

폴리에틸렌테레프탈레이트/폴리카프로락톤 용융 블렌드에서 폴리카프로락톤 분자량 및 촉매 함량에 따른 에스테르 교환 반응 거동

임 경 울 · 윤 기 중

단국대학교 공과대학 섬유고분자공학부

1. 서 론

폴리에스테르 공중합체의 합성에 이용될 수 있는 에스테르 교환 반응은 alcoholysis, acidolysis 및 transesterification 반응들에 의해 복합적으로 진행되며 이 때 각각의 반응 속도를 비교하여 보면 어느 한 쪽 분자쇄의 말단 알코올기가 다른 쪽 분자쇄의 에스테르기를 공격하는 alcoholysis 반응이 가장 빠르고 카르복실기가 에스테르를 공격하는 acidolysis 및 두 고분자 주쇄의 에스테르기 상호간에 발생하는 transesterification 반응들은 alcoholysis 반응에 비해 느린 것으로 알려져 있다.¹⁻² 따라서 폴리에스테르 고분자의 용융 블렌드를 통해 공중합체를 제조할 경우 긴 분자쇄를 갖기 때문에 고분자쇄 간의 transesterification 반응이 일어날 가능성은 단량체가 투입되는 경우에 비해 높기는 하나 주된 반응은 alcoholysis 반응으로 생각된다. 따라서 이 때의 에스테르 교환 반응의 정도는 반응계 내에 존재하는 알코올기의 농도에 의해 가장 크게 영향을 받으며 실제 반응계 내의 알코올의 농도는 블렌드에 투입되는 에스테르 고분자의 분자량에 의해 변화된다. 즉, 동일한 투입비에 대해 저분자량의 에스테르 고분자를 도입할 경우 상대적으로 알코올의 농도가 증가하므로 고분자량의 에스테르 고분자를 도입할 경우 보다 더욱 활발히 에스테르 교환 반응이 진행될 것으로 예상된다. 그러므로 용융 블렌드에 의한 폴리에스테르 공중합체의 제조시 에스테르 교환 반응을 제어할 수 있는 요소는 다음의 세 가지로 나누어 생각할 수 있다

- (1) 블렌드 시간
- (2) 도입되는 고분자의 분자량(반응계 내의 알코올 농도)
- (3) 투입되는 촉매 함량

분자량 80,000의 폴리카프로락톤을 도입한 폴리에틸렌 테레프탈레이트/폴리카프로락톤(PET/PCL)의 용융 블렌드 경우 상기의 세 가지 요소 중에서 먼저 에스테르 교환 반응이 일어나는 최적의 블렌드 시간은 약 10분 정도였음을 선행 연구를 통해 알 수 있었다.³ 따라서 금번 연구에서는 반응계 내의 알코올의 농도를 변화시키기 위해 상이한 분자량의 PCL을 조성별로 블렌드하고 몰비 1/1의 블렌드에서 촉매의 함량의 변화시키면서 블렌드한 뒤 상기 두 요소가 에스테르 교환 반응에 미치는 영향을 연구하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시 료

PET(고려합섬, MW: 18,000) 및 PCL(Union Carbide Co.^a, Polysciences Inc.^b, Aldrich^c)은 진공 오븐에서 수분을 충분히 제거한 뒤 사용하였다. 촉매로 사용한 안티몬 트리옥사이드(Duksan Pharmaceutical Co., 95%)를 정제없이 사용하였다. Table 1은 본 연구에서 사용한 PCL의 분자량을 나

타낸 것이다.

