

Poly(ethylene glycol)을 함유한 친수성/소수성 블록 공중합체의 합성 및 표면분석

우상원, 최경림, 황승식, 조창기
한양대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

친수성/소수성 블록공중합체들은 표면에서의 독특한 구조와 거동으로 인해 계면활성제, 상용화제, 생체재료등으로 널리 이용되어 왔다. 다양한 분석연구로부터, 건조한 대기상태에서는 소수성 고분자 사슬과 같은 낮은 표면에너지를 갖는 세그먼트들은 블록공중합체 필름의 표면에 많이 분포한다는 것이 알려졌고, 또한 필름이 물에 침지되었을때는 물-고분자 계면의 자유에너지를 낮추기 위해 표면구조의 재배치가 일어난다는 것이 밝혀졌다. 소수성 고분자중 하나인 PET는 기계적, 열적성질이 뛰어나 섬유, 필름 및 기타 성형 재료로 널리 이용되고 있음에도 불구하고 수지자체의 고결정성, 낮은 흡습성등으로 인하여 제전성, 염색성 등이 열악한 특성을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 PET의 개질방법으로 친수성 고분자인 PEG를 사용해 공중합체를 제조하는 방법이 널리 알려져 있으며 현재까지 비교적 낮은 분자량의 PEG를 사용해 제조한 공중합체의 열적 성질 및 결정화도에 관한 연구가 부분적으로나마 진행되어 있는 상태이다.

본 연구에서는 PET를 소수성 고분자로 PEG의 분자량 및 함량을 다양하게 변화시켜 친수성 고분자로 사용하여 다중블럭 및 삼중 블록 공중합체를 합성하였으며 블록 공중합체의 종류 및 PEG의 분자량 및 함량 변화에 따른 열적 성질의 변화와 접촉각 측정 결과로 부터 공중합체 필름의 흡습성 및 표면에너지의 변화등과의 상호관계를 알아보았다.

2. 실험

2-1. BHET 합성

Pyrex로 제작된 에스테르 반응장치를 이용하여 DMT, EG를 투입하고 동시에 calcium acetate를 촉매로써 투입하였다. 이후 상압하에서 온도 210℃로하여 반응물을 교반하면서 반응시켰다. 유출물(CH₃OH)이 더 이상 나오지 않을 때 까지 반응을 진행시켰으며 반응물을 공기중에서 12시간 냉각시킨 후 BHET를 얻었다.

2-2. 다중 블록 및 삼중블럭 공중합체의 합성

PET-PEG 다중블록 공중합체를 합성하기 위해 BHET에 대해 분자량이 1000, 2000, 4000, 20,000인 PEG를 각각 20 wt%씩 반응용기에 투입하고 antimony trioxide(1% EG sol) 5g을 촉매로 사용하여 N₂ 분위기하에서 먼저 130℃로 가열했다. 이 후 온도를 230℃로 올리고 진공을 7mmHg로 유지시켜 EG를 제거했다, EG의 제거가 연속적으로 이루어지도록 온도를 약 30분에 걸쳐 285℃로 승온시킨 후 진공을 약 1.0mmHg 이하로 떨어뜨려 동온에서 축합반응을 3시간에 걸쳐 진행시켰다. 또한 삼중 블록공중합체를 제조하기 위해 분자량이 750, 2000, 5000인 Poly(ethyleneglycol)methylether(MPEG)를 10wt%씩 투입한 다음 각각의 공중합체를 제조하였다.

2-3. 추출실험

각각의 시료를 melt press를 이용해 film상태로 만든후 잘게 썰어 chloroform을 용매로 사용해 soxhlet 추출 장치에서 24시간에 걸쳐 블록 공중합체를 분리해냈다.

2-4. 고유점도 측정

OCP를 용매로 사용하고, 25±0.1℃로 유지되는 점도측정용 항온조에서 Ubbelohde점도계를 사용해 연속희석방법으로 0.1g/dl, 0.3g/dl, 0.5g/dl의 세 농도에서 점도를 측정하였다.

