

〈研究論文(學術)〉

## 셀룰로오즈 트리아세테이트와 폴리에스테르의 분자복합체 (I) —용액 성질—

홍 영 근

수원대학교 공과대학 고분자공학과  
(1991. 11. 19 접수)

## Molecular Composite of Cellulose Triacetate and Polyester (I) —Solution Property—

Young Keun Hong

Department of Polymer Sci. and Eng., College of Eng. University of Suwon,  
Suwon 445-743, Korea

(Received November 19, 1991)

**Abstract**—A rigid polymer, cellulose triacetate (CTA) dissolved in a combination of trifluoroacetic acid (TFA) and methylene chloride (MC) solution are liquid crystalline above a certain concentration. A flexible polymer, polyethylene terephthalate (PET) also dissolves in TFA/MC, but does not form liquid crystal phase.

Ternary solutions, CTA/PET/TFA-MC which CTA and PET were mixed in a same solvent TFA/MC (6/4 : v/v) showed phase separation and mesophase formation.

### 1. 서 론

1899년 Schenck<sup>1)</sup>가 다른 화학물질의 첨가로 인하여 p-azoxyanisole의 액체-액정 전이온도가 낮아졌다는 사실을 보고한 이래 두 가지 화학물질에 의한 혼합물의 액정현상에 대한 연구가 많이 행하여져 왔다. 이러한 혼합물들은 액정 전이온도의 폭을 확장시켜 여러 가지 용도에서 사용 가능성 있는 온도의 범위를 넓혀주고 있다. 액정을 나타내는 혼합물들은 보통 3 가지 형태로 나누인다.

1. 두 가지 물질 모두 단독으로는 액정을 나타내지 못한다. 그러나 두 물질을 어떤 특정한 비율로 섞으면 액정이 형성된다.

2. 한 물질은 액정을 나타내나 다른 한 가지 물질은 액정을 나타내지 못한다.

3. 두 가지 물질 모두 단독으로 액정을 나타낸다. 두 가지 화학물질에 의한 혼합물 중에서, 특히 한

물질은 액정을 나타내나 다른 한 가지 물질은 액정을 나타내지 못하는 그러한 혼합물에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러한 혼합물들은 어떤 특정한 온도 또는 농도의 범위에서 단일상의 액정을 형성한다. 액정분자와 비액정분자의 혼합물에 있어서 비액정분자의 모양이나 크기가 액정분자의 그것들과 비슷할 때에 액정영역은 쉽게 형성되며 비액정분자의 구조가 크고 원통형이면 분자들은 서로 평행으로 정돈되기가 힘들 것이다. 그러므로 가장 좋은 조건은 비액정분자의 분자구조는 길고 납작해야 한다는 것이다.<sup>2)</sup>

1978년 Flory<sup>3)</sup>는 3원체계(강직성 고분자, 유연성 고분자, 그리고 용매)에 대한 통계열역학을 발표하였다. 그의 논문은 이론적으로 강직성 액정고분자와 유연성 비액정고분자는 서로 매우 제한적인 상용성을 나타낸다. 또한 강직성 고분자의 농도가 높아지면 액정영역이 넓어지며 유연성 고분자는 액정영역

역에서 결국에는 축출된다고 보고하고 있다.

## 2. 실험

### 2.1 재료 및 화학약품

CTA( $\bar{M}_n=110,000$  DS=3.0)는 chip 상태에서 Eastman Kodak 회사 제품이며, PET 칩은 Du Pont 회사 제품이다. TFA와 MC, 그리고 methanol은 Fisher 회사 제품으로서 모두 1급 시약이며 이 실험에서는 정제하지 아니하고 그대로 사용하였다.

### 2.2 시료의 준비

TFA와 MC는 6:4(v/v)의 비율로 혼합하여 12 시간 동안 기계를 사용하여 교반하였다. CTA와 PET는 각기 따로 TFA/MC 혼합용매안에서 2주일 동안 녹인 후 정한 부피비율에 따라 섞어 여러 가지 3원체계를 준비하였다. 이 혼합물은 다시 5시간 동안 교반되었으며 공기를 빼기 위하여 일주일 동안 방치된 후에 조사에 들어갔다.

CTA/PET/TFA-MC 3원체계 중 몇몇은 두 가지 층, 즉 바닥에 이방성층 그리고 그 위에 등방성층으로 나뉘어 졌다. 이방성층과 등방성층을 분리하여 각각의 부피를 구한 다음 용매를 증발시켜 고체화하였다. MC에 이 고체 덩어리를 넣으면 CTA만 선별적으로 녹고 PET는 남아 있으므로 여기에서 등방성과 이방성층안의 고분자 조성을 측정하였다.

