

Poly(tetramethylene succinate)와 공중합체의 구조 및 생분해성에 관한 연구 I. II

유의상, 임승순
한양대학교 섬유공학과

1. 서론

본 연구에서는 환경분해성 aliphatic polyester인 Poly(tetra- methylene succinate) (이하 PTMS) 의 형태학적 고찰을 통한 분해성과 구조와의 관계를 고찰하였다. 과거, 분해성 고분자는 의료용으로서 학문적인 관심의 대상이었으나, 고분자에 의한 환경 오염문제가 대두됨에 따라 산업용 고분자의 분해성에 관한 연구가 많이 진행되었다.

고분자의 분해성은 분해환경 뿐만 아니라, 고분자 사슬의 화학구조, morphology, 미결정의 크기, 분자량, 분자량 분포 등에 의해 영향을 받는 것으로 보고되었다. 분해도에 미치는 형태학적인 인자들을 고려하기 위하여서는 분해 대상이 되는 고분자의 구조 및 형태학적 고찰이 기본적으로 수행되어야 하며, 또한 분해후의 고분자 특성 변화에 대한 고찰을 위하여 결정의 용융, 분자의 배향 등에 관한 연구가 선행되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 우선 PTMS 의 결정구조와 단결정 및 구정의 형태에 관하여 고찰하였으며, 주사형 열분석기 (DSC)를 이용한 PTMS의 용융시 관찰되는 이중 용융피크에 관한 내용을 연구하였다. 또한 이러한 연구내용을 바탕으로 PTMS의 결정 및 비결정 영역의 구조가 분해에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 그리고 마지막으로 지방족 폴리에스터인 PTMS 와 방향족 폴리에스터인 poly (butylene terephthalate) (PTMT) 의 block 공중합체를 제조하여 함량 및 sequence distribution (block length) 에 따른 분해특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

PTMS의 결정구조 및 단결정의 morphology를 관찰하기 위하여 본 연구실에서 esterification 및 polycondensation을 거쳐 중합한 시료를 사용하였으며, 배향과 분해와의 관계에 대한 연구에는 시판되는 시료를 구입하여 사용하였다. 또한 단결정 제조를 위한 시약으로 o-dichlorobenzene을 사용하였다.

2.2 단결정 및 구정의 제조

PTMS를 0.05 w% 농도의 용액으로 제조하여 150℃에서 2분간 용융시킨후, 결정화 온도 65, 60℃로 급냉하여 단결정을 제조하였다. 제조된 단결정은 투과형 전자 현미경으

로 관찰하기 위하여 탄소 grid 위에 deposit 시킨후 백금을 이용하여 shadowing 하였다. 또한 X-선 회절실험을 위하여 0.5% 농도의 용액을 이용하여 위와 같은 방법으로 단결정을 제조하고 침전시켜 단결정 필름을 제조하였다. PTMS 구정은 cover glass 사이에 소량의 PTMS를 압력을 가하여 얇은 필름으로 만들어 용융시킨 후 일정한 결정화 온도에서 구정을 성장시켰다.

2.3 연신된 시료의 제조

연신된 PTMS의 전자 회절도를 얻기 위하여 80°C 로 고정된 hot plate 위에 slide glass를 놓고 bulk 상태의 PTMS를 충분한 하중을 가한 상태에서 10cm/min의 속도로 유리 표면에 sliding 시킨후 레플리카 법을 이용하여 시료를 제조하였다.

분자의 배향과 분해와의 관계를 살펴보기 위한 실험에서는 시료를 fiber로 제조한 후 각 연신비에 따른 결정의 배향과 비결정의 배향도를 구하여 분해 결과와 비교하여 보았다.

2.4 공중합물의 제조

BHBT (bis(94-hydroxybutyl) terephthalate)를 dimethyl terephthalate와 1,4-butanediol을 zinc acetate 촉매하에서 esterification 시켜 제조하였고 여기에 succinic acid와 1,4-butanediol을 첨가하여 random 공중합물을 제조하였다. PTMS/PTMT block 공중합물은 PTMS와 PTMT homopolymer를 transesterification에 의하여 제조하였다. 이때, 반응 시간과 각 homopolymer의 함량을 조절하여 공중합물의 sequence distribution을 제어하였다.

