Polymer(Korea) Vol. 25, No. 4, pp 486-495(2001)

에스테르 교환반응으로 제조된 Poly(butylene succinate)/ Poly(ε-caprolactone) Copolyesters의 물리적 및 열적 성질에 관한 연구

유영태† · 양수봉 · 임승순*
건국대학교 신소재공학과, *한양대학교 섬유공학과
(2000년 5월 9일 접수)

Thermal and Physical Properties of Poly(butylene succinate)/ Poly(ε-caprolactone) Copolyesters Prepared by Transesterification

Youngtai Yoo†, Su-Bong Yang, and Seung-Soon Im*
Department of Materials Chemistry & Engineering, Kon Kuk University, 1 Hwayang-dong, Kwangjin-ku, Seoul 143-701, Korea
**Department of Textile Engineering, Hanyang University, Seoul 135-792, Korea*
†*e-mail : ytyoo@konkuk.ac.kr*
(Received May 9, 2000)

요 약: Poly(butylene succinate) (PBS)와 poly(ε-caprolactone) (PCL) 분자 사슬 사이에 에스테르 교환반응을 이용하여 분해성 폴리에스터인 PBS/PCL copolyesters를 제조하였다. 합성된 공중합체의 열적 성질과 기계적 성질을 시차주사열량계와 인장 실험을 통해 조사하였다. 합성된 copolyester의 교환반응 여부를 ^{1}H-NMR를 통해 확인할 수 있었다. PBS/PCL copolyesters의 환원점도는 PBS/PCL (50/50 wt%)를 제외하고 교환반응 시간에 따라 증가하였다. 시차주사열량계로 측정된 copolyester의 용융 거동에서 높은 온도에서 나오는, 즉 PBS에 해당하는 용융피크와 결정화 온도는 교환반응 시간에 따라 낮은 온도 쪽으로 이동하였다. 인장실험 결과로부터 40 wt% 이하의 PCL을 함유하는 공중합체의 파단강도와 파단신율은 순수한 PBS보다 향상되었지만, 50 wt% 이상일 때 파단강도는 결정화도 감소로 인하여 PBS 보다 낮아짐을 알 수 있었다. 반면에 copolyesters의 Young's modulus는 반응시간과 도입된 PCL 양에 따라 감소하였다.

ABSTRACT: Degradable poly(butylene succinate) (PBS)/poly(ε-caprolactone) (PCL) copolyesters were prepared by using transesterification between poly(butylene succinate) and poly(ε-caprolactone). The thermal and mechanical properties of copolyesters were investigated using differential scanning calorimetry and tensile testing. Interchange reaction between PBS and PCL molecules could be identified from proton NMR spectra. The reduced viscosity of the PBS/PCL copolyesters increased with reaction time except for a series of PBS/PCL (50/50 wt%) copolyesters. For all the compositions, the melting point and crystallization temperature of high-T_m component (PBS) decreased as reaction time increased. From the results of tensile testing, it was found that stress and strain at break of the PBS/PCL copolymers containing less than 40 wt% PCL improved as compared to those of pure PBS, but at 50 wt% PCL stress at break of PBS/PCL copolymers was lowered due to decrease of crystallinity. On the other hand, Young's moduli of all the copolyesters decreased with both reaction time and PCL content.

Keywords: *poly(butylene succinate), poly(ε-caprolactone), transesterification, thermal properties, physical properties.*

서 론

최근 플라스틱 폐기물에 의한 환경 오염문제 심각성이 대두된 이후 난분해성인 저밀도 폴리에틸렌과 폴리스티렌을 대체하고자 하는 연구가 지방족 폴리에스터를 중심으로 이루어지고 있다.[1-7] Poly(butylene succinate)(PBS)는 대표적인 축중합 지방족 폴리에스터로서, 이가 알콜과 이가 산으로부터 합성된 타 폴리에스터보다 상대적으로 높은 융점(약 115 ℃)을 갖으나, 구정이 크고 결정화도가 높아 기계적 물성 중 파단 신율이 저밀도 폴리에틸렌에 비해 우수하지 못하다. 반면, poly(ε-caprolactone) (PCL)은 비교적 낮은 융점(약 60 ℃)을 갖으나, 기계적 성질이 저밀도 폴리에틸렌에 견줄만 한 성질을 갖고 있어 범용수지로서 개발이 진행중이다. 그러나 낮은 융점으로 인해 사용범위가 제한적이다. 이처럼 지방족 폴리에스터는 그 자체만으로는 기존에 사용되고 있는 여러 가지 범용수지, 특히 현재 1회용 포장 용지로서 사용되는 난분해성인 폴리에틸렌을 대체하기에는 여러 가지 문제점들이 있다. 따라서, 많은 학자들은 이러한 단점들을 보완하기 위해 공중합경로를 통해 물성이 우수한 분해성 지방족 폴리에스터를 제조하고자 하였다.[6-13] 그러나 혼합단량체를 사용해서 합성된 랜덤공중합체들은 파단신율은 증가하였으나 융점 하락이 불가피하였다. 한편으로는 폴리에스터 사이의 에스테르 교환반응을 통해 물성이 우수하지 못한 분해성 고분자에 물성이 우수한 난분해성 폴리아마이드[10,11] 또는 방향족 폴리에스터를[12-15] 도입하여 각각 물성과 분해성을 향상시키는 방안도 시도되었다. 예로 Doi 등은 방향족 폴리에스터인 poly(ethylene terephthalate)(PET) 등에 PCL을 에스터 교환반응을 통해 도입하여 분해성이 없는 PET에 분해성을 부여하였다.[12] PBS의 낮은 물성을 보완하기 위해 PET나 PBT사이에 에스터 교환반응 또는 랜덤공중합을 통해 물성이 우수한 생분해성 폴리에스터 공중합체를 합성하였다.[12,13] 그러나, 지방족 폴리에스터에 방향족 폴리에스터 등을 도입하여 합성된 폴리에스터 공중합체는 완전한 환경 분해성을 갖기 어렵다.

