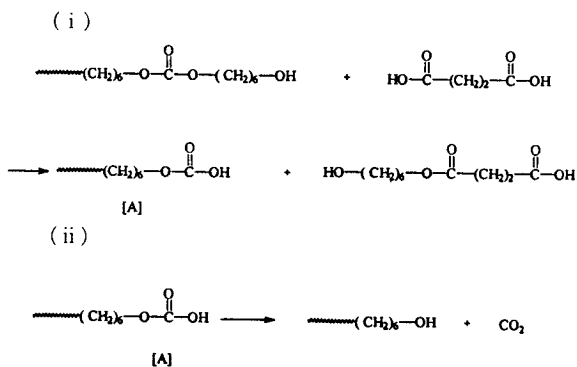


Fig. 2. Reaction of OHMCG with 1,4-butanediol and with succinic acid to form low molecular weight products.

bonyl peak가 1720cm⁻¹에서 aliphatic carbonate peak인 1740cm⁻¹로 이동하고 있으며 동시에 1160cm⁻¹에

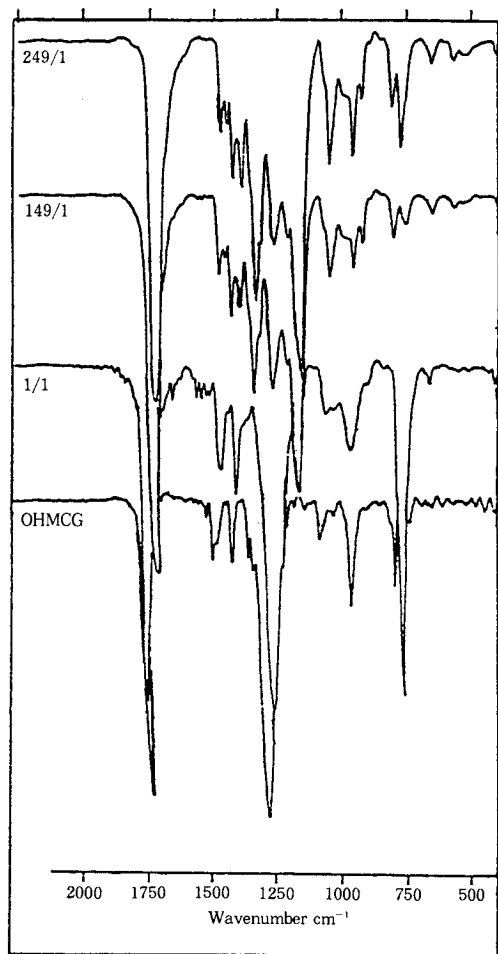


Fig. 3. IR-spectra of ester-carbonate copolymer (Ratios indicate mole ratio of BD/OHMCG).

에스터기의 C-O peak가 감소하는 반면에 1260cm^{-1} 에 카보네이트기의 C-O peak가 증가하였다. Fig. 4는 여러 가지 조성을 갖는 공중합체의 NMR spectrum이다. BD:OHMCG가 249:1의 조건에서, 즉 OHMCG가 가장 적게 들어간 경우에 합성된 공중합체는 $\delta=4.2, 2.6, 1.7\text{ppm}$ 에서 큰 강도를 보이며 이들의 면적비는 1:1:1이었다. 이 peak들은 각각 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 와 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ 에 의한 것이다. 이는 공중합체에서 PBS의 비율이 커져서 순수한 PBS의 NMR spectrum과 같이 보여지지만, carbonate 단량체의 양이 증가하면 hexamethylene group의 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$

