

# 폴리에틸렌테레프탈레이트/폴리카프로락톤 용융 블렌딩 시간에 따른 에스테르 교환 반응 거동

임 경 율 · 윤 기 종

단국대학교 공과대학 섬유고분자공학부

## 1. 서 론

폴리에스테르계 고분자들은 블렌드시 에스테르 교환 반응을 이용하여 비교적 쉽게 공중합체를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 도입되는 단량체들의 특성에 따라 다양한 기능을 부여할 수 있다. 이러한 에스테르 교환 반응은 alcoholysis, acidolysis 및 transesterification 반응들에 의해 복합적으로 진행될 수 있는데 이 때 각각의 반응 속도를 비교하여 보면 어느 한 쪽 분자쇄의 말단 알코올기가 다른 쪽 분자쇄의 에스테르기를 공격하는 alcoholysis 반응이 가장 빠르고 카르복실기가 에스테르를 공격하는 acidolysis 및 두 고분자 주쇄의 에스테르기 상호간에 발생하는 transesterification 반응들은 alcoholysis 반응에 비해 느린 것으로 알려져 있다.<sup>1,2</sup> 따라서 실제 에스테르 교환 반응의 정도는 반응계 내에 존재하는 알코올기의 농도에 의해 가장 크게 영향을 받을 것으로 생각된다. 그런데 이 때 반응계에 존재하는 알코올기의 농도는 투입되는 에스테르의 형태(단량체 또는 고분자)에 따라 달라지게 된다. 따라서 반응계 내의 존재하는 알코올기의 농도를 고려하면 폴리(에스테르/에스테르) 공중합체의 제조 방법을 다음과 같은 세 가지 방법으로 구분할 수 있다.

첫째 두 가지 다른 단량체를 공중합하는 방법으로 이 경우 반응계 내에 존재하는 알코올기의 농도가 가장 높게 되기 때문에 랜덤 공중합체를 형성할 가능성이 가장 높다. 둘째 한 쪽 단량체의 중축합시 다른 폴리에스테르 고분자를 첨가하는 방법으로 실제 Kobayashi 등은 caprolactone을 poly(buthylene terephthalate) 존재 하에서 중축합하여 블럭 공중합체를 합성하고 이들의 생분해성을 연구한 바 있다.<sup>3</sup> 이 경우에는 반응계 내의 알코올기의 농도는 첫째 방법에 비해 상대적으로 낮아지며 에스테르 교환 반응은 주로 고리형 단량체가 깨져 말단에 형성된 알코올기가 고분자 주쇄의 에스테르기를 공격하는 alcoholysis 반응에 의해 공중합체가 형성되고 중합되는 고분자와 투입된 고분자의 transesterification 반응이 차지하는 비중은 낮을 것으로 예상된다. 셋째 두 폴리에스테르 고분자를 용융 블렌드할 경우는 상기의 세 가지 반응이 모두 가능한 경우로 실제 poly(ethylene sebacate)와 poly(ethylene terephthalate)의 블렌드에서 Charch와 Shivers는 열적 거동을 분석하여 에스테르 교환 반응을 확인하였고<sup>4</sup> Tippetts와 Zimmermann은 에스테르 교환반응 정도를 조절하여 열가소성 탄성체를 제조하였다.<sup>5</sup> 또한 polycaprolactone과 poly(ethylene terephthalate) 블렌드에서도 Tokiwa와 Suzuki는 촉매 하에서 블렌드한 뒤 블렌드물의 생분해성을 연구한 바 있으며<sup>6</sup> Chun 등도 촉매 하에서 랜덤 공중합체를 제조한 후 다양한 조건에서의 생분해성을 연구하였다.<sup>8</sup> 이러한 고분자 블렌드의 경우 긴 분자쇄를 갖기 때문에 고분자쇄 간의 transesterification 반응이 일어날 가능성은 단량체가 투입되는 두 경우에 비해 높기는 하나 주된 반응은 alcoholysis 반응으로 생각된

