

Poly(butylene succinate)를 주성분으로 하는 Poly(butylene terephthalate) 함유 공중합물의 합성 및 인장 성질의 분석

박영효 · 조창기[†]

한양대학교 공과대학 섬유공학과, 한양대학교 신소재공정공학원
(1998년 9월 18일 접수)

Synthesis and Tensile Properties of Poly(butylene succinate) Copolymer Containing Poly(butylene terephthalate) as the Second Component

Young H. Park and Chang G. Cho[†]

Department of Textile Engineering, Graduate School of Advanced Materials and
Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

[†]e-mail : cgcho@email.hanyang.ac.kr

(Received September 18, 1998)

요약: Butylene succinate 성분이 1~12 mol% 포함된 poly[(butylene succinate)-*co*-(butylene terephthalate)] 공중합체를 합성하고 조성에 따른 열적 거동과 기계적 성질을 알아보았다. Poly(butylene succinate) (PBS) 단일중합체의 용점은 115.2 °C였으나 butylene terephthalate 성분의 증가에 따라 감소하여 butylene terephthalate 12 mol% 첨가 시 용점이 96.7 °C까지 감소함을 알 수 있었다. 시차주사열량계 (DSC)로 측정된 ΔH_f (heat of fusion)에서 구한 %결정화도는 PBS 단일중합체가 56.1%였으나, butylene terephthalate가 첨가되면 감소하기 시작해서 butylene terephthalate 12 mol% 첨가 시 41.2%로 감소하였다. PBS 단일중합체의 절단강도는 37.3 MPa이었으나 butylene terephthalate가 첨가되면 증가하여 butylene terephthalate 6 mol% 존재 시 최고값 (47.0 MPa)을 나타냈으며, 이 후 감소하였으나 PBS 단일중합체보다는 절단강도가 개선되었다. 이에 비해 절단신도는 PBS 단일중합체가 100%였고 butylene terephthalate의 양이 증가하면 점차 증가하여 butylene terephthalate 12 mol% 존재 시 최고 380%로 약 4배 정도 신도가 향상되었다.

ABSTRACT: Poly[(butylene succinate)-*co*-(butylene terephthalate)] copolymers containing 1~12 mol% of butylene terephthalate were synthesized. Their thermal and mechanical properties were investigated. Melting point of poly(butylene succinate) (PBS) homopolymer was 115.2 °C and that of the copolymer containing 12 mol% of butylene terephthalate was 96.7 °C. The crystallinity of the copolymer was decreased from 56.1% (PBS homopolymer) to 41.2% (the copolymer containing 12 mol% of butylene terephthalate). Breaking stress of PBS homopolymer was 37.3 MPa and the value was increased with the addition of butylene terephthalate until it showed the maximum value of 47.0 MPa at the 6 mol% butylene terephthalate content. The breaking stresses of the other copolymers were also higher than that of the PBS homopolymer. Breaking strain of the copolymer was increased from 100% for PBS homopolymer to 380% for a copolymer containing 12 mol% of butylene terephthalate.

Keywords: poly(butylene succinate), poly(butylene terephthalate), polyester copolymer, breaking stress, toughness.