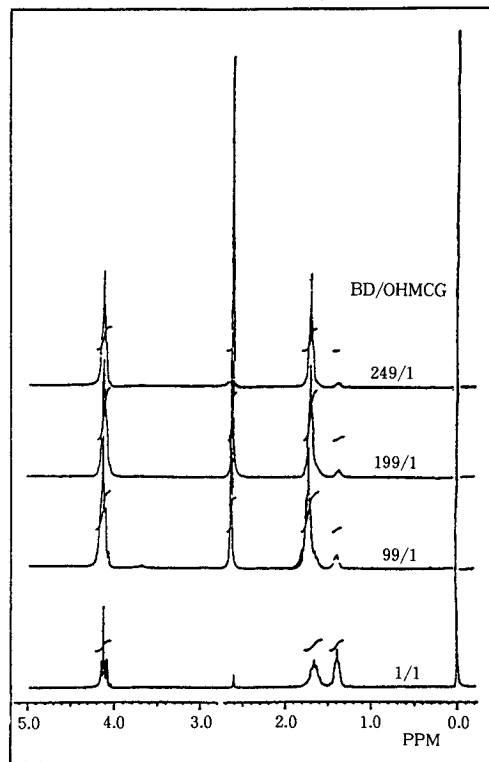


Fig. 4. ^1H -NMR spectra of ester-carbonate copolymer.

에 의한 $\delta=1.4\text{ppm}$ 의 peak의 intensity가 계속적으로 증가함을 보여주고 있다.

3.2. 촉매함량에 따른 영향

본 연구에서는 초기반응성이 우수하고 비교적 높은 분자량을 얻을 수 있는 Ti계 촉매인 TIP를 사용하였다. 반응시 촉매활성의 반응시간에 따른 변화를 고려하여 촉매를 2단계로 나누어 첨가하였으며, 각 단계의 반응은 2시간내에 끝내도록 하였다. 촉매함량에 따른 영향을 알아보기 위하여 촉매량에 따른 점도의 변화를 측정하였다. 이때, 단량체 조성의 비율은 BD:OHMCG=199:1로 고정하고 촉매의 양을 succinic acid에 대해 0wt%에서 2.0wt%까지 변화시켰다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 촉매의 양이 1.0wt%였을 때 공중합체의 점도가 최대값을 보였고, 1.0wt% 미만의 촉매를 사용하였을 때에는 매우 낮은 점도값을 보였으므로, 중합에 사용된 촉매량은 1wt%가 최적 조건인 것으로 생각되었다.

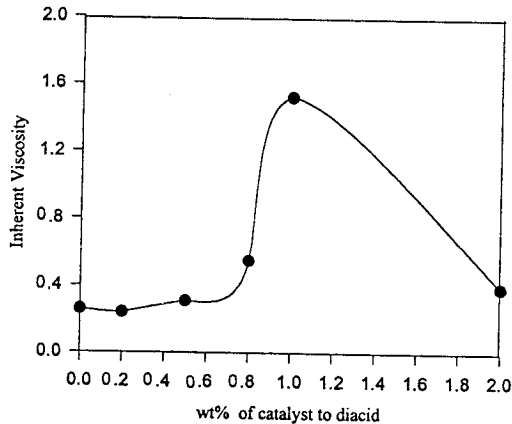


Fig. 5. Effects of catalyst amount on the viscosity of ester-carbonate copolymer.

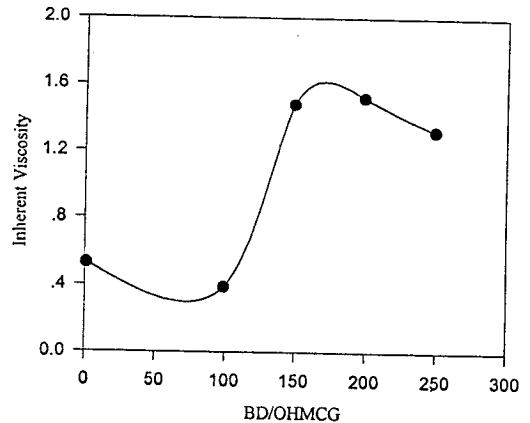


Fig. 6. Effects of BD:OHMCG on the viscosity of ester-carbonate copolymer.

