

핵자기공명 분광법을 이용한 PC/PBT 블렌드의 에스테르 교환에 관한 반응속도 연구

이금향 · 신지영* · 유효연* · 곽동환 · 김창근** · 안상두*†

현대자동차 재료분석팀, *중앙대학교 화학과, **중앙대학교 화학신소재공학부
(2015년 11월 3일 접수, 2016년 1월 1일 수정, 2016년 1월 7일 채택)

Kinetic Study of Transesterification in PC/PBT Blends Using NMR Spectroscopy

Keumhyang Lee, Jiyoung Shin*, Hyo-Yeon Yu*, Donghwan Kwak, Chang Keun Kim**, and Sangdoo Ahn*†

Materials Technology & Analysis Team, Hyundai Motors Company, Hwaseong-Si 18280, Korea

*Department of Chemistry, Chung-Ang University, Seoul 06974, Korea

**School of Chemical Engineering and Material Science, Chung-Ang University, Seoul 06974, Korea

(Received November 3, 2015; Revised January 1, 2016; Accepted January 7, 2016)

초록: ^1H NMR 분석방법을 이용하여 여러가지 가열 조건하에서 폴리카보네이트/폴리(부틸렌 테레프탈레이트) (PC/PBT) 블렌드의 에스테르 교환반응 속도에 관하여 조사하였다. 일반적으로 고분자 배합비를 산출하는데 사용하는 TGA 측정 과정에서, PBT의 열분해 온도에 이르기 전에 교환반응이 매우 활발히 일어난다는 것을 확인하였으며, 이에 따라 상대적으로 높은 열분해 온도를 가지는 PC의 함량이 원래 혼합된 것보다 적은 것처럼 관측된다는 것을 알았다. 200, 250, 300 °C에서 가열시간을 증가시키면서 PC/PBT(50:50 wt%) 블렌드와 분말 혼합물의 에스테르 교환 반응률을 측정하였고 이를 통하여 반응속도 상수를 결정하였다. 분석한 모든 온도에서 블렌드의 반응속도 상수가 더 크게 관측되었으며, 250 °C 이상의 고온에서는 짧은 가열시간에도 교환반응이 상당히 진행된다는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract: The kinetic properties of transesterification reaction in polycarbonate/poly(butylene terephthalate) (PC/PBT) blends were investigated by ^1H NMR spectroscopy under various annealing conditions. During the TGA analysis which is commonly used for composition analysis of polymer blends, the exchange reaction occurred very actively before it reached the thermal decomposition temperature of PBT. Hence, the composition of PC in thermogram seemed to be less than the original value. The kinetic constants of transesterification in PC/PBT (50:50 wt%) blend and powder mixture at 200, 250, and 300 °C were calculated from the degrees of transesterification obtained while increasing the annealing time. It was found that the kinetic constants for the blend were greater than the mixture, and the exchange reaction was considerably progressed even in the short annealing time.

Keywords: PC-PBT, blend, transesterification, NMR, kinetics.

서 론

두 가지 이상의 고분자를 혼합하여 만드는 블렌드 플라스틱은 개별 고분자 소재가 지니는 장단점을 서로 보완하여 필요한 물성을 가질 수 있기 때문에 그 사용범위와 사용량이 점차 확대되고 있다.¹ 폴리카보네이트(PC)와 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT) 블렌드는 화학물질에 대한 내구성이 뛰어나고 충격에도 강하여 자동차용 부품 등의 재료로 많이 사

용되고 있으며, 산업적 혹은 학술적인 측면에서 연구가 많이 진행되고 있다.²⁻⁶

특히 PC/PBT 블렌드의 경우에는 물성에 크게 영향을 주는 에스테르 교환반응(transesterification)이 일어난다는 것이 알려져 있다.⁷⁻¹¹ 초기의 순수한 고분자간의 혼합물 상태에서 에스테르 교환반응이 진행되면 초기에는 블록 공중합체 형태로 변화되고 결국에는 랜덤 공중합체로까지 변화하게 된다.^{1,12} 따라서 이러한 교환반응은 PC/PBT 블렌드의 상용성이나 기계적 물성을 비롯한 여러 가지 물리적 화학적 특성에 변화를 유발하게 된다.¹³⁻¹⁵