다. 그러나 단량체가 투입되는 두 경우에 비해 반응계 내에 존재하는 알코올의 농도가 상대적으로 가장 낮기 때문에 에스테르 교환 반응이 적게 일어나므로 비교적 블록 길이가 긴 공중합체를 형성할 것으로 사료된다. 또한 알코올기의 농도와 관계없이 모든 경우에 에스테르 교환 반응 시간이 길어짐에 따라 반응도는 증가한다. 따라서 에스테르 교환 반응에 의해 공중합체를 제조할 경우 반응계 내의 알코올기의 농도와 반응 시간은 공중합체의 블록 길이 및 분포 특성에 영향을 주는 중요한 요소임을 알 수 있다. 이같이 다양한 요소에 의해 결정되는 블록 길이 및 분포 특성은 공중합체의 결정화 거동 및 열적 특성뿐만 아니라 공중합에 의해 부여하려는 기능성에도 크게 영향을 줄 수 있다. 실제 공중합체에서 결정성 단위의 블록 길이가 20~30Å 이하로 감소할 경우 결정화가 일어나기 힘들다고 알려져 있으며<sup>9</sup> 랜덤 공중합체는 낮은 생분해성을 갖는다고 보고하였다.<sup>8</sup>

그러므로 본 연구에서는 반응계 내에 가장 낮은 알코올 농도를 갖는 고분자/고분자의 블렌드에서 블렌딩 시간에 따른 에스테르 교환 반응 거동을 알아보기 위해 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 폴리카프로락톤(PCL)을 촉매 없이 일정 조성에서 블렌딩 시간에 따른 에스테르 교환 반응 거동을 규명하고 형성되는 공중합체의 구성 단위 블록 길이를 분석하고 이에 따른 공중합체들의 열적 특성 및 결정 구조를 연구하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시 료

PET(고려합섬, MW: 18,000) 및 PCL(Union Carbide Co., Tone<sup>®</sup> 787, Mw: 80,000)은 진공 오븐에서 수분을 충분히 제거한 뒤 사용하였다.

### 2.2 블렌드

PET/PCL의 무게 조성비는 62.7/37.3(반복 단위 기준 mole 비 1/1)으로 하여 Brabender에 투입하고 285°C에서 30rpm으로 블렌드하였다. 이 때 블렌딩 시간은 각각 10, 15, 30, 40, 50, 60 및 120분간으로 하였다.

### 2.3 <sup>1</sup>H-NMR 분석

정제한 PET/PCL 블렌드들의 에스테르 교환 반응을 분석하기 위하여 200MHz의 <sup>1</sup>H-NMR 분석기(Varian Gemini 200, U.S.A)를 사용하였다. 시료는 트리플루오로 아세트산-d/CDCI<sub>3</sub> (TMS포함) (3/1 v/v)에 용해시켜 분석하였다.

### 2.4 시차 주사 열 분석

PET/PCL 블렌드들의 열적 특성의 변화를 알아보기 위해 시차 주사 열량계 (DSC, TA Instrument 2100, U.S.A.)를 사용하였다. 이 때 온도 보정은 인듐으로 하였으며 약 5~10mg의 시료를 질소 기류 하에서 10°C/min으로 측정하였다.

### 2.5 X-선 회절 분석

PET/PCL 블렌드들의 결정 구조 변화를 알아보기 위하여 MacScience M18(Japan)에서 45kV, 200mA의 Cu K $\alpha$  X-선을 이용하여 공중합체들의 회절 패턴을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 에스테르 교환 반응의 확인 및 공중합체의 블록 길이 분석

PET/PCL 블렌드의 에스테르 교환 반응을 확인하고 블렌딩 시간에 따라 형성되는 공중합체의 블록 길이를 알아보기 위해  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하였다. 이 때 모든 블렌드들에서 PET의 테레프탈산(TA) 단위와 에틸렌 글리콜(EG) 단위의 수소 원자에 기인한 피크가 8.3과 4.9ppm에서 각각 나타났으며 PCL 반복 단위 중에서 10개의 수소 원자에 기인한 4개의 피크는 각각 4.2, 2.5, 1.7 및 1.5ppm에서 각각 나타났다. 또한 4.8~4.6ppm에서는 2개, 4.5ppm에서 1개의 피크가 새롭게 나타났다.

