

## Poly(butylene succinate-co-2-methyl succinate)의 결정화 거동

박준욱, 임승순, 김동국\*

한양대학교 섬유공학과, \*한양대학교 화학과

## Crystallization Behaviour of Poly(butylene succinate-co-2-methyl succinate)

Junwuk Park, SeungSoon Im and Dongkuk Kim\*

Department of Textile Engineering, Hanyang University

\*Department of Chemistry, Hanyang University

### 1. 서 론

현재 플라스틱에 의한 환경오염이 사회문제로까지 확대되면서 그 해결책을 찾으려는 노력이 세계각국에서 행해지고 있다. 그중 분해성 소재를 이용하여 플라스틱을 제조하는 방법이 최근 각광을 받고 있는데 현재까지 분해성 소재로 소개된 대표적인 합성 고분자들로서는 polyesters, polyurethanes, polyamides, poly(vinylalcohol) 등이 있다. 특히 polyesters의 경우 가장 많은 연구가 행해지고 있는데, 그 중에서도 개환 중합에 의해 얻어지는 poly(hydroxyl acids)가 가장 많이 알려져 있다.

Diol과 diacid간의 축중합반응으로 얻어지는 지방족 폴리에스터인 Poly(butylene succinate)(PBS)는 우수한 기계적 물성, 성형성을 갖고 있어 최근 많은 관심을 불러 일으켰다. 그러나 원료가 고가이므로 그 용도 확대에 제한이 있으며, 매우 유연한 구조를 갖고 있기 때문에 열분해에 상당히 불안정하며, 용융점도가 매우 낮기 때문에 가공 시 여러 가지 문제점을 가지고 있다. 가공성의 단점을 극복하려는 노력으로 고분자량 및 가지달린 구조의 도입은 가공온도조건을 넓혀주고 기계적 물성을 향상시키는데 효과가 있다. 따라서, 본 연구에서는 결가지를 포함한 생분해성 폴리에스테르의 합성 및 구조분석의 일환으로 PBS에 메틸기를 결가지로 도입하고 그에 따른 결정화 거동을 등온결정화 실험 및 이차기핵이론을 적용하여 고찰해 보고자 한다.

### 2. 실험

#### 2-1. Synthesis

Butanediol의 양을 succinic acid 1.0몰에 대하여 1.2몰로, 2-methylsuccinic acid 1.0 몰에 대하여는 1.1몰로 조정하여, succinic acid와 2-methylsuccinic acid의 비율을 물

비로 8:2, 9:1, 9.5:0.5로 PBSMS8020, PBSMS9010, PBSMS9505 공중합체를 합성하였다. 중합은 200℃에서 120분~150분간 에스테르 반응으로 올리고머를 제조하고, 이단계 반응인 축중합반응은 고진공하에서 230℃에서 180분~240분간 진행하였다.

**2-2. Differential scanning calorimeter**

시료의 열적 특성을 평가하기 위하여 시차주사열량계(Perkin-Elmer, DSC7)를 사용하였다. 모든 시료는 열 이력을 완전히 제거하기 위해 140℃까지 승온시켜 -40℃까지 급냉시키는 1st scan을 한 후, 다시 -40 ~ 140℃의 온도범위에서 승온 속도 10℃/min으로 2nd scan 하여 측정하였다. 등온결정화 시료는 주어진 결정화온도에서 시료를 24시간 이상 결정화한 후, 승온 속도 10℃/min으로 1st scan하여 측정하였다.

**2-3. WAXD & SAXS analysis**

구조 분석을 위해서 X-ray diffractometer(Rigaku Denki, Japan, Ni-filtered CuK<sub>α</sub> radiation at 40kV, 100mA)를 사용하여 광각 X선 회절패턴을 얻었다. Scan speed는 5° /min으로 5° ~40° 의 2θ 범위에서 측정하였다. 소각 X선 회절패턴은 동일한 X-ray source를 사용하여 0.1° ~3° 의 범위에서 측정하여 SAXS 패턴을 얻었으며, Correlation function을 이용하여 라멜라 두께와 장주기 값을 구하였다.

**2-4. Optical microscopy**

구정의 선형 성장속도는 편광현미경(OPIPHOTO-POL, Nikon, Japan)을 사용하여 시간에 따른 구정 직경의 길이를 측정하여 구하였다.