### 2.3 기기 분석

용액의 상용성과 액정을 판별하기 위하여 Nikon 편광현미경이 사용되었으며 제조된 섬유는 복굴절 감도 구하였다. 3원혼합물의 점도는 Wells-Brookfield Micro Viscometer로부터 구하였다. 이 때 측정은 25°C, 65% 상대습도 하에서 행하였다.

## 결과 및 고찰

액정고분자용액에 관한 이론은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫번째는 Onsager<sup>1)</sup>와 Flory<sup>2)</sup>의 이론으로서 고분자의 농도가 증가함에 따라 등방성층에서 등방성과 이방성이 공존하는 소위 複相(biphasic) 영역을 지나 전체가 이방성층으로 변한다는 이론이

다. 이 때 複상영역의 가장 저농도점을 보통 A점이라 하고 고농도점을 B점이라 부른다. 이 범주에는 방향성 polyamide, polyisocyanate 등의 강직성 고분자들이 속한다. 두번째는 91년 노벨상 수상자인 de Gennes<sup>3)</sup>의 이론으로서 고분자의 농도가 증가함에 따라 등방성층에서 곧바로 전체가 이방성층으로 변한다는 이론이다. 즉 複상영역이 존재하지 않는다는 것이다. 이 범주에는 몇몇의 polypeptide가 속한다.

본 연구에서 CTA 시료는 21.5%(용액의 무게에 대한 고분자 무게 퍼센트)의 A점과 그리고 24.3%의 B점을 나타내었다. 이는 CTA가 Onsager<sup>1)</sup>와 Flory<sup>2)</sup>의 이론을 따름을 말해준다. CTA는 TFA/MC 혼합 용매에서 100% 완전히 용해되지 않았으나 그 용해되지 않은 부분은 현미경으로 측정해본 결과 0.1%를 넘지 않았다. PET는 TFA/MC 용매에서 용해되지만 높은 농도에서도 액정을 나타내지 않았다.

조성된 혼합물들의 複분리는 현미경으로써 결정되었다. 표 1은 3원체계 중 몇몇은 상분리가 일어나는 모습을 보여주고 있다. 상분리가 일어나는 혼합물들 중 몇몇은 용매를 증발시키고 고체로 만든 후 MC를 사용하여 등방성과 이방성층 각각의 무게조성을 구하여 표 2에 나타내었다. 표 2는 등방성층에는 PET가 이방성층에는 CTA가 대부분을 차지하고 있음을 보여주고 있다. 이 결과는 강직성 고분자로 이루어지는 이방성층에서 유연성 고분자는 궁극적으로 축출된다는 Flory<sup>2)</sup> 이론을 뒷받침하고 있다. Bianchi<sup>4)</sup>의 논문에서도 위와 같은 결론에 도달하고 있다. 단일층을 나타내는 몇몇의 혼합물들은 현미경하에서 복굴절을 나타내었으며, 그 중 한 가지 예로서 CTA/PET/TFA-MC(29.1/0.3/70.6 : w/w) 3원체계는 편광현미경하에서 그림 1과 같은 액정상태를 나타내었고, 이러한 사실은 표 2의 결과와 함께 미루어 볼 때 단일층을 나타내는 혼합물들 결코 진실한 단일층이 아니라 단지 등방성영역이 너무 적어 이를 밝히 내기가 힘들다는 것을 말해주고 있다. 그러므로 단일 이방성층을 나타내는 용액은 거의 분명히 두 가지 층을 갖고 있으며 결론적으로 이는 複相임을 의미한다.

앞에서 지적하였듯이 CTA 단일시료의 複상영역의 임계적인 A점은 21.5%(w/w)이었다. 상분리되어 액정현상을 나타내는 혼합물 3번(표 1, 2 참조)의

**Table 1. Phase separation of ternary system CTA/PET/TFA-MC**

CTA solution % (w/w)	PET solution % (w/w)	solution mixed ratio (v/v)	CTA/PET/solvent (w/w/w)	Phase separation	solution No.
25.5	3.7	9/1	23.0/0.4/76.6	S	1
		7/3	17.9/1.1/81.0	S	2
		5/5	14.4/1.6/84.0	T	3
		3/7	9.1/2.4/88.5	T	4
	7.1	9/1	23.5/0.6/75.9	S	5
		7/3	19.0/1.8/79.2	S	6
		5/5	14.2/3.2/82.6	T	7
		3/7	8.9/4.6/86.5	T	8
31.4	3.7	9/1	29.1/0.3/70.6	S	9
		7/3	24.0/0.9/75.1	T	10
		5/5	18.3/1.5/80.2	T	11
		3/7	11.8/2.3/85.9	T	12
	7.1	9/1	29.0/0.5/70.5	S	13
		7/3	23.8/1.7/74.5	T	14
		5/5	18.1/3.0/78.9	T	15
		3/7	11.5/4.5/84.0	T	16

Legend : S-single phase, T-two phase.

