

에틸렌-아크릴산 공중합체/폴리에틸렌글리콜 블렌드의 상용성 연구: Ferric Chloride 첨가효과

이준열, 유희진*

경희대학교 섬유공학과, 재료과학기술연구소, *고합 섬유연구소

1. 서론

고분자 블렌드의 열역학적 상용성은 고분자 혼합물의 혼합 엔트로피가 무시할 수 있을 정도로 작기 때문에 성분 고분자 사이의 강한 분자간 인력에 의한 음의 값의 혼합 엔탈피에 의해서 유도되어진다. 상용성 고분자 블렌드를 얻기 위하여 도입되어질 수 있는 분자간 상호인력으로는 수소결합¹, 쌍극자-쌍극자 상호작용², 이온-쌍극자 상호작용³, 산-염기 상호작용⁴, 전이금속 복합체 형성⁵, 전하이동 복합체 형성⁶ 등이다. 특히 성분 고분자 사이의 분자간 수소결합에 의한 상용성 고분자 블렌드들은 많이 보고되어진 바 있다⁷.

분자간 수소결합에 의해서 고분자 복합체를 형성하는 대표적인 예로서 폴리에틸렌 글리콜(PEG)과 폴리카르복실산의 고분자 복합체를 들 수 있는데, 카르복실산과 에테르기 사이에 형성된 분자간 수소결합의 안정성은 혼합시 사용한 용매의 수소이온 농도나 폴리카르복실산의 중화정도에 따라서 민감하게 변화한다^{8,9}.

폴리에틸렌과 폴리카르복실산의 공중합체, 예를 들면 에틸렌-메타크릴산(EMAA) 공중합체나 에틸렌-아크릴산(EAA) 공중합체는 광투과성, 유연성, 강인성, 내유성 등이 우수한 폴리에틸렌계의 이오노머를 생산하는 공업적으로 중요한 고분자 재료이다¹⁰. MAA을 32 wt% 이상 함유하는 EMAA 공중합체는 폴리비닐에테르 및 폴리알킬렌옥시드와 상용성이 있으며^{11,12}, AA가 15 wt% 이상인 스티렌-아크릴산(SAA) 공중합체는 폴리에틸렌옥시드와 상용성이 있음이¹³ 보고되어진 바 있다. 카르복실산을 함유하는 공중합체와 폴리알킬렌옥시드(PEO)의 상용성은 이들 공중합체의 카르복실산을 이온화시키는 금속이온의 종류에 따라 블렌드의 상거동에 영향을 미치는 것으로 알려져있는데, 예를 들면 상용성인 폴리메타크릴산(PMAA)/PEG 블렌드는 PMAA를 Na 이온으로 중성화 시키면 비상용성이나 스티렌-메타크릴산 공중합체를 Li 이온으로 중성화시킨 이오노머는 Li 카르복실레이트와 PEO 사이에 형성되는 이온-쌍극자 상호작용에 의해서 상용성을 나타내는 것으로 보고되어진 바 있다¹⁴.

본 연구에서는 포장재로나 농업용 멀칭필름 제조에 주로 이용되고 있는 비분해성 폴리에틸렌에 분해성을 부여하기 위하여 폴리에틸렌 가공시 첨가할 수 있는 분해성 고분자 매스터 배치의 개발을 목적으로 EAA 공중합체에 생분해성이 있는 것으로 알려진 폴리에틸렌글리콜(PEG)^{15,16}을 혼합하여 얻은 고분자 블렌드의 상용성을 조사하고, 폴리에틸렌¹⁷과 PEG¹⁸의 광분해 속도를 가속시키는 ferric chloride (FeCl₃)를 첨가하여 Fe 이온이 EAA/PEG 블렌드의 상용성에 미치는 효과와 광분해 반응을 분광분석법으로 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 시료제조.

본 연구에 사용된 에틸렌-아크릴산 공중합체는 8.9 mole % (20 weight %)의 아크릴산을 함유하는 것으로 Scientific Polymer Product 사의 제품을 구입하여 정제과정 없이 그대로 사용하였다. EAA와의 블렌딩에 사용한 폴리에틸렌글리콜은 평균 분자량이 18,500인 것으로 Polysciences 사로부터 구입하여 사용하였다.

