

# 폴리에틸렌 테레프탈레이트 올리고머와 폴리카프로락톤의 에스테르 교환 반응에 의해 합성된 폴리(에스테르/에스테르) 랜덤 공중합체의 결정화 거동

임 경 울, 김 갑 진\*, 윤 기 종

단국대학교 공과대학 섬유고분자공학부, \*경희대학교 공과대학 섬유공학과

## 1. 서 론

공중합체는 분자쇄를 구성하는 단량체들의 화학적 구조, 분포 특성 및 조성비에 따라 상이한 결정화 거동을 나타낼 수 있다.<sup>1-3</sup> 두 단량체 단위로 구성된 랜덤 공중합체의 경우 결정화가 한쪽 단량체에 의해 지배적으로 일어난다 하더라도 분자쇄를 구성하는 두 구성 단위 모두 결정화 거동에 영향을 미칠 수 있다. 결정성 단위는 어느 정도의 블록 길이가 이상일 때만 결정화에 참여할 수 있으며 이 단위의 조성이 감소함에 따라 블록 길이가 감소하고 결정을 형성하기 어렵게 되기 때문에 이같은 효과가 전체 결정화 속도를 감소시키는 요인이 될 수 있다. 반면 비결정성 단위는 분자쇄의 mobility를 향상시킬 경우 비결정성 단위의 함량이 증가함에 따라 분자쇄의 mobility가 향상되어 전체 결정화 속도를 증가시킬 수 있으므로 이 또한 결정화 속도를 좌우하는 요인이 될 수도 있다. 따라서 공중합체의 결정화 거동을 알아 보기 위해서는 결정성 단위의 블록 길이와 비결정성 단위의 함량을 모두 고려해야 한다.

따라서 본 연구에서는 에틸렌 테레프탈레이트(ET) 단위와 카프로락톤(CL) 단위로 구성된 폴리(에스테르/에스테르) 랜덤 공중합체 P(ET/CL)을 이용하여 결정성(ET) 단위의 블록 길이와 비결정성(CL) 단위의 함량 변화가 공중합체의 등온 결정화 거동에 어떤 영향을 미치는지 상호 관련지어 연구하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 P(ET/CL) 폴리(에스테르/에스테르) 랜덤 공중합체의 특성

본 연구에서 사용된 P(ET/CL) 랜덤 공중합체의 구성 단위들의 몰, 무게, 부피 분율과 각 블록의 평균반복 단위 수를 Table 1에 나타냈다.<sup>4</sup>

### 2.2 등온 결정화 거동의 분석

P(ET/CL) 랜덤 공중합체의 등온 결정화 거동은 hot stage(FP82HT, Mettler, Swiss)를 편광 현미경(Orthoplan Pol, Leitz, Germany)에 장치하여 시료의 결정화 변화에 따른 광의 세기를 측정하여 분석하였다. 이 때 제반 분석에 필요한 모든 자료를 얻고 실험 조건을 조절하기 위하여 hot stage의 central processor(FP90, Mettler, Swiss)를 컴퓨터에 연결하여

Table 1. Mole, weight and volume fraction and average segment lengths (number of repeating units) of P(ET/CL) random copolymers determined by <sup>1</sup>H-NMR

Sample code	Mole fraction		Weight fraction		Volume fraction		Average segment lengths (number of unit)	
	ET	CL	ET	CL	ET	CL	ET	CL
PET	1.00	0	1.00	0	1.000	0	-	-
CL05	0.87	0.13	0.92	0.08	0.893	0.105	6.52	0.93
CL10	0.80	0.20	0.87	0.13	0.829	0.173	4.57	1.16
CL15	0.79	0.21	0.86	0.14	0.816	0.181	4.16	1.12
CL20	0.74	0.26	0.82	0.18	0.767	0.226	3.22	1.15

사용하였다. 먼저 정제된 시료를 소정의 온도에서 충분히 용융시킨 뒤 기기상에서 허용되는 최대 냉각 속도(20°C/min)로 각 등온 결정화 온도까지 냉각하고 그 온도에서 결정화가 평형에 이를 때까지 등온 결정화시키면서 시간에 따른 광의 세기를 측정하여 결정화 곡선을 얻었다. 이 때 등온 결정화 온도에 도달한 시점을 등온 결정화 개시 시간으로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 공중합체의 결정화 속도 분석

