

폴리에틸렌 테레프탈레이트 올리고머와 폴리카프로락톤의 에스테르 교환반응에 의해 합성된 폴리(에스테르/에스테르) 랜덤 공중합체의 평형 용점 및 결정 구조 분석

임 경 울, 김 병 철*, 윤 기 중

단국대학교 공과대학 섬유고분자공학부, *한국과학기술연구원 고분자연구부

1. 서 론

폴리(에스테르/에스테르) 공중합체는 일반적인 공중합체와 마찬가지로 두 구성 단량체의 조성이나 분자쇄 내의 분포(랜덤 또는 블록)에 의해 결정 구조가 크게 변화될 수 있으며 이에 따라 공중합체의 용점이나 기계적 강도와 같은 일반적인 특성 뿐만 아니라 공중합에 의해 부여하려는 기능성에도 영향을 미칠 수 있다.¹⁻³ 이러한 공중합체의 결정 구조는 분자쇄를 구성하는 두 단량체가 결정에 도입되어 있는 정도에 따라 크게 두 가지로 구분할 수 있다.⁴ 첫째는 공용형(eutectic type) 결정 구조로 결정 내에 한 쪽 단량체만 존재하고 다른 쪽 단량체는 완전히 배제되어 있는 경우이다. 배제된 쪽의 단량체는 라멜라의 chain fold 쪽에는 존재할 수 있다고 한다. 둘째는 혼결정형(mixed crystal type) 결정 구조로 결정내에 각 구성 단량체가 모두 존재하는 경우이다. 또한 상기 두 결정 구조의 중간 형태로 결정에 다른 단량체가 소량 도입되어 있는 결정 구조도 고려할 수 있다.

각 단량체의 결정 내 도입 여부에 따라 공중합체의 조성에 따른 용점 강하 거동이 다르게 된다. 공용형 결정 구조에 대한 용점 강하 이론식은 Flory가 제시하였고⁵, 고분자를 pseudoeutectic multicomponent system으로 취급한 Kilian⁶의 이론을 기초로 하여 Baur는 결정화될 수 있는 블록의 평균 길이를 고려한 이론식을 제시하였다⁷. 결정구조 내에 양쪽 단량체가 모두 도입되어 있는 혼결정형 구조의 경우에는 라멜라 두께에 큰 변화가 없으리라 예측할 수 있으며 이에 대한 이론식은 Eby 등이 제시하였다⁸.

본 연구에서 다루는 폴리에틸렌 테레프탈레이트/카프로락톤, P(ET/CL)⁹, 랜덤 공중합체의 경우 각 성분의 단독중합체는 모두 결정성 고분자이나 CL 함량이 26 mol% 이하인 공중합체의 경우에는 순수 PET의 피크보다 14-68°C 낮은 온도에서 용융 피크가 나타나고 CL 단위에 기인한 용융 피크는 나타나지 않았으며 CL 함량이 38-58 mol%인 경우에는 용융 피크가 나타나지 않았다. 그러므로 본 연구에서는 CL 함량이 26 mol% 이하인 공중합체의 평형 용점을 측정하여 용점 강하 거동을 Flory 및 Baur의 이론식들과 비교함으로써 결정 구조를 추정하고자 하였다. 양쪽 단량체가 충분히 isomorphic하여 모두 결정내에 도입되는 혼결정 구조의 경우에는 조성에 따른 라멜라 두께의 변화가 적으리라 예상할 수 있으며 이에 따라 용점 강하도 낮게 되므로 본 연구에서는 Eby 등의 식을 고려하지 않았다. 또한 공중합체의 X-선 회절 패턴을 참조하여 결정 구조에 대한 최종 결론을 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1 P(ET/CL) 랜덤 공중합체의 특성

본 연구에서 사용된 P(ET/CL) 랜덤 공중합체의 몰 분율, 평균 반복 단위 수 및 기본적인 열적 성질을 아래 Table 1에 나타냈다.

Table 1. Mole fraction, average segment lengths (number of repeating units) and thermal properties of P(ET/CL) random copolymers determined by $^1\text{H-NMR}$ and DSC analysis

Sample code	Mole fraction		Average segment lengths (number of repeating units)		Thermal properties				
	ET	CL	ET	CL	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PET	1.00	0	-	-	72.0	256.2	41.5	212.9	42.87
CL05	0.87	0.13	6.52	0.93	65.9	241.5	39.3	191.7	42.83
CL10	0.80	0.20	4.57	1.16	61.0	224.5	37.2	168.0	38.29
CL15	0.79	0.21	4.16	1.12	51.5	206.5	35.1	134.9	27.67
CL20	0.74	0.26	3.22	1.15	33.4	188.1	29.3	110.1	8.19