고분자 혼합용액 제조에 사용한 benzene과 tetrahydrofuran(THF)은 1급시약을 사용하였으며, 사용하기 전에 오븐에서 건조한 분자체(molecular sieve)를 사용하여 미량의 수분을 제거한 후 사용하였다.

EAA를 THF에 먼저 용해시킨 후 benzene으로 희석하여 3% (weight/volume, w/v)용액을 제조하였는데, THF와 benzene의 혼합비가 3:7 (v/v)이 되도록 하였다. PEG를 benzene에 용해시켜 3% (w/v)용액을 제조하여 위에서 제조한 EAA 용액과 혼합하여 원하는 조성의 EAA/PEG 혼합용액을 제조한 후 24시간 이상 충분히 교반하였다. 충분히 교반시킨 EAA/PEG 혼합용액을 Teflon으로 코팅된 용기에 부어 대기 중에서 48시간 이상 건조시킨 후 다시 진공오븐에서 건조시킨 시료를 열분석 시료로 사용하였다.

2.2 열분석.

시차주사 열량분석 (DSC)실험은 질소 분위기 하에서 하였으며 Perkin Elmer사의 DSC-IV를 사용하였다.

EAA, PEG 및 EAA/PEG 블렌드의 평형용점을 구하기 위하여 순수 PEG와 EAA/PEG 블렌드 시료를 100°C에서 10분 동안 유지하여 결정화를 완전히 용융시키고 320°C/min의 속도로 미리 설정된 여러가지의 결정화온도까지 급냉시킨 후 그 결정화온도에서 90분 동안 유지시켜 결정화시킨 후 0°C 까지 다시 급냉시켰다. 이렇게 결정화된 시료를 20°C/min의 승온 속도로 100°C까지 다시 승온시키면서 DSC 열곡선을 얻었다. 결정화온도를 달리한 시료들의 실측 용융온도들을 Hoffman-Weeks 플롯하여 평형용점을 구하였다.²⁰

2.3 적외선 분광분석.

EAA, PEG 및 EAA/PEG 블렌드의 적외선 분광분석은 Perkin Elmer사의 FT-IR 2000을 사용하였다. 분석에 사용한 모든 시료는 1% (w/v)용액을 KBr window에 film casting하여 80°C의 진공오븐에서 24시간 이상 건조시킨 후 측정하였다. 사용한 scan수는 100이었으며 분해능은 2 cm⁻¹이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열분석.

DSC에 의한 열분석결과 순수 PEG의 결정 용융온도는 69°C에서 나타났으며, EAA/PEG 블렌드의 EAA 조성이 증가함에 따라 PEG의 결정용융온도는 점차 감소하였다. EAA/PEG 80/20(w/w) 조성의 블렌드에서도 소량의 PEG 결정용융이 58°C에서 나타났다.

고분자 블렌드에서 한 성분이 결정성 고분자로 이루어진 블렌드의 용점 강하 현상은 결정성 고분자를 함유하는 상용성 고분자 블렌드계에서 관찰되어지는 일반적인 현상이다.

Figure 1에 블렌드 조성 10/90, 20/80, 30/70, 40/60(w/w) EAA/PEG 블렌드의 평형용점을 얻기위해 결정화온도를 각기 달리하여 결정화시킨 후 측정된 용점들을 Hoffman-Weeks 플롯한 것을 나타내었다¹⁰.

블렌드의 열역학적 상호인력에 관한 정량적인 해석을 위하여 (1)식의 Nish-Wang 식²⁰을 사용하였다.

$$T_m^0 - T_m = -B \frac{V_{2u}}{\Delta H_{2u}} T_m^0 \phi_1^2 \quad (1)$$

여기서 T_m 은 블렌드의 평형용점, T_m^0 은 결정성 고분자 (PEG)의 평형용점, ΔH_{2u} 는 결정성 고분자 완전결정의 용융열, ϕ_1 은 비결정성 성분의 부피분율, B는 블렌드 성분고분자 사이의 상호작용 파라미터이다.