본 연구는 난분해성인 저밀도 폴리에틸렌 등과 같은 범용수지를 분해성소재로 대체하기 위한 방안으로, 분해성 폴리에스터로 널리 알려진 PBS와 PCL을 이용하여 copolyester를 에스테르 교환반응을 통해 합성하였다. 교환반응 시간과 조성의 변화에 따른 공중합체의 열적 거동을 관찰하였고, 인장실험을 통해 기계적 물성을 측정하여 저밀도 폴리에틸렌 대체 고분자로서의 합성조건을 확립하고자 하였다.

실 험

시약 및 재료. Succinic acid (SA), 1,4-butanediol (1,4-BD)은 각각 Shinyo Pure Chemical과 Duksan Pure Chemical 제품을 사용하고, PCL (M_n=42500)은 Aldrich Chemical 제품을 사용하였다.

공중합물의 제조. 공중합체를 합성하기 전에 필요한 PBS를 이전에 보고한 2단계 중합공정을 사용하여 합성하였다.[8] 수분 제거를 위해 합성된 중합체를 상온 하에서 24시간 동안 진공건조시켰다. 본 실험에 필요한 공중합물을 제조하기 위해 PBS와 PCL를 이미 설정한 다양한 무게비 (PBS/PCL=80/20, 60/40과 50/50 w/w%)로 혼합한 후, overhead stirrer와 온도 조절기가 장착된 반응기에 주입하고, 150 ℃에서 30분 동안 preheating을 통해 모든 중합물을 용융시켰다. 그 다음에, 반응기의 온도를 에스터 교환반응이 적절히 일어날 것으로 가정한 240 ℃로 승온시킨 후 다양한 시간에 따라 공중합물을 제조하였다. 에스테르 교환반응에 사용한 시간은 30, 60과 90분이다. 모든 공중합체 형성은 0.1 psi 이하의 고 진공 상태에서 제조되었다.

공중합물의 분석.

^{1}H-NMR 측정. 공중합체의 에스테르 교환 반응 여부를 확인하기 위해 400 MHz ^{1}H-NMR를 사용하였고, $CDCl_3$에 용해시켜 TMS를 standard로 측정하였다.

점도 측정. 환원점도 (reduced viscosity)는 25±1 ℃의 항온조에서 Cannon-Ubbelohde 점도계를 사용하여 1.0 g/dL의 농도에서 측정하였다. 각 시료에 대해서 3회 측정 후 평균값을 공중합물의 환원점도로 나타내었다. 점도 측정에 사용된 용매는 클로로포름 ($CHCl_3$)이다.

열분석. 공중합체의 열분석은 액화질소를 냉매로 하는 intracooler가 부착된 시차주사 열량계 (DSC)

(TA instruments 2100)를 사용하여 측정하였다. 우선 이전의 열이력을 제거하기 위해 상온에서 150 ℃까지 분당 10 ℃로 1차 가열하고, 150 ℃에서 1분간 등온 상태를 유지한 후 상온까지 분당 10 ℃의 속도로 냉각시키면서 공중합에 의해 변화된 결정화 온도 변화를 관찰하였다. 다시 분당 10 ℃로 가열하면서 동일한 열이력 조건하에서 형성된 공중합물의 결정화온도 및 융점과 융해열의 변화를 관찰하였다.

X선 회절 분석 (XRD). 공중합체의 결정변화를 관찰하기 위해 X-ray diffractometer (Rigaku D/MAX-Ⅲ)를 사용하였다. 2θ값은 5~40°로 하였으며, scan속도는 분당 4°로 하였다.

인장 특성 실험. 공중합체의 기계적 성질은 universal test machine (Instron. Co)을 사용하여 측정하였다. 사용된 시편의 형태는 용융 압축 성형된 아령 형태이고, 두께는 stainless steel를 이용하여 0.25-0.35 mm로 조절되었다. Gauge length는 14 mm이고, 1 kN의 load cell을 사용하였으며, crosshead speed는 20 mm/min이다.

결과 및 고찰

Figure 1은 NMR로 관찰한 PBS/PCL copolyester의 스펙트럼을 나타내고 있다. PBS와 PCL 사이에 에스테르 교환반응에 의해 생길 수 있는 여러 가지 서열구조 (sequence structure)를 다음과 같이 나타낼 수 있다.[16]

SBS : S-O-$CH_2CH_2CH_2CH_2$-O-S
SBL : S-O-$CH_2CH_2CH_2CH_2$-O-L
LBS : L-O-$CH_2CH_2CH_2CH_2$-O-S
LBL : L-O-$CH_2CH_2CH_2CH_2$-O-L
LL : L-O-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-CO-
SL : S-O-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-CO-