서 론

Poly(butylene succinate) (PBS)는 생분해성을 가지는 결정성 지방족 폴리에스테르의 하나로 용점이 약 115 °C이고 기계적 성질도 비교적 양호한 고분자이다.^{1,2} 따라서 이를 이용하여 저밀도 폴리에틸렌이나 폴리스티렌과 같은 비분해성 고분자를 대체하려는 연구가 세계적으로 아주 활발히 연구되고 있으며, 국내 기업에서도 이를 이용한 일회용 제품을 개발해 놓고 있는 상태이다.^{3,4} PBS와 같은 지방족 폴리에스테르는 그러나 그 자체만의 단일중합체로서는 기계적 성질이 일반 범용 고분자에 비하여 열등하기 때문에 방향족 폴리에스테르와 같은 기계적 성질이 우수한 고분자와의 공중합체 또는 블렌드 형태로 하여 기계적 성질을 향상시키려는 연구가 많이 이루어지고 있으며,^{5,6} 국내에서도 poly(butylene terephthalate) (PBT)나 poly(ethylene terephthalate) (PET)와 같은 방향족 폴리에스테르와 PBS의 용융 에스테르 교환반응에 의하여 공중합체를 합성한 예가 있다.^{7,8} 그러나 이와 같이 방향족 폴리에스테르를 사용할 경우에는 두가지 문제점이 대두되는데, 첫 번째로는 사용되는 방향족 폴리에스테르가 생분해성이 없기 때문에 사용하는 양이 제한되어야 하며 이럴 경우 기계적 강도가 우수한 생분해성 재료를 얻기가 어렵다는 점이다. 두 번째로는 방향족 폴리에스테르와 PBS의 공중합체를 제조할 경우 얻어진 공중합체는 사슬 중 단량체 배열의 불규칙성에 기인하여 결정성이 파괴되고 결과적으로 기계적 성질이 좋지 않은 고분자가 얻어진다는 점이다. 따라서 이러한 결점을 극복하기 위하여서는 방향족 폴리에스테르와 PBS가 블록형태로 연결되어 있는 공중합체가 바람직하다고 할 수 있으며, 이를 위하여 용융 블렌딩에 의한 에스테르 교환반응이 많이 이용되고 있다.

한편 PBT와 PBS의 용융 블렌딩 시 얻어지는 생성물의 인장강도는 PBT의 함량이 소량일 경우에 PBS보다 증가된 값을 보이며, PBT의 함량이 증가하면서 감소하고 PBT의 함량이 아주 많아지면 다시 증가한다는 보고가 있다.⁷ 이때 PBT의 함량이 소량일 경우에 관찰되는 인장강도의 증가 현상은 두 고분자가 블록형태로 결합되어 있기 때문에 관찰된다고 생각될 수 있다. 그러나 방향족 폴리에스테르와 PBS

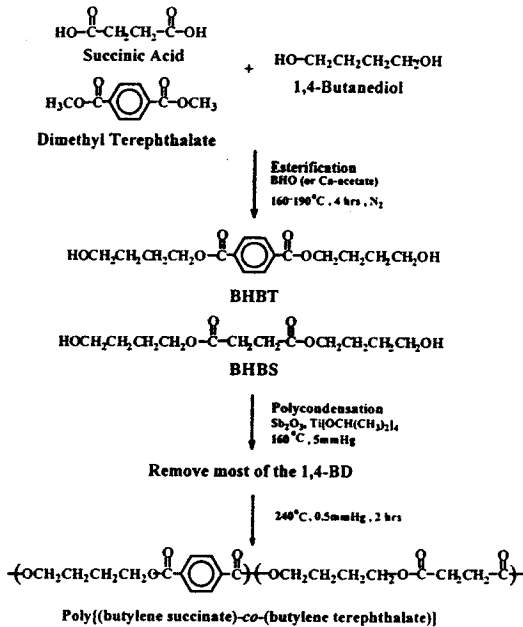
의 혼합물을 용융 블렌딩할 경우 처음에는 블록성이 있는 공중합체가 얻어지지만 블렌딩 시간이 증가하면서 무작위 공중합체가 얻어진다.⁸ 따라서 얻어진 공중합체의 기계적 성질을 잘 이해하기 위해서는 공중합체가 어느 정도의 블록성을 가지고 있느냐에 대한 정보를 알아야 하며, 합성 방법에 의하여 얻어진 무작위 공중합체는 어떠한 특성을 가지고 있는지를 알아야 한다고 할 수 있다. 본 연구에서는 합성방법에 의하여 얻어진 butylene succinate와 butylene terephthalate의 무작위 공중합체의 기계적 특성을 알아보기 위하여, 올리고머 단계에서부터 dimethyl terephthalate를 도입하여 butylene succinate을 주성분으로 하는 무작위 공중합물을 합성하였으며, 공중합물의 화학조성과 열적 성질과의 관계, 그리고 기계적 성질과의 상호 연관성이 연구되었다.

