

Morphology and Degradation behavior of Aliphatic/Aromatic Random and block Copolyesters

Seungsoon Im, Euisang Yoo, Youngtai Yoo*

Department of Textile Engineering, Hanyang Univ., Hangdang-dong, Sungdong-gu, Seoul, 133-791, Korea.

**Department of Industrial Chemistry, Kunkuk Univ., 93-1, Mojin-dong, Kwangjin-gu, Seoul, 153-701, Korea*

1. 서 론

최근 aliphatic polyester는 생분해성 고분자로서 많은 연구의 대상이 되고 있으나 가격 등 몇 가지 측면에서 실질적인 제품화에 많은 제약을 받고 있는 실정이다. 일반적으로 aliphatic polyester는 aromatic 계 polyester에 비하여 낮은 용점과 취약한 물리적 성질(heat resistance, mechanical strength등)을 갖는다. 따라서 이러한 점을 개선하기 위하여 aliphatic 과 aromatic polyester의 블렌드나 copolymerization등에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.

aliphatic/aromatic copolyester의 생분해성이 화학구조와 용점등에 크게 의존한다는 것은 이미 보고된 바 있다¹⁾. 최근 본 연구실에서는 aliphatic/aromatic copolyester의 생분해거동은 결정화도뿐만 아니라 결정의 크기와 결정의 perfectness등의 형태학적 변수에 크게 의존한다는 사실을 밝혀내었다. 본 연구에서는 PBS/PBT 공중합물의 형태학적 parameter에 따른 생분해 거동의 차이를 관찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 Random copolymerization

BHBT (bis-hydroxy butylene terephthalate)는 210°C에서 zinc acetate를 촉매로 하여, dimethyl terephthalate 와 1,4-butanediol 을 esterification 반응시켜 제조하였다. 용융상태의 BHBT에 succinic acid와 butane diol을 함량별로 계산하여 첨가하였고, 이 혼합물을 감압하에서 3시간동안 교반하여 random 공중합물을 제조하였다.

2.2 Transesterification

PBS/PBT block 공중합체는 PBS와 PBT homopolymer를 transesterification 하여 제조하였다. PBS와 PBT의 수평균 분자량은 각각 40,000과 35,000 g/mol 이었다. PBS와 PBT를 다른 함량비(몰비) 별로 혼합한후 290℃에서 녹여 감압하에서 교반하였다.

2.3 분해도 평가

공중합물의 분해는 활성오니와 효소 수용액에서 실험하였다. Shaking bath는 호기조건을 충족시켜주기 위하여 air-bubbling 장치를 사용하였고, 온도는 30℃ ± 2 로 조절하였다.

분해도는 시료가 완전히 분해되었을때 배출되는 이론적 이산화탄소의 양에 대한 실험중에 배출되는 이산화 탄소의 양으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1에는 random 공중합체의 sequence distribution에 대한 몇가지 parameter를 나타내었다. 공중합체 내의 각 성분의 sequence 길이(L_{ns} , L_{nr}), degree of randomness (B) 그리고 각 조성은 $^1\text{H-NMR}$ 결과로부터 계산하였다²⁾.

Degree of randomness, B, 는 전체 조성비에 걸쳐서 1에 가까운 값을 보여, random 공중합체가 생성되었음을 알 수 있다. DSC 결과로부터 시료 R4(41%의 terephthalate 함유)는 비결정성임을 알 수 있었다. 그 이외의 시료는 DSC scan중 함량비가 많은 성분의 특성을 보였으며, 이러한 사실은 X-선 회절결과와 일치하였다.

