

PBN 및 PTMGN 구조를 갖는 세그먼트화 블록코폴리에테르에스테르의 합성과 열적성질

김해영, 장영주, 백두현
충남대학교 섬유공학과

Synthesis and Thermal Properties of Segmented Block Copolyetheresters Based on PBN and PTMGN

Hae Young Kim, Young Joo Jang, Doo Hyun Baik
Dept. of Textile Eng., Chungnam National Univ., Daejeon 305-764, Korea

1. 서 론

열가소성 고무탄성체인 폴리에테르에스테르계 고분자는 결정을 형성하여 물리적 가교점 역할을 할 수 있는 하드세그먼트 블록과 비결정성의 소프트세그먼트 블록으로 이루어져 있다. 결정성 하드세그먼트의 종류¹, 함량 및 길이가 변함에 따라 구조와 물성이 달라지게 된다. poly(butylene naphthalate)(PBN)을 하드세그먼트로 갖는 폴리에테르에스테르는 탄성사로 사용이 가능한 것으로 알려져 있다².

본 논문에서는 하드세그먼트를 PBN으로 하고 poly(tetramethylene ether)glycol naphthalate(PTMGN)를 소프트세그먼트로 갖는 세그먼트화 블록코폴리에테르에스테르를 다양한 조성으로 합성하고 그에 대한 열적 성질 대하여 연구하였다.

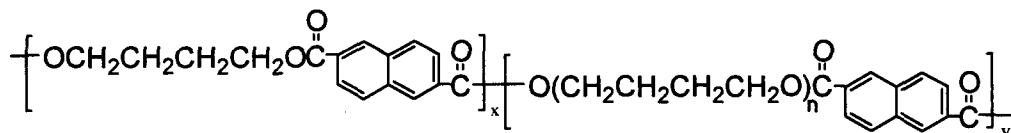
2. 실험

중합은 dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate(NDC)와 1,4-butanediol(BD) 및 분자량 1000, 2000, 2900의 poly(tetramethylene ether)glycol(PTMG)를 정제 없이 사용하였으며 촉매로는 t-butyltitanate(TBT)를 사용하였다. PTMG의 분자량에 대해 하드세그먼트를 80, 65, 50, 35, 20wt%의 조성으로 용융상태에서 2단계 반응으로 중합하였다. 공중합체는 phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane(중량비 1:1)의 혼합용매를 이용하여 Ubbelohode 점도계로 고유점도를 측정하였다. 열적 성질은 질소기류하에서 DSC(TA DSC 2910)를 이용하였으며 승온속도 20°C/min로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성

세그먼트화 블록 공중합체(4GN/PTMGN)를 PTMG의 분자량에 대해 각각 20, 35, 50, 65, 80wt%의 조성으로 합성하였고, 그 구조식은 다음과 같다.



중합도가 충분히 높고 세그먼트의 길이가 most probable distribution³을 따른다고 가정하여 하드세그먼트의 길이와 소프트세그먼트의 길이를 구하여 점도와 함께 Table 1에 나타내었다. 하드세그먼트의 함량이 줄어들면서 점도는 높아진다.

3.2 열적성질

합성된 코폴리에테르에스테르의 용점(T_{m1} , T_{m2}), 결정화 온도(T_{c1} , T_{c2}), 용해열(ΔH_{f1} , ΔH_{f2}), 결정화열(ΔH_{c1} , ΔH_{c2})을 Table 2에 나타내었다. PTMG 2000과 2900의 공중합체에서는 2개의 용점과 2개의 결정화 온도를 보이는데 낮은 온도에서의 것은 PTMG에 의한 것이고, 높은 온도는 하드세그먼트의 것이다(Figure 2). 하드세그먼트의 용점을 길이와 함량에 대하여 Figure 2에 나타내었다. PTMG 분자량이 클수록 높은 용점을 나타내며 하드세그먼트의 함량이 증가할수록 높은 용점을 나타낸다.(Figure 1a) 세그먼트의 길이에 따라 용점이 증가함을 보인다.(Figure 1b)

4. 참고문헌

- 1) J. R. Wolfe, Jr., *ACS Adv. Chem. Ser.* **176**, 129 (1979).
- 2) Anon.(to Teijin Ltd.), Japanese Patent 04240211 (August 27, 1992).
- 3) L. H. Peebles, *Macromolecules*, **7**, 872 (1974).

Table 1. Identification of the copolyetheresters

Sample Code	HSC		HSL	SSL	[η](dl/g)
	wt. Fraction	mol. Fraction			
1000-H80	0.80	0.9403	16.74	1.06	0.95
1000-H65	0.65	0.8860	8.77	1.13	1.04
1000-H50	0.50	0.8069	5.18	1.24	1.18
1000-H35	0.35	0.6923	3.25	1.44	1.33
1000-H20	0.20	0.5122	2.05	1.95	1.57
2000-H80	0.80	0.9693	32.56	1.03	0.66
2000-H65	0.65	0.9361	15.65	1.07	0.85
2000-H50	0.50	0.8845	8.66	1.13	1.14
2000-H35	0.35	0.8095	5.25	1.24	1.44
2000-H20	0.20	0.6633	2.97	1.51	1.84
2900-H80	0.80	0.9782	45.89	1.02	0.85
2900-H65	0.65	0.9542	21.84	1.05	1.04
2900-H50	0.50	0.9182	12.22	1.09	1.33
2900-H35	0.35	0.8580	7.04	1.17	1.86
2900-H20	0.20	0.7375	3.81	1.36	2.88

