

에스테르 교환반응을 이용한 새로운 생분해성 지방족 폴리에스테르의 합성: 방향족 구조를 함유하는 지방족 폴리에스테르의 합성

김 동 국[†] · 신 연 수 · 임 승 순* · 유 영 태** · 허 정 립**

한양대학교 이과대학 화학과, *섬유공학과, **건국대학교 공업화학과

(1995년 10월 4일 접수)

Synthesis of New Degradable Aliphatic Polyester by Transesterification: Synthesis of Aliphatic Polyester Containing Aromatic Structures

Dong-Kook Kim[†], Yeon-Soo Shin, Seung-Soon Im*, Young-Tai Yoo**, and Jung-Rim Huh**

Dept. of Chemistry, Han yang Univ., Ansan, Korea

*Dept. of Textile Eng., College of Eng., Han yang Univ., Seoul, Korea

**Dept. of Industrial Chemistry, Konkuk Univ., Seoul, Korea

(Received October 4, 1995)

요 약: 생분해성 지방족 폴리에스테르인 poly(butylene succinate) [PBS]를 succinic acid와 부탄디올에서 합성하였다. PBS와 PET를 혼합하여 에스테르 교환반응으로 PBS/PET 공중합체를 합성하였으며 PET함량이 증가할수록 점도가 감소하였다. PET가 15 mol%일 때 PBS보다 신율이 크게 증가하였으며 인장강도는 PET가 첨가되면 감소하였다. PBS와 PBT의 에스테르 교환반응으로 합성한 PBS/PBT 공중합체는 PBS/PET 공중합체와는 달리 PBT 15 mol% 때까지 PBS보다 점도가 증가하였으며 그 이후 첨가량에 따라 점도가 완만히 감소하였다. PBT가 5 mol% 첨가된 경우 인장강도가 54 MPa로 크게 증가하였으며 10~20 mol% 경우도 43~47 MPa로 PBS보다 높은 강도를 나타내었으며 신율도 334~358%로 향상되었다. PBS에 PET와 PBT의 첨가로 방향족 구조가 도입됨에 따라 열안정성이 향상되었다.

ABSTRACT: Poly(butylene succinate) [PBS] was synthesized from succinic acid and butanediol. PBS/PET copolymers were prepared by the transesterification of PBS with PET. Inherent viscosity of the copolymers decreased with increasing PET contents, whereas tensile strength decreased a little compared to that of PBS homopolymer. Elongation was greatly improved when the copolymer contained 15 mol% PET. PBS/PBT copolymers were also obtained by adding PBT to PBS. Unlike PBS/PET copolymers their inherent viscosity increased until the content of PBT reached up to 15 mol% and then gradually decreased with PBT contents. Tensile strength and elongation of the PBS/PBT copolymers containing 5~20 mol% PBT were also improved. Both copolymers synthesized by the transesterification demonstrated enhanced thermal stabilities compared to the PBS homopolymer.

Keywords: PBS, PET, transesterification, PBS/PET copolymer, butanediol, succinic acid.

서 론

최근 범세계적으로 폐플라스틱에 의한 환경오염 문제가 사회문제로 대두됨에 따라 환경분해성 고분자

재료에 관한 관심이 증가되고 있으며 이 분야의 개발 및 연구가 활발히 행하여지고 있다.^{1~3} 이러한 환경 분해성 고분자재료는 크게 광분해성 플라스틱, 생분해성 플라스틱과 생분해성 플라스틱으로 분류할 수

있다.

생분괴성 플라스틱은 전분과 같은 미생물에 의해서 분해되는 고분자물질을 생분해성이 없는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리스티렌 등과 같은 플라스틱에 혼합하여 미생물에 의한 분해성을 증가시킨 고분자재료이며, 생분해성 플라스틱은 미생물 생산고분자, 천연고분자를 화학적으로 변성시킨 고분자와 순수한 합성고분자로 나눌 수 있다. 천연고분자인 셀룰로오스, 펙틴, 리그닌, 키틴 및 전분 등을 화학적으로 처리하여 여러가지 특성을 부여한 고분자 재료가 개발되고 있지만 아직 품질이 균일하지 않고 생산가가 높아서 상품화에 많은 문제점이 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해서 자연에서 완전 생분해성을 갖는 합성고분자의 연구가 세계적으로 활발하게 진행되고 있다. 생분해성 합성고분자는 주쇄 구조에 미생물에 의해 분해가 가능한 작용기를 갖고 있으며 이와 같은 작용기로서 에스테르구조, 아세탈 구조, 아마이드구조, 에테르구조 및 ortho-ester 등이 알려져 있다.^{4~10} 특히 에스테르 작용기를 갖고있는 지방족 폴리에스테르 고분자는 물성 및 가공성이 우수하고 분해특성의 조절이 용이하여 가장 많이 연구되고 있는 분야로서, 이미 1960년대에 American Cyanamid사가 Dexon이라는 상품명으로 polyglycolide로 제조한 생체 흡수성 수술봉합사를 개발하였으며 최근에는 polylactide계 고분자재료도 개발이 되어 시판 예정이며 유니온 카바이드사가 polycaprolactone을 tone이라는 상품명으로 묘목 보호용 생분해성 용기를 상품화하였으며^{11,12} Plant Packaging Tech. Co.에서는 지방족 폴리에스테르와 폴리에틸렌 옥사이드를 블렌드한 분해성 플라스틱을 상품화하였다.¹³