여기서 S는 succinate 구조이고, L은 caprolact-

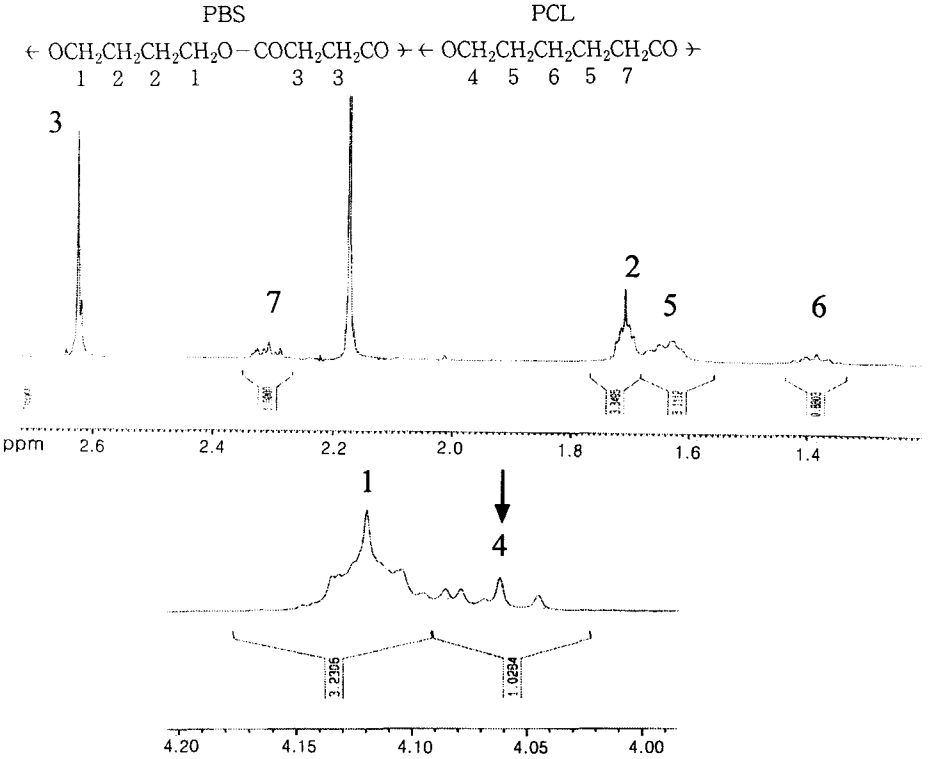

Figure 1. Proton NMR of PBS/PCL (80/20 wt%) copolyester prepared by transesterification at 240 ℃ for 90 min.

one의 반복단위이다. PCL과 butylene succinate 반복단위의 산소원소에 인접한 메틸렌기는 triplet으로 coupling constant (J)는 6.7 Hz, 6.1 Hz로써 4.06, 4.12 ppm에 각각 나타난다. 두 가지 폴리에스터의 유사한 구조로 인해 (새로운 반복구조의 따른 변화가 유사한 화학구조로 인하여 5~6번째 원소에서 구별되기 때문) 위에서 나열한 여러 가지 배열의 구별은 불가능하였으나 두 가지 반복단위가 crossover되는 위치의 메틸렌기는 Figure 1에 화살표로 나타낸 바와 같이 4.08 ppm에서 발견된다. 이와 같은 crossover 빈도는 PCL의 분율이 낮을수록 증가함을 보여 80/20 혼합물은 50/50 혼합물보다 상대적으로 높은 비율로 나타났다. 따라서 저 함량 PCL을 포함하는 혼합물은 교환반응 후 PCL블록의 길이가 현저하게 감소하여 PCL의 결정화 거동을 나타내기 어렵게 될 것으로 예측된다.

Figure 2는 에스테르 교환반응으로 제조한 PBS/PCL copolyester의 환원점도 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이, PCL 조성에 따른 점도의 변화는 대체로 교환반응 시간에 따라 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그러나, PBS/PCL (50/50 wt%)인 경우는 반응시간 60분까지 점도가 증가하다가 그 이후에 감소하는 것이 관찰되었으나 PBS의 점도치 보다 모두 높았다. 이처럼 copolyester의 점도가 순수한 PBS보다 높은 이유는 두 고분자 사이의 에스테르 교환반응뿐만 아니라 두 사슬말단에서 축중합 반응이 일어나서 분자량이 증가한 것으로 생각된다. 일부 조성에서 교환반응이 계속됨에 따라 증가한 점도가 다시 감소하는 경향은 열분해로 인해 분자량이 감소된 결과로 사료된다. 본 연구에서 관찰된 결과는 최근에 발표된 PBS에 PET와 PBT를 도입한 copolyester에서도 관찰된 바 있다.[12]

DSC를 이용하여 본 연구에서 사용한 PBS, PCL과 PBS/PCL 공중합체의 열적 성질을 조사하였다. Figure 3과 4는 각각 순수한 PBS와 PBS/PCL copolyester의 1차 scan과 2차 scan에서 얻은 DSC thermogram을 나타내고 있다. 또한 DSC thermogram에서 얻은 용융온도, 용융엔탈피 및 결정화온도를 Table 1, 2와 3에 나타내었다. 1차 scan에 사용된 시료는 약 150 ℃에서 용융시킨 후 상온까지 급냉시켜서 제조하였다. Figure 3에서

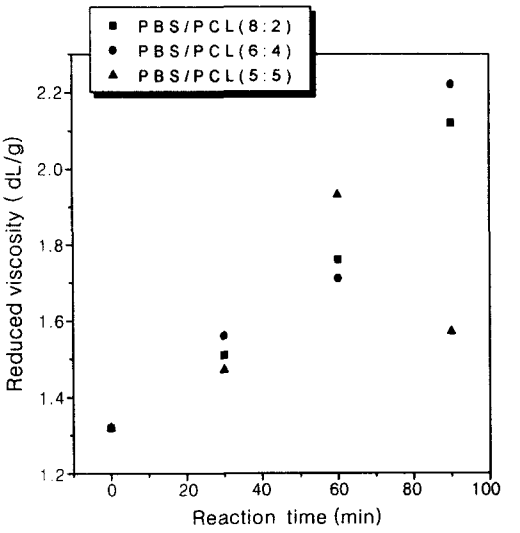

Figure 2. Reduced viscosities of pure PBS and PBS/PCL copolyesters.