Figure 2에 $T_m^0 - T_m$ vs. ϕ_1^2 의 플롯을 나타내었다. 직선의 기울기로부터 B를 구할 수 있으며, PEG 반복단위의 몰 부피(V_{2u})는 $41.4 \text{ cm}^3/\text{mole}$, 용융열(ΔH_{2u})은 1980 cal/mole 을 사용하여¹³ 계산한 결과 $B = -1.02 \text{ cal/cm}^3$ 이었다. 음의 값의 B로 부터 EAA/PEG 블렌드는 상용성이 있음을 알 수 있으며, 이 블렌드의 상용성은 EAA의 카르복실기와 PEG의 에테르기 사이의 강한 분자간 수소결합에 기인한 것으로 FT-IR 분석에 의해서 확인할 수 있었다.

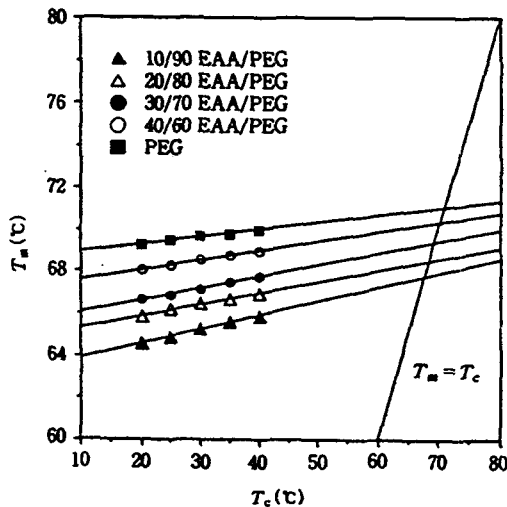


Figure 1. Hoffman-Weeks plots for EAA/PEG blends.

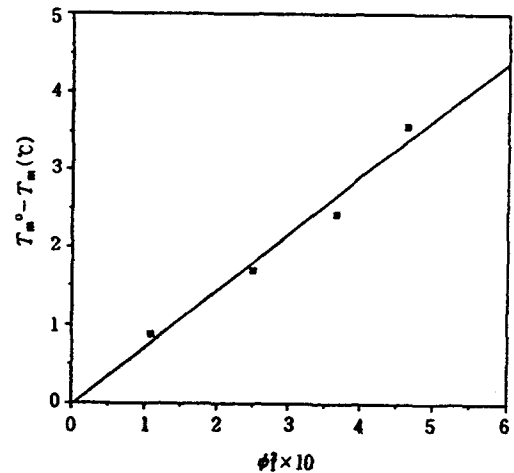


Figure 2. $T_m^0 - T_m$ versus ϕ_1^2 for EAA/PEG blends.

3.2 직외선 분광분석.

EAA의 FT-IR 스펙트럼에서 카르복실산기 사이의 분자간 수소결합에 의해서 형성된 아크릴산 이합체 (acrylic acid dimer)의 특성 피크 (1704 cm^{-1})를 확인할 수 있었으며, 상온

에서 대부분의 아크릴산 단위들은 EAA 공중합체 내에서 아래와 같은 형태의 분자간 수소 결합을 형성하고 있음을 알 수 있다^{11,13}. EAA와의 블렌딩에 사용한 PEG는 주쇄의 반복단위에 비공유 전자쌍을 갖는 에테르기를 갖고 있으므로 EAA의 카르복실기와 분자간 수소결합이 가능하다.

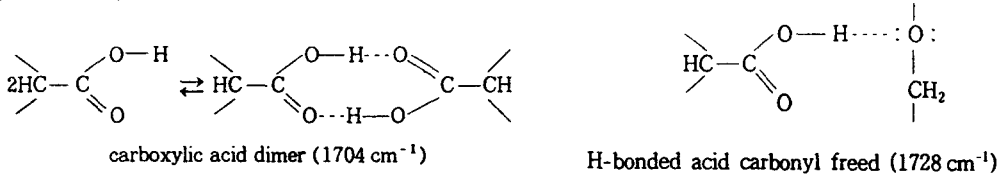


Figure 3에 EAA/PEG 블렌드 조성에 따른 아크릴산 이합체의 카르보닐 흡수 피크의 변화를 나타내었다. EAA/PEG 블렌드 내의 PEG 함량이 증가함에 따라 카르복실산 이합체의 카르보닐 흡수 피크 (1704 cm^{-1})의 폭은 점차 넓어졌으며, 분자간 수소결합 형성에 기인한 특성 피크 (1728 cm^{-1})의 상대적 흡광도는 점차 증가하는 것을 볼 수 있다.