Fig. 1은 4~5ppm에서 나타난 새로운 피크들의 변화를 블렌딩 시간에 따라 나타낸 것으로 블렌딩 시간이 증가함에 따라 새로운 피크에 기인한 피크의 면적은 증가하고 EG 단위 피크와 PCL 반복 단위 중에서 4.2ppm( $-\text{CH}_2^*-\text{OCO}-$ )에 기인한 피크의 면적은 감소하였다. 또한 10분간 블렌딩시킬 경우에도 새로운 피크가 나타났으나 면적을 구할 수 없을 정도의 매우 작은 피크를 나타냈다. 이러한 새로운 피크의 형성은 PET의 EG 단위와 CL 단위 중에서  $-\text{CH}_2^*-\text{OCO}-$ 의 수소 원자의 환경이 달라진 것을 의미하므로 결국 15분 이상의 반응 시간에서 얻은 PET/PCL 블렌드에서는 에스테르 교환 반응이 일어났음을 알 수 있다. 또한 블렌딩 시간이 길어짐에 따라 새로운 피크에 기인한 피크 면적이 증가하고 있는 것은 에스테르 교환 반응의 정도가 증가되고 있음을 의미한다. 이 때 실측된 TA 단위의 면적,  $A_{TA}$ 와 EG 단위의 면적,  $A_{EG}$ 로부터 환경이 달라진 EG 단위의 몰 분율( $X_{EG}$ )을 식(1)을 사용하여 구한 뒤 이 값을 식(2)에 적용하면 공중합체 중의 ET 단위의 평균 반복 단위의 수  $a$ 를 구할 수 있다.<sup>10</sup>

$$X_{EG} = (A_{TA} - A_{EG})/A_{TA} \quad (1)$$

$$a = 1/X_{EG} \quad (2)$$

또한  $a$ 와 공중합체 중의 CL 단위의 몰 분율  $X_{CL}$ 로부터 식 (3)을 사용하면 공중합체 중의 CL 단위의 평균 반복 단위의 수  $b$ 를 구할 수 있다.

$$b = (a \times X_{CL}) / (1 - X_{CL}) \quad (3)$$

Fig. 2는 식(2)와 (3)을 이용하여 에스테르 교환 반응에 의해 형성된 공중합체 중의 ET와 CL 단위들의 평균 반복 단위 수를 나타낸 것으로 반응 시간이 15분일 경우 ET와 CL 단위들의 평균 반복 단위의 수는 13~15 정도로 어느 정도 긴 블록 길이를 갖으나 반응 시간이 30분 이상일 경우 ET와 CL 단위들의 평균 반복 단위의 수는 모두 6 이하로 급격히 감소하여 공중합체의 분포 특성은 반응 시간이 길어짐에 따라 랜덤하게 변화됨을 알 수 있다.

### 3.2 반응 시간에 따른 블렌드의 열적 특성 및 결정 구조의 변화

Fig. 3은 블렌딩 시간에 따른 블렌드들의 용융 거동을 나타낸 것으로 먼저 블렌딩 시간이 10분과 15분일 경우 ET 및 CL 단위에 기인한 용융 피크가 모두 나타났으며 30분 이상으로 증가될 경우 CL 단위에 기인한 용융 피크는 나타나지 않고 ET 단위에 기인한 용융 피크가 단독으로 나타났다. 또한 블렌딩 시간이 10분일 경우 두 고분자간의 에스테르 교환 반응이 거의 진행되지 않았으므로 ET 및 CL 단위에 기인한 용융 거동을 각각 나타냈다. 이 경우 ET 단위에 기인한 냉결정화 거동이 나타났고 15분 이상 블렌딩시킨 경우에는 나타나지 않았다. 이러한 냉결정화 거동은 10분간 블렌딩시켰을 경우 아직 반응계 내에 순수한 PET가 존재함을 의미하므로 결국 반응이 많이 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 블렌딩 시간이 15분인 경우에는 공중합체 중에 형성되는 CL 단위의 평균 반복 단위 수가 15 정도로 비교적 긴 분자쇄를 가지므로 CL 단위에 기인한 결정 구조를 갖게 되나 30분 이상 블렌드할 경우 블럭 길이는 6이하로 감소하여 결정 구조를 이루지 못하는 것으로 예상된다. 이러한 결과는 에스테르 교환 반응이 많이 진행되어 두 구성 단위가 모두 랜덤해 질 경우 결정 구조를 이루기 위한 분자쇄 간의 상호 작용이 CL 단위에 비해서 ET 단위가 크므로 공중합체의 용융 거동은 ET 단위에 기인되는 단독 용융 거동을 나타낸 것으로 사료된다. Fig. 4는 블렌드들의 결정화 거동을 나타낸 것으로 용융 거동과 유사한 특성을 나타냈다.