2-5. 핵자기 분광분석

Trifluoroacetic acid와 chloroform-*d* (질량비 8:2) 혼합 용매에 시료를 녹여 핵자기 공명 분석 장치(Varian Gemini 200 Mhz)를 사용해 측정하였다.

2-6. 열적성질의 측정

열적성질은 DSC(Perkin-Elmer, DSC-7)를 사용하여 측정하였다. 공중합체 시료 10.00±0.1mg을 알루미늄팬에 넣고 용융시킨 후 cooler를 사용해 급냉시켜 비결정성 시료를 만들어 20℃/min의 속도로 승온시켜 유리전이온도(T_g), 용점(T_m), 저온결정화온도(T_{cc})를 구하였고, 시료를 300℃에서 10분간 유지시킨 후 20℃/min의 속도로 강온시켜 결정화온도(T_{cm})를 구하였다.

2-7. 접촉각 측정

고온(270℃)에서 Teflon판을 사용해 약 0.25mm두께의 film을 제조한 후 면적이 1cm²인 정사각형 모양의 시료를 만들어 conditioning(65%RH, 25℃, 24hr)후와 진공건조(100℃, 24hr)후 각각의 경우에 있어 film표면에 0.2μl의 물방울을 떨어뜨려 접촉각을 측정하였으며, 또한 물과 methylene iodide를 사용해 공중합체의 표면에너지를 계산 하였다.

2-8. 주사전자 현미경 관찰

각각의 시료를 액체 질소에 담근후 부러뜨려 파단면을 관찰하였으며 금코팅후 주사전자현미경(JEOL, JSM-35CF)을 사용해 관찰 하였다.

3. 결과및 고찰

3-1. 공중합체 합성

DMT와 EG를 반응시켜 BHET를 제조했다, 공중합체를 합성하는 반응은 크게 2단계로 나누어 진행시켰다. 그 첫번째 단계는 EG제거단계로, 230°C, 7mmHg에서 BHET, PEG 및 촉매로 antimony trioxide를 사용해 반응시켜 대부분의 EG를 제거하였다. 두 번째 단계는 분자량을 올리는 단계로 온도를 285°C로 승온시키고 진공은 1.0mmHg이하로 떨어뜨려 3시간동안 등온에서 반응시켰다. Table 1은 이렇게 제조한 다중블럭 공중합체의 생성효능을 나타내고 있다. intrinsic viscosity가 PET control과 유사함을 볼 수 있었고, ¹H-NMR측정결과로부터 PEG가 공중합체내에 목표한만큼 함유되어 있음을 알 수 있었다. 또한 추출 결과로부터 PEG의 분자량이 높을수록 미반응한 PEG가 많음을 알 수 있었는데 이는 분자량이 증가할수록 말단기의 농도가 줄어 반응확률의 감소에 기인한다고 할 수 있겠다. 한편 삼중블럭 공중합체의 생성 효능은 Table 2에 명기 되어 있다. 앞의 경우와 같이 공중합체내에 MPEG가 목표한 만큼 함유되어 있음을 알 수 있었고, 비교적 낮은 I.V.를 나타냈는데 이는 PEG에 비해 MPEG가 갖는 하나의 관능기 때문이라고 생각된다,

Table 1. Copolymer formation and efficiency of multi-block copolymer formation (PEG contents : 20 wt%)

Mn of PEG	I.V.	Wt% of PEG by ¹ H-NMR	Wt% extracted from copolymer
1,000	0.64	23.3	6.0
2,000	0.58	23.1	8.1
4,000	0.62	23.8	6.9
20,000	0.56	22.5	16.5
PET control	0.64	-	5.2

Table 2. Copolymer formation and efficiency of triblock copolymer formation (MPEG contents : 10 wt%)

Mn of MPEG	I.V.	wt% of MPEG by ¹ H-NMR	Wt% extracted from copolymer
750	0.48	11.1	5.7
2,000	0.42	12.3	5.8
5,000	0.57	12.3	6.1