일반적으로 고분자의 등온 결정화 거동은 DSC상에서 측정하는 것이 보통이나 측정시 base line이 명확하지 않을 수 있고 열전달 속도가 결정화 속도에 비해 느릴 경우 정확한 결정화 온도 및 열량을 측정하기 어려우며 또한 시료의 결정화 속도가 매우 느린 경우에는 단위 시간당 발열량이 미흡하기 때문에 정확한 비등온 결정화 거동을 분석하기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 위에서 제시한 문제점을 보완하기 위해서 편광 현미경을 사용하여 공중합체의 결정화 거동을 연구하였다. 일반적으로 고분자의 등온 결정화 거동은 spherulite의 방사선 방향으로의 성장 속도를 측정하여 분석하는 것이 보통이나 본 실험에서 사용한 공중합체들은 결정의 크기가 매우 작아 측정이 어려우므로 결정의 성장에 따른 빛의 세기를 측정하는 overall crystallization 방법을 사용하였으며 이 때 공중합체 중에서 CL 단위의 몰 함량이 26% 이상인 공중합체는 결정화 거동이 매우 미약하므로 비교적 결정화 거동이 뚜렷이 나타나는 CL05, 10, 15, 20 공중합체들과 순수 PET의 등온 결정화 거동을 비교 분석하였다. 고분자의 등온 결정화 거동을 분석하는데는 아래와 같은 Avrami식(1)이 널리 사용된다.

$$1 - X_t = \exp(-K t^n) \quad (1)$$

여기에서  $X_t$ 는 등은 결정화에 따른 결정화도,  $K$ 는 결정화 속도 상수,  $t$ 는 등은결정화 시간이며  $n$ 은 Avrami지수이다. 본 연구에서는  $X_t$ 를 아래의 식(2)로부터 구하였다.

$$X_t = (L_t - L_s) / (L_e - L_s) \quad (2)$$

여기에서  $L_s$ 는 초기광의 세기,  $L_e$ 는 결정화 종결점에서의 광의 세기이며  $L_t$ 는 등은 결정화 시간  $t$ 에서의 광의 세기이다. 따라서 식 (2)를 식 (1)에 대입한 자료를 curve fitting하여 반결정화 시간  $t_{1/2}$ 를 비롯한 여러 parameter를 구하였다.

모든 시료의 경우 결정화 온도가 증가함에 따라 Avrami 지수가 감소하는데 이는 결정화 온도의 변화에 따라 결정화 거동이 변화되고 있음을 의미한다. 또한 1차 결정화에 의해 생성된 결정의 함량을 살펴보면 순수 PET 및 CL05의 경우는 80~90%로 나타났으며 공중합체 중 CL 단위 함량이 증가됨에 따라 그 비율은 감소하며 2, 3차 결정화 거동을 나타냈다. 일반적으로 고분자의 결정화 속도는  $t_{1/2}$ 의 역수,  $(t_{1/2})^{-1}$ 로 평가하는데 이는 결정화 속도 상수  $K$ 가 1차 결정화에 해당하여 전체 결정화 속도를 나타내지 못하기 때문이다. 이 때 시료간의 결정화 속도를 비교하기 위해서는 동일한 degree of undercooling( $\Delta T$ )에서의  $(t_{1/2})^{-1}$ 을 비교해야 한다. Fig. 1은 이러한 결과를 나타낸 것으로 모든 시료는 degree of undercooling이 작을수록 느린 결정화 속도를 나타냈다. 한편 공중합체 중의 CL 함량에 따른 결정화 거동의 변화를 살펴보면 순수 PET보다 오히려 CL05의 공중합체의 결정화 속도가 빠르게 나타났으며 나머지 공중합체는 순수 PET보다 느리게 나타났다. 이러한 결과들로부터 ET단위의 평균 반복 단위 수가 6.5 정도로 결정을 형성하기에 충분한 블록 길이를 가질 경우 CL단위는 분자쇄의 mobility를 증가시켜 순수 PET의 경우 보다 오히려 결정화 속도가 빨라지지만 CL 함량이 클 경우에는 그와 반대로 ET단위의 블록 길이가 짧아져 결정화 속도가 감소하게 되는 것을 알 수 있다.

이 때 CL 단위의 함량에 따른 결정화 거동에 대해 더욱 자세히 알아 보기 위해 결정화 유도 시간을 검토하였다. 동일 degree of undercooling에 따른 유도 시간을 Fig. 2에 나타내었다. CL05 공중합체는 순수 PET보다 짧은 결정화 유도 시간을 나타내며 나머지의 공중합체에서는 CL단위 함량이 증가함에 따라 결정화 유도 시간이 길어짐을 알 수 있다. 따라서 랜덤 공중합체에서 비결정성 단위의 조성비 증가에 의해 결정성 단위의 블록 길이가 감소할 경우 결정화 유도 시간의 증가도 공중합체의 전체 결정화 속도를 감소시키는데 기여함을 알 수 있다.