**3. 결과 및 고찰**

Figure 1은 PBS 및 PBSMS 공중합체의 2nd scan한 DSC thermogram을 나타낸 것이다. PBS의 경우 -34℃의 T<sub>g</sub>와 114℃의 T<sub>m</sub>이 관찰되었으며 90℃부근에서 sharp한 결정화 발열피크가 나타났다. 2-methylsuccinate comonomer의 도입 함량이 증가함에 따라 전반적으로 T<sub>m</sub>이 저하되었고, 결정화 발열피크는 낮은 온도에서 보다 broad한 형태로 관찰되었다. 이것은 comonomer의 도입 량에 따라 고분자 결정화 거동의 변화에 기인된 것으로 사료되며, 따라서 등온결정화 실험을 통한 공중합체의 결정화 거동을 고찰하였다.

각각의 시료들은 용융온도보다 20~40℃ 낮은 온도범위에서 24시간이상 등온결정화한 후, DSC를 이용하여 열적 특성을 조사하였다. PBS시료의 경우 온도조건에 따라 이중 또는 다중 용융피크를 나타내는 것으로 보고되고 있다. 본 실험에서도 PBS 및 PBSMS 공중합체 모두에서 이중 또는 삼중 용융피크가 관찰되었다. PBS의 다중용융피크의 경우 용융재결정화현상 또는 dual lamellar 구조등으로 해석될 수 있으며, 현재는 용융재결정화 현상으로의 해석이 우세한 것으로 보고되고 있다. 본 실험에서는 각각의 시료의 평형용점을 구하기 위해 Hoffman-Weeks의 식을 이용하였다.[1]

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) + \frac{T_c}{2\beta} \quad \text{-----} \quad (1)$$

여기서 T<sub>m</sub><sup>0</sup>는 평형용점이며 β는 고분자 결정의 edge free surface energy에 의존하는 상수이다. Hoffman-Weeks Plot을 적용하기 위해서 본 연구에서는 용융재결정화

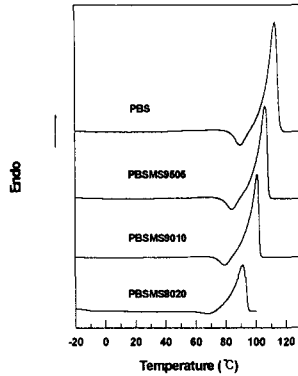


Figure 1. DSC thermograms of PBSMS copolymers

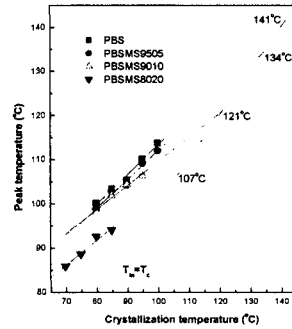


Figure 2. Hoffman-Weeks plot of the observed melting temperature of PBSMS copolymer versus crystallization temperature.

가 일어나기 전 용융피크(middle endotherm)를 선택하여 그 온도를 측정하여 Hoffman-Weeks Plot에 적용하였다. Figure 2는 PBS 및 PBSMS 공중합체의 Hoffman-Weeks Plot을 나타낸 것이다. 모든 시료에 있어서 결정화 온도가 증가할수록 피크의 온도가 선형적으로 증가하는 것으로 관찰되어 Hoffman-Week plot에 잘 적용됨을 알 수 있었다. 각각의 data들을 외삽하여  $T_m = T_c$  line과의 만나는 점의 온도를 읽어 평형융점을 구하였다. PBS의 경우 T. Miyata[1]등이 구한 값(132°C)보다는 높은 약 141°C의 값을 나타냈으며, comonomer의 함량이 증가할수록 평형융점의 저하가 나타났다.

Figure 3은 편광현미경을 이용하여 각각의 결정화 온도에서 측정한 구정의 성장속도를 나타낸 것이다. 동일한 온도에서 등온결정화를 할 경우 comonomer 함량이 증가할수록 구정성장속도는 큰 감소를 보임을 알 수 있다.

편광현미경으로 구한 구정성장속도를 Lauritzen-Hoffman의 이차기핵이론에 적용해 보았다.[3] 일반적으로 linear polymer crystal의 성장속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right] \exp\left(\frac{-K_g}{T_c \Delta T f}\right) \quad (2)$$

여기서  $K_g$ 는 기핵상수이고,  $R$ 은 기체상수,  $G_0$ 는 front factor,  $U^*$ 는 결정화 위치로 segment들이 이동하는데 필요한 활성화 에너지를 나타낸다. 또한  $f$  인자는  $2T_c / (T_m^0 + T_c)$ 를 나타내며  $T_\infty$ 는 고분자 사슬의 motion이 완전히 정지되는 온도로  $T_g - 30^\circ\text{C}$ 를 사용하였다.