PBS/PCL copolyester는 반응시간에 따라 PCL 구조의 용융 온도와 피크 폭이 점차 감소하다가 사라지는 것을 볼 수 있었다. PBS 구조의 용융 피크도 서서히 낮은 온도 쪽으로 이동하였지만, 반응시간 90분인 시점에서도 피크의 형태를 관찰할 수 있었다. 분당 10 ℃ 냉각 조건에서 결정화된 공중합체의 열적 거동은 1차 scan에서 얻은 결과와 유사하나 PCL의 용융 피크의 폭이 다소 협소함을 볼 수 있었다 (Figure 4). 이는 급냉시킬 때보다 PCL이 결정화를 할 수 있는데 필요한 시간이 길었기 때문인 것 같다. 일반적으로 폴리에스터 주사슬에 2차 반복단위를 도입하면 화학적 구조의 불규칙성이 증가하여 결정화시 미소결정의 측면 충전 (lateral packing of crystallites)이 떨어져 용융온도와 결정화도가 감소한다. 본 연구에서 PCL은 공중합체의 보조 단량체 역할을 한다고 볼 수 있다. Table 2, 3에 나타난 바와 같이, 교환반응으로 제조된 copolyester의 DSC 결과에서 PBS의 융점 하락이 크지 않음을 알 수 있다. 이는 PBS/PCL copolyester에서 PBS의 결정구조가 그대로 유지됨을 의미한다. 이 결과을 XRD을 통해서도 확인할 수 있었다. Figure 5는 반응시간에 따른 각 조성에 대한 회절 형태의 변화를 나타내고 있다. PBS의 주요 회절 피크는 $2\theta = 19.6°$와 $22.5°$에서 나타나고, 반면에 PCL은 $2\theta = 21.1°$와 $23.4°$에

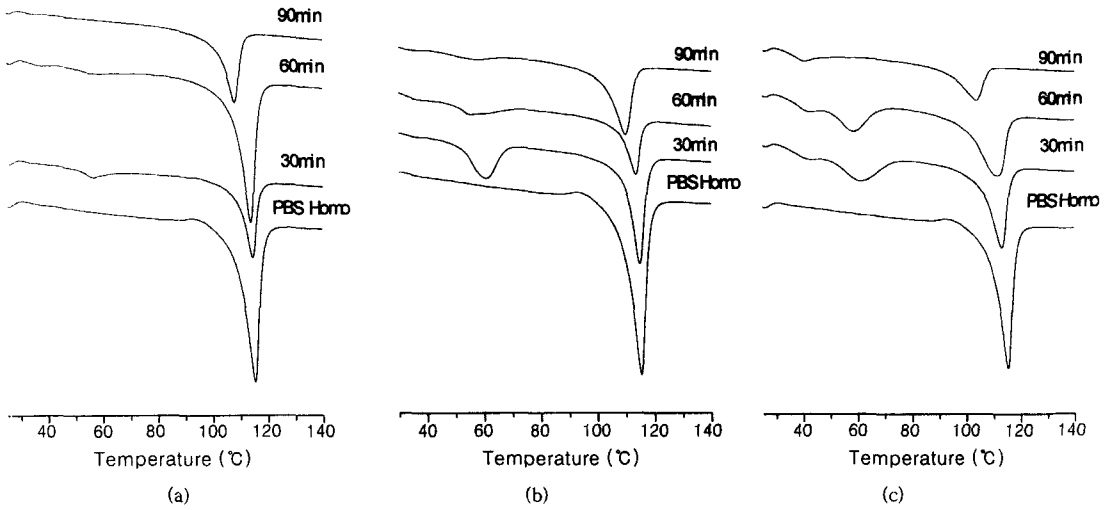

Figure 3. DSC thermograms (1st scan) of PBS homopolymer and PBS/PCL copolyesters prepared by transesterification for various reaction time. (a) PBS/PCL (80/20 wt%), (b) PBS/PCL (60/40 wt%), and (c) PBS/PCL (50/50 wt%).

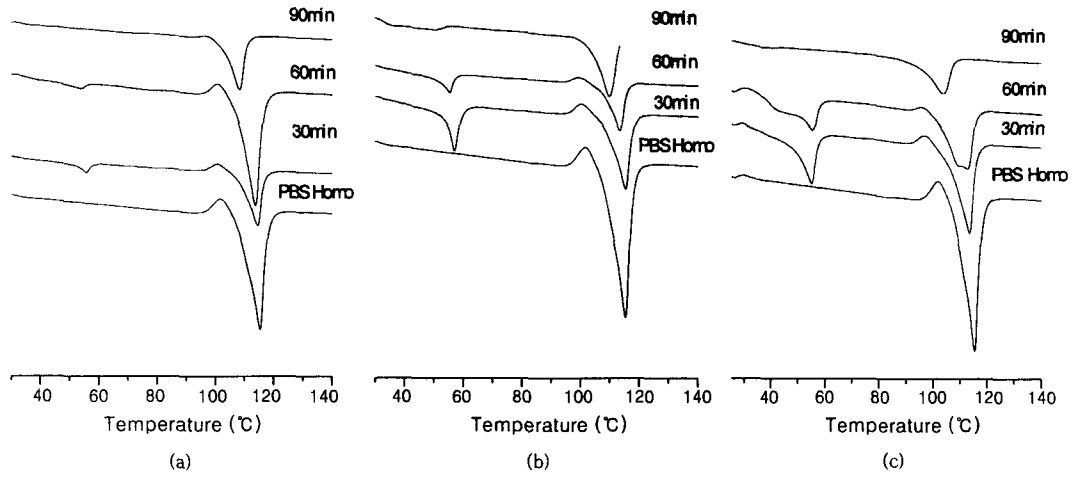

Figure 4. DSC thermograms (2st scan) of PBS homopolymer and PBS/PCL copolyesters crystallized at cooling rate of 10 ℃. (a) PBS/PCL (80/20 wt%), (b) PBS/PCL (60/40 wt%), and (c) PBS/PCL (50/50 wt%).