2.5 morphology 관찰

PTMS 단결정의 형태 및 전자 회절도를 얻기 위하여 JEOL 2000 투과형 전자현미경을 이용하였으며, 구정의 형태를 관찰하기 위하여 polarized optical microscopy (Nikon OPTIPHOTO POL)를 사용하였다. 또한 연신된 시료의 결정의 배향도를 구하기 위하여 X-ray diffractometer (Rigaku Denki)를 이용하였다.

2.6 분해 실험

PTMS의 분해실험은 두 가지 방법을 이용하였다. 첫째로, 시료를 강 알칼리 buffer solution에서 가수 분해에 의한 중량감소를 측정하여 분해의 척도로 이용하였고, 둘째로는 활성 오니내에서 분해에 의한 이산화 탄소의 발생량을 측정함으로써 분해도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PTMS 단결정의 구조 및 형태

PTMS는 C₄-C₄의 탄소구조를 갖는 aliphatic polyester이다. 투과형 전자 현미경을 이용한 전자회절도로부터 결정의 lattice parameter를 구하여 a = 0.523 nm, b = 0.908

nm, $c = 1.079$ nm, 그리고 $\beta = 123.87^\circ$ 를 갖는 monoclinic 격자 구조를 가지고 있음을 확인하였다. C 축의 길이는 polyethylene과 같이 분자사슬이 all trans zigzag 형태로 완전히 펼쳐져 있다고 가정하였을 경우보다 0.05 nm 짧았으며, 이러한 결과는 탄소의 수가 비교적 작은 aliphatic polyester에서 관찰되는 경향과 일치하였다. lattice parameter로부터 구한 결정의 밀도는 1.34로서, C₂-C₆ 구조의 aliphatic polyester와 같은 값을 보였다.

또한 o-dichlorobenzene 희박용액으로부터 PTMS 단결정이 형성됨을 관찰하였다. 성장 온도에 따라 65°C에서 성장한 terrace 형태와, 그보다 낮은 온도에서 성장한 leaf 형태를 관찰할 수 있었다. PTMS 구정은 80°C 이하에서 등온결정화 할 경우 전형적인 banded 구조를 나타내었다. 복굴절 값을 이용하여 positive type과 negative type의 band가 교대로 구정의 성장방향으로 나타남을 확인하여, PTMS 구정이 광축이 2개인 라멜라 구조로 이루어져 있음을 알 수 있었다. band 구조에서 나타나는 소멸 띠간의 거리를 조사하여 optic angle이 약 45°임을 확인하였다. 또한 90°C 이상에서 성장한 구정은 fibril이 중앙으로부터 방사형태로 자라는 morphology를 나타내었다. PTMS의 결정의 구조와 morphology는 분해에 따른 형태학적 고찰의 기본 자료로서 활용하였다.

3.2 PTMS 용융특성

등온 결정화한 PTMS의 DSC 흡열곡선은 다음과 같은 특성을 나타낸다. 등온 결정화 온도보다 약 4~5°C 높게 나타나는 작은 흡열 피크 (T_{m1})와 결정화 초기에는 나타나지 않으나 시간이 증가함에 따라 크기가 증가하는 흡열 피크 (T_{m1}') 그리고 100°C 이하에서 등온 결정화 할 경우에는 온도위치가 변화하지 않는 흡열피크 (T_{m2})가 나타난다. DSC 승온 속도가 증가할 경우 T_{m1} 과 T_{m1}' 의 피크온도는 고온 쪽으로 이동하였으며, T_{m2} 의 온도는 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 고분자의 낮은 열전도도 때문에 DSC의 승온 속도가 증가할 경우 결정의 용융피크는 고온으로 이동한다. 따라서 T_{m1} 과 T_{m1}' 는 같은 특성을 가지고 있으며, 이는 결정화한 PTMS의 용융 특성피크라고 할 수 있다. Hoffman-Weeks plot을 이용하여 등온결정화 한 PTMS의 주 용융피크는 T_{m1}' 임을 알 수 있었다. 한편, T_{m1} 은 용액 속에서 등온 결정화한 PTMS 단결정의 용융 과정 중에는 관찰되지 않는다. 즉 Bulk 용융 결정화한 시료에서만 나타나며, 따라서 등온 결정화 중에 생성되는 main 라멜라 사이에 형성되는 perfectness가 낮은 minor species에 의한 것으로 생각된다. T_{m2} 는 DSC의 승온속도가 증가함에 따라 저온으로 이동하는 것으로 보아 용융-재결정화 과정에 의해 형성된 결정의 용융과정으로 생각된다.