3.3. 단량체 조성비에 따른 영향

PBS를 합성할 때 분자량이 가장 높은 중합체를 형성할 수 있는 diacid와 diol의 몰비가 1:1.2였으므로 [13], 본 연구에서도 이들의 몰비를 1:1.2로 고정시켰다. 그리고, diol인 1,4-butanediol(BD)과 OHMCG의 혼합몰비는 BD:OHMCG=249:1, 199:1, 149:1, 99:1, 49:1, 1:1로 각각 변화시켰다. Fig. 6은 BD와 OHMCG의 몰 비를 변화시키면서 제조한 poly(butylene succinate-co-hexamethylenecarbonate)의 점도의 변화를 나타낸 것이다. BD:OHMCG가 249:1에서는 동일조건에서 측정된 PBS의 점도인 1.32와 비슷한 값을 보였으며, 199:1, 149:1의 경우에 점도가 증가하였으나, BD:OHMCG가 149:1보다 작아지면 점도는 급격히 감소하였다.

Fig. 7은 합성된 공중합체의 DSC thermogram이다. OHMCG의 함량이 증가함에 따라 즉, PBS에 카보네이트기의 도입량이 증가함에 따라 melting peak가 PBS에 비해 broad해 졌으며 PBS segment의 T_m 이 감소하였다. 이것은 일반적으로 block copolyester에서 흔히 볼 수 있는 두 segment간의 transesterification 때문일 것이라고 생각된다. 즉, transesterification이 일어나면, PBS segment의 stereoregularity가 감소하므로, 결정이 불안전해지고 결정화도가 감소하게 될 것이다. 또, transesterification은 OHMCG의 함량에 따라 증가하므로 T_m 은 연속적으로 감소한다고 생각된다. 이는, Kim 등[14]이 transesterification을 이용하여 제조한 PBS/PET 공중합체에 있어 PET의 양이 증가됨에 따라 T_m 이 감소하

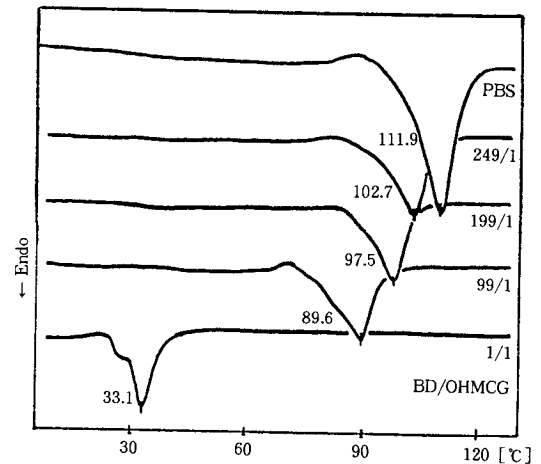


Fig. 7. DSC thermograms of ester-carbonate copolymer.

고 있는 현상과 유사한 결과이다.

3.4. 기계적 물성

Table 1에는 PBS와 본 연구에서 합성된 공중합체의 물성을 나타내었다. 합성된 다양한 공중합체중에서 촉매함량이 succinic acid에 대해 1.0wt%이고 BD:OHMCG가 249:1, 199:1, 149:1인 조건에서 얻어진 공중합체의 경우에만 필름으로 성형하는데 어려움이 없었다. 그외의 경우에는 필름으로 성형이 잘 되지 않을 정도로 기계적 물성이 취약하였다. Table 1에서 보듯이 공중합체의 기계적 물성은 OHMCG의 함량이 증가함에 따라 PBS에 비해서 초기탄성율은

Table 1. Physical Properties of PBS and Ester-carbonate Copolyester

	η	T_m (°C)	Modulus(MPa)	Elongation at break(%)	Tensile Strength(MPa)
PBS	1.32	113	406	239	43
249:1*	1.32	102.7	401	314	36
199:1*	1.52	97.5	244	348	23
149:1*	1.48	96.9	374	499	35

*ester-carbonate copolyester(BD:OHMCG)