의료용으로 사용되고 있는 polyglycolide나 polylactide는 가격이 너무 비싸서^{14~19} 범용 생분해성 고분자 재료로 적합하지 못하고 polycaprolactone과 지방족 폴리에스테르와 폴리에틸렌 옥사이드의 블렌드는 용점이 너무 낮아서 열안정성 및 치수안정성에 문제가 있다. 디올과 이염기산을 중합하여 얻은 다양한 지방족 폴리에스테르들은 대부분 용점이 낮은 결점이 있으나 그중에서 butanediol과 succinic acid로 합성한 poly(butylene succinate)가 용점이 110 °C이다. 이것 또는 이것의 공중합체를 사용하여 일본의

소화고분자와²⁰ 국내의 제일합섬이²¹ 다양한 일회용품용을 개발하였다. 지방족 폴리에스테르의 생분해성 특성을 좌우하는 것은 화학구조, 결정화도, 유리전이 온도, 사슬의 유연성, 분자량 분포, 분자량 및 중합속도 등으로 알려져 있으며 화학구조와 분자량이 생분해성에 제일 큰 영향을 주고 있다.^{22,23} 지방족 폴리에스테르는 용점이 낮고 기계적 특성이 나쁜 결점이 있는 반면에 방향족 폴리에스테르는 기계적 특성이 우수하나 생분해성이 없기 때문에 환경오염을 야기시키고 있다. 이러한 결점을 상호 보완하기 위해서 지방족 폴리에스테르 구조에 방향족 구조를 도입시키는 연구로서 poly(ethylene terephthalate)와 poly(butylene terephthalate)에 polycaprolactone과²⁴ poly(ethylene sebacate)를²⁵ 첨가하여 에스테르 교환반응을 시킨 논문이 알려져 있다.

본 연구에서는 succinic acid와 butanediol을 중축합하여 지방족 폴리에스테르인 poly(butylene succinate)를 제조하고 합성한 중합체에 대표적인 방향족 폴리에스테르인 poly(ethylene terephthalate) 및 poly(butylene terephthalate)를 여러가지 몰비로 첨가하고 에스테르 교환반응을 시켜서 방향족 구조를 함유한 지방족 폴리에스테르를 제조하고 방향족 구조의 함량에 따른 기계적 물성 및 여러가지 물성변화를 조사하였다.

실 험

시 약. Succinic acid (Junsei co.)와 1,4-butanediol (Junsei co.)은 구입하여 정제없이 사용하였으며 중축합반응의 촉매로 사용한 titanium(IV) isopropoxide [TIP] (Aldrich chem.)도 정제없이 사용하였다. Poly(butylene terephthalate) [PBT]는 고유점도 값이 0.82인 동양나이론사 제품을, poly(ethylene terephthalate) [PET]는 고유점도 값이 0.76인 선경인더스트리의 제품을 그대로 사용하였다.

지방족 폴리에스테르 [Poly(butylene succinate)] [PBS]의 합성. 300 mL 사구 반응조에 증류장치와 교반기를 부착한 후 succinic acid 1 몰에 대하여 1, 4-butanediol을 1.10~1.40 몰을 넣은 다음 촉매인 TIP를 succinic acid에 대하여 0.5 wt% 투입하여 에스테르화 반응을 진행시켰다. 120 °C에서 succinic

acid가 용해되기 시작하여 150 °C에서 반응물이 격렬히 끓으면서 반응이 진행되었다. 150 °C로 30분간 유지한 후 200 °C까지 승온을 시켜 약 2시간 동안 반응을 시켜서 에스테르화 반응을 마쳤다. 에스테르화 반응중 발생하는 물은 반응조에 부착한 증류장치를 통하여 제외로 분리시켰고 에스테르화 반응물은 생성된 유출수량을 이론 유출수로 나누어 구하였다.