### 3.2 공중합체의 regime 거동 분석

일반적으로 고분자의 결정 성장 방식은 크게 regime I, II, III로 나눌 수 있는데 regime I 은 핵 생성 속도보다 결정의 성장 속도가 빠르기 때문에 임계 크기의 핵이 생성 되면 결정의 성장이 순식간에 완결되는 경우이고 regime II는 핵 생성 속도와 결정의 성장 속도가 비슷하여 핵의 생성과 결정의 성장이 동시에 일어나는 경우이며 regime III는 핵 생성 속도가 결정의 성장 속도 보다 빠르기 때문에 주로 핵만 생기고 결정의 성장이 일어나지 못하여 매우 작은 결정이 형성되는 경우이다. 결정 성장 방식을 알아보기 위해 식(3)과 같은 Lauritzen의 Z-test를 사용하였다<sup>5</sup>.

$$Z \approx 10^3 (L / 2 a_0) \cdot \exp [ -X / (\Delta T T_c) ] \quad (3)$$

여기에서  $L$ 은 결정화가 일어날 때의 라멜라의 폭이고  $a_0$ 는 PET 단분자의 폭,  $4.56 \text{ \AA}^3$ 이다. 만약  $X$  대신 nucleation parameter 값인  $K_g$ 를 대입하여  $Z \leq 0.01$  을 만족하면 regime I 거동이며  $X$  대신  $2K_g$ 를 대입하여  $Z \geq 1$  를 만족하면 regime II,  $Z \leq 0.1$  을 만족하면 regime III 거동이다. regime 거동에 따라 이론적인 라멜라의 두께는 regime I의 경우 수천~수만  $\text{\AA}$ , regime II의 경우 수백~수천  $\text{\AA}$ 이며 regime III의 경우는 수~수십  $\text{\AA}$ 을 가진다. 실제에 있어서는  $K_g$ 를  $\log G$  대  $1/\Delta T T_c$  플롯의 기울기로부터 구하고, 이론적인  $Z$  값 (0.01, 0.1 또는 1)들로부터  $L$  값을 추정하여 각 regime 거동에 해당되는 이론적인 라멜라 두께( $L$ )와 유사한 값을 갖는 regime 거동을 공중합체의 결정 성장 방식으로 추정한다<sup>6</sup>.

$G$ 는 핵생성 및 확산에 관계된 항들을 포함하며 단독중합체 또는 블렌드의 경우 상이한 식으로부터 계산된다<sup>5,7</sup>.  $Z$ -test를 한 결과 순수 PET 및 모든 공중합체는 순수 PET와 같이 regime III 거동을 하는 것으로 추정되어 분자쇄 중의 CL단위는 결정의 성장 방식에는 크게 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다.

이 때 regime 거동에 따라  $K_g$ 는  $\sigma \sigma_e$  와 다음과 같은 관계가 있다.

$$\begin{aligned} \text{regime I or III : } K_g &= 4 b_0 \sigma \sigma_e T_m / 2.3 k \Delta H_f \\ \text{regime II : } K_g &= 2 b_0 \sigma \sigma_e T_m / 2.3 k \Delta H_f \end{aligned} \quad (4)$$

여기에서  $b_0$ 는 PET 단분자 층의 두께,  $5.50 \text{ \AA}$ 이며<sup>3</sup>,  $\sigma$ 과  $\sigma_e$ 는 결정핵의 side와 end surface의 표면 자유 에너지,  $T_m$ 은 공중합체의 평형 용점,  $k$ 는 볼츠만 상수이며,  $\Delta H_f$ 는 PET의 단위 부피당 용융열 ( $1.255 \times 10^9 \text{ erg/g}$ )이다<sup>8</sup>. 식 (4)로부터  $\sigma \sigma_e$  값을 구하였을 때 순수 PET에 비해 CL05 공중합체가 적게 나타났으며 CL 함량이 커짐에 따라  $\sigma \sigma_e$  값은 증가하여 CL15 및 CL20의 경우 PET보다 큰 값으로 계산되었다. 이러한 결과는 순수 PET에 비해 오히려 CL05의 공중합체가 더 결정을 형성하기 쉽다는 것을 의미하는 것으로 위의 결과와 일치하고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

