

폴리에스테르이미드 공중합체의 용융 및 결정화 거동

박이순[†] · 황진상 · 이동찬 · 하기룡*

경북대학교 고분자공학과, *계명대학교 화학공학과

(1995년 4월 20일 접수)

Melting and Crystallization Behavior of Poly(ester-imide)s

Lee Soon Park[†], Jin Sang Whang, Dong Chan Lee, and Ki Ryong Ha*

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University, 702-701, Taegu, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Keimyung University, 704-701, Taegu, Korea

(Received April 20, 1995)

요약 : 에스테르 교환반응과 중축합 반응의 두 단계 반응으로 합성된 poly(butylene terephthalate-imide)s, PBI 공중합체들의 조성에 따른 용융 온도의 변화와 등은 결정화 거동을 DSC로 관찰하였다. 공중합체내 이미드 반복단위의 함량이 증가할수록 용융 온도(T_m)는 Flory's equation에 따른 감소를 보였으며 Flory plot으로부터 구한 T_m^0 는 224.8°C, ΔH_u 는 53.1 J/g이었다. Avrami equation으로 관찰된 등은 결정화 거동에서 이미드 함량이 증가할수록 Avrami exponent n 은 증가하였으며 결정성장 속도상수 K 는 감소하였다.

Abstract : Poly(butylene terephthalate-imide), PBI copolymers were synthesized by two-stage reaction, esterification and polycondensation. DSC was employed to investigate the changes of T_m 's and isothermal crystallization kinetics. T_m 's decreased in accordance with the Flory's equation as the content of imide repeat unit in the copolymer increased. T_m^0 and ΔH_u from Flory plot were 224.8°C and 53.1 J/g, respectively. In isothermal crystallization, Avrami exponent n increased and K decreased as the content of imide repeat unit in the copolymer increased.

Keywords : melting, crystallization kinetics, Flory plot, Avrami equation.

서 론

Poly(butylene terephthalate), PBT는 낮은 융점 (222°C~232°C), 빠른 결정화 속도^{1,2} 및 우수한 물성 때문에 각종 부품의 사출 성형 용도로 많이 쓰이고 있다.³⁻⁶ 폴리아미드는 초기에 미 항공우주국에 의해 개발되었으며 최근 여러 분야에서 용도가 점차 확대되고 있다.^{7,8} 그러나 분자 구조적으로 방향족 고리와 이미드기를 동시에 가지고 있어

용점이 높고 용해도가 좋지 않은 등 가공성이 좋지 않으므로 그 응용 범위가 상당히 제한되어 왔다.^{9,10} 따라서 기존의 폴리에스테르 수지에 이미드를 도입한 폴리에스테르이미드가 합성되었으며 이들 폴리에스테르이미드는 폴리에스테르의 열적 성질을 보완함^{11,12}과 동시에 기타 우수한 폴리아미드의 물성을 부여할 수 있다. 최근 Gedam 등¹³과 Kricheldorf 등¹⁴에 의해서도 폴리에스테르이미드의 합성이 보고되었다.

본 연구에서는 통상의 방향족 폴리에스테르 제조에 널리 쓰이고 있는 용융 중축합법을 사용하여 합성된 폴리에스테르이미드형 공중합체의 열적 성질의 변화 및 주쇄내에 강직한 이미드 연결기의 포함에 따른 결정화 속도의 변화를 DSC를 이용한 등온 결정화실험법으로 조사하였다.