실 험

시약 및 재료. Succinic acid (SA), 1,4-butanediol (1,4-BD)은 Shinyo Chemical과 Junsei Chemical의 제품을, dimethyl terephthalate (DMT), calcium acetate는 SK Chemical에서 제공된 제품을, 반응 촉매로는 titanium isopropoxide (TIP), antimony trioxide (ATO), butyltin hydroxide oxide (BHO) 등은 Aldrich사 제품을 구입한 상태로 사용하였다.

공중합물의 합성. Oligomer인 bishydroxybutyl succinate (BHBS)는 Pyrex로 제작된 에스테르반응 장치에 SA와 1,4-BD를 1:2.3 mol비로 투입하고 촉매로 BHO (1×10^{-3} mol/mol. acid)를 투입하였고, bishydroxybutyl terephthalate (BHBT)의 경우에는 DMT와 1,4-BD를 1:2.3 mol비로, calcium acetate (1×10^{-3} mol/mol. acid)를 촉매로 투입하여 질소기류 하 상압에서 150 °C의 온도로 승온하여 반응물을 완전히 용해시킨 후 170~190 °C의 일정한 온도로 승온하여 반응물을 교반하면서 반응하였다. 계산된 양의 부반응물 (H_2O , methanol, 잔여 1,4-BD)이 유출될 때까지 반응시킨 후 생성물을 공기 중에서 냉각시켜 흰색의 BHBS와 BHBT를 합성하였다. 합성된 BHBS와 BHBT를 각 mol% 단위로 정량한 뒤 촉매인 ATO, TIP (각각 5×10^{-6} mol/g.

PBS를 주성분으로 하는 PBT 함유 공중합물의 합성 및 인장 성질의 분석



Scheme 1. Synthesis of poly[(butylene succinate)-co-(butylene terephthalate)] random copolymer.

oligomer)와 함께 유리로 제작된 반응튜브에 투입하여 반응온도 240 °C의 진공 (<0.5 torr) 하에서 2시간 반응시켰다. 이렇게 하여 투입된 butylene terephthalate 양이 0, 1, 3, 5, 7, 10 mol%인 6개의 poly[(butylene succinate)-co-(butylene terephthalate)] random copolyester를 합성하였다 (Scheme 1). 이후, poly[(butylene succinate)-co-(butylene terephthalate)] 공중합물을 PBS 공중합물이라 약칭하고 butylene terephthalate 함량을 terephthalate 함량이라 약칭하였다. 그리고 공중합체 합성을 위하여 투입된 terephthalate가 없는 공중합물은 ST100, 5 mol%인 공중합물은 ST9505로, 그리고 나머지도 이와 유사하게 표기하였다.

공중합물의 분석.

¹H-NMR 측정: 공중합물의 조성을 확인하기 위하여 200 MHz의 ¹H-NMR (Varian Co.)을 사용해 공중합물들을 각각 5 wt%씩 CDCl₃에 용해하여 측정하였다. Fig. 1에서와 같이 butylene succinate 단위의 chemical shift는 다음과 같다; -OC(=O)CH₂CH₂-C(=O)O- : 2.6 ppm(c), -C(=O)OCH₂- : 4.1 ppm(b₂), -CH₂-CH₂- : 1.69 ppm(d₂). 그리고 butylene