**Table 1. Composition of isotropic and anisotropic phases of CTA/PET/TFA-MC**

Solution No.	Solution Composition $I_{so}/A_{niso}$ (v/v)	Dried Solid Composition $I_{so}/A_{niso}$ (w/w)	Composition*		Composition	
			$I_{so}$	$A_{niso}$	$CTA/PET/Solvent$ (w/w/w)	
			PET (w/w)	CTA (w/w)	$I_{so}$	$A_{niso}$
3	18.0/82.0	7.4/92.6	92.3	93.8	0.5/ 5.9/93.6	18.6/1.2/80.2
7	31.8/68.2	23.5/76.5	89.7	99.2	1.4/12.3/86.3	22.1/0.2/77.7
10	13.0/87.0	3.0/97.0	93.3	98.0	0.4/ 5.3/94.3	34.0/0.7/65.3
14	18.5/81.5	8.5/91.5	93.3	98.0	0.9/11.5/87.6	36.8/0.4/62.8
15	37.0/63.0	20.5/79.5	89.1	99.7	1.3/ 0.9/87.8	31.5/0.1/68.4

\*Fraction of major component of dried solid in each phase.

이방성영역의 조성은 CTA/PET/TFA-MC가 (8.6/1.2/80.2(w/w/w)), 총 고분자농도는 19.8%(w/w)이었다. 이는 유연성 고분자를 첨가함으로써 임계농도는 낮아졌음을 말해 준다. 이는 다시 유연성 고분자 PET는 CTA의 액정구조를 방해하기 보다는 차라리 강직성 고분자의 정돈 배열을 촉진시키고 있음을 나타낸다. Seurin<sup>8)</sup>도 유연성 고분자인 polyvinylpyrrolidone에 의하여 hydroxypropyl cellulose의 임계농도가 낮아졌다고 보고하였다.

위의 사실은 아래와 같이 설명될 수 있다. 그림

2에서와 같이 유연성 고분자는 격자(lattice) 위에서 자유로운 방향을 취하고 있으나 막대기 모양의 고분자는  $y = (L/D) \sin\psi$ 의 작은 단위의 분자들로 구성되어 있다. 그리고 격자 위에서 정해진 축 n에 대하여  $\psi$ 각도로 기울어져 존재한다. 이 때 L은 contour length(사슬따라 길이)를, D는 사슬이 직경을 나타낸다. 유연성 고분자가 강직성 고분자 용액에 첨가되면 유연성 고분자는 강직성 고분자의 액정영역에서 추출되어 막대기 모양의 고분자들이 격자 위에 차지할 수 있는 자리는 더욱 좁아지게 된다.

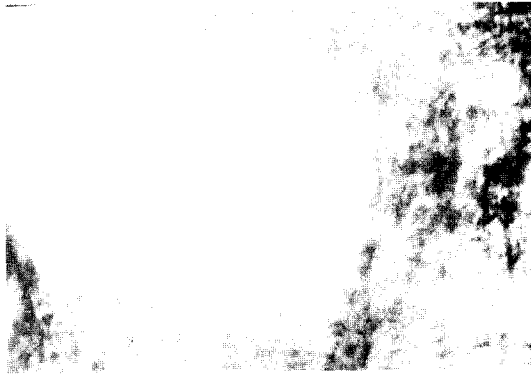


Fig. 1. CTA/PET/TFA-MC (29.1/0.3/70.6 : w/w/w) showing mesophase (100× magnified under crossed polars at 25°C).

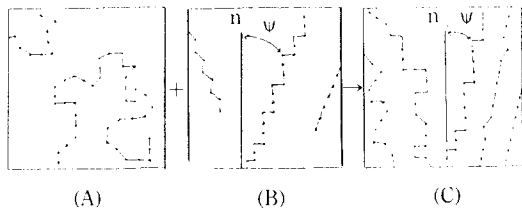


Fig. 2. Configurations of polymers on a lattice. (A) flexible polymers, (B) rigid polymers with the preferred direction of orientation  $n$ , (C) flexible polymers and rigid polymers on a lattice with director  $n$ .

