

Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ethylene succinate) 블렌드의 에스테르 교환반응 시간에 따른 블럭 특성의 변화

문형준 · 윤기중

단국대학교 공과대학 섬유·고분자공학부

1. 서론

일반적으로 폴리에스테르계 고분자를 용융 온도 이상에서 가공할 때 에스테르 교환반응이 일어날 수 있으며 이를 이용하여 다양한 물성의 폴리에스테르계 공중합체를 얻고자 하는 연구가 있었다.[1,2] 이러한 에스테르 교환반응은 alcoholysis, acidolysis 및 transesterification에 의해 진행되며 이중 alcoholysis에 의한 교환반응이 지배적인 것으로 알려져 있다.[3-6] 한편 M. Murano 등은 poly(ethylene terephthalate)와 poly(ethylene sebacate)를 용융 온도 이상의 온도에서 열처리 하였을 때 공중합체가 생성됨을 확인하였으며 생성된 공중합체는 교환반응 시간에 따라 초기에는 블럭 특성을 지나나 반응이 진행됨에 따라 랜덤해지는 현상을 확인하였다.[1,7] A. M. Kotliar는 에스테르 교환반응시 구성 고분자의 분자량 및 무게분율, 반응시간이 형성되는 공중합체의 블럭 특성에 영향을 미친다고 하였다.[8] 또한 형성된 공중합체의 블럭길이, sequence distribution 및 열적거동을 분석하여 에스테르 교환반응 양상을 연구한 논문이 있다.[1,7, 9,10]

생분해성 고분자 중 poly(ethylene succinate)(PES)는 낮은 분자량 때문에 기계적 물성이 떨어져 상용화에 어려움이 있다. PES와 poly(ethylene terephthalate)(PET)를 용융 블렌드할 때 에스테르 교환반응에 의해 블럭 공중합체가 형성 될 경우 PES의 생분해성을 유지하면서 물성이 향상될 가능성이 있다. 본 연구에서는 에스테르 교환반응 시간에 따른 블럭 특성의 변화를 분석하고자 하였다. 블렌드를 용융 온도 이상에서 열처리하여 공중합체가 형성되었음을 확인하였다. 우수한 생분해성 및 물성을 위해서는 블럭길이가 길어야 하므로 공중합체의 블럭길이 및 sequence 분포를 조절하는데 요구되는 기초자료를 얻기 위해 열처리 온도 및 시간에 따른 에스테르 교환반응 양상을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료

본 실험에서는 poly(ethylene succinate)(Sigma-Aldrich Co., MW = 10,000, $T_g = -12^\circ\text{C}$, $T_m = 102^\circ\text{C}$)와 poly(ethylene terephthalate)((주)고려합섬, $\eta = 0.65$, $T_g = 83^\circ\text{C}$, $T_m = 253^\circ\text{C}$)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2. 시료

PET/PES 총 무게 4g을 몰비가 0/100, 8/92, 16/84, 27/73, 43/57, 58/42, 75/25, 87/13, 100/0이 되도록 하여 혼합용매(phenol : 1,1,2,2,- tetrachloroethane/ 50:50(V:V)) 200ml에 가하고 43°C에서 3시간 동안 교반한 후 비용매인 methanol으로 재침전 시킨 후 진공오븐에서 충분히 건조하여 시료를 얻었다.

DSC 또는 oil bath를 이용하여 두 종류의 열처리 시료를 준비하였다. oil bath 열처리 시료는 질소 기류 하에 5, 10, 15, 20 분 동안 280°C에서 처리한 후 다시 혼합용매에 용해시켜 정제하여 준비하였다. DSC 열처리 시료는 승온속도 200°C/min으로 270°C까지 승온하여 5, 10, 30, 60, 180 분간 열처리한 후 20°C/min으로 -70°C까지 강온하여 준비하였다.

2.3 에스테르 교환반응에 따른 블럭 특성 분석

PET/PES 블렌드에서 에스테르 교환반응에 의한 공중합체의 형성 여부 및 교환반응의 양상을 $^1\text{H-NMR}$ 과 DSC를 이용하여 분석하였다.

2.3.1 $^1\text{H-NMR}$ 분석

공중합체의 블럭 특성을 분석하기 위해 200MHz $^1\text{H-NMR}$ 분석기(Varian Gemini 200, U.S.A)를 사용하였다. 시료를 혼합용매 (trifluoroacetic acid-*d* : chloroform-*d* / 7 : 3(V:V))에 용해하여 분석하였다.