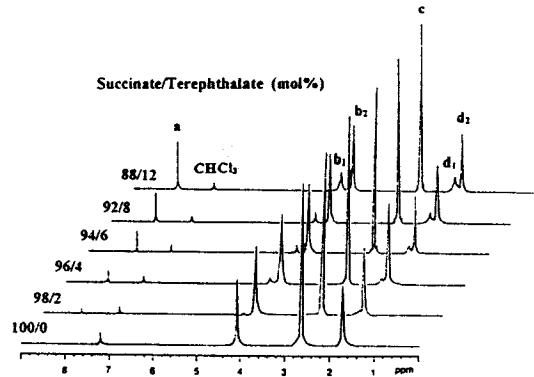


Figure 1. 200 MHz ¹H-NMR spectra of PBS copolymers in CDCl₃.

terephthalate 단위의 chemical shift는 다음과 같다; -OC(=O)-C₆H₄-C(=O)O- : 8.1 ppm(a), -C(=O)-OCH₂- : 4.4 ppm(b₁), -CH₂-CH₂- : 1.8 ppm(d₁).

열적 성질의 측정. Butylene terephthalate 함량에 따른 용점과 결정화도 측정을 위해 intracooler가 부착된 시차주사열량계 (DSC, Perkin Elmer, DSC7)를 사용해 질소기류 하에서 측정하였다. 온도와 용융 열량은 indium과 zinc를 사용하여 보정하였다. 공중합체 시료를 각각 10 ± 0.1 mg씩 정량하여 알루미늄 팬에 넣은 후 -70 °C에서 10분간 유지한 뒤 -70 °C ~ 150 °C의 구간에서 승온 속도 20 °C/min으로 1차 가열을 한 후 용융시료를 분당 500 °C의 속도로 -70 °C까지 급냉한 뒤 1차 가열과 같은 절차로 2차 가열을 행하였다. 시료의 결정화 현상을 알아보기 위해 용융시료를 150 °C에서 10분간 유지해 시료의 열이력을 없앤 후 150 °C ~ -70 °C의 구간에서 분당 20 °C의 감온 속도로 cooling scan을 행하였다.

인장성질 측정. 인장성질은 ASTM D638-91에 의하였다.⁹ 각각의 시편을 진공으로 완전 건조시키고 정해진 조건에서 (온도 : 23 ± 2 °C, 상대 습도 : 50 ± 5%, 40시간) 처리를¹⁰ 한 뒤, Instron사의 universal testing machine Instron 4465를 이용하여 측정하였다. 실험에 사용된 시편의 규격은 폭 19 mm, 길이 115 mm, 두께 0.35 ~ 0.40 mm이고, cross head speed는 20 mm/min, gauge length는 64 mm, load cell capacity는 1 kN으로 하였다. 각 시편당 최소 5

Table 1. Molecular Characteristics of PBS Random Copolymers

code	terephthalate(mol%)		I.V.	M_v	X_c (%)
	feed	copolymer (¹ H NMR)			
PBS homopolymer	0	0	1.62	68900	56.1
ST9901	1	1.7	1.62	68900	50.8
ST9703	3	4.2	1.96	87000	47.2
ST9505	5	5.9	1.46	60500	47.9
ST9307	7	8.4	1.66	70900	44.8
ST9010	10	12.3	1.84	81000	41.2

I.V.: Intrinsic viscosity, M_v : Viscosity-average molecular mass converted to the equivalent of PBS homopolymer, X_c : % Crystallinity.

* The calculated percent crystallinity was based on the composition obtained from ¹H NMR.

개의 시료를 측정하여 평균값을 계산하였다.

점도평균 분자량 측정. Table 1에 나와있는 점도 평균 분자량은 0.5, 0.3, 0.1 (g/dL)의 농도에서 specific viscosity ($[\eta]_{sp}$)와 intrinsic viscosity (I.V., $[\eta]$)를 구하여 식 (1)의 Mark-Houwink-Sakurada 식에 대입하여 계산하였다.¹¹

$$[\eta] = KM_v^a \quad (1)$$

여기서 PBS 단일중합체에 관한 $K=2.44 \times 10^{-4}$, $a=0.79$ 이며, M_v =점도평균 분자량이다. 점도측정에 사용된 용매는 *o*-chlorophenol (Junsei Chem.)이며, Ubbelohde viscometer (Witeg Co.)를 사용하여 25 ± 0.1 °C의 항온조에서 5회 측정 후 평균값을 계산하였다.