에스테르 교환반응에 대한 분석 연구는 주로 전자현미경(SEM, TEM), 열분석 기법(DSC, TGA), 그리고 분광학적 기

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sangdoo@cau.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

법(FTIR, NMR)으로 이루어지고 있다.^{9,11,12} 특히, Devaux 등은 PC/PBT 블렌드의 에스테르 교환반응에 대하여 이론적인 관찰에서부터 분광학적 기법을 이용한 구조분석 연구, 그리고 교환반응의 속도에 관한 연구를 진행하였다.^{7,8,16,17}

그 동안 에스테르 교환반응과 관련하여 많은 연구가 진행되었으나 주로 반응의 결과로 나타나는 블렌드의 특성변화에 관심을 둔 것이 많았다. 본 연구에서는 다양한 조건에서 PC/PBT 블렌드의 에스테르 교환반응 속도론에 관하여 ¹H NMR 기법을 사용하여 분석하고자 한다. 먼저, 블렌드의 TGA 측정을 진행하면서 온도에 따른 에스테르 교환반응의 진행 정도를 분석하여 블렌드의 열분해도에 나타나는 분해특성을 이해하도록 하였다. 그리고 200, 250, 300 °C에서 열을 가하는 시간의 변화에 따라 교환반응률을 측정하였으며, 이를 통하여 각 온도에서의 반응속도를 구하고 그 특성을 분석하였다.

실 험

시료준비. 본 연구에서는 상용화된 PC(LEXAN LS2, SABIC Korea, 한국)와 PBT(LUPOX GP1000A, LG화학, 한국)를 원료로 블렌드 시료와 혼합물 시료를 제작하였다. 블렌드 시료는 각각의 고분자를 50:50 wt%로 섞어 90 °C에서 3 시간 동안 건조한 후, 32파이 이축압출기를 이용하여 배합하는 방법으로 만들었다. 이때, 배합기의 최고 온도는 250 °C이며 체류시간은 1분 이하이다. 혼합물 시료는 각 고분자를 동결분쇄기에 넣어 고운 분말형태로 만든 후 동일한 비율로 섞어서 만들었다.

TGA에서 가열. 앞에서 준비한 PC/PBT 블렌드 시료 12 mg을 TGA(SCINCO, TGA N-1000)에 넣고 Ar 기체를 20 cc/min의 속도를 흘려주면서 20 °C/min의 속도로 800 °C까지 온도를 올려주면서 무게변화를 관측하였다. 블렌드 시료의 에스테르 교환반응률을 관측하기 위하여 320 °C에서부터 본격적으로 분해가 시작되는 380 °C까지 10 °C 간격으로 가열된 시료를 얻었다. 해당 온도에 도달하면 유지시간 없이 가열을 중지하고 시료를 냉각시켜 분석에 사용하였다.

Furnace에서 가열. Alumina 도가니에 PC/PBT 블렌드 시료와 혼합물 시료를 각각 24 mg씩 넣고, 미리 원하는 온도로 가열된 전기로(electric furnace)에서 가열하였다. 200 °C와 250 °C에서는 각각 0.5, 2, 5, 10, 15, 20, 24시간 동안 가열하였으며, 에스테르 교환이 빠르게 진행되는 300 °C에서는 5분에서 60분까지의 시간 동안 가열하였다.

각 가열 시간이 끝난 후 냉각시킨 시료를 채취하여 NMR 분석에 사용하였으며, 실험에 한 번 사용한 도가니는 600 °C에서 40분 이상 가열하여 잔존하는 시료를 모두 제거한 후에 다음 실험에 사용하였다.