Real-time small angle X-ray 산란법을 이용하여, PTMS의 용융 및 결정화 거동을 관찰함으로써 DSC에서 관찰되는 용융 피크가 두 개의 다른 형태학적 라멜라의 용융과 라멜라의 용융-재결정화 과정이 승온 중에 모두 다 관찰되는 것임을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 다른 고분자에서는 보고된 바 없는 결과로서, DSC에 의한 이중 용융피크는 고분자의 결정화 속도와 DSC 승온 속도의 차이에 의해 관찰되거나 관찰되지 않을 수도 있다고 생각된다.

3.3 분자사슬의 배향과 분해와의 관계

고분자의 배향은 결정영역과 비결정 영역에서 동시에 일어나는 것으로서 연신된 시

료의 복굴절 및 X-선 회절을 통한 결정의 배향도를 이용하여 비결정 영역의 배향도를 구하여 분해와의 관계를 알아보았다. 한편 PTMS의 intrinsic 복굴절 값은 발표된 바가 없기 때문에 본 연구에서는 연신된 시료의 sonic modulus를 측정하여 결정 영역과 비결정 영역의 intrinsic 복굴절 값을 구하였다. 결정 영역의 intrinsic 복굴절 Δ_c° 은 0.0561 그리고 비결정영역 intrinsic 복굴절 Δ_{am}° 은 0.0634 이었다. 한편, PTMS는 monoclinic 결정계를 가지고 있어 001 면의 반사가 쉽게 관찰되지 않는다. 따라서 반사강도가 큰 110, 020 면의 azimuthal scan 강도곡선으로부터 Wilchinsky식을 이용하여 결정의 c 축에 대한 배향도 (f_ϵ)를 구하였고, 이 값과 시료의 intrinsic 복굴절 값을 이용하여 PTMS 연신 필름의 비결정 영역의 배향도 (f_{am})를 구하였다.

연신비 100% 에서는 f_{am} 값이 음의 값을 나타내어 비결정영역이 필름의 연신 방향에 대하여 수직하게 배열함을 알 수 있었는데, 이 때문에 초기 연신비 100%와 150%일 경우에는 전체 복굴절 값의 증가에도 불구하고, 같은 분해도를 나타내었다. 한편, 같은 시료의 hydrolysis에 의한 분해 결과에서, 분해도가 약 4~5%일 경우 필름의 형태가 유지되지 못함을 알 수 있었다. 즉 비결정영역의 tie-molecules의 분해에 따른 결과로 생각되며, 이러한 결과는 activated sludge에 의한 PTMS의 분해시, 분해도 약 5% 정도에서 분해속도가 증가하기 시작하는 결과와 일치하였다. 즉, PTMS의 분해는 초기 5% 정도에서는 비결정 영역의 분해가 지배적으로 일어나며, 이 이후에는 결정의 표면의 분해에 의하여 분해속도가 증가하기 시작하는 것으로 생각된다.