결과 및 고찰

¹H-NMR 결과 분석. PBS 공중합물 내의 조성비는 terephthalate 단위 내의 양성자 흡수 피크의 면적과 succinate 단위 내의 양성자 흡수 피크의 면적비를 다음 식으로 계산하였고, 투입 조성비와 ¹H-NMR에 의한 조성비는 Table 1에 나타내었다. 이에 의해 투입된 terephthalate의 함량과 ¹H-NMR에 의해 분석된 공중합물 내의 실제 terephthalate 함량이 잘 일치함을 알 수 있었다.

$$\text{Terephthalate 함량 (mol\%)} = \frac{I_a}{I_a + I_c} \times 100 \quad (2)$$

I_a : terephthalate 단위 내의 양성자 수

I_c : succinate 단위 내의 양성자 수

PBS 단일중합체의 경우 Fig. 1에 나와 있는 바와 같이 succinate에 의한 양성자 피크 (c : 2.61 ppm)와 butylene 기의 양성자 피크 (b_2 : 4.08-4.12 ppm, d_2 : 1.61-1.71 ppm)를 확인하였다.

ST9901 공중합물에서부터는 투입된 terephthalate에 의한 새로운 양성자 피크 (a : 8.08-8.13 ppm)가 나타나기 시작하고, 1.6 ppm 근처에서의 양성자 피크 (-CH₂-CH₂-에 의한)는 d_1 과 d_2 의 2종류로, 4.1 ppm 근처에서의 양성자 피크는 b_1 과 b_2 로 분리됨을 알 수 있다. 공중합물 내의 terephthalate 함량이 증가할수록 8.1 ppm 부근의 피크와 1.6 ppm과 4.1 ppm 부근에서 분리된 피크 중 terephthalate에 의한 피크 (b_2 , d_2)가 증가함을 확인하였다.

열적 성질의 분석. PBS 단일중합체와 각 공중합체의 용점과 유리전이온도는 DSC 2차 가열곡선에서 얻었다(Fig. 2). PBS 단일중합체의 경우 T_m 이 115.2 °C에서, 그리고 T_g 가 -32.5 °C에서 관찰되었다. 다른 연구자들에 의해 밝혀진 바와 같이^{12,13} 유리전이온도는 PBS 단일중합체의 경우 비교적 높은 결정화도 때문에 약하게 관찰되었고, terephthalate가 첨가되면서 결정화도가 낮아지기 때문에 점점 뚜렷해짐을 알 수 있다. Terephthalate가 12 mol% 첨가된 공중합체의 경우에는 약 80 °C부근의 T_{xold} (cold crystallization temperature)가 약화되고, 대신에 5.9 °C에서의 T_{xold} 가 뚜렷이 관찰되었다.

DSC 2차 가열 곡선에서 얻어진 data를 Fig. 3에 다시 그려 보았다. PBS 단일중합체의 경우 T_m 은 115.2 °C에서 나타나는데 비하여 공중합체들의 경우, terephthalate 함량이 1 mol%에서 12 mol%로 증가할수록 $T_m=110.2, 107.8, 105.8, 102.6, 96.4$ °C로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 이성분의 도입에 의한 전형적인 직선관계의 용점강화 현상은 아니지만 아주 유사한 관계를 보여주고 있다.