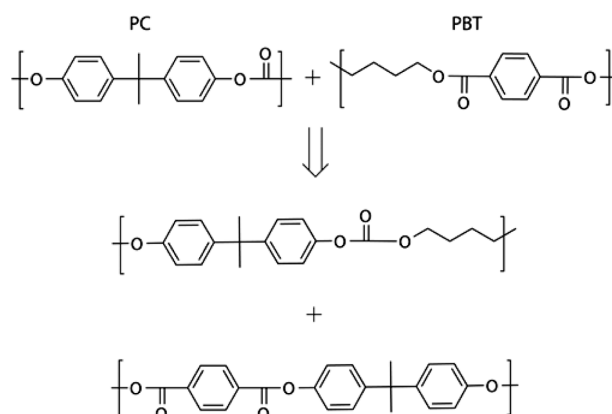
¹H NMR 측정. 가열된 PC/PBT 블렌드 및 혼합물 시료는 CDCl₃(Sigma-Aldrich)와 TFA-d₄(Sigma-Aldrich)을 1:1 부피

비로 섞은 혼합 용매에 녹여서 사용하였다. 용해된 시료들을 5 mm o.d. NMR 튜브에 넣은 후에 Varian VNS 600 NMR (600 MHz) 기기를 이용하여 스펙트럼을 얻었다. ¹H NMR 스펙트럼의 chemical shift는 CDCl₃에 포함된 TMS를 기준으로 표시하였다. 정량적인 분석을 위하여 pulse width는 90°를 사용하였으며 반복측정간 간격은 10초 이상으로 하였다.

결과 및 토론

에스테르 교환반응률과 반응속도 분석법. Scheme 1과 같이 PC와 PBT 사이에 에스테르 교환반응이 일어나면 공중합체가 되는데, 결합하는 부위에 부틸렌 카보네이트나 비스페놀 테레프탈레이트와 같은 새로운 에스테르기가 만들어진다. 본 연구에서는 교환반응에 의해 PBT의 부틸렌기가 비스페놀기로 치환됨에 따라 ¹H NMR 스펙트럼에서 테레프탈레이트 수소 피크의 chemical shift가 변하는 것을 이용하여 교환반응의 정도를 분석하였다.

Figure 1에는 PC/PBT 블렌드 시료의 에스테르 교환반응 후에 얻은 ¹H NMR 스펙트럼의 테레프탈레이트 방향족 수소



Scheme 1. Transesterification reaction between PC and PBT.

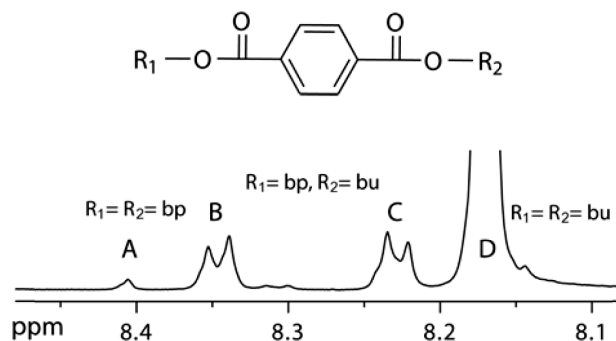


Figure 1. Partial ¹H NMR spectrum of PC/PBT (50/50) blend for terephthalate proton region after transesterification; where bp = bisphenol group and bu = butylene group.

부분을 나타내었다. 순수한 PBT의 테레프탈레이트 수소 신호는 8.2 ppm 근처에 단일 피크로 나타나지만, 에스테르 교환반응이 일어나면 여러 개의 피크로 갈라져 나타난다. Figure 1에 보여진 것과 같이 교환반응 전의 부틸렌기가 비스페놀기로 치환됨에 따라 테레프탈레이트 수소 피크의 화학적 이동(chemical shifts)은 낮은 장(downfield)으로 이동하여 나타난다.¹⁶ 테레프탈레이트 양쪽의 부틸렌 에스테르기가 PC의 비스페놀기로 모두 교환된 피크는 A, 한쪽만 교환된 피크는 B (비스페놀기와 가까운 수소)와 C(부틸렌기와 가까운 수소), 그리고 양쪽 모두 교환이 일어나지 않고 부틸렌 에스테르기로 있는 피크는 D로 표시하였다.