폴리에틸렌 테레프탈레이트 올리고머와 폴리카프로락톤의 에스테르 교환 반응에 의해 합성된 P(ET/CL) 랜덤 공중합체의 등은 결정화 분석으로 부터 ET단위의 블록 길이가 결정을 형성하기에 충분한 블록 길이를 가질 경우 비결정성 단위인 CL단위는 분자쇄의 mobility를 증가시켜 함량이 낮을 경우에는 결정화 속도를 증가시키나 함량이 높을 경우 ET단위의 블록 길이를 감소시켜 결정의 형성을 어렵게 하기 때문에 공중합체의 결정화 속도는 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 ET단위의 블록 길이나 CL단위의 함량에 관계없이 공중합체들의 결정 성장 방식이 PET와 동일한 regime III 거동을 나타낸다. 그러므로 공중합체 중의 ET단위의 블록 길이나 CL단위의 함량은 전체 결정화 속도에만 영향을 미치며 결정 성장 방식(regime 거동)에는 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었다.

## 5. 참고 문헌

1. L. Goulet and R. E. Prud'homme, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys*, **28**, 2329(1990).
2. J. G. Fatou, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Supplement Vol. 2nd Ed., pp. 279-282, A Wiley-Interscience publication, New York, 1985.
3. F. J. Medellin-Rodriguez, P. J. Phillips, and J.S. Lin, *Macromolecules*, **28**, 7744(1995).
4. K. Y. Lim, H. N. Jo and K. J. Yoon, *J. Korean Fiber Society*, **32(1)**, 95(1995).
5. J. L. Lauritzen Jr., *J. Appl. Phys.*, **44**, 4353(1973).
6. J. L. Lauritzen Jr. and J. D. Hoffman, *J. Appl. Phys.*, **44**, 4340(1973).
7. T. T. Wang and T. Nish, *Macromolecules*, **10**, 421(1977).
8. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Vol. 1, p. 389, Academic Press, New York, 1980.

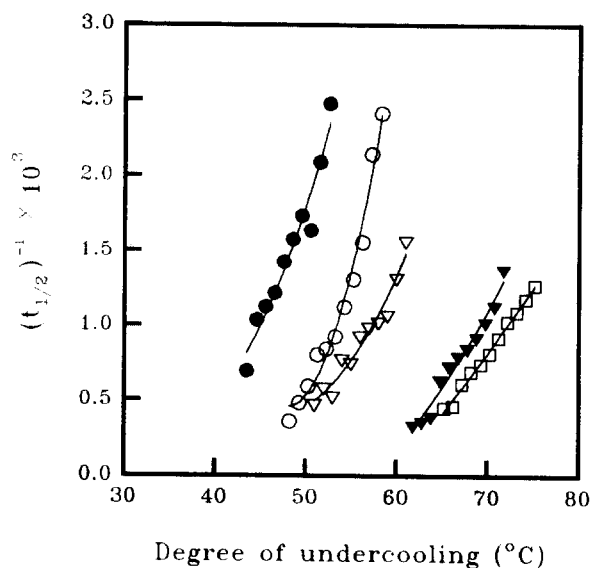


Fig. 1. Plot of  $(t_{1/2})^{-1}$  versus degree of undercooling of P(ET/CL) random copolymers ; (  $\circ$  ) PET, (  $\bullet$  ) CL05, (  $\nabla$  ) CL10, (  $\blacktriangledown$  ) CL15, (  $\square$  ) CL20.

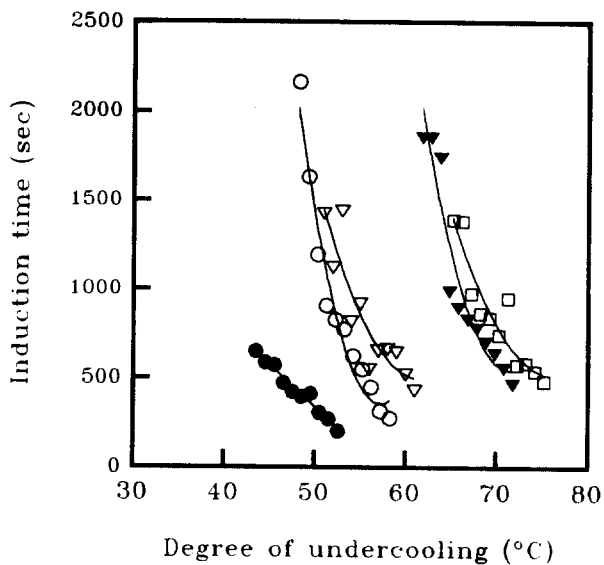


Fig. 2. Plot of induction time versus degree of undercooling of P(ET/CL) random copolymers ; (  $\circ$  ) PET, (  $\bullet$  ) CL05, (  $\nabla$  ) CL10, (  $\blacktriangledown$  ) CL15, (  $\square$  ) CL20.