공중합물의 결정화도 계산을 위해서 DSC 측정결과에서 구한 공중합체의 ΔH_m (molar enthalpy of

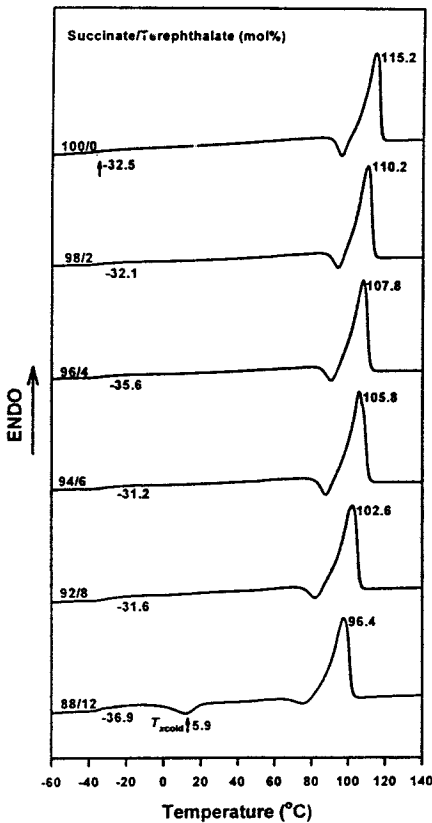


Figure 2. DSC thermograms (2nd heating scans) of PBS copolymers.

fusion)과 PBS와 PBT 단일중합체의 결정이 각각 100%일 경우의 용해열 (ΔH_f)로부터 다음 식 (3)에 의해 각 시료의 결정화도를 계산해 Table 1에 나타내었다. ΔH_f 는 group contribution theory에 의해 계산된 값 (PBS가 110.4 J/g, PBT가 149.8 J/g)을 참고로 하였으며, 이는 다른 연구자들의 실험치와는 다소 차이를 보였다 (PBS가 200.0 J/g,¹³ PBT가 140.8~145.3 J/g¹⁴).

X_c (% crystallinity of the copolymer) =

$$\frac{\Delta H_m}{\Delta H_{f,PBS} \times \text{wt. frac. of succinate} + \Delta H_{f,PBT} \times \text{wt. frac. of terephthalate}} \times 100 \quad (3)$$

ΔH_m : the heat of fusion of the copolymer obtained from DSC second heating scan

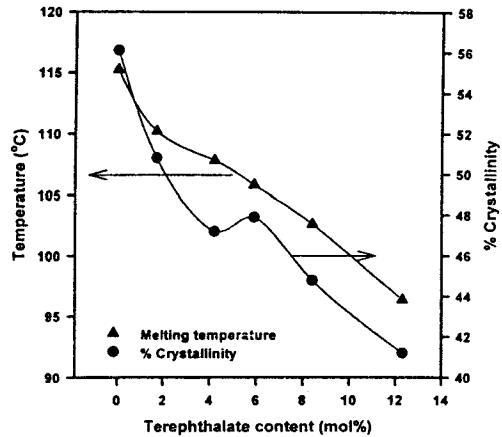


Figure 3. Melting temperatures and % crystallinities of the copolymers vs. terephthalate mol%.

위 식에 의해 계산된 PBS 단일중합체의 결정화도는 56.1%였고, Miyata의 연구자들은 PBS를 열처리 시 최고 60% 정도의 결정화도를 얻을 수 있다는 결과를 밝힌 바 있다.¹³ Terephthalate가 첨가되면 결정화도는 Table 1에서와 같이 감소하는 경향을 보였다. 이 중 ST9505에서 약간의 결정화도 증가가 관찰되었는데, 이러한 결정화도 증가는 다음의 인장성질 분석에서 인장강도 증가에 영향을 주는 요인이라 생각할 수 있겠다.

Cooling scan (Fig. 4)에서의 피크를 살펴보면, SG100의 단일중합체에서는 빠른 결정화 속도로 인해 결정화 곡선의 기울기가 급하고 폭이 좁은 피크가 나타나나, 공중합물에서는 terephthalate 함량이 점점 증가할수록 피크의 폭이 넓어진다. 이는 도입된 terephthalate 부분에 의해 고분자 사슬의 규칙도가 떨어지며 이러한 terephthalate 부분에 의해 결정형성이 방해되어 공중합물의 결정화 속도가 느려지는 것이라 생각된다. 이러한 사실은 2차 가열곡선에서 보이는 낮은 결정화도와 냉결정화 현상 (T_{cold})과도 연관지어 생각해볼 수 있겠다.