Random 공중합체와 PBS, PBT의 시간에 따른 분해도를 그림 1에 나타내었다. 효소 수용액에서 실험한 결과로서, 활성오니에 의한 실험은 현재 진행중에 있다. 그림에서 보다시피, 분해 초기에는 R4의 분해속도가 가장 빠르다. 이는 비결정성에 의한 것으로 생각된다. 그러나, 42일 이후에는 분해 경향이 terephthalate 함량에 의존

Table 1. The sequence distribution parameters and inherent viscosity in PBS/PBT block copolymers

Sample code	Feeding composition of PBT	Terephthalate unit(mol%)	Inherent viscosity	Block length		Degree of randomness
				L_{ns}	L_{nr}	
PBS	0	-	0.76	-	-	-
R2	20	23.8	0.51	3.93	1.29	1.028
R4	40	41.0	0.55	2.51	1.60	1.023
R6	60	65.8	0.69	1.51	2.70	1.032
R8	80	83.9	0.70	1.22	5.19	1.014
PBT	100	-	0.75	-	-	-

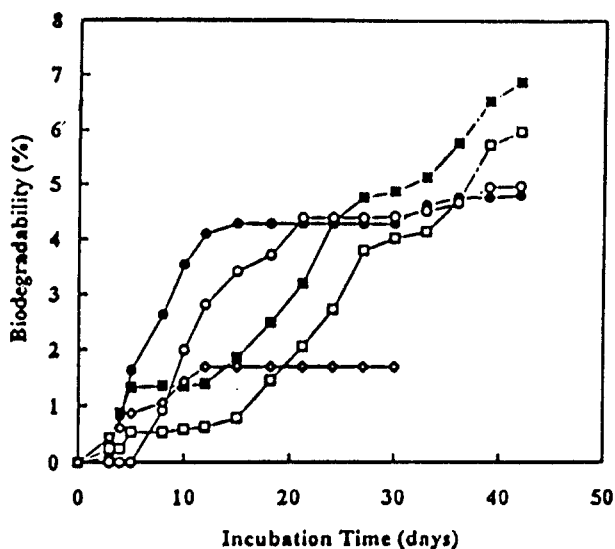


Fig. 1. Biodegradability of PBS/ PBT random copolyester with various terephthalate contents. PBS(■),R2(□),R4(●),R6(○),R8(◇)

함을 알 수 있다. 결과적으로, random 공중합체의 경우에 결정화보다는 화학조성이 분해에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

표 2에 PBS/PBT block 공중합체의 morphological parameter와 block length 및 degree of randomness 등을 나타내었다. 결정화도에 대한 PBS의 기여도

Table 2. The sequence distribution parameters, crystallinity and biodegradability in PBS/PBT block copolymers

Sample Code	Feeding composition of PBT	Reaction time (min)	Crystallinity (Xc)	Xc(PBS) / Xc(PBT)	1/A	Lns	Lnr	B	Degradability after 40days (%)	Degradability of PBS component (%)
B2	20	0	31.7	95	2.8	16.70	3.24	0.42	8.41	9.76
		10	27.7	96	2.4	11.53	2.71	0.46	9.97	11.92
		40	26.0	100	2.0	7.44	1.85	0.63	15.52	18.79
B4	40	20	34.3	33.4	2.3	16.82	7.52	0.19	15.07	21.52
		40	29.8	-	1.7	6.92	3.96	0.40	18.95	28.48
		60	18.9	-	-	5.15	3.58	0.47	23.24	38.34
B6	60	20	29.3	45.6	2.6	14.10	21.71	0.12	12.68	32.77
		40	28.4	-	-	5.77	7.76	0.30	17.47	42.27
		60	28.0	-	-	3.57	4.97	0.48	19.17	47.73

($X_c(\text{PBS})/X_c(\text{PBT})$)는 WAXD 결과에서 PBS 결정에 의해 회절된 피크의 면적으로부터 구하였다. $1/A$ 는 PBS (110)면에 의한 회절피크의 반가폭의 역수로서, 결정의 크기와 perfectness를 평가하는 parameter로 사용하였다³⁾. Transesterification이 진행될수록 L_n , L_n 와 X_c 는 감소함을 알 수 있었다. B2 시료의 경우 transesterification 반응 20분 후에도, PBT 에 의한 X-선 회절 피크가 관찰되었다. 이때, L_n 값은 2.48 이었고, 40분 반응시켰을 경우에는 1.85로 감소하였으며, PBT 에 의한 X-선 특성 피크도 사라졌다. Binary 공중합물에서 한 성분의 sequence length가 2 보다 작을 경우에는 그 성분이 완전히 rich component 주쇄내에 분산되어 있는 상태이다.