이렇게 분리된 피크들의 적분값을 이용하여 에스테르 교환반응의 정도를 나타내는 교환반응률(x , degree of transesterification)을 다음과 같이 구할 수 있다.¹⁶

$$x = \frac{I_A + I_B + I_C}{I_A + I_B + I_C + I_D} \quad (1)$$

반응시간의 변화에 따른 교환반응률 x 를 측정하면 해당 온도에서의 교환반응 속도 상수를 구할 수 있다. Devaux 등은 에스테르 교환반응이 2차 가역반응(second-order reversible reaction)임을 고려하여 다음과 같은 식으로 속도상수를 계산할 수 있다는 것을 보였다.^{16,17}

$$\ln\left(\frac{b}{b-r}\right) = kt \quad (2)$$

여기에서, $r=x/a$ 로 교환비를 나타내며, a 는 PBT의 몰분율(mole fraction)이며 b 는 PC의 몰분율이다.

TGA 측정 중 에스테르 교환반응. 블렌드 플라스틱을 구성하는 개별 고분자의 배합비는 블렌드의 특성을 결정하는 가장 중요한 요소이다. 고분자 산업현장에서 TGA는 블렌드의 배합비를 산출하는데 많이 활용되고 있다. Figure 2에는

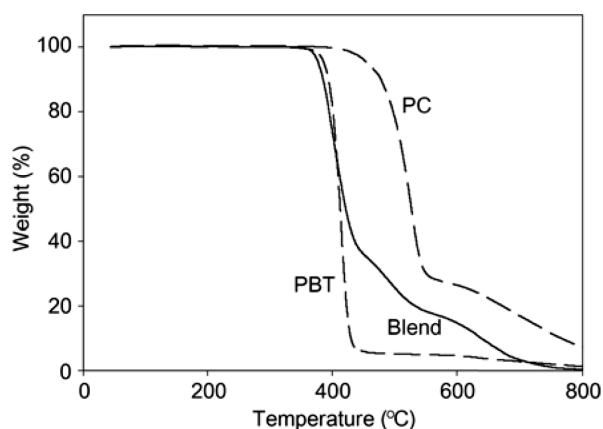


Figure 2. TGA thermograms of PC, PBT, and PC/PBT (50/50) blend (solid line).

PC와 PBT의 배합비가 50:50 wt%인 블렌드와 순수한 PC 및 PBT의 TGA 열분석도(thermogram)를 나타내었다. 그러나 그림에서 확인할 수 있는 것과 같이 이 PBT 함량이 70% 정도처럼 나타나 정확한 배합비의 산출이 어렵다. 이것은 열을 가하는 동안에 PC와 PBT간에 에스테르 교환반응이 일어나고, 이에 따라 고분자의 열분해 특성에도 변화가 생긴 것이다.

낮은 온도에서 지속적으로 열을 가하여 온도를 올리는 TGA 분석과정 중에 시료에 발생하는 에스테르 교환반응의 정도를 확인하기 위하여, 연속적으로 온도를 올리다가 특정 온도에 도달하면 가열을 멈추고 냉각시킨 후에 시료의 ^1H NMR 스펙트럼을 얻었다. Figure 3에는 320에서 380 °C까지 TGA 측정 시 온도변화에 따른 ^1H NMR 스펙트럼과 이를 통하여 계산한 교환반응률 x 값 그래프를 도시하였다.