Table 1. DSC Data of Pure PBS and PCL

	1st run		2nd run		
	T_m(℃)	ΔH_m(J/g)	ΔH_m(J/g)	T_c(℃)	ΔH_c(J/g)
PBS homo	115.3	79.4	76.0	77.1	62.9
PCL homo	58.0	71.2	74.7	32.0	62.7

나타난다. 그림에서 보여지는 바와 같이 모든 조성에서 PCL 결정에 해당하는 피크 세기가 반응시간에 따라 감소하였으며, 특히 90분 동안 반응한 copolyester의 회절 형태는 순수한 PBS의 형태와 거의 유사하였다. 용융온도와 결정화도에 영향을 줄 수 있는 공결정화에 기인한 동형현상(isomorphism)이 일부 지방족 폴리에스터 공중합체에 대해서 보고되

Table 2. DSC Data (Component of Low T_m) for PBS/PCL Copolyesters Prepared by Transesterification at Various Compositions for Various Reaction Times

reaction	1st run						2nd run											
time	T_m (℃)			ΔH_m (J/g)			T_m (℃)			ΔH_m (J/g)			T_c (℃)			ΔH_c (J/g)		
(min)	8/2	6/4	5/5	8/2	6/4	5/5	8/2	6/4	5/5	8/2	6/4	5/5	8/2	6/4	5/5	8/2	6/4	5/5
30	114.5	114.8	113.0	60.3	41.9	37.2	114.5	115.3	113.3	58.8	36.9	37.6	75.2	73.2	66.3	55.0	25.9	35.9
60	113.9	113.4	111.5	54.1	38.9	38.2	113.7	113.5	112.6	58.9	40.7	33.4	73.7	72.4	64.4	57.1	27.2	29.2
90	108.0	109.8	103.8	51.0	37.5	37.5	108.1	109.8	103.8	53.1	35.9	35.5	67.6	68.2	47.6	53.4	35.9	14.8

Table 3. DSC Data (Component of Low T_m) for PBS/PCL Copolyesters Prepared by Transesterification at Various Compositions for Various Reaction Times

reaction	1st run						2nd run											
time	T_m (℃)			ΔH_m (J/g)			T_m (℃)			ΔH_m (J/g)			T_c (℃)			ΔH_c (J/g)		
(min)	8/2	6/4	5/5	8/2	6/4	5/5	8/2	6/4	5/5	8/2	6/4	5/5	8/2	6/4	5/5	8/2	6/4	5/5
30	56.4	60.6	61.2	6.3	18.7	13.77	55.9	57.0	55.0	5.9	16.8	21.1	30.5	30.5	28.7	5.1	15.7	14.6
60	56.3	55.5	58.9	3.3	17.1	11.69	54.0	55.3	55.4	1.7	13.3	22.9	26.7	29.68	29.9	4.8	11.8	8.5
90	-	56.1	-	-	4.0	-	-	50.1	-	-	2.6	-	-		-	-		-

었지만,[17-19] 본 연구에서는 관찰되지 않았다. 이는 PBS의 주요 회절 피크 위치가 PCL의 도입에 따라 변화하지 않는다는 사실을 통해서 알 수 있었다.

Figure 3과는 달리 Figure 4에서 PBS의 용융현상이 일어나기 바로 전인 부근에서 나타나는 발열피크를 볼 수 있는데, 이는 10 ℃/min 냉각 조건에서 PBS의 결정화가 충분치 않아 DSC 상에서 재가열하는 동안 온도 상승으로 생긴 열에너지가 불안정한 미소결정에 있는 분자와 일부 무정형 영역에 있는 분자의 유동성을 유발시켜 재결정화를 일으키기 때문에 나타난 현상으로 여겨진다.

분당 10 ℃ 냉각속도의 열적 조건하에서 결정화된 PBS와 PCL에 나타나는 결정화온도를 Table 1, 2와 3에 나타내었다. 순수한 PBS의 결정화온도는 77.1 ℃이나, PBS/PCL copolyester에서는 반응시간과 PCL 조성에 따라 PBS 결정화에 해당하는 온도가 점차 낮아짐을 볼 수 있었다. 또한 PCL에 해당하는 결정화 온도도 하강하다가 반응시간 90분인 모든 copolyester에서는 결정화피크가 관찰되지 않았다. 이처럼 반응시간에 따라 결정화온도가 감소하는 이유로 속도론적 영향을 들 수 있다. 즉 반응초기에 PBS/PCL copolyester의 결정화온도는 거의 순수한 PBS와 PCL 값과 유사하다. 이는 반응초기에 에스테르 교환반응에 의한 사슬의 절단보다 앞에서 설명한 성장반응이 일어나서 두 성분이 블록공중합체로 형성되었기 때문이다. 따라서, 순수한 PBS, PCL과 거의 같은 형태로 사슬성장이 일어날 것이다. 그러나, 반응시간이 상승함에 따라 두 성분사이에 사슬 규칙성이 깨지므로, 그만큼 결정화를 이루는데 필요한 사슬 이동성이 감소되어, 결정을 성장하는데 있어 필요한 과냉각도(the degree of supercooling)가 순수한 PBS와 PCL에 비해 높아진다. 이로 인해 PBS/PCL copolyester의 결정화온도가 감소하게 될 것이다. 최종적으로 즉 반응시간이 길어지면 사슬의 불규칙성이 심화되어 결정화를 이룰 수 없기 때문에, 결정화피크가 관찰되지 않을 것이다. 이러한 현상은 90분 동안 에스테르 교환반응으로 제조한 PBS/PCL copolyester에서 PCL에 해당하는 용융피크의 부재로 알 수 있었다.