인장성질의 분석. Fig. 5에는 각 중합체의 인장실험 결과를 나타내었다. 전 실험에서¹⁵ 행해진 PBS의 기계적 성질을 개선하기 위한 butylene succinate와 poly(tetramethylene glycol)의 공중합에서는 인장신도가 뚜렷하게 개선되는데 반하여 인장강도의 감소 현상이 관찰되었다. 이에 본 연구에서는 butylene

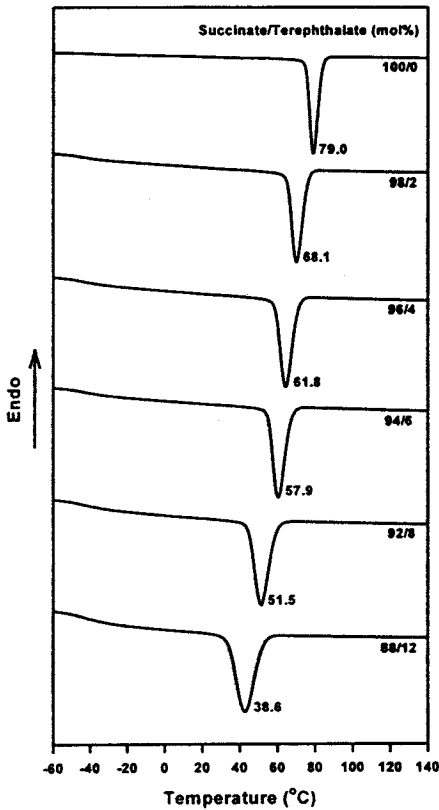


Figure 4. DSC thermograms (cooling scans) of PBS copolymers.

succinate와 butylene terephthalate를 공중합하여 인장강도의 개선 효과를 목표로 하였으며, PBS 단일중합체의 인장강도가 37.2 MPa인데 비해 terephthalate 1 mol% 첨가 시부터 인장강도가 개선되기 시작하여 (40.2 MPa), 6 mol% 첨가 시 공중합체의 인장강도는 약 47.0 MPa로 최고값을 나타내었다. 한편 이 때의 결정화도는 Fig. 3에서와 같이 약간 증가하는 경향을 보여주었으나, 아직 그 이유를 규명하지는 못하였다. 이후 terephthalate 함량이 증가하여도 인장강도의 증가는 관찰되지 않았으나 PBS 단일중합체보다는 높은 값을 보였고, 이와 유사한 결과를 다른 연구자들로부터 확인할 수 있었다.⁷

공중합체의 initial modulus는 terephthalate 함량 증가에 따라 급격히 감소하여 PBS 단일중합체의 경우 1106 MPa였으나 terephthalate 12 mol% 첨가 시 505 MPa로 감소하였다. 인장실험에 의한 S-S

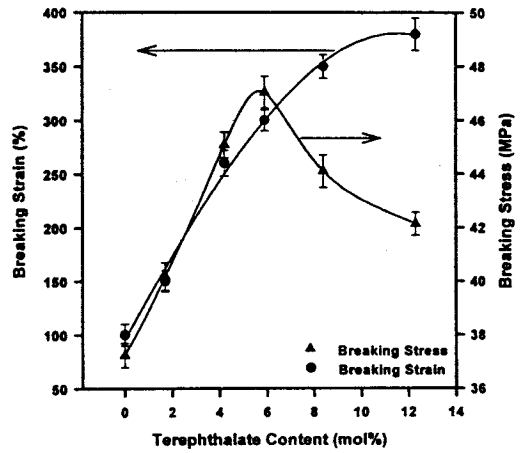


Figure 5. Stress and stress at break vs. terephthalate mol%.