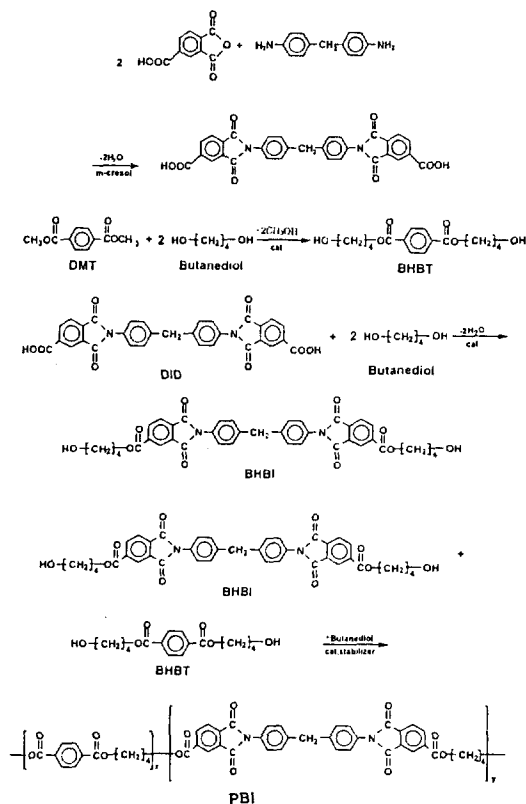
실 험

중간체 및 폴리에스테르이미드 (PBI) 공중합체의

합성. 폴리에스테르이미드 공중합체의 하나인 poly(butylene terephthalate-imide)s, PBI의 합성을 간략히 요약하면 다음과 같다(Scheme 1 참조). N, N', (4,4'-diphenylmethane) bistrimellitimid(DID)의 합성²²은 먼저 질소로 치환된 1 L의 반응기에 m-cresol 500 mL를 넣고 온도를 약 160°C로 승온시킨 후 trimellitic anhydride (TMA) 0.26 mol을 넣고 완전히 용해되어 투명해질 때 까지 교반하였다. TMA가 완전히 용해된 것을 확인한 다음 methylene dianiline (MDA) 0.13 mol을 넣고 160°C에서 약 6시간 동안 반응시킨 후 상온까지 서냉, 여과하여 DID와 m-cresol을 분리하였다. 회수한 DID를 메탄올로 2회 세척하여 여과하고 다시 에틸 에테르로 1회 세척 여과한 후 100°C에서 감압 건조하였다. 4,4-bis[(4-carbo-2-hydroxybutoxy)phthalimido]diphenylmethane (BHBI)는 DID와 butanediol (BD)의 비를 1:6(mole ratio)으로 하여 1L resin kettle에 넣고 질소로 반응기 안을 치환시킨 후, thermocouple이 연결된 온도 조절기로 반응기 내의 온도를 200°C로 올려 반응시켰으며 촉매로서 200 ppm의 Ti(OBu)₄를 사용하였다. Bishydroxybutyl terephthalate (BHBT)는 촉매로서 zinc acetate dihydrate를 1 mol의 DMT에 대하여 200 ppm의 비로 첨가한 다음 DMT (1 mol)와 BD (2.2 mol)를 220°C에서 반응시켜 얻었다. PBI 공중합체의 합성은 에스테르화 단계에서 제조된 BHBT와 BHBI 일정량을 잘게 부수어 유리 반응기에 넣고 중합 촉매로 Ti(OBu)₄, 200 ppm과 열안정제로 triphenyl

phosphate (TPP) 200 ppm을 투입한 후, 온도를 220°C로 상승시켜 올리고머들을 완전히 용융시키고, 약 40분에 걸쳐 온도를 260°C, 진공도를 약 1 mmHg 이하로 조절하였다. 이때부터 일정 시간마다 tachometer로 stirring shaft의 회전속도를 rpm 단위로 측정하였다. 중합에 의한 점도의 증가로 인해 stirring shaft의 교반 속도가 180 rpm에서 50 rpm이 될 때 까지 반응을 계속하여 회전속도가 50 rpm으로 떨어지면(stirring motor는 Toshiba사 1/4 HP 저속용 motor를 사용) 교반을 중지하고 서서히 진공을 제거한 다음 반응기 아래 부분을 깨뜨린 후 질소압으로 토출시켜 중합물을 회수하였다.

분석 및 물성 측정. PBI 공중합체의 조성은 CF₃-



Scheme 1. Synthesis of intermediates and poly(butylene terephthalate-imide)s.

COOH를 용매로 300 MHz, ¹H-NMR (Bruker AM 300)를 사용하여 분석하였다. PBI 공중합체들의 분자량은 GPC (Waters Basic GPC)를 사용하여 100°C, 0.25%의 농도에서 o-chlorophenol을 eluent로 하고 polystyrene standard에 대하여 측정하였으며 PBI 공중합체 시료들의 점도는 o-chlorophenol을 용매로 30°C에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였다. 합성된 공중합체들의 용융거동 및 등온 결정화거동은 Mettler사 TA 4000 DSC를 사용하여 조사하였다.