이단계 반응인 축중합 반응은 200 °C에서 에스테르화 반응으로 제조한 올리고머를 반응조에서 120 °C까지 실온에서 냉각을 시킨 후 TIP를 succinic acid에 대하여 추가로 0.5 wt% 투입하고 잘 혼합하기 위하여 30분간 교반시킨 후 천천히 감압하여 0.6 ~ 0.4 torr의 고진공을 유지하면서 230 °C까지 승온시키고 1.5시간 동안 반응시켜서 생성물을 얻었다.

에스테르 교환반응을 이용한 PBS/PET와 PBS/PBT 블록 공중합체의 합성. 교반기가 부착된 300 mL 4구 반응조에 질소가스를 통과시킬 수 있도록 입구와 출구를 부착하고 최적 조건에서 합성한 PBS를 넣고 PET 또는 PBT를 PBS에 대하여 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 mol%로 넣어 반응물의 총 무게를 70g 되도록 하였다. 반응기 내에 모든 산소를 제거하기 위하여 질소가스를 장시간 통과시키면서 PBS에 PET 또는 PBT를 넣고 교반하여 잘 혼합하였다. 공기를 질소로 치환한 후 전처리 작업으로 시료와 반응조 내의 수분을 완전히 제거하기 위해 반응조내의 온도를 50 °C로 유지하고 진공을 걸어 1시간 동안 고진공하에서 건조하였다.

건조시킨 후 진공하에서 반응온도를 PBS/PET인 경우 260 °C, PBS/PBT인 경우는 240 °C까지 온도를 천천히 올려서 반응물을 용융하였다. 두 중합체가 완전히 녹은 후 촉매없이 천천히 교반하면서 60분 동안 에스테르 교환반응을 시켜서 지방족 구조를 갖는 지방족 폴리에스테르를 합성하였다.

중합체의 특성조사. 합성된 중합체의 ¹H NMR spectrum은 용매로 CDCl₃를 사용하여 Bruker AC200 (200 MHz) NMR spectrometer로 얻었다. IR spectrum은 공중합체를 가열프레스로 필름을 제조하여 Perkin-Elmer 1430 spectrometer로 얻었다. 중합체의 열적 성질과 열안정성은 질소기류하에서 10 °C/min의 승온속도로 DSC (SHIMADSU 50)와 TGA (SHIMADSU 50)를 이용하여 조사하

였다. 중합체의 고유점도는 PBS의 경우 25 °C에서 o-chlorophenol을 사용하여 0.5 g/dL의 농도의 용액을 제조하여 측정하였으며, PBS/PET와 PBS/PBT 공중합체의 경우는 반응을 진행시키면서 10분마다 60분까지 시료를 취해 30 °C에서 페놀과 1,1,2,2-tetrachloroethane을 부피비 60:40으로 혼합한 용매를 사용하여 0.5 g/dL의 용액을 제조하여 Ostwald 점도계로 측정하였다. 공중합체의 인장강도와 신율은 공중합체를 가열프레스에서 시료에 따라 150 ~ 200 °C로 가열 압착하여 두께가 균일한 필름을 제조하고 dog bone 형태로 시편을 준비하였다. 측정은 load cell capacity 100 Kgf, cross head speed 20 mm/min, gauge length 20 mm, sample width 3.3 mm의 조건으로 Toyo Baldwin사의 Tensilon UTM-4100 Model을 사용하여 7회 반복 실험하여 평균값을 산출하였다.

결과 및 고찰

Poly(butylene succinate)의 합성. 1,4-Butanediol을 succinic acid에 대해서 몰비를 1.10에서 1.40까지 변화시키면서 일단계 에스테르화 반응을 90% 이상 시킨 후 이단계 반응인 축중합을 고진공하에서 행하여 다양한 PBS를 합성하였다. 얻어진 PBS의 IR-spectrum을 보면 2960 cm⁻¹에서 메틸렌기의 C-H 피이크와 1725 cm⁻¹에서 에스테르기의 C=O 피이크와 1160 cm⁻¹에서 C-O 신축진동 피이크가 있으며 ¹H NMR-spectrum에는 4.1 ppm에 -OCH₂- 피이크와 2.7 ppm에 -C(O)CH₂- 피이크와 1.7 ppm에 butanediol구조의 내부에 있는 O-CH₂CH₂CH₂CH₂-O 피이크가 존재하며 이들의 면적비가 1:1:1로 PBS의 이론치와 잘 일치하였다. Fig. 1은 diol/diacid의 몰비에 따른 PBS의 점도변화를 나타낸 것으로 몰비가 증가함에 점도도 증가하다가 몰비가 1.20일 때 최대 점도 값을 나타내었다.