왜냐하면 유연성 고분자들은 더욱 큰 배제부피(excluded volume)를 갖기 때문이다. 그래서 막대기 모양의 고분자들은 더욱 효과적으로 충전되어 액정 영역에서 보다 높은 정돈 배열을 이룬다. 충전과 정돈 배열의 향상으로 말미암아 고분자들의 농도는 높아지면서 혼합물에서의 강직성 고분자의 임계농도는 낮아지게 되는 것이다.

위의 현상은 자유에너지 변화에 의하여 유발된다. 유연성 고분자가 첨가되면  $\psi$ 의 값은 줄어들어 결국  $\psi$ 값이 감소하게 된다. 이는 아래의 방정식에 따라 자유에너지의 감소를 초래한다.

$$\begin{aligned} \Delta G_m / RT = & n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2 + n_3 \ln V_3 \\ & + n_0 [1 - V_2(1 - y/x_2)] \ln [1 - V_2(1 - y/x_2)] \\ & + n_2(y - 1) - n_2 \ln(x_2 y^2) + n_3(x_3 - 1) \\ & n_i \ln(x_i z_i) \end{aligned}$$

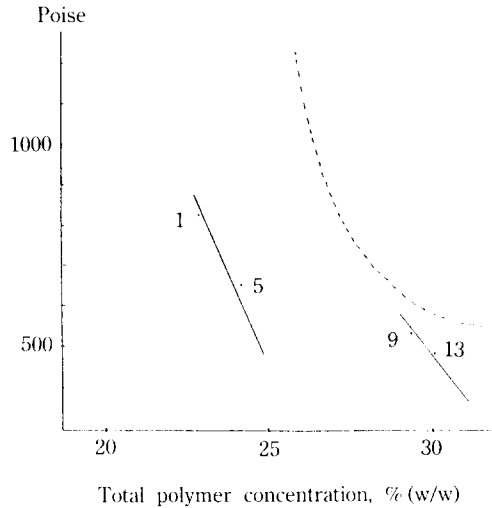


Fig. 3. Viscosity vs. polymer concentration plots. ---- for CTA/TFA-MC system, — for CTA/PET/TFA-MC system.

$\Delta G_m$  = Gibbs free energy of mixing

$n_i$  =  $i$ 번째 요소의 몰수,  $V_i$  =  $i$ 번째 요소의 부피 비율,  $z_i$  = 코일 고분자의 내부형태 분할 함수. 그리하여 혼합물의 액정형성은 가능해지고 그 현상은 자발적으로 일어난다.

CTA는 TFA/MC 용매에서 고분자의 농도가 증가함에 따라 어느 특정농도까지는 상대점도가 증가하다가 그 이상의 농도에서는 떨어진다.<sup>9)</sup> CTA/PET/TFA-MC 3원체계는 그림 3에서 볼 수 있는 것처럼 높은 농도에서 비교적 낮은 점도를 나타내고 있다. 또한 이 그림은 PET의 첨가로 말미암아 3원체계의 점도는 더욱 낮아짐을 보여주고 있다.

#### 4. 결 론

CTA/PET/TFA-MC 3원체계는 용액 중 PET/CTA 비율이 높아질수록 두 가지 상으로 분리되었다. 등방상상은 대부분 PET로, 이방상상은 대부분 CTA로 구성되어 있었다. 이는 Flory<sup>20)</sup>의 이론에 따라 액정성 CTA 분자들이 용액안에서 유연성 PET 분자들을 배제하고 있음을 나타낸다.

## 참고문헌

1. R.Z. Schenck, *Phys. Chem.*, **29**, 546 (1899).
2. D.W. Gray, "Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals", Academic Press, N. Y. 1962.
3. P.J. Flory, *Macromolecules*, **11**, 1138 (1978).
4. L. Onsager, *Ann. N. Y. Aca. Sci.*, **51**, 627 (1949).
5. P.J. Flory, *Proc. Roy. Soc. London*, **A234**, 73 (1956).
6. P. Pincus and P.G. de Gennes, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **65**, 85 (1978).
7. E. Bianchi, *et al.*, *Macromolecules*, **15**, 1268 (1982).
8. M.J. Seurin, *et al Eur. Polym. J.*, **19**(8), 683 (1983).
9. Y.K. Hong, Cellulose and Cellulose Triacetate Mesophases in "Microemulsions and Liquid Crystals", ACS, Symp. Ser. **384**, ACS, 1989.