순차적으로 열을 흡수한 블렌드 시료는 TGA의 온도가 340 °C에 도달하면 7% 이상의 에스테르 교환반응률을 나타냈다. PBT의 열분해 온도인 380 °C에 이르면 교환반응률이 40% 수준으로 상당수의 에스테르기에서 치환이 발생하여 부분적으로는 마치 랜덤 공중합체와 유사한 상태에 이르고 있

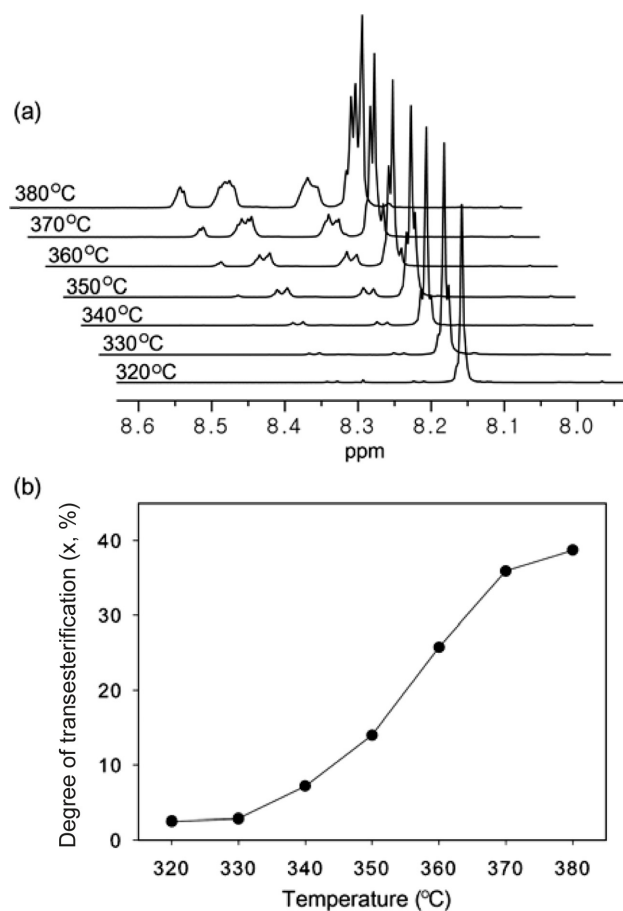


Figure 3. Partial ^1H NMR spectra (a); degree of transesterification (b) of PC/PBT blend (50/50) depending on TGA temperatures.

음을 확인할 수 있다. 이러한 분석 결과는 Figure 2에서 나타난 것과 같이 TGA 분석과정 중에 에스테르 교환반응에 의하여 순수한 PC 고분자 연속사슬이 지속적으로 감소되어 마치 PC의 함량이 상당히 적은 것처럼 보이는 것을 설명할 수 있다.

에스테르 교환반응 속도 분석. PC/PBT 50:50 블렌드의 에스테르 교환반응 속도를 구하기 위하여, 200, 250, 300 °C에서 열을 가하면서 ¹H NMR 스펙트럼을 얻고 식 (1)에 따라 교환반응률을 구하였다. 비교 분석을 위하여 블렌드 제작에 사용한 PC와 PBT 고분자 분말을 섞어서 만든 혼합물(50:50) 시료에 대해서도 동일한 분석을 진행하였다. Table 1과 2에는 PC/PBT 블렌드와 혼합물 시료를 각 온도에서 가열시간에 따라 구한 교환반응률을 기술하였다.

블렌드나 혼합물 시료 모두 200 °C에서는 24시간을 가열하여도 2% 수준을 넘지 않는 에스테르 교환이 이루어지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 1% 정도만 교환이 이루어져도 부분적으로는 블록 공중합체가 만들어지게 되므로 물성의 변화를 유발시킬 수 있을 것이다. 250 °C에서는 2시간 정도 가

열하면 5% 이상의 에스테르 교환이 발생하고, 24시간 가열하면 40% 수준으로 높아지는 것으로 관측되었다. 상대적으로 고온인 300 °C에서는 짧은 가열시간에서도 반응이 활발히 일어나서 1시간이 되면 40% 가까운 교환반응이 일어나는 것을 확인하였다.