결정성 고분자의 분해과정은 비결정 영역으로부터 시작되나 비결정 영역의 분해가 어느 정도 이루어진 후에는 결정영역의 분해가 진행되는 것으로 보고되었다. 따라서 결정의 분해는 고분자의 분해과정의 최종단계라고 할 수 있으며, 이에 대한 연구는 고분자의 분해 메커니즘을 규명하는데 기초적인 자료로 이용될 수 있다. PTMS의 단결정과 구정의 hydrolysis 분해에 따른 형태학적 변화를 고찰하여 보았다. 일반적인 고분자 단결정의 결정화도는 약 85% 정도로서, PTMS의 경우도 X-선 회절법으로부터 약 80%의 결정화도 값을 가짐을 알 수 있었다. 이러한 단결정의 분해과정은 라멜라 사이에 존재하는 약간의 tie-molecules가 초기에 절단되고 이어서, 라멜라 표면으로부터 분해가 진행될 것으로 생각된다. Hydrolysis에 의해 분해된 단결정의 SAXS pattern으로부터 단결정의 두께를 관찰한 결과 분해에 따른 두께의 감소를 관찰할 수 있었다. 한편, 단결정의 분해과정을 TEM으로 관찰하였다. 분해시간 초기에는 라멜라의 모서리가 둥글게 깎여 나가다가 분해시간이 더 진행될 경우 단결정 라멜라의 모서리 부분이 작게 잘려 나감을 확인할 수 있었으며, 최종적으로 판상 라멜라가 작은 크기로 절단되고 두께도 감소함을 알 수 있었다.

PTMS 구정은 hydrolysis에 의하여 표면의 crack이 발생하고 분해시간이 진행됨에 따라 구정과 구정사이의 경계의 붕괴에 의하여 절단이 일어남을 확인하였다. 분해 초기에 나타나는 표면의 crack은 구정의 성장의 수직방향에 대하여 약 15~20° 정도 기울어진 일정한 방향을 가지고 있었는데, 이는 구정을 형성하고 있는 라멜라의 구조와 밀접한 성질을 가지는 것으로 생각된다.

3.4 공중합물의 분해특성

공중합물의 전체 결정화도에 대한 PTMS의 기여도를 WAXD 결과에서 PTMS 결정에 의해 회절된 피크의 면적으로부터 구하였으며, $1/A$ 는 PTMS (110)면에 의한 회절피크의 반가폭의 역수로서, 결정의 크기와 perfectness를 평가하는 parameter로 사용하였다. Transesterification이 진행될수록 지방족과 방향족의 block length 그리고 결정화도 X_c 는 감소함을 알 수 있었다. PTMT의 mol % 함량이 20%인 시료의 경우 transesterification 반응 20분 후에도, PTMT에 의한 X-선 회절 피크가 관찰되었다. 이때, block length의 값은 2.48 이었고, 40분 반응시켰을 경우에는 1.85로 감소하였으며, PTMT에 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 시료는 20% 시료에 비하여 같은 반응시간 지난 후에 더 작은 PTMS의 block length 값을 보였다. WAXD 결과에서도 40분 반응시킨 시료는 매우 약한 PTMS 회절피크를 보였으며 동시에 $1/A$ 의 값도 매우 낮았다. 60분이 경과하였을 때는 PTMS X-선 회절 피크는 사라졌으며 $2\theta = 20^\circ$ 근처에서 paracrystals의 hallow 같은 형태의 새로운 피크가 나타났다. 그리고 이 때 DSC 상에서는 하나의 흡열피크만이 관찰되었다. 이 시료의 60분 교환반응시에 PTMS의 block length 값은 5.15로서 PTMS는 block 공중합물 내에서 block length 6.92 이상에서 결정을 형성함을 알 수 있다. Block 공중합물의 분해 테스트 결과에서, random 공중합체에서와는 달리 aromatic 성분이 20%인 경우보다 40%, 60% 함유한 시료가 더 빠르게 분해됨을 알 수 있다. 이러한 경향에 대한 설명은 각 시료의 PTMS의 microstructure의 차이로서 설명될 수 있다. 즉 block 공중합체내의 PTMS 결정의 크기와 perfectness가 aliphatic 성분의 함량비보다 공중합체의 분해도에 더 크게 영향을 미침을 알 수 있었다.