Fig. 5는 Fig. 3과 4에서 구한 블렌드들의 용융 및 결정화 온도의 변화를 블렌딩 시간에 대해 나타낸 것으로 공중합체 중의 ET 단위의 블럭 길이가 감소함에 따라 용융 및 결정화 온도는 감소하였다. Fig. 6은 블렌딩 시간에 따른 블렌드들의 결정 구조 변화를 나타낸 것으로 블렌딩 시간이 10, 15분 일 경우 CL 단위에 기인한 결정 피크가 나타났으며 ET 단위에 기인한 피크는 CL 단위의 피크에 비해 상대적으로 낮은 강도로 중복되어 나타났다. 또한 반응 시간이 30분 이상에서는 CL 단위에 기인한 결정 피크는 사라지고 ET 단위 결정 피크가 나타나 앞의 <sup>1</sup>H-NMR과 DSC의 결과와 잘 일치하고 있다. 또한 이 때 피크 위치를 비교하면 10, 15분간 블렌딩한 시료의 경우 순수한 PCL 결정 피크 위치와 거의 동일한 반면 30분 이상 블렌딩한 시료들의 경우 순수한 PET의 결정 피크와 비교할 때 약 0.5~1.5° 정도 이동하였다. 이러한 결과로부터 반응 초기에는 ET 및 CL 단위의 블럭 길이가 비교적 길어 각각 독립적으로 결정 구조를 이룰 수 있으나 블렌딩 시간이 길어져 양쪽 단위의 블럭 길이가 모두 짧아질 경우 공중합체의 결정 구조는 CL 단위를 배제한 채 ET 단위에 의해서만 형성됨을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

PET와 PCL의 용융 블렌드에서 무촉매하에서도 에스테르 교환 반응을 확인할 수 있었으며 반응 시간이 증가함에 따라 공중합체를 구성하는 두 단위의 블럭 길이는 감소하여 랜덤한 분포 특성을 나타냈다. 또한 ET 및 CL 단위들이 어느 정도의 블럭 길이를 갖을 경우에는 각각 독립적으로 결정 구조를 이루지만 블럭 길이가 모두 감소하여 랜덤한 분포 특성을 가질 경우 공중합체의 결정 구조는 ET 단위에 의해서만 형성됨을 알 수 있었다.

## Reference

1. A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **16**, 367 (1981).
2. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2255 (1940).
3. X. Lu and A. H. Windle, *Polymer*, **36**, 451 (1990).
4. T. Kobayashi, A. Kaji, and H. Kitakawa, *Sen-i Gakkaishi*, **49**, 74 (1993).
5. W. H. Charch and J. C. Shivers, *Textile Res. J.*, **29**, 536 (1959).
6. E. A. Tippetts and J. Zimmerman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2465 (1964).
7. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 441 (1981).
8. H. S. Jun, B. O. Kim, H. N. Chang, and S. I. Woo, in "Biodegradable Plastics and Polymers", Y. Doi and K. Fukada Eds., pp. 498-504, Elsevier Science B. V., Amsterdam, (1994).
9. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Vol. 2, pp. 259, Academic Press, New York, 1980.
10. 임경울, 조현남, 윤기중, *한국섬유공학회지*, **32(1)**, 95 (1995).

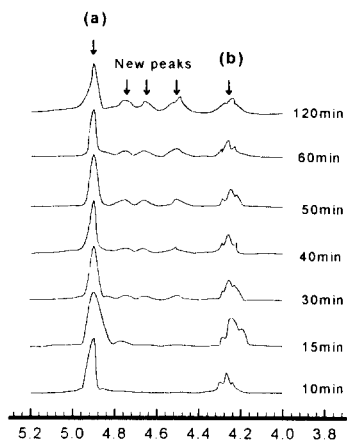
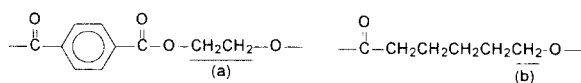


Fig. 1.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PET/PCL blends.