40% terephthalate unit를 함유하는 B4 시료는 B2 시료에 비하여 같은 반응시간 지난 후에 더 작은 L_n 값을 보였다. WAXD 결과에서도 40분 반응시킨 시료는 매우 약한 PBS 회절피크를 보였으며 동시에 $1/A$ 의 값도 매우 낮았다. 60분이 경과하였을 때는 PBS X-선 회절 피크는 사라졌으며 $2\theta = 20^\circ$ 근처에서 paracrystals의 hallow 같은 형태의 새로운 피크가 나타났다⁴⁾. 그리고 이 때 DSC 상에서는 하나의 흡열피크만이 관찰되었다. B4 시료의 60분 교환반응시에 L_n 의 값은 5.15로서 PBS는 block 공중합물내에서 L_n 6.92 이상에서 결정을 형성함을 알 수 있다. 그림 2에 block 공중합물의 분해 테스트 결과를 나타내었다. random 공중합체에서와는 달리 aromatic 성분을 B2 보다 많이 함유한 B4와 B6 시료가 더 빠르게 분해됨을 알 수 있다. 이러한 경향에 대한 설명은 각 시료의 PBS의 microstructure의 차이로서 설명될 수 있다. 즉 block 공중합체내의 PBS 결정의 크기와 perfectness가 aliphatic 성분의 함량비보다 공중합체의 분해도에 더 크게 영향을 미침을 알 수 있다.

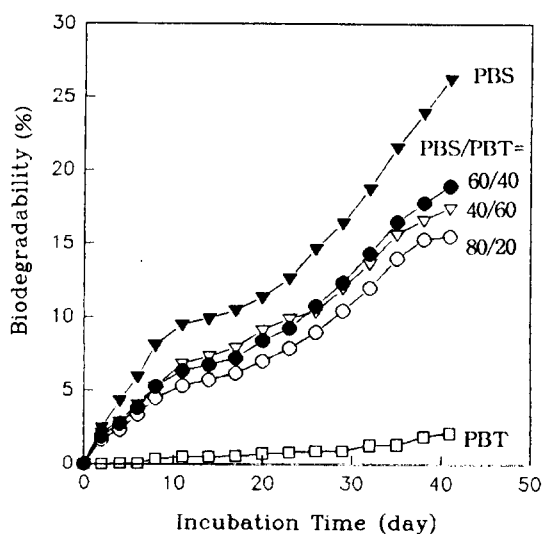


Fig. 2. Biodegradability of PBS/PBT block copolymers with different composition as a function of incubation time(day). Transesterification reaction time is 40min.

4. 결 론

Aliphatic/aromatic copolyester 의 분해성은 각 성분의 조성비와 sequence distribution, 그리고 결정화도와 결정의 구조등에 영향을 받는다. 많은 structural parameters 중에서도 결정화도는 공중합체의 종류(random 인지 block 인지)에 관계 없이 초기 분해속도에 영향을 미치는 것으로 생각된다. Random 공중합물의 경우 42 일 경과하였을 때 분해도는 aromatic 성분의 조성에 의해 결정되었으며 block 공중합체의 경우에는 aromatic 성분의 조성보다는 aliphatic 성분의 morphological structure에 의해 분해도가 결정되었다.

5. 참고 문헌

- (1) Y. Tokiwa, T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 441(1981)
- (2) R. Yamadera, S. Go, *J. Polym. Sci. Polym. A-1*, **5**, 2259(1969)
- (3) V. Vittoria, *J. Macromol. Sci. Phys.* **B28**, 489(1989)
- (4) N. Alberola, M. Fugier, D. Petit, B. Fillon, *J. Mater. Sci.* **30**, 1187(1995)