* All enthalpies are based on the weight fraction of ET units in copolymers

2.2 DSC 평형 용점 분석

등온 결정화시킨 공중합체들의 용점 분석을 위해 시차주사 열분석기(DSC, TA Instrument 2100, U.S.A.)를 사용하였다. 온도 보정은 인듐과 주석으로 하였다. 각 시료를 질소 기류하에서 5 분간 용융시킨 후 허용되는 최대 냉각 속도로 등온 결정화 온도까지 급냉시키고 충분히 결정화시켰다. 이 시료를 다시 상온으로 급냉시킨 후 10°C/min의 속도로 승온시키면서 용융 곡선을 얻었다. 이 때 등온 결정화 시간은 편광 현미경을 통해 결정화가 평형에 도달하는 시간을 기준으로 설정하였다. 이와 같이 구한 용융 온도를 등온 결정화 온도에 대해 도시한 Hoffman-Weeks 플롯으로부터 측정된 T_m 자료가 이루는 직선과 $T_c = T_m$ 직선이 만나는 점의 온도로부터 평형 용점을 구하였다.

2.3 X-선 회절 분석

Cu $K\alpha$ X-선을 사용하여 45kV, 20mA의 조건에서 공중합체들의 회절 패턴을 분석하였다(MacScience, M18, Japan). 약 0.1 mm의 melt cast 필름을 100°C에서 1 시간 열처리하고 상온에서 24 시간 이상 방치한 공중합체 시료를 X-선 분석에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공중합체의 평형 용점

본 연구에서 사용된 P(ET/CL) 공중합체의 경우 Fig. 1에서 나타낸 것과 같이 CL 함량이 26 mol% 이하일 경우에는 순수 PET의 피크보다 14-68° 낮은 온도에서 용융 피크가 나타나고 CL 단위에 기인한 용융 피크는 나타나지 않았으나, CL 함량이 38-58 mol%인 경우에는 ET 및 CL 단위에 기인한 용융 피크가 나타나지 않았다. 일반적으로 공중합체중 결정성 단위의 블록 길이가 20~30Å 이하로 감소하면 결정을 형성하기 어려운 것으로 알려져 있으며¹⁰, CL 함량이 38-58 mol%인 경우에 결정성 단위의 평균 반복 수가 2 정도로 감소되므로 ET 단위의 블록 길이가 20~30Å 이하로 감소되어 결정화 거동이 나타나지 않는 것으로 생각된다. 그러므로 CL 함량이 26 mol% 이하인 공중합체에 대해서만 평형 용점을 분석하였다.

공중합체 고유 특성 중 평형 용점은 일반적으로 Hoffman-Weeks 플롯으로부터 구할 수 있다¹¹. 또한 Hoffman-Weeks 식을 응용한 아래 식(1)로부터 parameter, M 을 구할 수도 있다¹².

$$T_m^\circ - T_m = M(T_m^\circ - T_c) \quad (1)$$

여기에서 T_m 은 공중합체의 측정된 용점, T_m° 는 공중합체의 평형 용점, T_c 는 결정화 온도이다. parameter M 은 결정의 morphology를 반영하며 무한히 큰 extended chain 결정의 경우 M 은 0이며, 매우 작고 불완전한 fibrous 결정의 경우에는 M 은 1이다. 또한 라멜라 결정의 경우 M 은 중간값인 0.5 정도가 된다¹². Fig. 1의 Hoffman-Weeks 플롯에서 모든 시료의 경우 직선성이 잘 성립되고 있음을 알 수 있다. 여기서 각 직선과 $T_m = T_c$ 와의 교점의 온도가 그 시료의 평형 용점 T_m° 이며 직선의 기울기가 M 에 해당한다. PET의 경우에는 M 값은 0.640, 공중합체의 경우에는 0.477 - 0.589로 나타나 모두 라멜라 구조를 갖는 것으로 추정되었다. Fig. 2는 조성비에 따른 평형 용점의 변화를 나타낸 것으로 공중합체들의 평형 용점은 CL 단위의 몰 함량이 증가함에 따라 감소하고 있다.