Figure 4는  $\ln G + U^*/R(T_c - T_\infty)$  대  $1/T_c \Delta T f$ 의 Lauritzen-Hoffman Plot을 나타낸 것이다. 여기서 기울기를 구하여 기핵상수  $k_g$  값을 구할 수 있다. 구한 이차기핵상수  $k_g$  값을 가지고 다음과 같은 식 (3)을 적용하여 결정의 표면자유에너지값 항( $\sigma \sigma_e$ )을 구할 수 있다.

$$K_g = \frac{nb\sigma \sigma_e T_m^0}{\Delta h_f k} \quad (3)$$

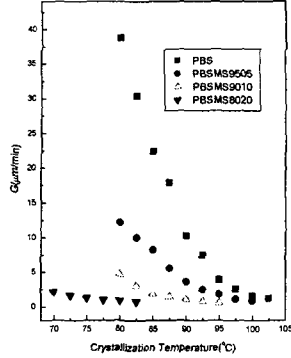


Figure 3. Spherulitic growth rates of PBMS copolymers as a function of crystallization temperature.

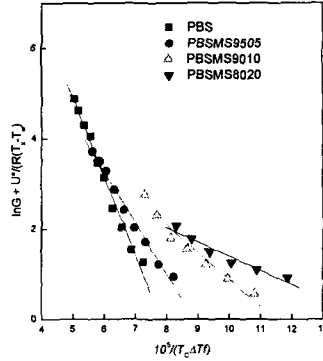


Figure 4. LH plots for PBMS copolymers.

Table 1. Results of the secondary nucleation analysis.

Sample No.	$K_g(K^2)$	$\sigma \sigma_e$ (erg/cm <sup>2</sup> )	
PBS	$0.751 \times 10^3$	745	
PBS	$0.551 \times 10^3$	560	Ref. [2]
PBMS9505	$0.566 \times 10^3$	571	
PBMS9010	$0.304 \times 10^3$	317	
PBMS8020	$0.178 \times 10^3$	192	

여기서  $n$ 은 결정성장양식을 나타내는 상수이며,  $b_0$ 는 layer thickness,  $k$ 는 Boltzmann 상수,  $\sigma$ 는 the lateral surface free energy,  $\sigma_e$ 는 the folded surface free energy를 나타낸다. 본연구에서는 PBS의 결정성장양식을 regime II로, 결정의 성장면을 (110)면으로 가정하고 식(3)을 적용하였다.

Lauritzen-Hoffman 이차기핵이론을 적용하여 구한 parameter 값들을 table 1에 나타내었다.  $\sigma \sigma_e$ 값은 PBS의 경우 745 erg/cm<sup>2</sup> 값을 나타내었다. 이는 T.Miyata가 구한 값보다는 높은 값으로 사용된 PBS의 분자량 및 촉매의 함량 등의 다른 조건에 기인한 결과로 해석된다. comonomer 함량이 증가할수록  $\sigma \sigma_e$ 값은 매우 낮아졌다. 일반적으로 공중합물의 경우 comonomer의 함량이 증가할수록 측면 표면자유에너지( $\sigma$ )보다는 사슬 접합과 관련 있는 접합 표면자유에너지( $\sigma_e$ )의 변화가 더 큰 것으로 알려져 있다. 따라서 comonomer의 함량이 증가할수록  $\sigma_e$ 값이 많이 떨어짐을 예상 할 수 있으며, 이는 결과치를 가지고 있는 comonomer의 함량이 증가할수록 chain folding 또는 crystal reentering 할 수 있는 가능성이 떨어짐을 시사한다. 즉 comonomer의 결과 구조가 chain folding을 저해하며, 또한 lamellar 내에서 배제된다고 해석할 수 있다.

### 5. 참고문헌

- 1) J.D.Hoffman and J.J.Weeks, *J.Res.Natl.Bur.Stand.*, **66a**, 13 (1962)
- 2) T.Miyata and T.Masuko, *Polymer*, **39**, 1399 (1998)
- 3) J.D.Hoffman, G.T.Davis and J.I.Lauritzen, Jr. in *treatise on Solid State Chemistry*, **3**, chapter 7, N.B.Hannay, Plenum, New York (1976)