PBS/PET 및 PBS/PBT 공중합체의 합성. 합성한 PBS에 다양한 몰비의 PET, PBT를 반응조에서 혼합하여 공중합체를 제조하였다. PBS/PET 공중합체의 ¹H NMR-spectrum (Fig. 2)을 보면 PBS에서 기인된 4.1 ppm, 2.7 ppm과 1.8 ppm의 피이크와 PET구조에서 기인된 페닐수소가 8.1 ppm에, -O-

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$ 가 4.8 ppm에 있으며 그밖에 새로운 피이크가 4.5 ppm에 나타났다. 이것은 PBS와 PET의 에스테르 교환반응 결과로 새롭게 생성된 heterolinkage인²⁵ $-\text{Ar-C(O)-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OC(O)-Al-}$ (Ar은 방향족, Al은 지방족 단위를 나타냄)와 homolinkage인 $-\text{Ar-C(O)-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-C(O)-Ar-}$ 기인한 것으로 공중합체가 합성된 것을 확인할 수 있다. 그 밖에 PET는 클로로포름에 용해되지 않지만

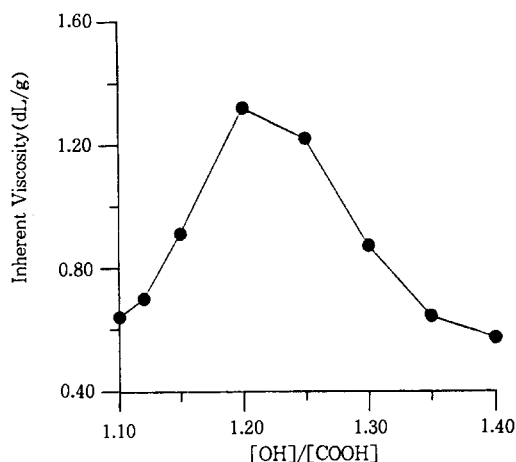


Figure 1. Effect of molar ratio of butanediol to succinic acid on inherent viscosity of PBS.

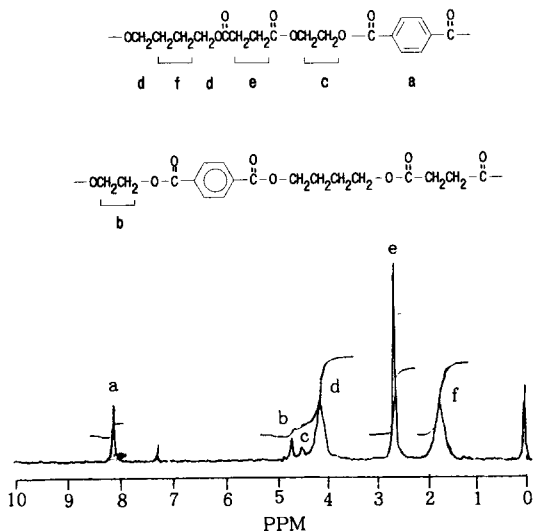


Figure 2. ^1H NMR spectrum of PBS/PET(80/20 mol %) copolymer in CDCl_3 .

합성된 PBS/PET 공중합체는 용해되는 것으로 보아 PBS와 PET가 단순히 혼합되어 있는 것이 아니라 에스테르 교환반응에 의해서 PBS/PET 공중합체가 형성된 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. PBS/PBT 공중합체의 ^1H NMR spectrum (Fig. 3)을 보면 PBT의 butanediol의 구조인 homolinkage인 $-\text{Ar-C(O)-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-C(O)-Ar-}$ 가 2.0 ppm에 PBS의 butanediol 구조인 $-\text{Al-C(O)-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-C(O)-Al-}$ 이 1.7 ppm에, 에스테르 교환반응에 의해서 새롭게 생성된 heterolinkage인 $-\text{Ar-C(O)-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OC(O)-Al-}$ 이 1.85 ppm에 나타나는 것으로 보아 공중합체가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