3.2 공중합체의 용점 강하 분석

랜덤 공중합체에서 용점 강하 현상은 결정화에 참여하는 단위의 몰 함량이나 평균 sequence 길이와 같은 다양한 요소의 영향을 받을 수 있다. Flory의 이론에서는 모든 결정성 단량체 단위가 비결정성 단량체 단위를 배제한 채 단독으로 결정화한다고 가정하며 결정성 단위의 블록 길이는 고려하지 않았다. 그러므로 용점 강하는 식 (2)에서와 같이 결정화에 참여하는 결정성 단위의 몰 함량에만 의존한다고 보고하였다.

$$1/T_m = 1/T_m^\circ - (R/\Delta H_f) \ln X_c \quad (2)$$

한편 Kilian은 고분자가 A 및 B 블록으로 구성되어 있을 때 블록 길이가 라멜라 두께와 같은 블록만 결정에 도입될 수 있다고 가정한 pseudoeutectic type의 결정 구조를 갖는다고 보고하였다. 이 개념을 랜덤 공중합체에 적용하여 결정화될 수 있는 블록의 평균 길이를 고려한 Bauer의 이론식은 식 (3)과 같으며 Flory의 이론에 비해 더욱 급격한 용점 강하 거

동을 나타낸다.⁷

$$1/T_m = 1/T_m^{\circ} - (R/\Delta H_f) \ln (X_c - 1/L) \quad (3)$$

식 (2)와 (3)에서 T_m 은 공중합체의 용점, T_m° 은 결정성 고분자의 용점, R 은 기체 상수, X_c 는 공중합체 중 결정성 단위의 몰 함량, ΔH_f 는 결정성 고분자의 몰 용융 열량으로, L 은 결정화에 참여하는 단위의 블록 경향을 나타내는 평균 sequence 길이이다.

본 연구에서 사용한 P(ET/CL) 랜덤 공중합체는 Fig. 2와 같이 평형 용점의 차이가 조성비에 따라 크게 일어나기 때문에 공중합체의 결정 구조는 혼결정형이 아님을 알 수 있었다. 따라서 P(ET/CL) 공중합체가 공용형의 결정 구조를 이룰 경우 용점 강하 거동이 결정성 단위의 블록 길이에 영향을 받는지 알아 보기 위해 공중합체의 용점 강하 거동을 Flory와 Baur 식으로부터 구한 이론치와 비교하였다. Fig. 2의 실선은 이론치들을 나타낸 것으로 ΔH_f 는 26.9 kJ/mol을, L 은 ¹H-NMR의 분석을 통해 얻은 ET 블록의 평균 반복단위 수를 사용하였다. 이 때 공중합체의 평형 용점은 전반적으로 Flory의 식(곡선 A)보다는 Baur의 식(곡선 B)에 가깝게 나타났다. 이러한 결과로부터 공중합체의 용점 강하 거동이 결정성 단위의 몰 함량 뿐만 아니라 블록 경향에도 매우 의존적임을 알 수 있다. 즉 공중합체의 평형용점 강하 거동이 Baur의 이론적 용점 강하 거동과 유사하므로 P(ET/CL) 공중합체의 결정 구조는 pseudoeutectic 형태임을 알 수 있다.

또한 공중합체의 X-선 회절 분석을 통해 공중합체의 결정 구조를 살펴 보면 공중합체들의 각 결정 피크의 위치는 순수 PET의 결정 피크의 위치에서 shift되었으며 CL단위의 몰 함량이 증가함에 따라 Fig. 4와 같이 결정 피크 위치의 shift 정도는 증가하였다. 한편 Yoo 등은 열처리한 폴리(에스테르/에스테르) 랜덤 공중합체의 solid-state NMR 분석을 통해 비결정성 단위의 함량이 증가함에 따라 결정 영역에서 비결정성 단위의 함량이 증가한다고 보고한 바 있다.¹³ 따라서 본 연구의 공중합체들의 경우에도 CL단위가 결정에 소량 유입되어 ET 단위 결정 구조를 변형시켜 피크가 shift 되었다고 생각된다.

4. 결론

폴리에틸렌 테레프탈레이트 올리고머와 폴리카프로락톤의 에스테르 교환 반응에 의해 합성된 P(ET/CL) 랜덤 공중합체의 용점 강하 거동과 X-선 회절 분석으로부터 공중합체중의 P(ET/CL) 랜덤 공중합체의 결정 구조는 결정성 단위인 ET 단위에 의해서 지배적으로 이루어지며 블록 길이에 크게 영향을 받아 pseudoeutectic형의 결정 구조와 유사하나 결정 구조 내에 CL단위가 소량 결점으로 존재하는 구조를 갖는 것으로 추정된다.

5. 참고문헌

1. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 441(1981).
2. L. Goulet and R. E. Prud'homme, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **28**, 2329(1990).
3. R. W. Lenz and A. N. Schuler, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **63**, 343(1978).

4. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Vol. 3, pp. 264-268, Academic Press, New York, 1980.
5. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", pp. 568-571, Cornell Univ. Press, New York, 1953.
6. H. G. Kilian, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **202**, 97(1965).
7. V. H. Baur, *Makromol. Chem.*, **98**, 297(1966).
8. R. K. Eby, *J. Appl. Phys.*, **34**, 2442(1963).
9. K. Y. Lim, H. N. Jo and K. J. Yoon, *J. Korean Fiber Society*, **32(1)**, 95(1995).
10. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Vol. 2, pp. 259, Academic Press, New York, 1980.
11. J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, **66**, 13(1962).
12. H. Y. Yoo, S. Umemoto, T. Kikutani and N. Okui, *Polymer*, **35(1)**, 117(1994).
13. H. Y. Yoo, S. Umemoto, T. Kikutani, Proc. 2nd Asian Textile Conference, Vol. 2, pp. 836-840, Korean Fiber Society, Seoul, 1993.