2.3.2 DSC 분석

DSC 또는 oil bath에서 열처리한 시료 3-5mg을 DSC(TA Instruments, DSC 2010)를 이용하여 -70°C 에서 300°C 까지 승온, 다시 -30°C 까지 강온하여 열분석 곡선을 얻었다. 이 때 승온 및 강온 속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 블럭길이 분석

$^1\text{H-NMR}$ 분석시 모든 조성에서 새로운 환경에 기인하는 ethylene glycol 피크($P_{S,T}$)가 확인되었으며 열처리 시간이 길어질수록 $P_{S,T}$ 피크의 면적이 크게 증가하였다.(Fig. 1) 열처리 시간이 길어질수록 블럭길이가 현저히 짧아지며 특히 10min 이상 열처리시 블럭길이가 현저히 짧아졌다.(Fig. 2,3) 또한 어느 한쪽 조성이 풍부할수록 그 조성에 기인하는 블럭길이는 다른 한쪽의 조성에 기인하는 블럭길이보다 훨씬 커 블렌드물의 몰 분율이 블럭길이에 영향을 미치는 것이 확인되었다. 반면 20min 이상 열처리 시 조성에 상관없이 평균적으로 블럭길이가 2 또는 3으로 더 이상 짧아지지 않아 이 시간 이상에서는 블럭길이가 열처리 시간에 의해 큰 영향을 영향받지 않으며 에스테르 교환반응이 더 이상 일어나지 않음을 알 수 있었다.

3.2 Sequence distribution

ethylene glycol $^1\text{H-NMR}$ 피크의 면적을 분석하여 H. J. Harwood의 방법으로 run number (R)를 분석하였다.[11] 20 분 이상 열처리시 run number(R)는 급격히 증가하며 또한 모든 조성에서 10 분 열처리시 R 값이 이론적인 랜덤분포 값 R_{random} 에 비해 약 50%의 값을 가진다.(Fig. 4.) 한편 전조성에서 degree of randomness(B) 값이 5 분, 10 분 열처리시 0.8 이하로 어느 정도 블럭 특성을 갖는 공중합체가 형성 되었으나 20 분 이상 열처리시 모든 조성에서 1에 가까워 Fig. 5에서 보듯이 베르누이 통계분포에 잘 맞는 랜덤 공중합체가 되었다. 한편 75, 87 % 조성에서 R 값이 R_{random} 의 약 50% 이며 B 값은 0.65 이하이나 43, 58, 75%의 경우 R 값이 R_{random} 값에 가깝고 B 값이 1에 가까워 두 조성이 풍부할 경우 에스테르 교환반응이 상대적으로 활발히 진행된 것으로 추측된다. 한편 87%의 ET조성보다 8%의 조성에서 R 값 및 B 값이 높아 에스테르 교환반응이 더 활발히 진행되었음을 알 수 있었다. 이것은 PES의 낮은 분자량 때문에 PES가 풍부한 조성의 블렌드의 경우 말단 -OH 농도가 상대적으로 높아 그만큼 alcoholysis에 의한 에스테르 교환반응이 활발히 진행된 것으로 추정된다.

3.3 에스테르 교환반응에 따른 열적거동의 변화

1) DSC 열처리 시료의 열적거동

DSC 분석시 열처리를 하지 않은 경우 각 고분자에 기인하는 두 개의 용융 피크가 나타나지만 열처리 시간 10 분 이상의 경우에는 모든 조성에서 새로운 용융 피크가 나타나며 하나의 유리전이온도가 나타난다.(Fig. 6) 또한 열처리 시간이 길어질수록 유리전이온도는 증가하나 30 분 이상 열처리시 거의 증가하지 않았다. 용융 온도는 열처리 시간에 따라 감소하다 30 분 이상에서는 거의 변화하지 않았다.(Fig. 7, 8) 60 분 이상 열처리 시에는 용융 온도의 범위가 매우 넓어지며 용융 엔탈피의 현저한 감소가 있어 랜덤한 분포의 공중합체가 형성된 것으로 추정된다. 또한 한쪽 조성이 큰 8, 87%(ET unit)의 경우 용융 온도는 감소하나 감소 폭이 PES, PET 함량이 유사한 경우보다 교환반응 정도가 낮아 180 분 열처리 시에도 뚜렷한 용융 피크가 나타났다. 반면 29, 43, 58%의 경우 다른 조성과 비교하여 용융 온도의 현저한 감소 및 T_g 의 증가로 에스테르 교환반응이 더 활발히 진행되었음을 알 수 있었다. (Fig. 9, 10)