3-2. 열적 성질의 분석

Fig.1 은 다중블럭 공중합체의 DSC 2nd scan을 나타내고 있다. PEG의 분자량이 증가하면서 PET와 PEG간 상분리가 일어나 PEG의 독립 peak를 확인할 수 있었고, 공중합체의 T_m이 점차 증가함을 알 수 있었다. 반면 삼중 블록 공중합체의 경우 MPEG의 함량이 상대적으로 높지않고 분자량의 차이가 그리 크지 않아 그리 큰 차이를 발견 할 수 없었다. 또한 모든 시료에 대해 T_g를 잡을 수 없었는데 이는 공중합체 양 말단에 위치한 MPEG의 자유로운 운동으로 인하여 결정화속도가 빠르기 때문이라고 사료된다.

3-3. 접촉각 측정

Fig. 2 와 3은 다중블록공중합체와 삼중 블록 공중합체의 100℃에서 24시간 진공건조후와 25℃, 65%RH에서 conditioning후의 물에 대한 접촉각을 나타내고 있다. Fig. 2의 경우 분자량 증가에 따라 접촉각이 감소함을 알 수 있었고, conditioning처리한 후 분자량이 2,000 이상에서 급격히 감소하는데 이는 PET와 PEG사이에 상분리가 발생해 독립된 상으로 존재하면서 분자쇄들 간의 이동 및 미끄러짐으로 인해 친수성인 PEG사슬이 물과의 계면 에너지를 낮추기 위해 표면으로의 이동에 기인한다고 할 수 있겠다. Fig. 3에서 보듯 삼중 블록 공중합체의 경우 그리 분자량 증가에 따라 그리 큰 차이를 보이지 않았는데 이는 DSC결과에서와 같이 MPEG의 함량이 적고 분자량의 차이가 그리 크지 않기 때문이라고 할 수 있다. 하지만 적은 MPEG의 함량에도 불구하고 비교적 우수한 친수성을 나타냈는데 이는 사슬 양 말단의 MPEG가 다중 블록 공중합체의 경우에 비해 표면으로의 이동이 용이하기 때문이다.

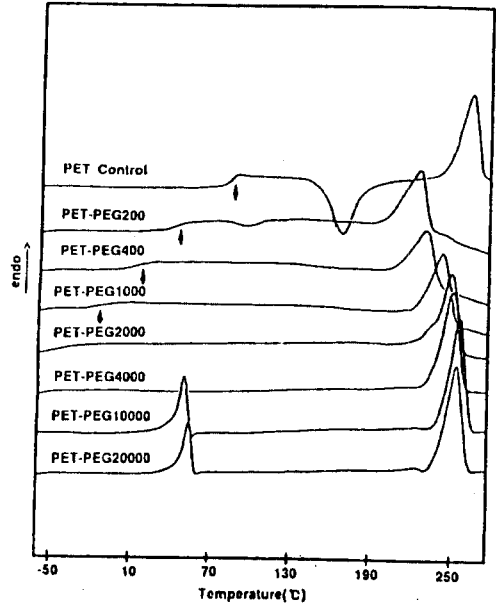


Fig. 1. DSC thermogram of PET-PEG multi-block copolymer. (2nd heating scan)

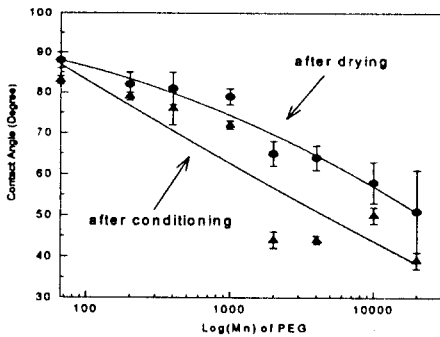


Fig. 2. Water contact angle of multi-block copolymer. (PEG contents 20wt%)