중합체의 점도. Fig. 4는 에스테르 교환 반응으로 제조한 PBS/PET 및 PBS/PBT 공중합체의 PBS의 함량에 따른 공중합체의 점도변화를 나타내었다. 사용한 PBS의 고유점도는 1.32였다. PBS/PET 공중합체인 경우 PET($\eta_{\text{inh}}=0.76$)의 함량이 증가할수록 점도가 급격히 감소하였지만, PBS/PBT 공중합체는 PBT($\eta_{\text{inh}}=0.82$)의 함량이 20~40 mol%일 때는 점도가 반응시간 50분까지 증가하다가 감소하는

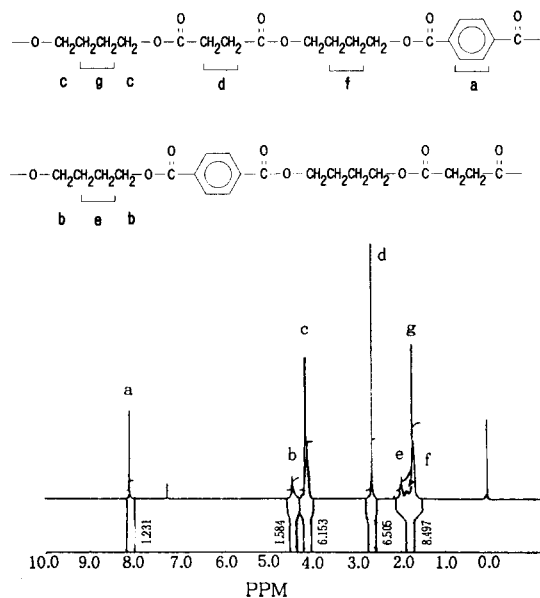


Figure 3. ^1H NMR spectrum of PBS/PBT(80/20 mol %) copolymer in CDCl_3 .

현상을 보였다(Fig. 5). 이러한 현상은 PBS와 PBT 간에 에스테르 교환반응 이외에 말단에서 축중합 반응이 일어나서 분자량이 증가하는 것으로 생각된다. PBT 5 mol%가 첨가된 경우 점도가 증가하다가 감소하는 현상은 방향족 폴리에스테르 축중합시 성장반응과 분해 반응이 동시에 일어나며 반응초기에는 성장반응이 빠르기 때문에 분자량이 증가하지만 일정시간이 지나면 분해반응 속도가 증가하여 점도가 도리어 감소하는 현상이 보고되어^{26~28} 있는 것과 잘 일

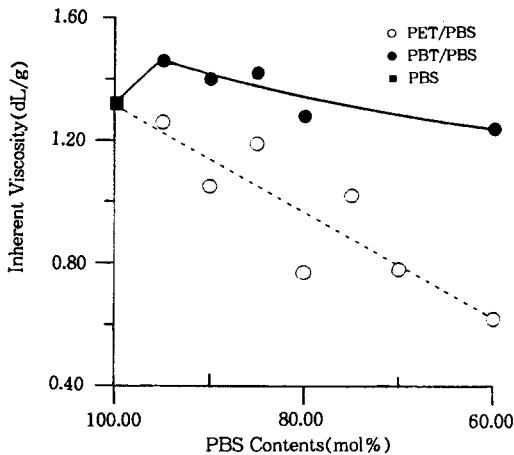


Figure 4. Inherent viscosity of PBS/PET and PBS/PBT copolymers at various PBS contents.

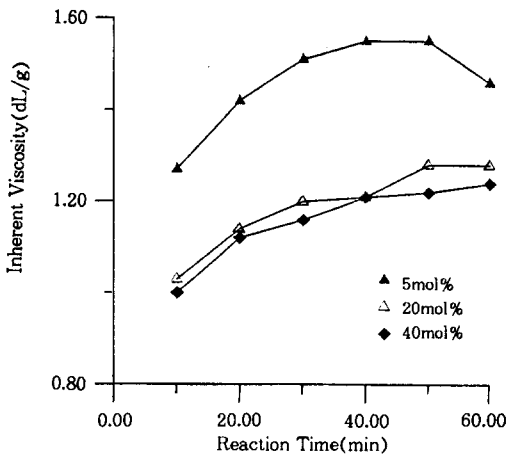


Figure 5. Inherent viscosity of PBS/PBT copolymer as a function of transesterification time at various PBT contents. Contents of PBT are 5 mol% ($\blacktriangle$), 20 mol% ($\blacklozenge$), and 40 mol% ($\triangle$).

치하였다. PBT가 20~40 mol% 들어간 경우는 열안정성이 향상되어 60분까지 최고 점도값이 나타나지 않았다.