2) Oil Bath 열처리 시료의 열적거동

DSC에서 열처리한 경우와 마찬가지로 열처리 시간이 길어질수록 공중합체의 용융 온도가 낮아지며 유리전이온도가 증가하여 에스테르 교환반응이 일어났음을 알 수 있었다.(Fig. 11) DSC상에서 열처리한 공중합체의 열적거동과 달리 용융점이 더 낮아지고 유리전이온도가 더 높아진 것을 알 수 있었다. 이는 DSC상에서의 열처리 온도보다 10℃정도가 높아 에스테르 교환반응이 더욱 잘 일어난 것으로 추측된다. 또한 조성에 따른 열적거동의 변화는 DSC 상에서 열처리한 공중합체와 유사하게 나타났다.

4. 결론

PET/PES의 용융 블렌드시 에스테르 교환반응의 양상을 알아보기 위해 용융 온도 이상에서 열처리 온도와 시간에 따른 공중합체의 블록길이, sequence 분포 및 열적거동을 ¹H-NMR과 DSC로 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열처리에 의해 새로운 환경에 기인하는 P_{S-T} 피크와 새로운 용융 피크의 생성으로 에스테르 교환반응에 의해 공중합체가 형성되었음을 확인하였다.

2. 열처리 시간이 길어질수록 블록 길이가 현저히 짧아져 에스테르 교환반응이 활발히 진행된 것을 확인하였다. 또한 블록길이가 조성에 의해 영향을 받으며 어느 한쪽 조성이 풍부할 경우 에스테르 교환반응은 잘 일어나지 않았다. 특히 ES 조성이 풍부할 경우에 PES의 낮은 분자량으로 인해 말단 OH 농도가 더 높으므로 87% 시료보다 8%의 경우 에스테르 교환반응이 상대적으로 더 잘 일어나는 것으로 보아 예상했던 바와 같이 alcoholysis가 주된 반응임을 알 수 있었다.

3. 10 분 열처리시 $R_{값}$ 이 R_{random} 값의 약 50%정도로 공중합체가 비교적 블록 특성을 가지며 특히 75, 87%(ET unit)에서 더욱 블록 특성이 크다.

4. 에스테르 교환반응이 진행될수록 $R_{값}$ 및 $B_{값}$ 이 크게 증가하는 것과 DSC 분석시 용융 엔탈피가 크게 감소하는 것으로 보아 궁극적으로는 랜덤 공중합체가 되었음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. Yamadera and M. Murano, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **5**, 2259(1967)
2. K. Y. Lim, H. N. Cho, K. J. Yoon, *J. Korean Fiber Soc.*, **32**(1), 95(1995).

3. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1057(1940).
4. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2255(1940).
5. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2205(1942).
6. A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci. : Macromol. Rev.*, **16**, 367(1981)
7. M. Murano, R. Yamadera, *Polym. J.*, **2**(1), 8(1971)
8. A. M. Kotliar, *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 973(1975)
9. R. W. Lenz, S. Go, *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Edit.* **12**, 1(1974)
10. R. W. Lenz, A. N. Schuler, *J. Polymer Sci., Polym. Symp.* **63**, 343(1978)
11. H. J. Harwood and W. M. Ritchey, *J. Polym. Sci., Part-B*, **2**, 601(1964)

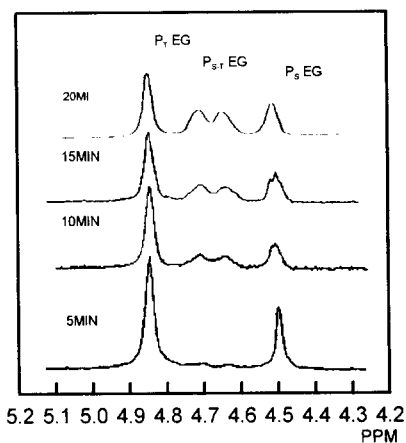


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ spectra of three kinds of ethylene glycol residue at various heat treatment time in 58% ET unit