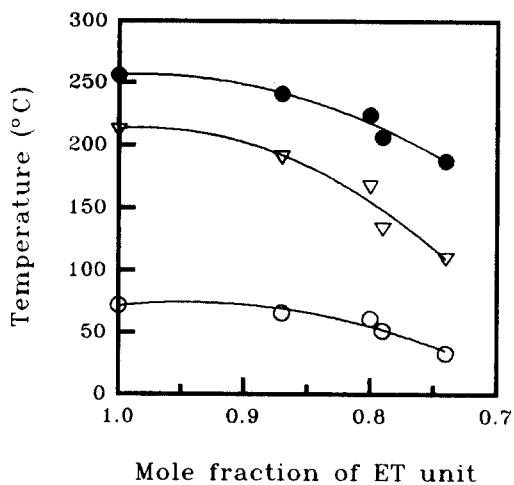


Fig. 1. Changes of glass transition, melting and crystallization temperature with mole fraction of CL unit in P(ET/CL) random copolymers ; (●) melting, (○) glass transition, (▽) crystallization temperatures.

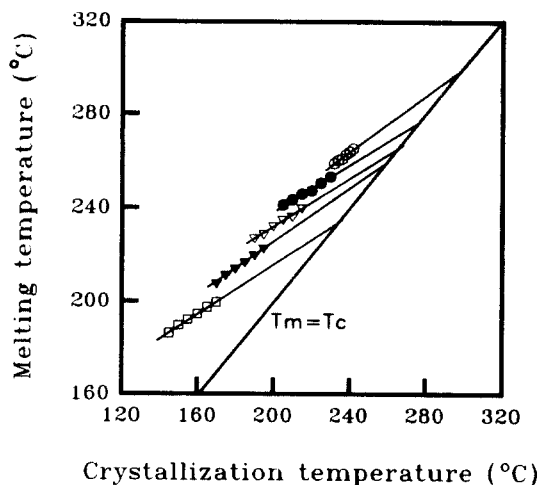


Fig. 2. Hoffman-Weeks plot of P(ET/CL) random copolymers of various CL unit contents ; (○) PET, (●) CL05, (▽) CL10, (▼) CL15, (□) CL20.

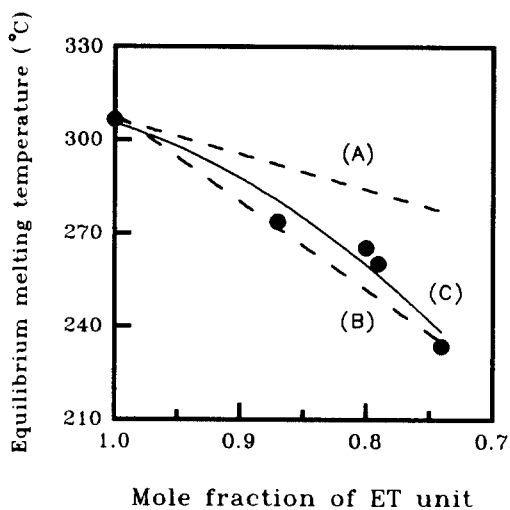


Fig. 3. Melting temperature depression of P(ET/CL) random copolymers compared with theoretical behaviors predicted by Flory and Baur ; (A) Flory equation (B) Baur equation, (C) experimental data (●).

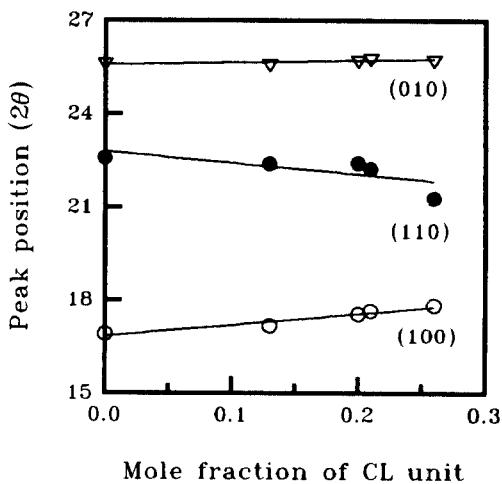


Fig. 4. Changes in X-ray diffraction peak position with CL unit mole fraction in P(ET/CL) random copolymers.