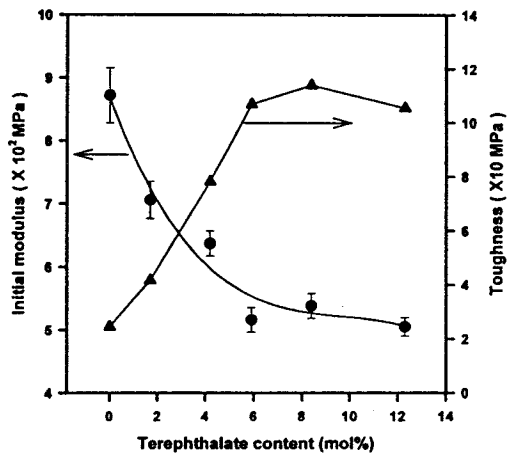


Figure 6. Toughness (▲) and initial modulus (●) of PBS copolymer vs. terephthalate mol%.

curve에서의 파단일 (work of rupture)로부터^{16,17} 구한 공중합체의 인성 (toughness)은 PBS 단일중합체가 24.5 MPa이었고 terephthalate 함량 증가에 따라 최고 113.9 MPa (terephthalate 8 mol%)로 약 4.5배로 인성이 증가하였다(Fig. 6).

결론

PBS의 인장강도를 개선하기 위해 소량의 terephthalate를 공중합하여 인장강도 및 인장신도의 향상 효과를 얻을 수 있었다. Terephthalate 6 mol% 함

유 공중합체의 경우에 인장강도가 최고값을 보여 PBS 단일중합체보다 인장강도가 약 26% 향상되었다. Terephthalate 함량이 증가함에 따라 초기 modulus가 감소하여 PBS 단일중합체가 1100 MPa인 데 비하여 terephthalate 12 mol% 함유 공중합물의 경우 505 MPa로 1/2이 감소하였다. 공중합체의 인성은 terephthalate 함량이 증가함에 따라 증가하여 PBS 단일중합체가 24.5 MPa인 데 비하여, 8 mol%의 terephthalate를 함유한 공중합물의 경우 인성이 113.9 MPa로 PBS 단일중합체 보다 약 4.5배가 증가하였다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학기술원 기능성 고분자 신소재 연구센터의 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. R. W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.*, **107**, 1 (1993).
2. M. Mochizuki, K. Mukai, K. Yamada, N. Ichise, S. Murase, and Y. Iwada, *Macromolecules*, **30**, 7403 (1997).
3. G. H. Hwang and K. S. Yoon, *Polym. Sci. Tech.(Korea)*, **5**, 13 (1994).
4. Eur. Pat. 0650994A2 (1995).
5. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 441 (1981).
6. C. A. Cruz, D. R. Paul, and W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2101 (1979).
7. D.-K. Kim, Y.-S. Shin, S.-S. Im, Y.-T. Yoo, and J.-R. Huh, *Polymer(Korea)*, **20**, 431 (1996).
8. S. S. Park, S. H. Chae, and S. S. Im, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **36**, 147 (1998).
9. "Annual Book of ASTM Standards", **08.01**, 161 (1993).
10. "Annual Book of ASTM Standards", **08.03**, 470 (1993).
11. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", 3rd ed., p. 247, Elsevier Science Publishers, New York, 1990.
12. F. Huang, X. Wang, and S. Li, *J. of Macromol. Sci.-Chem.*, **A28(2)**, 175 (1991).
13. M. Tadakazu and M. Toru, *Polymer*, **39**, 1399 (1998).
14. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd ed., VI/p78, John Wiley & Sons, New York, 1989.
15. Y. H. Park and C. G. Cho, *Polymer(Korea)*, **22**, 559 (1998).
16. "Annual Book of ASTM Standards", **09.01**, 268 (1993).
17. M. A. Billinger, J. A. Sauer, and M. Hara, *Macromolecules*, **27**, 6147 (1994).