4. 결론

PTMS의 morphology는 분해과정에 크게 작용하고 있음을 알 수 있었다. PTMS 분해과정은 비결정 영역으로부터 시작되며 분해속도는 비결정 영역의 구조, 즉 배향도를 통하여 조절될수 있음을 정량적으로 밝혀낼 수 있었다. 또한 비결정 영역이 우선적으로 분해되기 시작하지만 궁극적으로는 결정 영역 또한 분해됨을 알 수 있었고, 이러한 결정영역의 분해는 단결정의 분해 실험을 통하여 표면 및 결정의 측면으로부터 시작됨을 확인하였다. 결과적으로 PTMS의 분해에 미치는 morphological factor로서 결정 및 비결정 영역의 분자의 배향도, 미결정의 크기, 결정의 perfectness 그리고 결정화도가 분해 메카니즘 및 분해 속도에 정량적으로 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. *Collected Papers of W.H. Carothers on High Polymeric Substances*; Mark, H., Whitby, G. S., Eds.; Interscience: New York, 1940; vol. 1.
2. Dahlmann, J. & Rafler, G.(1990) *Brit. Polym. J.*, **23**, 235.
3. Chang, W. L. & Karalis, T.(1993) *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **31**, 493.
4. Leaversuch, R.(1987) *Mod. Plast. Int.*, **17**, 94.
5. Huang, S. J. & Bell, J. (1979) P., *Proceedings of " The Third International Symposium"*, Applied Science, New York,
6. Bitritto, M. M., Bell, J. P., Brenckle, G. M., Huang, S. J. & Knox, J. R.(1979) *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, **35**, 405.
7. Albertsson, A. C. & Lungguist, J. (1986) *Macromol. Sci. Chem.*, **A23**, 393.
8. Cheng, S. Z. D. Cao M.-Y. & Wunderlich B. , *Macromolecules* (1986) **19**, 1868.
9. Fuller, C. S. & Erickson, C. L. (1937) *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 344.
10. Fuller, C. S. & Frosch, C. J. (1939) *J. Phys. Chem.*, **43**, 323.
11. Fuller, C. S. (1940) *Chem. Rev.*, **26**, 143.
12. Fuller, C. S., Frosch, C. J. & Pape, N. R. (1942) *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 154.
13. Turner-Jones, A. & Bunn, C. W. (1962) *Acta Cryst.*, **15**, 105.
14. Ueda, A. S., Chatani, Y. & Tadokoro, H. (1971) *Polymer J.*, **2**, 387.
15. Bunn, C. W. (1939) *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 482.
16. Bunn, C. W. & Garner, E. V. (1947) *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A189**, 39.
17. Holmes, D. R., Bunn, C. W. & Smith, D. J. (1955,) *J. Polym. Sci.*, **17**, 159.
18. Kanamoto, T. & Tanaka, K. (1971) *J. Polym. Sci. (Part A-2)*, **9**, 2013.
19. For example; Geil, P. H. (1973) *Polymer Single Crystals*; Robert E. Krieger Pub. Co.: Huntington,
20. For example; Wunderlich, B. (1973) *Macromolecular Physics*; vol 1, Academic Press: New York,
21. Kanamoto, T. (1974) *J. Polym. Sic. (Polym. Phys. Ed.)*, **12**, 2535.
22. Takayanagi, M. & Yamashita, T. (1956) *J. Polym. Sci.*, **22**, 552.
23. Keller, A. (1955) *J. Polym. Sci.* **17**, 291
24. Keller, A. (1955,) *J. Polym. Sci.* **17**, 351
25. Keller, A.; Waring, J. R. S. (1955) *J. Polym. Sci.* **17**, 447
26. Bassett, D. C. "Principles of Polymer Morpholgy"
27. Keller, A. (1959,) *J. Polym. Sci.*, **39**, 151
28. Holdsworth, P. J. & Turner, A.-J., *Polymer* (1971) **12**, 195.