Table 2. Thermal properties of 4GN/PTMGN samples

Sample Code	Exo1		Exo2		Endo1		Endo2	
	ΔH_{c1} (cal/g)	T_{c1} ($^{\circ}$ C)	ΔH_{c2} (cal/g)	T_{c2} ($^{\circ}$ C)	ΔH_{f1} (cal/g)	T_{m1} ($^{\circ}$ C)	ΔH_{f2} (cal/g)	T_{m2} ($^{\circ}$ C)
1000-H80	-	-	7.058	172.89	-	-	5.366	231.63
1000-H65	-	-	5.975	165.02	-	-	4.837	222.44
1000-H50	-	-	4.761	133.51	-	-	4.128	201.74
1000-H35	-	-	2.928	81.52	-	-	2.502	182.75
1000-H20	-	-	0.658	19.19	-	-	1.238	130.74
2000-H80	0.451	-31.81	6.831	188.13	0.280	9.73	7.055	239.05
2000-H65	1.027	-30.96	4.880	182.76	1.305	10.48	4.883	237.01
2000-H50	1.671	-29.06	3.571	173.19	2.275	10.55	2.784	232.20
2000-H35	1.675	-31.65	2.818	133.53	2.957	5.03	1.124	228.41
2000-H20	2.703	-31.62	0.727	82.78	4.457	9.90	0.348	182.18
2900-H80	1.166	-23.68	6.551	192.21	0.982	19.48	7.051	240.16
2900-H65	2.249	-22.43	4.857	184.25	2.149	21.33	5.139	238.87
2900-H50	3.793	-20.88	3.074	145.53	3.602	22.37	3.609	236.57
2900-H35	4.620	-21.46	2.260	137.36	4.575	21.44	2.042	232.12
2900-H20	5.978	-21.32	0.951	128.43	5.767	20.30	0.592	227.50

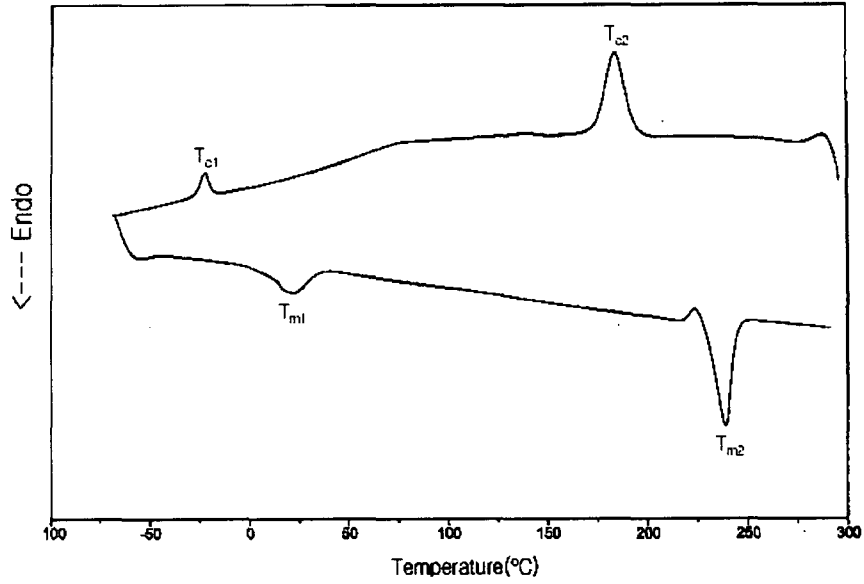


Figure 1. Heating and cooling thermograms of 4GN/PTMGN2900 (hard segment 65 wt%)

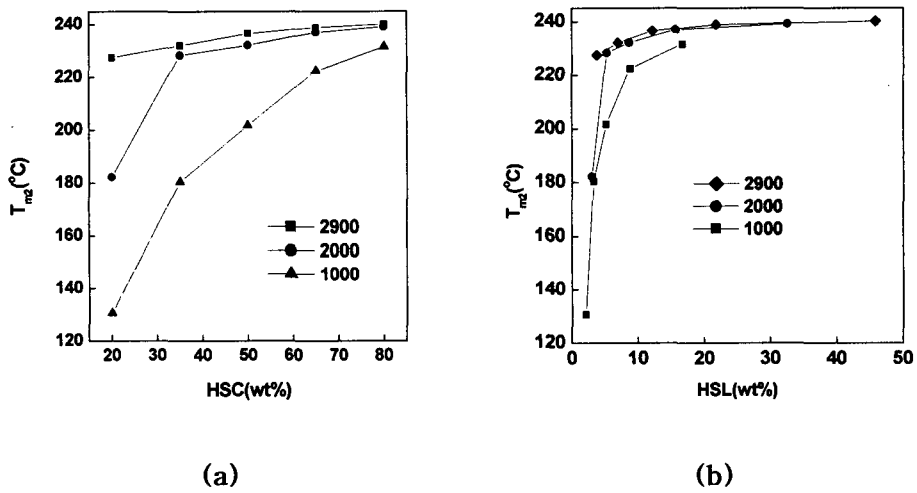


Figure 2. Variation of T_m with HSC(wt%) (a) and HSL (b) of copolyetheresters.