중합체의 열적 성질. PBS/PET와 PBS/PBT 공중합체의 반응시간에 따른 용융점의 변화를 조사하였다. PBS/PET 공중합체의 경우 PET가 5~10 mol% 들어 있을 때 PET구조의 용점피이크(248 $^{\circ}\text{C}$)가 10~20분 후 사라지고 PBS구조의 T_m 인 111 $^{\circ}\text{C}$ 는 거의 영향을 받지 않았다. Fig. 6의 DSC thermogram과 같이 PET가 40 mol% 들어 있을 경우 반응시간이 경과됨에 따라 두개의 용점온도가 낮은 쪽으로 이동하면서 피이크높이가 급격히 낮아지고 PET 구조의 용점피이크가 사라지고 또한 생성된 공중합체가 클로로포름에 잘 용해되는 것으로 보아 에스테르 교환반응이 일어난 것을 알 수 있었다. PBS/PBT 공중합체의 DSC thermogram인 Fig. 7에서 보면 PBT가 5 mol% 첨가되어 있을 경우 반응시간이 경과하여도 220 $^{\circ}\text{C}$ 의 PBS의 용점은 변화하지 않으면서 PBT구조의 용점피이크만 사라졌다. 이와는 달리 PBT가 40 mol%가 첨가된 경우(Fig. 8)는 60분 후에도 에스테르 교환반응이 일어나지 않은 것처럼 두개의 용

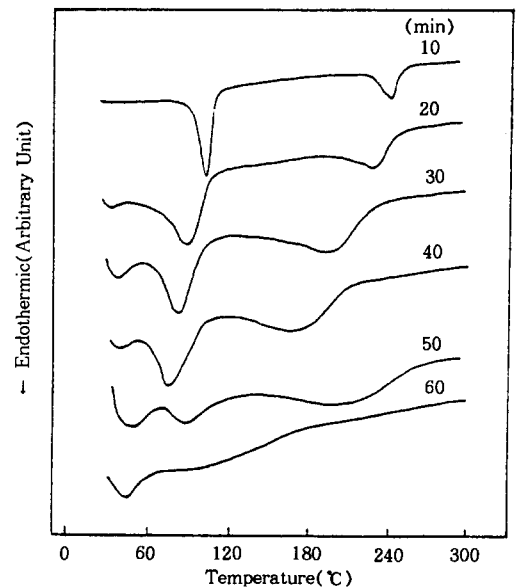


Figure 6. DSC thermogram of PBS/PET(60/40 mol%) copolymer on transesterification time.

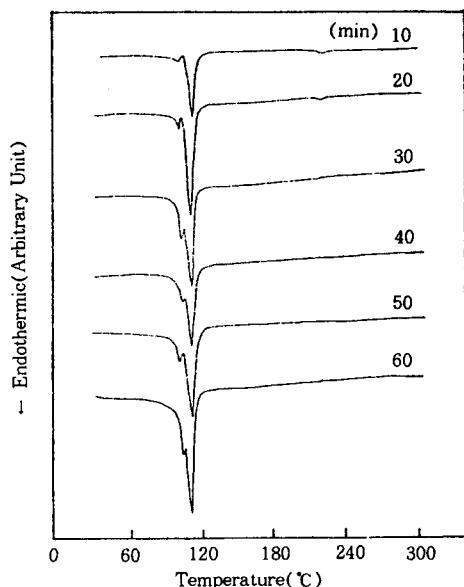


Figure 7. DSC thermogram of PBS/PBT(95/5 mol%) copolymer on transesterification time.

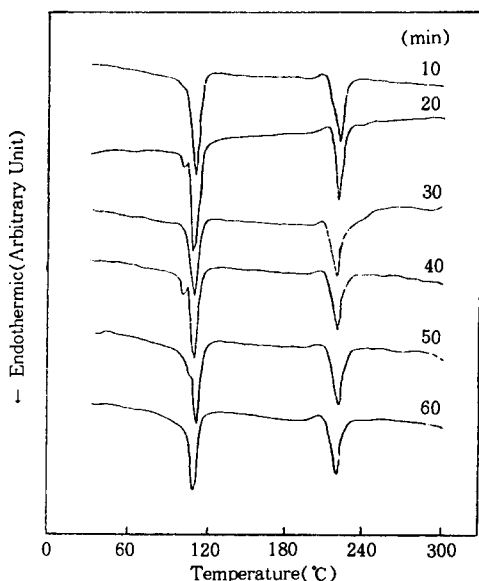


Figure 8. DSC thermogram of PBS/PBT(60/40 mol%) copolymer on transesterification time.