여기서 PBS와 PCL 사이에 에스테르 교환반응 여부를 재확인하기 위해 PBS/PCL 블렌드물을 solution-casting 방법으로 제조한 후 각 조성에 대한 DSC thermogram을 구하였다. Figure 6에서 보듯이 PCL의 첨가로 인한 PBS 용융 온도의 저하가 관찰되지 않고, 단지 용융 엔탈피 값만이 PCL양이 증가함에 따라 감소함을 볼 수 있다. 일반적으로 서로 혼화성이 있는 두 고분자에서 각 성분의 용융 온도는 morphological effect에 의해서 조성에 따라 감소한다. 그러나, 본 실험에서 얻은 결과에서 PBS와 PCL의 용융 온도는 두 성분의 조성에 상관없이 거의

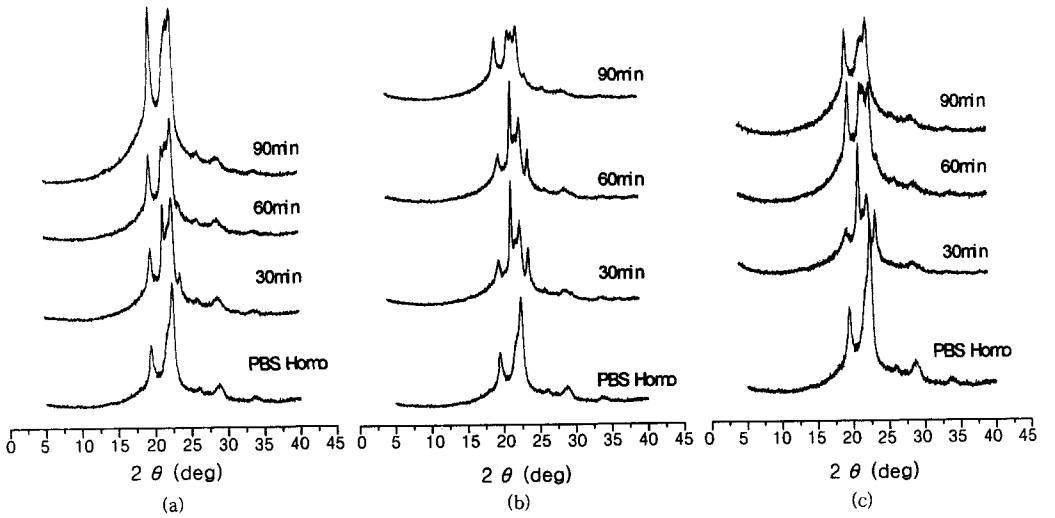

Figure 5. X-ray diffractograms of pure PBS and PBS/PCL copolyesters. (a) PBS/PCL (80/20 wt%), (b) PBS/PCL (60/40 wt%), and (c) PBS/PCL (50/50 wt%).

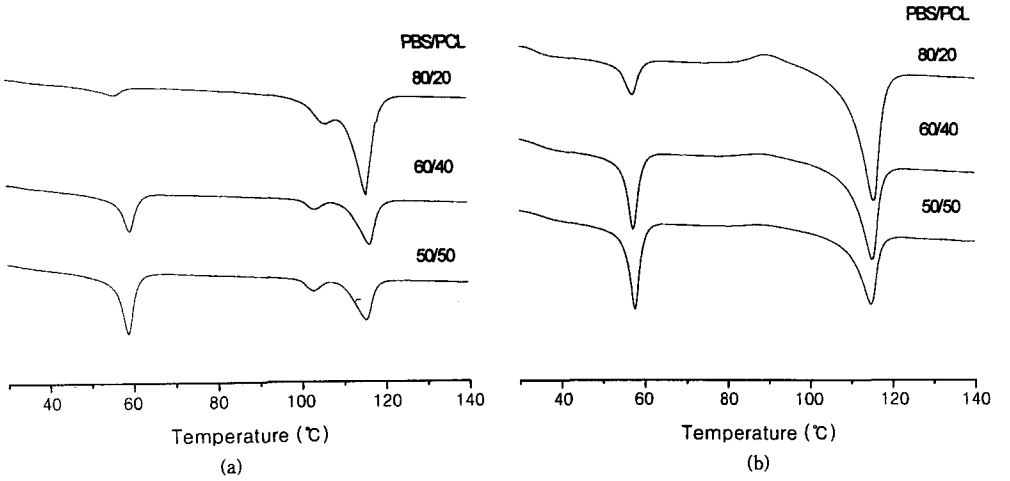

Figure 6. DSC thermograms of PBS/PCL blends crystallized (a) in $CHCl_2$ and (b) melt.

일정한 값을 갖음을 알 수 있었다. 따라서, 공중합체의 용융 온도의 하락은 두 성분사이에 혼화성 (miscibility)에 기인하기보다는 PCL 사슬이 PBS 주사슬에 도입으로 인한 결정구조의 규칙성이 저하되어 생긴 결과로 볼 수 있다. 이로부터 본 연구에서 합성한 공중합체는 순전히 에스테르 교환반응에 의해서만 생긴 지방족 폴리에스터 공중합체로 생각할 수 있다.

본 연구의 주된 목적은 범용수지인 저밀도 폴리에틸렌을 대체할 수 있는 분해성 지방족 폴리에스터 제조이다. 순수한 PBS의 파단 강도와 Young's modulus는 각각 33.4 MPa와 327.5 MPa이다. 이 값은 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 값보다 상당히 높다. 그러나, PBS의 파단신율은 356.4%로 이 값은 문헌에 보고된 LDPE 값 (약 800%)보다 상당히 낮다. 따라서, 본 실험실에서 LDPE와 같은 범용수지를 대체하기 위해 LDPE 수준의 버금가는 물성을 갖는 고분