결과 및 고찰

공중합체의 조성, 분자량 및 열적성질. ¹H-NMR 및 GPC로 확인된 공중합체의 조성 및 분자량 data를 Table 1에 종합하였다. 합성 및 분석에 관한 상세한 실험자료 및 결과는 투고 중에 있다. Table 1에서 합성된 PBI 공중합체들의 조성은 oligomer feed ratio와 거의 일치하였다. 한편 PBI 폴리에스테르이미드 공중합체들의 분자량은 PBT 폴리에스테르 단독 중합체보다 약간 낮게 나타났는데 이것은 강직한 이미드 연결기의 존재로 공중합체의 용융 점도가 증가한 반면 중합시간은 PBT의 점도를 기준으로 한정하였기 때문으로 생각된다.

PBI 공중합체의 용융거동. Table 2에 폴리에스테르이미드 공중합체들의 DSC로 측정된 열적성질

data를 나타내었다. 이미드 반복단위의 함량이 증가할수록 T_g 가 증가하고 강직한 이미드기의 도입으로 인한 불완전한 결정화때문에 ΔH_m 의 값이 작아지는 것을 볼 수 있다.

PBI 공중합체에 있어서 결정화할 수 있는 BHBT 분율의 감소에 따른 T_m 의 변화를 조사하기 위해 Flory 식(1)을 사용하였다.¹⁵

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{-R}{\Delta H_u} \ln X \dots\dots\dots(1)$$

- 여기서 ΔH_u =결정화할 수 있는 반복단위(BHBT) 당 용해열
- T_m =PBI 공중합체의 녹는점
- T_m^0 =PBT 단독중합체의 녹는점
- X =공중합체내에 결정화할 수 있는 BHBT의 몰분율
- R =기체상수(1.987 cal/mol·K)

PBI 공중합체에 있어서 Flory 식에 따른 T_m 의 역수와 공중합체내의 BHBT 함량의 로그값인 $\ln X$ 와의 관계는 Fig. 1에서 보듯이 직선적인 관계를 나타내었으며 직선의 기울기와 절편으로부터 결정화할 수 있는 BHBT 반복 단위당 녹음열(ΔH_u) 및 단독 중합체인 PBT의 녹는점을 각각 구할 수 있었다. 이렇게 구한 PBT의 반복단위당 녹음열(H_u)는 2781.6 cal/mol (53.1 J/g)이었고 PBT 단독중합체의 녹는점 (T_m^0)은 222.1°C였다. 이는

Table 1. Copolymer Composition, GPC Molecular Weight and Intrinsic Viscosity (η) Data of PBI Copolymers

Sample No.	Composition (mol%)		Molecular weight (by GPC)			η (dL/g)
	BHBT/BHBI		$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	MWD	
	Feed	by NMR				
PBT	100/ 0	100/ 0	3.5	8.9	2.53	0.85
PBI-03	97/ 3	97.2/ 2.8	2.9	6.6	2.24	0.75
PBI-06	94/ 6	94.3/ 5.7	1.6	4.1	2.54	0.60
PBI-09	91/ 9	91.3/ 8.7	2.1	4.7	2.25	0.62
PBI-12	88/12	88.3/11.7	2.4	5.9	2.39	0.72
PBI-15	85/15	85.2/14.8	1.6	3.7	2.42	0.71
PBI-18	82/18	82.6/17.4	2.0	4.6	2.29	0.68
PBI-20	80/20	80.5/19.5	1.4	3.1	2.27	0.65

Table 2. DSC Thermal Transition Data of PBI Copolymers

Sample No.	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{mc} (°C)	ΔH_m (J/g)
PBT	30-50 ^a	224.8	184.3	64.1
PBI-03	—	218.3	178.2	70.7
PBI-06	—	212.3	171.9	68.5
PBI-12	57.9	201.5	140.3	40.9
PBI-15	60.9	195.7	129.9	41.5
PBI-18	70.4	190.7	—	29.5
PBI-20	69.8	186.8	—	28.1

^a From ref. 1.

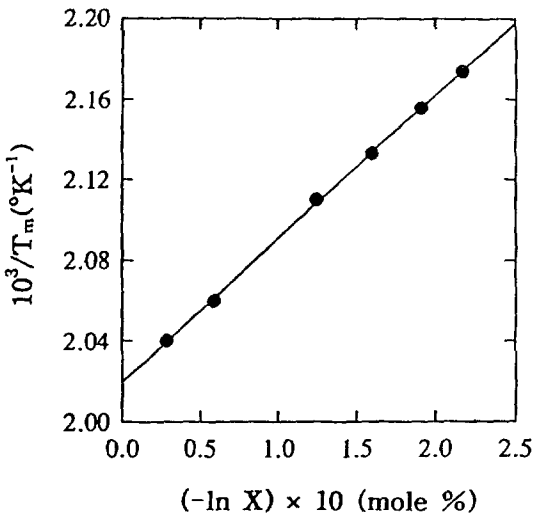


Fig. 1. Flory plot of $1/T_m$ vs. $-\ln X$ for PBI copolymers.