점온도에 변화가 없었다. 이러한 결과는 Fig. 9의 반응식에서 볼 수 있듯이 PBS와 PBT합성에서 디올로 같은 butanediol을 사용하였기 때문에 PBT의 ter-

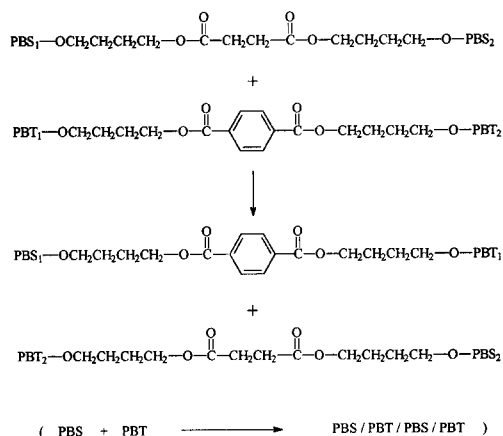


Figure 9. Molecular structure of PBS/PBT block copolymer by the transesterification reaction.

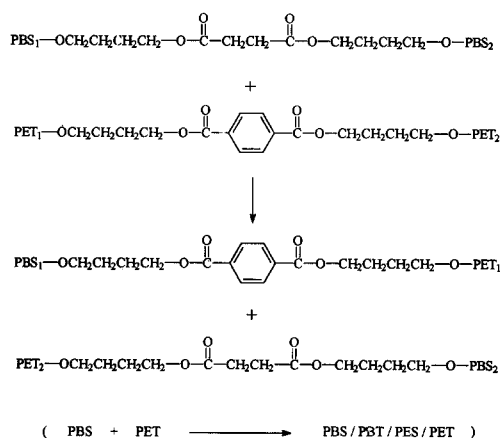


Figure 10. Molecular structure of PBS/PET copolymer by the transesterification reaction.

ephthalate unit와 PBS의 succinate unit와의 에스테르 교환반응이 일어나도 butylene succinate와 butylene terephthalate구조가 또 다시 형성되기 때문에 PBT의 함량이 증가되면 반응 후에도 PBS 및 PBT sequence가 유지되기 때문으로 설명할 수 있다. PBS와 PBT를 에스테르 교환반응을 시키면 PBS/PBT/PBS/PBT 구조를 갖는 공중합체가 생성되지만 이에 반해서 PBS와 PET를 반응시키면 PBS/PES/PBT/PET구조가 생성되어 PBS/PET 공중합체는 쉽게 규칙성이 상실된다(Fig. 10). TGA

thermogram을 사용하여 10% 중량감소를 기준으로 공중합체의 열안정성을 비교해보면 PET가 15 mol % 첨가될 경우 381 °C, PBT가 15 mol % 첨가될 경우 378 °C로 PBS/PBT 공중합체보다 PBS/PET 공중합체가 열안정성이 우수하였다. 이것은 첨가된 PBT보다 PET가 열안정이 좋기 때문이다.

중합체의 기계적 물성. 제조한 PBS/PET 공중합체와 PBS/PBT 공중합체의 기계적 물성을 조사하여 Table 1과 Table 2에 정리하였다. PBS/PET 공중합체는 PET가 첨가되면 순수한 PBS보다 인장강도가 저하되었지만 15 mol%인 경우는 신율이 640%로 PBS보다 크게 향상되었다. PET가 30 mol% 첨가되면 무정형 상태가 되어 필름을 만들 수 없었다. PBS/PBT 공중합체는 PBT가 10~15 mol% 첨가되면 PBS보다 신율과 인장강도가 증가하였으며 특히 5 mol % 경우는 신율이 513%, 인장강도가 54 MPa로 PBS보다 크게 향상되었다. PBT가 40 mol% 첨가되어도 PBS와 PBT의 결정성이 유지

되어 필름 성형이 가능하였지만 인장강도와 신율이 급격히 감소하였다.

결 론

지방족 폴리에스테르를 succinic acid와 butanediol을 TIP를 촉매로 사용하여 일단계 에스테르 교환반응과 고진공하에서 이단계 축중합반응을 거쳐서 PBS를 중합하였다. 최적 중합조건은 succinic acid : butanediol=1:1.2이었으며 고유점도는 1.32였다.

PBS와 PET를 에스테르 교환반응을 이용하여 PBS/PET 공중합체를 제조하였으며 PET의 mol%가 증가할수록 고유점도가 감소하였다. 인장강도는 순수한 PBS의 43 MPa보다 약간 감소하였으며 순수한 PBS의 신율이 239% 였으나 PET가 15 mol% 첨가된 경우 640%로 크게 향상되었다. 그러나 PET가 25 mol% 첨가되면 PBS/PET 공중합체가 무정형이 되어 필름성형이 불가능하였다.