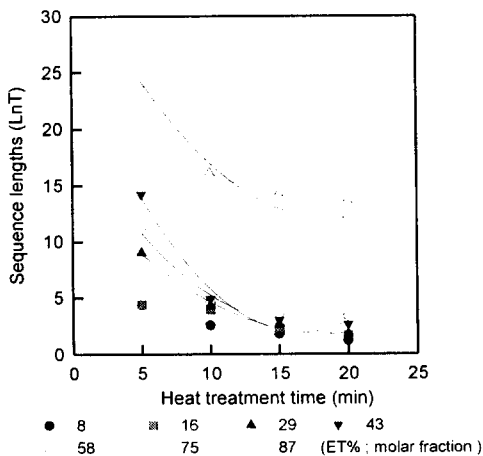


Fig.2. Relationship between average sequence lengths of ET unit and heat treatment time in various molar fractions

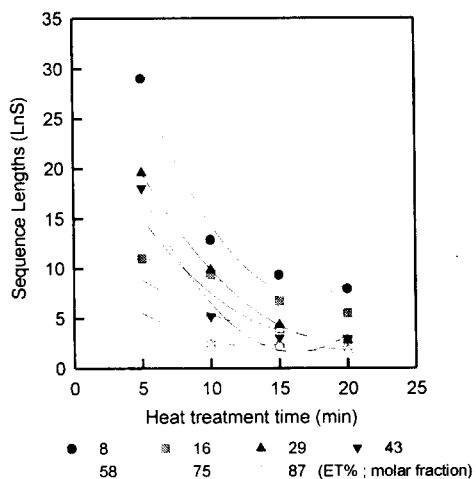


Fig. 3. Relationship between average sequence lengths of ES unit and heat treatment time in various molar fractions

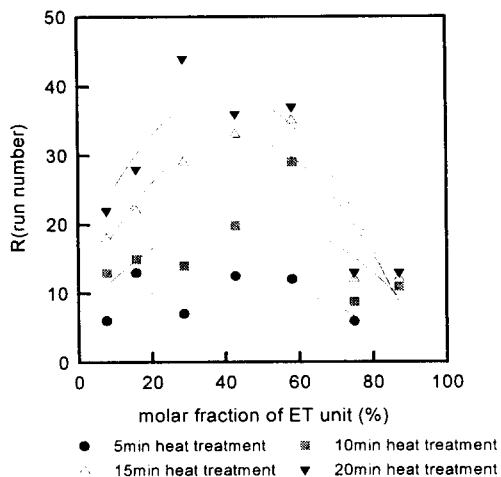


Fig.4. Relationship between molar fraction of ET and run numbers at various heat treatment time

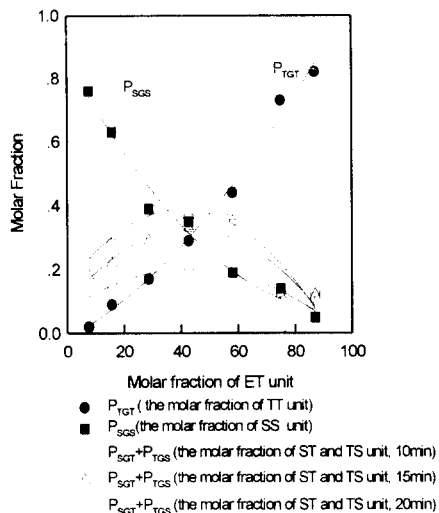


Fig. 5. Relationship between molar fraction of ET unit and proportion of the three kinds of ethylene glycol residue at various heat treatment time

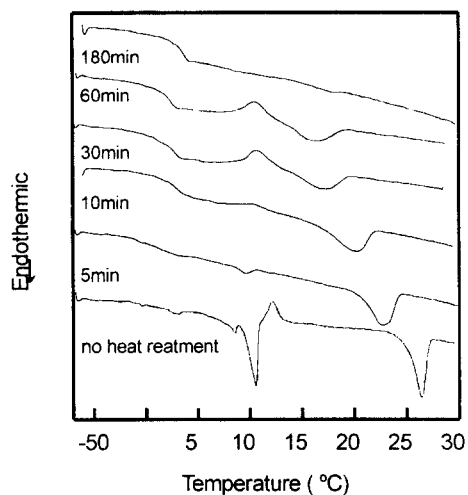


Fig. 6. DSC thermograms of PET/PES 58/42 treated for 5, 10, 30, 60 and 180min at 270 °C on DSC