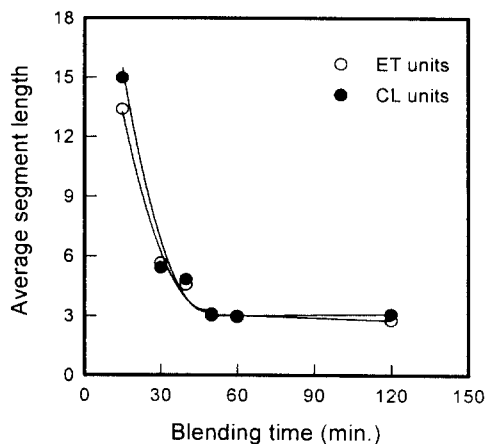


Fig. 2. Changes in the average segment length of ET and CL units of P(ET/CL) copolymers synthesized by PET/PCL melt blend.

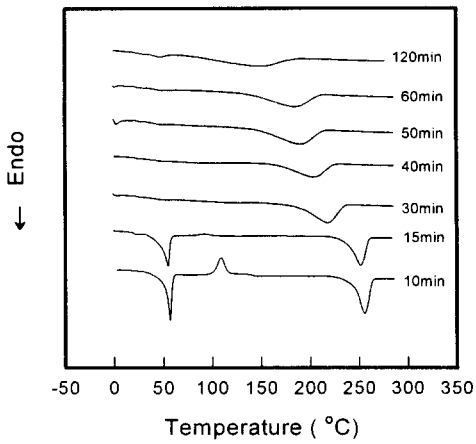


Fig. 3. Melting behavior of PET/PCL blends.

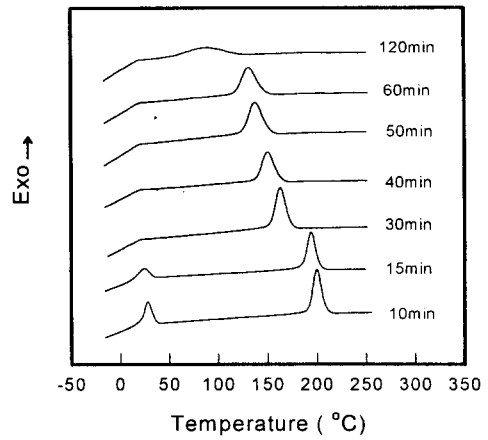


Fig. 4. Crystallization behavior of PET/PCL blends.

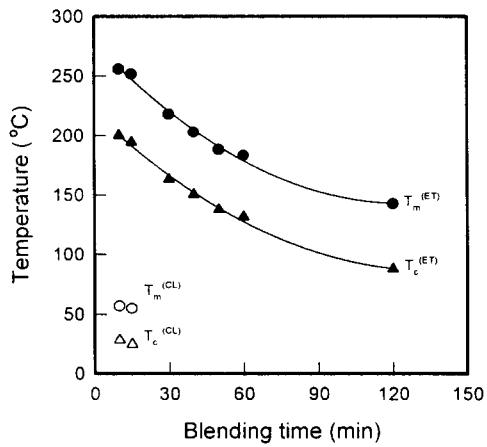


Fig. 5. Changes in the melting and crystallization of PET/PCL blends with blending time.

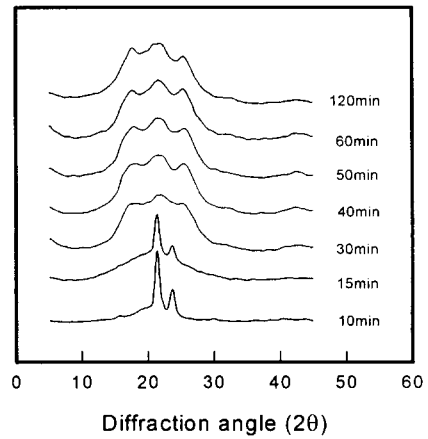


Fig. 6. X-ray diffractogram of PET/PCL blends with temperatures blending time.