본 실험에서 합성된 PBT 단독 중합체의 녹는점인 224.8°C와 잘 일치하였다.

등온 결정화 거동. PBT 및 PBI 공중합체들의 등온 결정화 거동은 먼저 열이력을 제거하기 위하여 모든 시료를 30°C/min의 가열 속도로 280°C 까지 가열한 후, 5분동안 지속하여 모든 결정핵을 완전히 파괴시키고 난후,²⁷ 100°C/min의 냉각속도로 급냉하여 등온 결정화 온도 (210, 200, 190, 180, 170, 160, 150°C)에 도달시킨 후 얻어진 DSC thermogram을 조사하였다. 고분자의 결정화 정도는 일반적으로 reduced crystallinity로 나타

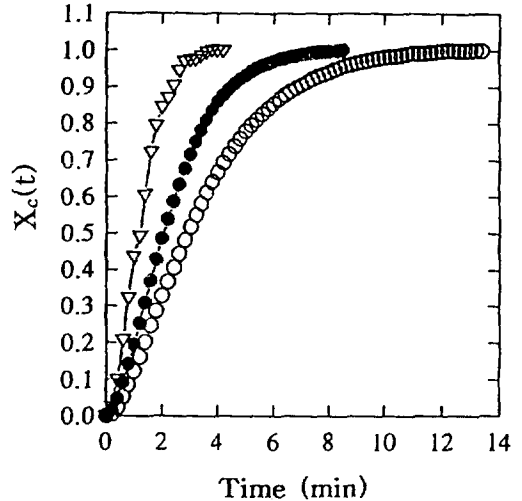


Fig. 2. Reduced crystallinity of PBI copolymers at 160°C as a function of time (○ ; PBTI-20, ● ; PBTI-18, and ▽ ; PBTI-15).

내며¹⁶ 시간 t 에서 공중합체의 reduced crystallinity, $X_c(t)$ 는 식 (2)와 같이 주어진다.

$$X_c(t) = a/A \dots \dots \dots (2)$$

여기서 a : $t=0$ 에서 $t=t$ 까지의 DSC curve의 면적

A : DSC curve의 전체 면적

Fig. 2에 세 PBI 공중합체들의 reduced crystallinity를 시간의 함수로 나타내었으며 이를 이용한 등온 결정화 거동은 식 (3)의 Avrami equation을 사용하여 조사하였다.¹⁷

$$X_c(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \dots \dots \dots (3)$$

여기에서 K 는 결정성장 속도상수를 그리고 n 은 Avrami exponent를 나타내며 식 (3)의 양 변에 double logarithm을 취하면 식 (4)가 얻어진다.

$$\ln[-\ln(1 - X_c(t))] = \ln K + n \ln t \dots \dots \dots (4)$$

식 (4)를 이용한 Avrami plot의 기울기와 절편으로

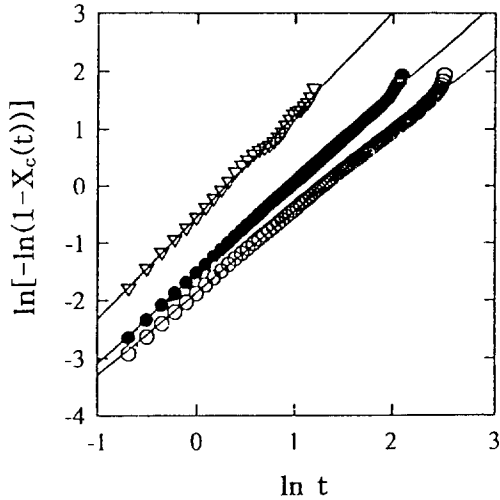


Fig. 3. Avrami plot of PBI copolymers at 160°C (○ ; PBI-20, ● ; PBI-18, and ▽ ; PBI-15).