또한 주위 환경변화에 따른 표면 에너지의 변화를 살펴보기 위해 Owens와 Wendt에 의해 제안된 Harmonic-mean method를 사용해 공중합체의 표면 에너지를 계산하였다. 측정 액체로 물과 methylene iodide를 사용했으며, 특히 친수성분인 PEG의 공중합체 표면에서의 역할을 살펴보기위해 시료를 물에 5분간 담근후 표면의 물을 filter paper로 제거한 후

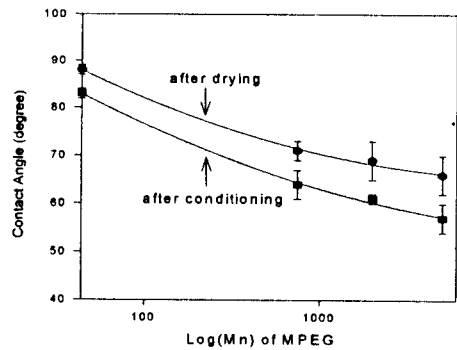


Fig. 3. Water contact angle of triblock block copolymer. (MPEG contents 10wt%)

수초내에 측정 하였다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 PEG의 분자량이 증가하면서 표면에너지의 polar component의 증가로 인해 표면 에너지가 증가함을 알 수 있었다.

3-4. 주사전자현미경 관찰

아래의 그림은 함유 PEG분자량이 1,000과 20,000인 공중합체의 파단면을 chloroform에 3시간 침지와 진공건조 과정을 거쳐 관찰한 것으로 20,000의 경우 PEG상이 독립적으로 존재함을 알 수 있었으나, 1,000의 경우 별다른 특징을 발견할 수 없었는데 이는 상분리된 PEG 도메인의 크기가 미세하기 때문이라고 생각되며, 만약 TEM을 사용할 경우 미세한 상분리 여부를 관찰 할 수 있을 것이라 생각된다.

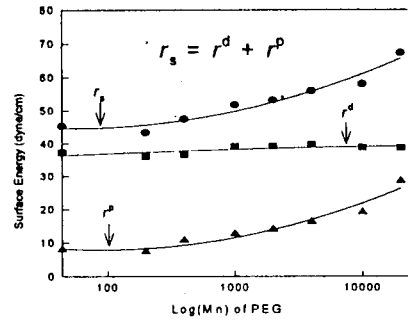
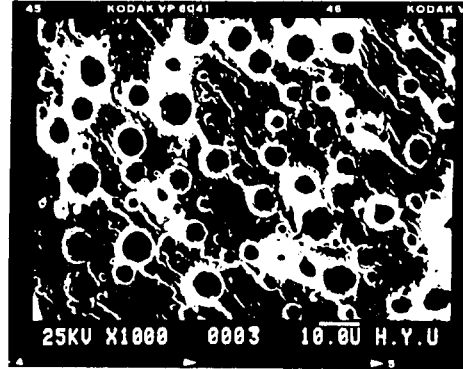


Fig. 4. Surface energy of PET-PEG multi-block copolymer.



(a) PET-PEG 1,000



(b) PET-PEG 20,000

Fig. 5. SEM of PET-PEG multi-block copolymers.

4. 결론

PET가 가지고 있는 여러 가지 단점들 즉, 흡습성, 난연성, 제전성, 염색성 등을 보완하기 위해 PET합성시 제3의 단량체로 PEG를 사용해 공중합체를 합성하였다. 얻어진 공중합체의 핵자기공명분석으로 부터 공중합체의 chain내에 PEG unit가 함유되어 있음을 확인하였고, 접촉각측정과 열적분석으로부터 PEG의 함량과 분자량이 증가할수록 상분리가 발생해 공중합체 표면의 친수성이 증가함을 알 수 있었고 이를 주사전자현미경으로 확인하였다.

5. 참고문헌

1. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **8**, 415 (1984)
2. H. Mori, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **27**, 4093 (1994)
3. P. Wittenbeck and A. Wokaun, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 187 (1993)