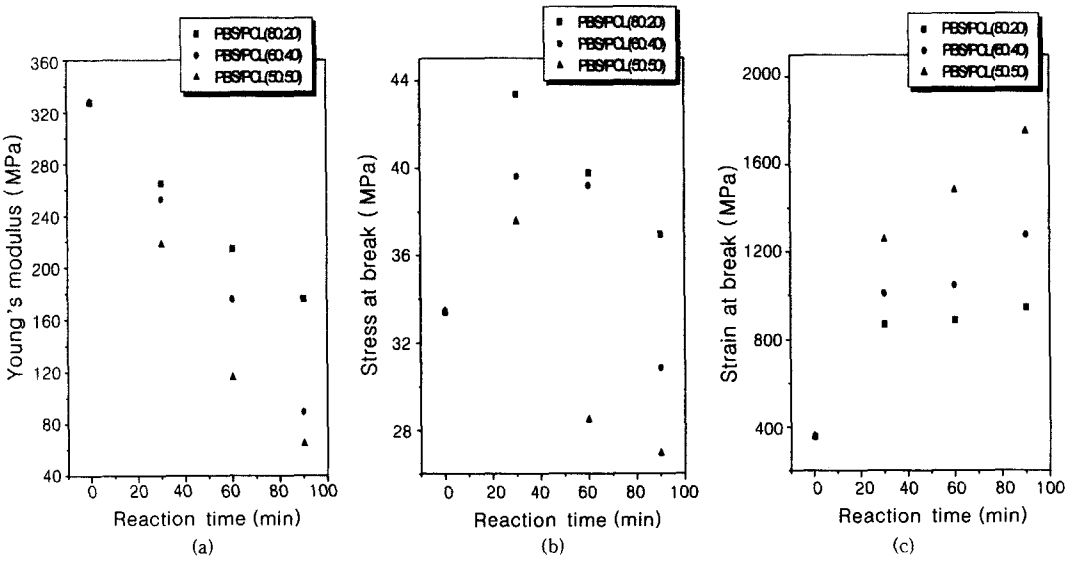

Figure 7. Mechanical properties of pure PBS and PBS/PCL copolyesters. (a) Young's modulus, (b) stress at break, and (c) strain at break.

자를 제조하려고 하였다. 이전 연구에서는 P(BS-*co*-ES), P(BS-*co*-PS) 및 P(BS-*co*-BeS) 공중합체를 합성하여 순수한 PBS의 파단신율을 향상시킬 수 있었으나 20~30 ℃에 달하는 융점저하를 초래하였다.[8]

Figure 7은 순수한 PBS와 PBS/PCL 공중합체의 기계적 성질을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 파단신율은 모든 공중합 조성에 대해서 반응시간이 증가함에 따라 상승하는 것을 볼 수 있다. 제조된 모든 PBS/PCL copolyester는 LDPE보다 높은 파단신율 값을 나타냈고 있으며, 특히 반응시간이 90분인 PBS/PCL copolyester는 LDPE의 파단신율 값(약 700-800%)의 약 2배 이상의 값(약 1800%)을 나타냈다. 반면에 PBS/PCL copolyester의 Young's modulus 값은 반응시간에 따라 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 공중합에 의해 두 성분 사이에 사슬 규칙성이 파괴되어 결정화도 떨어져서 나타나는 현상으로 PCL 양이 많아짐에 따라 그 정도가 심하였다. 그러나, 파단강도는 모든 조성에서 반응시간 30분까지 향상되다가 그 이후에서 감소하였다. 이처럼 파단강도가 반응시간 초기에 증가하다가 감소하는 현상을 조사하기 위해 우리는 순수한 PBS와 PBS/PCL copolyester의 응력-변형 곡선을 구하였다. Figure 8은 순수한 PBS와 60분 동안 에스테르 교환반응으로 제조된 PBS/PCL copolyester의 응력-변형 곡선을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이, 모든 중합물은 뚜렷한 항복점을 갖고 있고, 변형 후반에 가서 변형-경화(strain-hardening) 효과로 인해 인장강도가 상승하는 것을 볼 수 있었다.[20] 본 연구에서 제조된 PBS/PCL copolyester는 반응시간 초기에는 어느 시간까지 블록공중합 형태로 형성되어 있으므로, 두 성분이 결정하는데 있어 사슬 규칙성에 거의 영향을 주지 않아 결정화도의 감소가 거의 없다. 그러나, 파단신율에 영향을 주는 인자인 분자량이 향상되면, 이로 인하여 맺힘 분자(tie molecule)가 많이 생길 것으로 생각된다. 따라서, 파단신율이 향상되면 앞에서 말한 변형-경화 효과에 의해 인장강도가 상승되어 그 만큼 순수한 PBS의 파단강도보다 높은 값을 갖음을 알 수 있다. 즉 공중합에 의해서 감소된 인장강도가 연신에 의해 향상된다는 것을 의미한다. 그러나, 앞서 설명했듯이 반응시간이 어느 일정한 한계를 벗어나면 에스테르 반응으로 인해 공중합체 분자 사슬 안에 있는 각 성분의 사슬 길이가 짧아져 결정되기가 어려우므로 그 만큼 인장강도에 영향을 주는 결정화도가 감소되었기 때문에 파단강도가 하락하는 현상을 관찰할 수 있었다(Table 2, 3). Figure 9는 순수한 PBS와

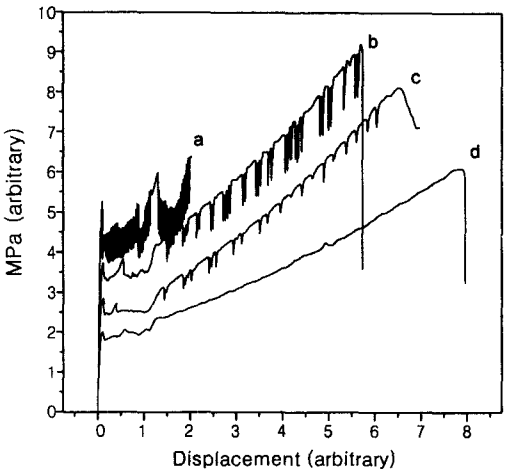

Figure 8. The stress-strain curves of pure PBS and PBS/PCL copolyesters prepared by transesterification at 240 ℃ for 60 min. (a) PBS homo, (b) PBS/PCL (80/20 wt%), (c) PBS/PCL (60/40 wt%), and (d) PBS/PCL (50/50 wt%).