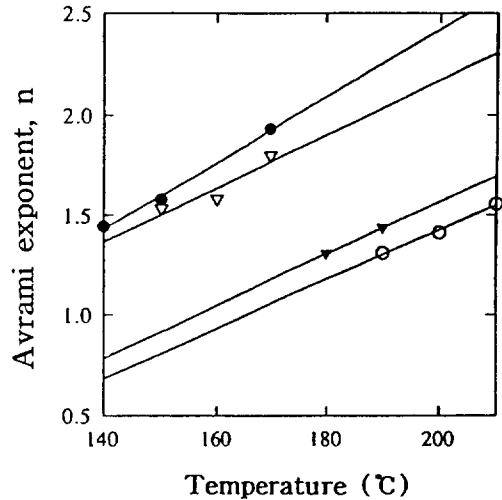


Fig. 4. Isothermal Avrami exponent n values of PBI copolymers and PBT homopolymer at different crystallization temperatures (○ ; PBT, ▽ ; PBTI-15, ▽ ; PBTI-18, and ● ; PBTI-20).

부터 각각 Avrami 지수 n 값과 결정성장 속도상수 K 값을 구하였다. 등은 결정화 온도 160°C에서 BHBI 반복단위 함량이 각각 14.8, 17.4, 19.5%인 PBI-15, 18, 20 공중합체 시료들의 Avrami plot 을 Fig. 3에 나타내었다. 또 등은 결정화 온도를 달리하였을 때 Avrami plot 들로부터 구한 Avrami 결정화 파라미터 및 K 값들의 변화를 각각 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에서 n 값은 등은 결정화 온도가 높아질수록, 그리고 어떤 한 결정화 온도에서는 PBI 공중합체중 BHBI 함량이 증가할수록 커지는 경향을 나타내었다. 이것은 이러한 조건하에서 적은 수의 안정한 핵 형성이 이루어지기 때문으로 생각되었다. 또 Fig. 5에서 Avrami 결정화 속도상수 K 값은 PBI 공중합체 중 BHBI 함량이 증가될수록 감소하였는데, 이것은 강력한 BHBI 반복단위가 공중합체내에 포함됨에 따라 용융 점도가 증가되었기 때문으로 생각되었다. 한편 등은 결정화 온도가 감소될수록 K 값이 증대되는 것은 최대 결정화 온도에 접근하고 있는 과정을 보여주고 있다. 그리고 BHBI 함량이 17.4%인 PBI-18 시료를 선택하여 여러 결정화 온도들에서 구한 결정화 half time의 값을 Fig. 6에 도시하였는데 결정성장 속도상수 K 와

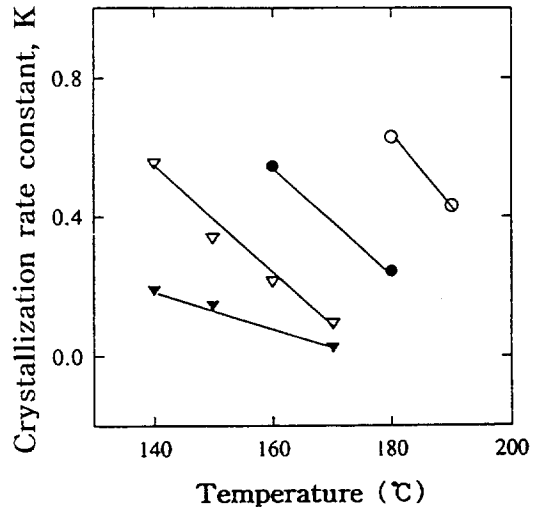


Fig. 5. Avrami rate constant K values of PBI copolymers at different crystallization temperatures (○ ; PBTI-12, ● ; PBTI-15, ▽ ; PBTI-18, and ▽ ; PBTI-20).

같은 경향을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 또 등은 결정화 온도를 160°C로 고정하고 PBI 공중합체내 BHBI 반복단위 함량에 따른 결정화 반감기는 Fig.