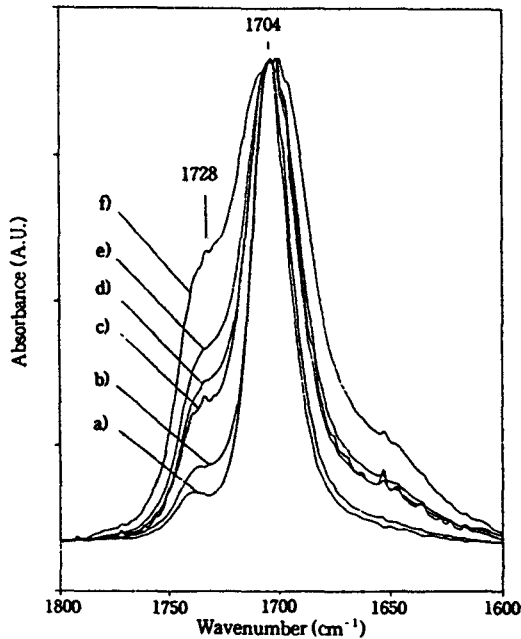


Figure 3. Scale-expanded infrared spectra in the range $1600 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ of (a) pure EAA, (b) 90:10; (c) 70:30; (d) 60:40; (e) 50:50; and (f) 30:70 wt% EAA/PEG blends.

이상의 적외선 분광분석 결과로부터 EAA와 PEG 사이에 분자간 수소결합이 형성되는 것을 확인 할 수 있었으며, EAA/PEG 블렌드의 PEG 용점 강하 현상은 이러한 성분 고분자간의 강한 분자간 수소결합에 기인한 것으로 판단된다.

FeCl_3 첨가에 따른 EAA의 구조변화 및 PEG/ FeCl_3 배위복합체 형성에 따른 구조변화를 분광학적으로 조사하여 FeCl_3 첨가에 따른 EAA/PEG 블렌드의 상용성 변화에 대한 연구가 진행 중에 있다.

4. 참고문헌

1. T. K. Kwei, E. M. Pearce, F. Ren, and J. P. Chen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1597 (1986); E. J. Moskala, D. F. Varnell, and M. M. Coleman, *Polymer*, **26**, 228 (1985).
2. D. R. Paul, J. W. Barlow, R. E. Bernstein, and D. C. Wahrmund, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 1225 (1978).
3. A. Eisenberg and M. Hara, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1308 (1984).
4. Z. I. Zhou and A. Eisenberg, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 223 (1983).
5. A. Sen, R. A. Weiss, and A. Garton, In "Multiphase Polymers: Blends and Ionomers; L. A. Utracki and R. A. Weiss, Ed., ACS Symposium Series 395, American Chemical Society, Washington DC, p 353, 1989.
6. T. Sulzberg and R. J. Cotter, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **8**, 2747 (1970).
7. M. M. Coleman, J. Graf, and P. C. Painter, "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends", Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, PA, 1991.
8. E. Tsuchida and K. Abe, *Adv. Polym. Sci.*, **45**, 1 (1984).
9. E. Bekturov and L. A. Bimendina, *Adv. Polym. Sci.*, **43**, 100 (1980).
10. L. Holliday, "Ionic Polymers", Halsted Wiley, New York, 1975.
11. J. Y. Lee, P. C. Coleman, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **21**, 346 (1988).
12. M. M. Coleman, J. Y. Lee, C. J. Serman, Z. Wang, and P. C. Painter, *Polymer*, **30**, 1298 (1989).
13. W. H. Jo and S. C. Lee, *Macromolecules*, **23**, 2261 (1990).
14. M. Hara and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **17**, 1375 (1984).
15. K. Ogata, F. Kawai, M. Fukaya, and Y. Tani, *J. Ferment. Technol.*, **53**, 757 (1975).
16. J. R. Haines and M. Alexander, *Appl. Microbiol.*, **29**, 621 (1975).
17. Y. Ogiwara, Y. Kimura, Z. Osawa, and H. Kubota, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1667 (1977).
18. J. F. Rabek, L. A. Linden, H. Kaczmarek, B. J. Qu, and W. F. Shi, *Polym. Degrad. Stab.*, **37** 33 (1992).
19. J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Chem. Phys.*, **42**, 4301 (1965).
20. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).