Table 1. Molecular weight of polycaprolactones

Sample code	Molecular weight (Supplied by manufacturer)	Measured molecular weight*		
		M_n	M_w	M_w/M_n
PCL 1 ^a	80,000	41,000	106,000	2.59
PCL 2 ^a	40,000	21,000	66,000	3.17
PCL 3 ^b	10,000~20,000	11,000	87,000	8.08
PCL 4 ^c	1,250	-	-	-
PCL 5 ^c	530	-	-	-

* determined from GPC analysis

2.2 블렌드 제조

PET/PCL 블렌드는 Brabender mixer를 이용하여 285°C에서 30rpm으로 블렌드하였다. PCL 분자량의 효과를 알아보기 위한 PET/PCL 블렌드들은 Table 1에서 나타낸 5종의 PCL을 사용하여 투입 무게 비 기준으로 각각 90/10, 80/20, 65/35, 50/50, 35/65, 20/80 및 10/90으로 10분간 블렌드하였다. 또한 촉매 함량의 효과를 알아보기 위한 PET/PCL 블렌드들은 분자량이 80,000인 PCL을 사용하여 반복 단위 기준 몰비 1/1로 하여 촉매 함량을 블렌드의 총 무게에 대해 각각 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 및 2.0%(wt)로 다양하게 변화시켜 15분간 블렌드하였다.

2.3 ¹H-NMR 분석

PET/PCL 블렌드들의 에스테르 교환 반응을 분석하기 위하여 200MHz의 ¹H-NMR 분석기(Varian Gemini 200, U.S.A)를 사용하였다. 시료는 트리플루오로 아세트산/ $CDCl_3$ (TMS포함) (3/1 v/v)에 용해시켜 분석하였다.

2.4 시차 주사 열 분석

PET/PCL 블렌드들의 열적 특성의 변화를 알아보기 위해 시차 주사 열량계 (DSC, TA Instrument 2100, U.S.A.)를 사용하였다. 이 때 온도 보정은 인듐으로 하였으며 약 5~10mg의 시료를 질소 기류 하에서 10°C/min으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PCL 분자량에 따른 PET/PCL 블렌드의 열적 특성

Fig. 1은 다양한 분자량의 PCL을 촉매를 추가하지 않고 PET와 10분간 블렌드한 시료들의 용융 거동을 조성비에 따라 나타낸 것이다. 먼저 분자량이 비교적 높은 10,000 이상의 블렌드들은 PET와 PCL에 기인한 용융 거동이 모두 나타났으나 분자량이 낮은 1,250과 530을 사용한 블렌드의 경우 PCL의 조성비가 50% 이하인 블렌드에서는 ET 단위에 기인한 용융 거동만이 나타났으며 CL 단위에 기인한 용융 거동은 나타나지 않았다. 또한 조성비에 따른 블렌드들의 융점 강하 거동을 살펴보면 PCL의 분자량이 비교적 높은 80,000, 40,000 및 10,000을 사용한 블렌드의 경우를 살펴보면 PCL의 조성비가 증가함에 따라 ET 단위에 기인한 용융 온도는 약 2~3°C 낮아졌다. 이러한 융점 강하 거동의 결과로부터 에스테르 교환 반응이 미약하지만 어느 정도는 진행되었음을 알 수 있었다. 또한 PCL의 분자량이 비교적 낮은 1,250과 530을 사용한 경우를 살펴보면 높은 분자량의 PCL을 사용한 경우 보다 반응계

내에 존재하는 알코올의 농도가 급격히 증가하고 또한 PCL 자체의 mobility도 분자량이 높은 경우 보다 우수함으로 더욱 급격한 용점 강하 거동을 나타내며 이러한 결과는 에스테르 교환 반응의 정도가 증가하고 있음을 나타낸다. 그러나 이러한 용점 강하 거동은 PCL의 조성비가 PET와 낮거나 유사할 경우까지 나타나며 PCL의 조성비가 PET 보다 높아질 경우 오히려 용융 온도는 증가하였다. 이러한 결과는 반응계 내의 PCL의 조성비가 PET보다 높은 경우 두 고분자의 용융 점도차로 인해 오히려 에스테르 교환 반응을 저해하는 것으로 예상된다. 또한 분자량이 1,250인 PCL을 사용했을 경우가 530인 PCL을 사용했을 경우보다 더욱 급격한 용점 강하 거동을 나타내고 있는데 이러한 결과는 비록 반응계 내에 알코올의 농도가 증가하더라도 분자량이 1,250인 PCL이 530인 PCL에 비해 PET와의 에스테르 교환 반응에 있어 더욱 적절한 용융 점도를 가지고 있음을 알 수 있었다. 따라서 낮은 분자량의 PCL을 사용할 경우 최적 에스테르 교환 반응의 정도는 임계 조성비를 갖게 되며 이러한 임계 조성비는 반응계 내에서 PCL의 용융 점도에 의존적임을 알 수 있었다. 또한 Fig. 2는 PCL의 분자량 및 조성비에 따른 ET 단위에 기인한 결정화 온도의 변화를 나타낸 것이다. 그러나 이 때 용융 거동과는 달리 낮은 분자량의 PCL을 사용한 블렌드에서 PCL의 조성비가 높은 경우 ET 단위에 기인한 결정화 거동은 나타나지 않았다.