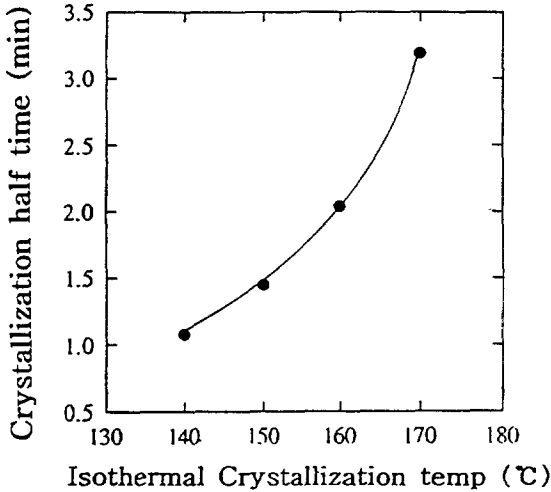


Fig. 6. Change of crystallization half time values of PBI-18 copolymer with crystallization temperatures.

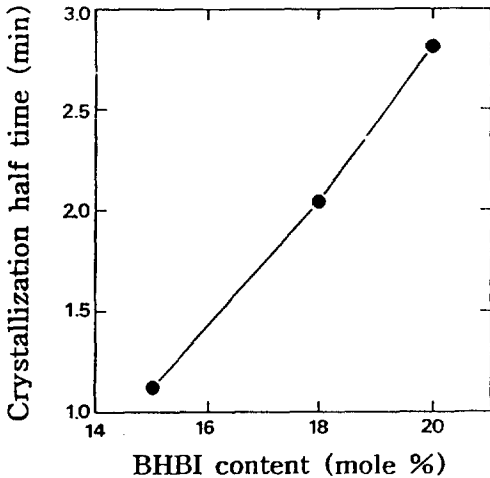


Fig. 7. Change of crystallization half times with BHBI imide unit in the PBI copolymers at 160 °C.

7에서 보듯이 강직한 이미드 연결기가 많이 포함될수록 증가되는 경향을 나타내었다.

결론

통상의 방향족 폴리에스테르의 제조에 쓰이는 용

융 축중합법으로 합성된 폴리에스테르이미드의 하나인 poly(butylene terephthalate-imide)의 이미드 반복단위 함량의 변화에 따른 용융 및 등온 결정화 거동을 살펴 보았으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 이미드 반복단위 변화에 따른 녹는점의 변화는 Flory's equation을 따랐으며 Flory plot으로부터 구한 결정화 할 수 있는 BHBT 반복단위당 녹음열 ΔH_u 는 53.1 J/g, PBT 단독중합체의 녹는점 T_m^0 는 224.8 °C이었다.

2. 등온 결정화에서 이미드 반복단위의 함량이 증가할수록 Avrami exponent n 값은 증가하였고 결정성장 속도상수 K 는 감소하였다. 그리고, 이미드 반복단위의 함량이 증가할수록 결정화 반감기도 증가하였는데 이것은 폴리에스테르이미드 주쇄에 강직한 이미드 반복단위의 도입에 의한 유동성 감소의 결과로 생각되었다.

감사의 글 : 본 연구는 선도기술 개발사업(1994)의 일환으로 한국과학기술연구원의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. Y. Jadhav and S. W. Kantor, "Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng.", 2nd Ed., vol. 12, p.75, p. 217, Wiley Interscience, New York, 1985.
2. S. Z. D. Cheng, R. Pan, and B. Wunderlich, *Makromol. Chem.*, **189**, 2443 (1988).
3. J. Runt, D. M. Miley, X. Zhang, K. P. Gallagher, K. McFeaters, and J. Fishburn, *Macromolecules*, **25**, 1929 (1992).
4. Y. Onishi and T. Nakai, *Polymer J.*, **24**, 9, 833 (1992).
5. M. E. Nichlos and R. E. Robertson, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **30**, 755 (1992).
6. W. Marrs, R. H. Peters, and R. H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1063 (1979).
7. H. R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer Synthesis", p. 941, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
8. 井上 和夫, 高分子, **39**, 104 (1990).

9. P. R. Dickinson and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **25**, 3751 (1992).
10. W. A. Feld, B. Ramalingam, and F. W. Harris, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 831 (1984).
11. US Patent 3426098 (1969).
12. US Patent 4362861 (1982).
13. V. S. Kishanprasad and P. H. Gedam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1151 (1993).
14. H. R. Kricheldorf and R. Pakull, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **23**, 413 (1985).
15. L. Mandelkern, "Physical Properties of Polymers", p. 163, Am. Chem. Soc., Washington D. C., 1984.
16. J. L. Hecht and T. M. Ford, ANTEC '85, p. 777.
17. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", p. 182, John Wiley & Sons Inc., 1986.