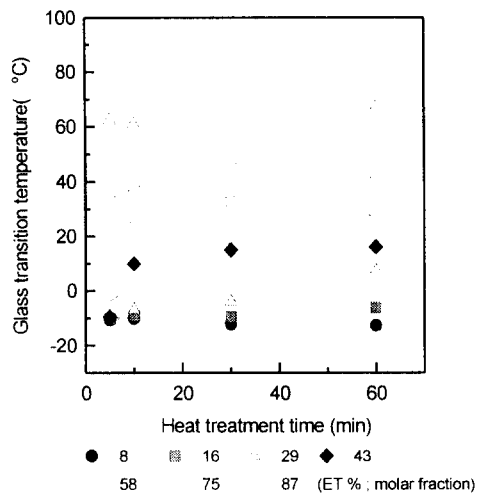


Fig. 7. Relationship between glass transition temperature and heat treatment time

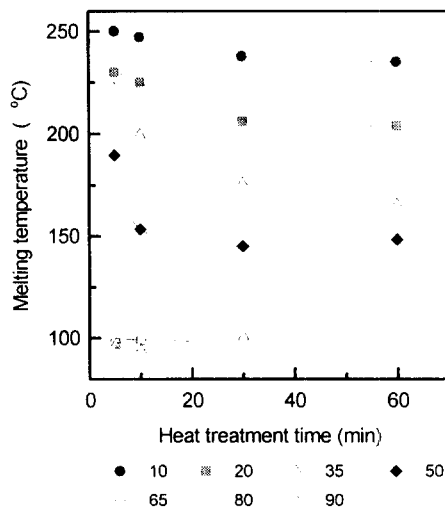


Fig. 8. Relationship between melting temperature and heat treatment time

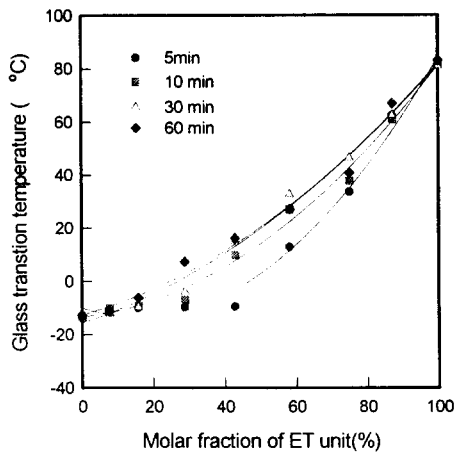


Fig.9. Relationship between glass transition temperature and molar fraction of ET unit

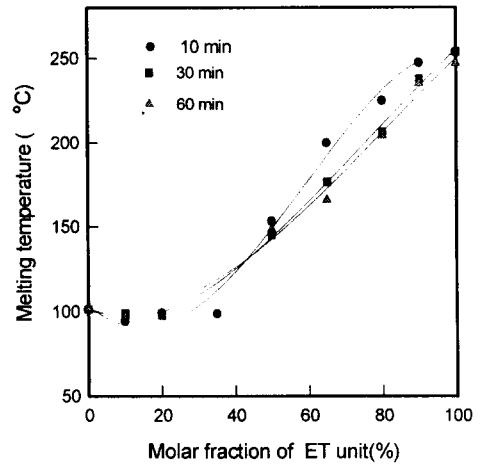


Fig.10. Relationship between melting temperature and molar fraction of ET unit

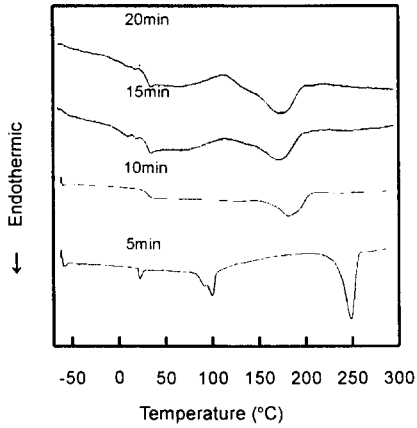


Fig. 11. DSC thermograms of 58/42 (PET/PES) for 5, 10, 15, 20min at 280 °C on DSC