3.2 촉매 함량에 따른 PET/PCL 블렌드의 블록 길이의 변화 및 열적 특성

촉매의 함량이 에스테르 교환 반응에 미치는 영향을 알아보기 위해 안티몬 트리옥사이드를 0.2~2.0%(wt)로 변화시키면서 분자량이 80,000인 PCL과 PET를 블렌드하였다. 이 때 블렌드 시간은 에스테르 교환 반응이 현저히 진행되는 15분으로 정하였다. Fig. 3은 ¹H-NMR 분석으로 얻은 TA, EG, CL 및 새로운 피크들의 면적비로부터 공중합체들의 블록 길이의 변화를 촉매 함량에 따라 나타낸 것이다. 촉매의 함량이 0.5%로 증가됨에 따라 ET 단위 및 CL 단위의 블록 길이는 13 및 15에서 모두 6 정도로 감소하였으며 0.5% 이상의 촉매 함량에서는 ET 단위 및 CL 단위의 블록 길이는 5 정도로 크게 감소하지 않았다. 따라서 촉매의 함량이 0.5% 부근에서 에스테르 교환 반응의 정도는 평형 값을 나타내어 ET 및 CL 단위의 블록 길이는 더 이상 크게 변화하지 않았다. 이러한 결과를 이전의 블렌드 시간에 대한 효과를 살펴 본 연구와 비교할 때 블렌드 시간이 120분까지 증가시켰을 경우 ET 및 CL 단위의 평균 세그먼트 길이는 약 3 정도의 평형 값을 나타냈으며 촉매의 함량을 2.0%(wt)로 증가시켰을 경우에는 ET 및 CL 단위의 평균 세그먼트 길이는 약 5 정도의 평형 값을 나타냈다. Fig. 4는 촉매 함량에 따른 블렌드들의 용융 및 결정화 온도의 변화를 나타낸 것으로 촉매의 함량이 0.3% 이하의 블렌드에서는 각각 ET 단위와 CL 단위에 기인한 용융 거동을 나타냈으나 촉매의 함량이 0.5% 이상인 블렌드에서는 ET 단위에 기인한 용융 피크만이 나타났다. 이러한 결과는 앞 선 분석에서도 언급한 바와 같이 두 단위가 모두 결정을 이루기 충분한 블록 길이를 가질 경우 각각 독립적으로 결정화를 이루나 촉매 함량의 증가에 의해 에스테르 교환 반응이 많이 진행되어 두 구성 단위가 모두 랜덤해 질 경우 결정 구조를 이루기 위한 분자쇄 간의 상호 작용은 CL 단위에 비해서 상대적으로 ET 단위가 크므로 공중합체의 용융 거동은 ET 단위에 기인되는 단독 용융 거동을 나타낸 것으로 사료된다.

4. 결론

1. 폴리카프로락톤의 분자량과 조성비를 변화시키면서 10분간 용융 블렌드한 결과 낮은 분자량의 폴리카프로락톤을 사용했을 경우가 높은 분자량을 사용한 경우보다 에스테르 교환 반응이 더욱 잘 일어났다. 또한 높은 분자량의 폴리카프로락톤을 도입했을 경우 폴리카프로락톤의 조성비가 증가함에 따라 반응계내의 알코올의 농도는 감소하지만 분자쇄의 mobility 증가로 인해 에스테르 교환 반응의 정도는 증가하였다. 그러나 낮은 분자량의 폴리카프로락톤을 도입했을 경우 용융상에서의 두 고분자의 점도차

로 인해 일정 조성비까지만 에스테르 교환 반응 정도가 증가하는 임계 조성비가 있었다.