감소하고 과단 신장률은 증가됨을 볼 수 있다. 이와 같은 기계적 물성의 변화는 Kim 등이[14] 연구한 PBS/PET 공중합체의 경우에도 PET의 양이 증가함으로써 공중합체의 초기탄성률은 떨어지고 과단신장률은 증가하는 현상과 유사한 경향을 보여준다. 이와 같은 기계적 물성의 변화는 카보네이트 또는 PET segment의 도입으로 인하여 PBS segment의 결정성이 저하되었기 때문이라고 생각된다. 한편, 점도값이 가장 크게 나타났을 때인 BD:OHMCG가 149:1인 조건에서 합성된 공중합체의 경우 PBS에 비해 초기탄성률은 약 10% 정도만 감소하였지만, 과단신장률은 1.8배 정도 증가하였다. 이는, 카보네이트기를 PBS 주쇄에 적당량 도입함으로써 PBS의 인장강인성을 향상시킬 수 있다는 것을 의미한다.

4. 결 론

일단계 반응에서 succinic acid와 1,4-butanediol을 반응시켜 oligo(butylene succinate)를 합성한 후 이 단계 반응에서 OHMCG를 첨가하고 고진공에서 축중합하여 에스터-카보네이트 공중합체인 poly(butylene succinate-co-hexamethylene carbonate) 공중합체를 제조하였다. 촉매인 TIP의 양이 succinic acid에 대해서 1wt%일 때 가장 높은 분자량을 갖는 공중합체를 합성할 수 있었다. Diol인 1,4-butanediol과 OHMCG의 비를 변화시켜서 합성한 공중합체의 물성을 관찰하였다. OHMCG의 함량이 증가할수록, 즉, 카보네이트의 도입량이 증가할수록, 공중합체에서 PBS segment의 결정도가 저하되어 T_m 이 급격히 감소하였다. BD:OHMCG가 249:1, 199:1, 149:1의 조건에서 합성한 공중합체만이 필름을 형성할 수 있었으며, OHMCG의 함량이 증가됨에 따라 초기탄성률은 감소하고 과단신장률은 증가하였다. 이중 BD:OHMCG가 149:1인 조건에서 합성한 공중합체는 PBS에 비해 초기탄성률은 약 10% 정도 감소하였지

만 과단신장률은 약 2배로 증가하였다. 따라서, 카보네이트기를 적절히 도입함으로써 생분해성 지방족 폴리에스터인 PBS의 인장강인성을 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 1993년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advance Materials in 1993)에 의해서 이루어졌습니다. 연구비를 지원하여 주신 교육부에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Vert, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **167**, 55 (1989).
2. J. S. Singhal, H. Singh, and A. R. Ray, *J. Macromol. Sci., Rev. in Makromol. Chem.*, **C28** (384), 475(1988).
3. G. S. Kumor, V. Kalpagam, and T. S. Nandi, *ibid*, **C22**(2), 225(1982~1983).
4. S. J. Huang and J. P. Bell, Proceedings of, "The Third International Symposium", 731, Applied Science, New York(1976).
5. M. M. Bitritto, J. P. Bell, G. M. Brenckle, S. J. Huang, and J. R. Knox, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 405(1979).
6. J. Kopecek and K. Ulbrich, *Prog. Polym. Sci.*, **9**, 1(1983).
7. R. D. Fields, F. Rodriguez, and R. K. Finn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3571(1974).
8. S. J. Huang, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", **2**, 220, John Wiley Interscience, New York(1985).
9. S. J. Huang, "Comprehensive Polymer Science".

- 6, 567, Pergamon(1989).
10. G. S. Kumar, T. Kalpagam, and T. S. Nandi, *J. Makromol. Sci, Chem.*, **22**, 225(1982).
11. H. Nishida and Y. Tokiwa, *Chem. Letter*, 421 (1994).
12. P. Godard, J. M. Dekoninck, V. Devlesaver, and J. Devaux, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **24**, 3301(1986).
13. B. J. Hong and M. S. Thesis, Hanyang Universtiy(1994).
14. D. K. Kim, Y. S. Shin, S. S. Im, Y. T. Yoo, and J. R. Huh, *Polymer(Korea)*, **20**, 431(1996).