블렌드와 혼합물 시료간에 에스테르 교환반응성을 비교해보면, 전체적으로 혼합물보다는 블렌드에서 교환이 조금 더 빠르게 일어나는 것을 확인할 수 있었으나 절대적인 차이는 크지 않았다. 그러나 온도가 높고 반응이 빠른 300 °C에서는 20~30분 사이에 제법 큰 차이가 나타났다. 이는 분말 형태의 단순 혼합물보다는 용융혼합과정을 거쳐 제작된 블렌드에서 PC와 PBT 사슬간의 상호작용이 조금 더 활발할 수 있기 때문으로 판단된다.

이렇게 얻어진 교환반응률과 식 (2)를 이용하여 Figure 4에 도시한 것과 같이 각 온도에서의 에스테르 교환반응 속도상수를 구하였다.

Table 3에 정리된 에스테르 교환반응 속도상수에서 확인할

Table 1. Degree of Transesterification(%) of PC/PBT Blend and Mixture at 200 °C and 250 °C

Annealing time (h)	200 °C		250 °C	
	Blend	Mixture	Blend	Mixture
0.5	0.31	0.37	2.50	1.65
2	0.72	0.75	6.31	5.30
5	1.03	0.78	17.78	10.79
10	1.20	1.12	29.04	22.18
15	1.42	1.19	30.30	29.96
20	1.64	1.31	36.41	35.60
24	2.07	1.35	44.70	38.12

Table 2. Degree of Transesterification(%) of PC/PBT Blend and Mixture at 300 °C

Annealing time (min)	300 °C	
	Blend	Mixture
5	0.97	1.09
10	1.79	1.68
15	7.05	4.40
20	12.73	7.52
25	24.27	12.13
30	25.04	19.53
35	25.67	21.48
40	31.60	25.74
45	38.93	35.99
60	39.44	38.54

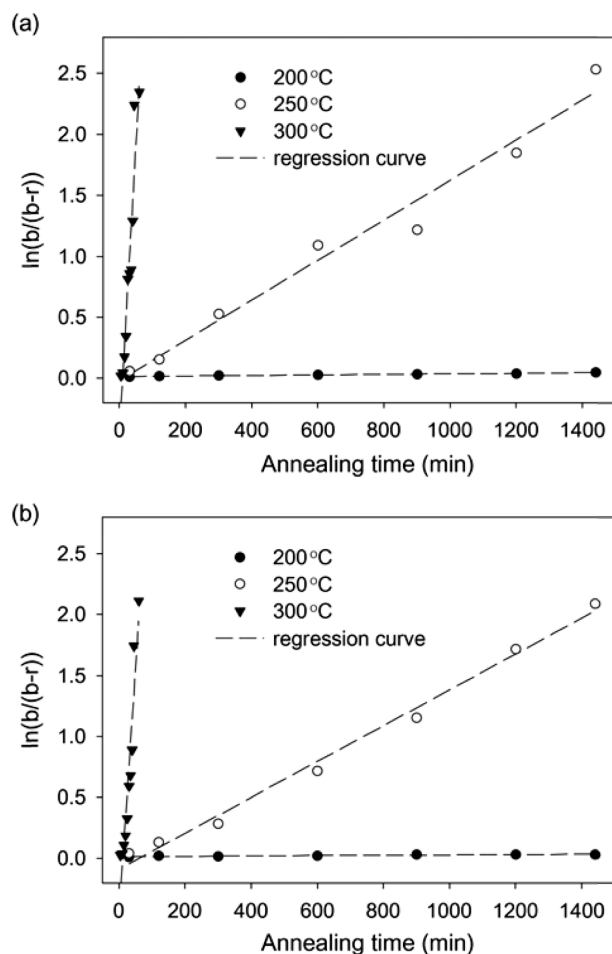


Figure 4. Transesterification kinetics of PC/PBT 50/50 blend (a); mixture (b).