2. 안티몬 트리 옥사이드 촉매의 함량을 증가시키면서 15분간 용융 블렌드한 결과 촉매의 함량이 0.5%(wt)로 증가하면 ET 및 CL 단위의 평균 세그먼트 길이는 약 13~15 정도에서 6 정도로 감소하며 0.5%(wt) 이상의 함량에서는 5 정도의 평형 값을 나타냈다.

Reference

1. A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **16**, 367 (1981).
2. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2255 (1940).
3. 임경울, 윤기중, “한국섬유공학회 추계학술발표회 논문집”, pp433-438 (1997).

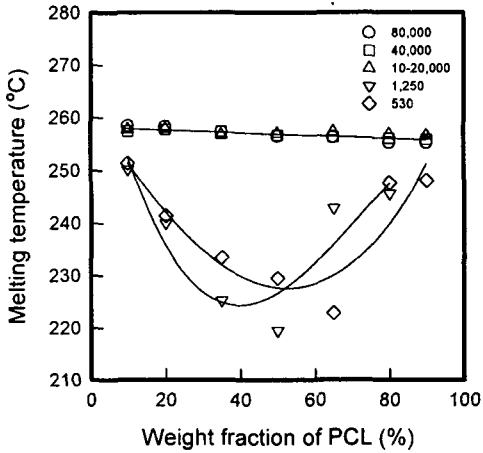


Fig. 1. Changes in the melting temperature of PET/PCL blends with MW and weight fraction of PCL.

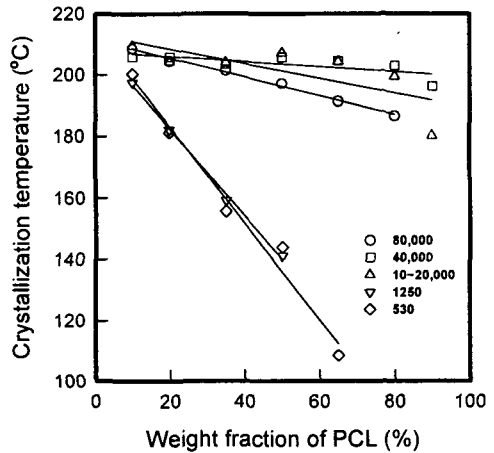


Fig. 2. Changes in the crystallization temperature of PET/PCL blends with MW and weight fraction of PCL.

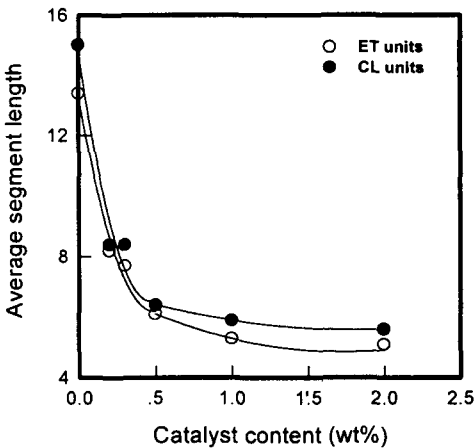


Fig. 3. Changes in the average segment lengths of ET and CL units with catalyst content.

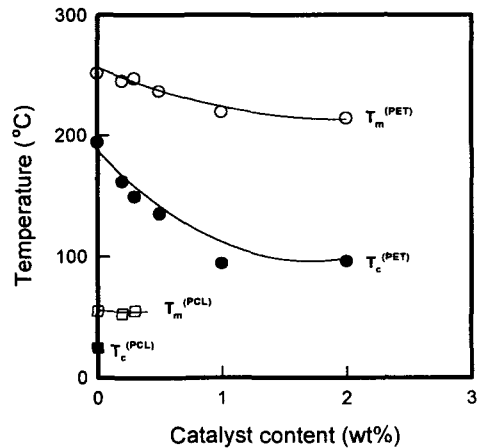


Fig. 4. Changes in the melting and crystallization temperatures of PET/PCL blends with catalyst content.