PBS에 PBT를 첨가하여 PBS/PBT 공중합체를 제조하였다. PBS/PET 공중합체와는 달리 PBT가 15 mol% 첨가될 때까지 PBS보다 고유점도가 증가하다 더 많은 양이 첨가되면 점도가 완만히 감소하였으며 반응시간이 경과할수록 점도가 증가하는 현상을 보였다. PBT가 5 mol% 첨가된 경우 인장강도가 54 MPa로 크게 증가하였으며 PBT가 10~20 mol% 첨가된 경우도 47~43 MPa로 PBS보다 좋았으며 신율도 334~358%로 향상 되었으며 PBT가 40 mol% 첨가되어도 PBS와 PBT의 결정성이 유지되어 필름성형이 가능하였지만 인장강도와 신율이 PBS에 비해서 떨어졌다.

PBS에 PET 및 PBT의 첨가로 주쇄에 방향족 구조가 도입됨에 따라 PBS의 열안정성이 향상되었으며 PET가 PBT보다 효과적이었다.

감사의 글: 이 논문은 1993년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 신소재 분야 학술연구조성비에 의하여 진행되었습니다. 연구비를 지원하여 주신 학술진흥 재단에 감사 드립니다.

Table 1. Mechanical Properties of PBS/PET Copolymers Prepared by Transesterification at Various Mole Ratio

PBS/PET (Mole ratio)	η_{inh} (dL/g)	UTS (MPa)	Elongation (%)	Modulus (MPa)
100/ 0	1.32	43	239	406
95/ 5	1.26	33	186	564
90/10	1.05	36	241	464
85/15	1.19	38	640	375
80/20	0.77	31	397	385

Transesterification temp. : 260 °C, reaction time : 60 min.

Table 2. Mechanical Properties of PBS/PBT Copolymers Prepared by Transesterification at Various Mole Ratio

PBS/PET (Mole ratio)	η_{inh} (dL/g)	UTS (MPa)	Elongation (%)	Modulus (MPa)
100/ 0	1.32	43	239	406
95/ 5	1.46	54	513	421
90/10	1.40	47	334	449
85/15	1.42	45	286	487
80/20	1.28	33	358	431
60/40	1.24	33	161	641
0/100	0.82	56	186	1,453

Transesterification temp. : 240 °C, reaction time : 60 min.

참 고 문 헌

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*, 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", Vol. 2, pp. 220, John Wiley Interscience, New York, 1985.
9. S. J. Huang, "Comprehensive Polymer Science", Vol. 6, pp. 567, Pergamon, 1989.
10. G. S. Kumar, T. Kalpagam, and T. S. Nandi, *J. Makromol. Sci., Chem.*, **22**, 225 (1982).
11. P. Cerrai, M. Tricoil, and F. Andruzzi, *Polymer*, **30**, 338 (1989).
12. K. J. Zhu, L. Xiangzhou, and Y. Shilin, *J. Appl. Sci.*, **39**, 1 (1990).
13. E. M. Filachione, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 223 (1944).
14. E. E. Schmitt, U. S. Patent 3, 297, 033 (1967).
15. R. Leaversuch, *Mod. Plast. Int.*, **17**, 94 (1987).
16. V. W. Ditttrich and R. C. Schlz, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **15**, 109 (1971).
17. H. R. Kircheldrot and A. Serra, *Polymer. Bull.*, **14**, 497 (1985).
18. D. K. Gilding and A. M. Reed, *Polymer*, **20**, 1459 (1979).
19. E. J. Frazza and E. E. Schemudt, *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, **1**, 43 (1971).
20. 公開特許公報(A) 平 4-189822 (1992).
21. Eur. Pat. 0650994A2 (1995).
22. S. J. Huang, M. Bitritto, K. W. Leong, J. Pavlisko, M. Rioby, and J. R. Knox, *Adv. Chem. Ser.*, **169**, 205 (1978).
23. B. J. Hazzard and J. Burdon, "Polyesters", Pergamon Press, 1965.
24. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 441 (1981).
25. R. Yamadera and M. Murano, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 2259 (1967).
26. K. Tomita, *Polymer*, **14**, 50 (1973).
27. K. Tomita, *Kobunshi Ronbunshi*, **33**, 96 (1976).
28. S. S. Park, S. S. Im, D. K. Kim, and J. R. Huh, *Polymer*, **17**, 588 (1993).