Table 3. Kinetic Constants for Transesterification of PC/PBT

Sample	Kinetic constant (min ⁻¹)		
	200 °C	250 °C	300 °C
Blend	2.3×10^{-5}	1.6×10^{-3}	4.7×10^{-2}
Mixture	1.4×10^{-5}	1.4×10^{-3}	4.0×10^{-2}

수 있듯이 PC/PBT 블렌드는 250 °C 이상의 온도에 짧은 시간만 노출되더라도 에스테르 교환이 상당히 발생하여 물성에 변화가 생긴다는 것을 확인할 수 있다. 따라서 고온에서 반복적인 성형이 필요한 경우에 기존 블렌드 물성을 유지하기 위해서는 에스테르 교환 억제제 등을 사용하는 것이 적합할 것이다.²

결 론

여러 가지 가열조건에서 PC/PBT 블렌드의 에스테르 교환 반응속도를 ¹H NMR 측정을 통해 분석하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

PC/PBT(50/50) 블렌드의 함량분석을 위한 TGA 측정 시, PBT 열분해 온도에 도달하면 이미 40%에 가까운 에스테르 교환반응이 진행된 것을 확인하였다. 이로 인하여 순수한 PC 사슬이 줄어들게 되고, 블렌드의 PC 함량이 원래 혼합된 것보다 적은 것처럼 보이는 열분해곡선이 나타나게 된다. 따라서 TGA 분석은 이 블렌드의 배합비를 구하는 실험법으로 적절치 않다는 것을 확인하였다.

가열온도에 따른 반응 속도상수를 측정한 결과, 측정한 모든 온도에서 블렌드 시료가 분말 혼합물 시료보다 조금 더 빠른 속도상수를 갖는 것을 나타냈다. 또한 250 °C 이상의 온도에서는 수 분의 정도의 짧은 시간에도 상당한 양의 에스테르 교환반응이 일어날 정도의 비교적 큰 속도상수를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 연구결과는 열에 의해 변화되는 에스테르 고분자 블렌드의 물성을 이해하는데 기초자료가 될 것으로 기대한다.

감사의 글: 이 논문은 현대자동차 산학협동연구와 2014년도 중앙대학교 연구장학기금 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and C. B. Bucknall, Editors, *Polymer Blends*, Wiley, New York, 2000.
2. S. Fakirov, Editor, *Transreactions in condensation polymers*, Wiley-VCH, New York, 1999.
3. J. M. R. C. A. Santos and J. T. Guthrie, *J. Mater. Chem.*, **16**, 237 (2006).
4. M.-Y. Lyu, D. H. Choi, Y. H. Kim, and C. Nah, *Polym. Korea*, **34**, 237 (2010).
5. G. Montaudo, C. Puglisi, and F. Samperi, *Macromolecules*, **31**, 650 (1998).
6. S. J. Yoo, H. S. Hong, and M. Y. Lyu, *Polym. Korea*, **38**, 645 (2014).
7. J. Devaux, P. Godard, and J. Mercier, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **20**, 1875 (1982).
8. J. Devaux, P. Godard, and J. Mercier, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 229 (1982).
9. D. Miley and J. Runt, *Polymer*, **33**, 4643 (1992).
10. I. Hopfe, G. Pompe, and K.-J. Eichhorn, *Polymer*, **38**, 2321 (1997).
11. R. S. Halder, M. Joshi, and A. Misra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1251 (1990).
12. A. N. Wilkinson, D. Cole, and S. B. Tattum, *Polym. Bull.*, **35**, 751 (1995).
13. G.-P. Lin, L. Lin, X.-L. Wang, L. Chen, and Y.-Z. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 1282 (2015).
14. G. Pompe and L. Häußler, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2161 (1997).
15. C. Nah, M.-Y. Huh, D.-H. Choi, J. H. Kook, I. R. Hwang, K.-U. Jeong, and C. K. Hong, *Polym. Korea*, **31**, 399 (2007).
16. J. Devaux, P. Godard, J. Mercier, R. Touillaux, and J.-M. Deryppe, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **20**, 1881 (1982).
17. J. Devaux, P. Godard, and J. Mercier, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **20**, 1901 (1982).