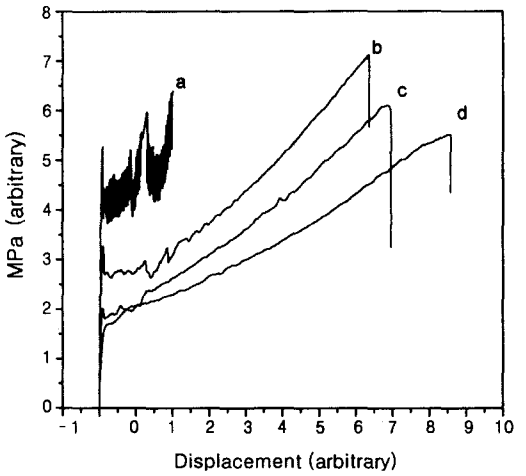

Figure 9. The stress-strain curves of pure PBS and PBS/PCL (50/50 wt%) copolyesters prepared by transesterification at 240 ℃ for various time. (a) PBS homo, (b) 30 min, (c) 60 min, and (d) 90 min.

PBS/PCL (50/50 wt%) 시리즈의 응력-변형 곡선을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 반응시간에 따라 파단신율은 상승하지만 파단강도는 감소하였다. 비록 이 조성에서 제조된 공중합체의 파단신율은 다른 조성의 공중합체보다 월등히 우수하지만, 파단강도의 영향을 주는 결정화도의 감소로 파단강도가 감소하는 현상을 다시 한번 확인할 수 있었다.

결 론

본 연구에서 에스테르 교환반응을 이용하여 poly(ε-caprolactone)(PCL)/poly(butylene succinate)(PBS) copolyesters를 제조하였다. ^{1}H-NMR 분석에서 두 고분자 사이의 에스테르 교환반응을 의미하는 두 가지 반복 단위가 crossover되는 메틸렌기가 4.08 ppm에서 관찰되었다. 생성된 공중합체의 환원점도는 에스테르 교환반응 시간에 따라 상승하는데 이는 PCL 사슬과 PBS 사슬 말단에서 일어나는 축중합 반응의 결과이다. 공중합체의 PBS에 해당하는 용융 온도는 도입된 PCL 양과 반응시간에 따라 감소하나, 하락 폭은 문헌에 나타나 있는 랜덤공중합체보다 낮음을 알 수 있었다. 반면에 사슬 규칙성이 저하가 심한 반응시간 90분인 시점에서 PCL의 용융온도는 관찰되지 않았다. 인장 실험으로부터 본 연구에서 제조된 공중합체는 LDPE에 버금가는, 또는 그 이상의 물성을 갖음을 알 수 있었고, 특히 소량(20 wt%)의 PCL를 사용한 경우에서도 LDPE 수준의 연실율과 인장강도를 나타냄을 알 수 있었다. 따라서, 경제성이 허락하는 한 난분해성인 범용수지를 합성 지방족 폴리에스터로 대체시킬 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글: 이 논문은 1999년도 한국과학재단의 지원 (1999-2-301-006-5) 하에서 진행되었습니다. 연구비를 지원하여 주신 한국과학재단에 감사의 말씀을 전합니다.

참 고 문 헌

1. A.-C. Albertsson and O. Ljungquist, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A23**(3), 393 (1986).
2. A.-C. Albertsson and O. Ljungquist, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A23**(3), 411 (1986).
3. A.-C. Albertsson and O. Ljungquist, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A24**(8), 977 (1987).
4. A.-C. Albertsson and O. Ljungquist, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A25**(4), 467 (1988).

5. D. K. Song and Y. K. Sung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1381 (1995).
6. M. Mochizuki, K. Mukai, K. Yamada, N. Ichise, S. Murase, and Y. Iwaya, *Macromolecules*, **30**, 7403 (1997).
7. M. Nagata, T. Kiyotsukuri, S. Takeuchi, N. Tsutsumi, and W. Sakai, *Polymer International*, **42**, 33 (1997).
8. Y. T. Yoo, M. S. Ko, S. I. Han, T. Y. Kim, S. S. Im, and D. K. Kim, *Polymer Journal*, **30**, 538 (1998).
9. R. Yamadera and M. Murano, *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **5**, 2259 (1967).
10. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1701 (1979).
11. W. K. Kim, J. K. Jang, S. H. Hyun, S. K. Lee, J. M. Kim, and H. S. Lim, *Polymer(Korea)*, **21**, 353 (1997).
12. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 441 (1981).
13. D. K. Kim, Y. S. Shin, S. S. Im, Y. T. Yoo, and J. R. Huh, *Polymer(Korea)*, **20**, 431 (1996).
14. Y. H. Park and C. G. Cho, *Polymer(Korea)*, **23**, 163 (1999).
15. M. Nagata, T. Kiyotsukuri, S. Minami, N. Tsutsumi, and W. Sakai, *Polymer International*, **39**, 83 (1996).
16. H. B. Tsai, W. F. Kuo, M. S. Chen,, N. S. Chang, S. M. Chen, and S. J. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 233 (1990).
17. G. J. Howard and S. Knutton, *Polymer*, **9**, 527 (1969).
18. T. Kanamoto, J. Kuwano, and K. Tanaka, *Reports Progress Polymer Physics Japa.*, **15**, 187 (1973).
19. T. L. Bluhm, G. K. Hamer, R. H. Marchessault, C. A. Fyfe, and R. P. Veregin, *Marcromolecules*, **19**, 2871 (1986).
20. W. Yang, J. Shen, S. H. Zhu, and C. M. Chan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 2035 (1998).