

상호에스테르 교환반응 촉매가 Poly(ethylene naphthalate)/Poly(ϵ -caprolactone) 블렌드의 반응 용융가공에 미치는 영향

강호종

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과
(1998년 1월 22일 접수)

The Effect of Transesterification Catalyst on the Reactive Melt Blending of Poly(ethylene naphthalate)/Poly(ϵ -caprolactone)

Ho-Jong Kang

Center for Advanced Functional Polymers

Department of Polymer Sci. & Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea

†e-mail: hjkang@ns.dankook.ac.kr

(Received January 22, 1998)

요약: Poly(ethylene naphthalate) (PEN)/poly(ϵ -caprolactone) (PCL) 용융 블렌딩시 발생하는 상호에스테르 교환반응을 조절하기 위하여 Zn-acetate와 Sb_2O_3 를 에스테르 교환반응 촉매로 사용하여 PEN/PCL 블렌드를 제조하고 이들 촉매가 PEN/PCL 블렌드의 상호에스테르 교환반응 및 열적 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. Zn-acetate는 저온 반응가공시 효과적인 상호에스테르 교환반응 촉매로 확인되었으며, Sb_2O_3 는 고온에서 우수한 촉매 역할을 함을 알 수 있었다. 블렌드의 열적 특성은 상호에스테르 교환반응이 증가할수록 선형적으로 감소함을 확인할 수 있었으며 촉매 존재 유무, 반응 온도 등에 의하여 이러한 열적 성질의 감소 경향이 달라짐을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Zn-acetate and Sb_2O_3 were used as the catalyst to control the transesterification in reactive melt blending of PEN/PCL. The effect of catalysts on the transesterification and the thermal properties of PEN/PCL blends were investigated. It was found that Zn-acetate is effective on transesterification at low processing temperature, but on the other hand it is relatively less effective than Sb_2O_3 at high processing temperature. The thermal properties of PEN/PCL blends decrease linearly with increasing transesterification level. This linear relationship is dependent upon the existence of catalyst, the reaction temperature, and reaction time.

Keywords: poly(ethylene naphthalate), poly(ϵ -caprolactone), blends, catalyst, transesterification, thermal properties.

서론

폴리에스테르, 폴리아미드와 같은 축중합 고분자는 용융 블렌딩시 주쇄의 말단기에 있는 hydroxyl 혹은 carboxyl group의 intermolecular alcoholysis, intermolecular acidolysis 그리고 direct transesterification 등과 같은 반응을 유발시킨다. 이러한 반응

들은 그 과정이 복잡하고 반응조건 즉 반응온도, 반응시간, 반응물질의 종류 등에 따라 달리 진행되어지기 때문에 현재까지 어떠한 반응이 주된 반응인지 확실히 알려져 있지 않다. 하지만 어떠한 반응과정을 거침에 상관없이 다중블럭 혹은 랜덤 공중합체를 형성하고 이에 따라 블렌드 상용성,¹⁻⁴ 투명도 증가와⁵ 아울러 가공시 용융상태에서 분자량 분포를⁶ 일정하

게 하는 것으로 알려져 있다. 최근 들어 상호에스테르 교환반응을 이용한 반응 용융가공 기법은 새로운 고분자의 합성에 비하여 경제성이 우수하여 기존 고분자의 물성 증가의 한 방법으로서 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻¹⁷

또한 상호에스테르 교환반응을 이용한 반응용융가공은 합성고분자에 생분해성을 부여하기 위한 방법으로도 사용될 수 있다.⁷⁻¹² 본 연구진은 고내열성 폴리에스테르 필름소재인 PEN에 생분해기능을 부여하기 위하여, 우수한 상용성을 갖고 있으며 상대적으로 저렴한 분해성 지방족 폴리에스테르인 PCL을 블렌딩하여 PEN/PCL 블렌드를 제조하고¹¹ 이들의 생분해성에¹² 대하여 보고한 바가 있다. 연구결과, PEN 주쇄가 분해되는 진정한 의미의 생분해성 PEN/PCL 블렌드의 역할을 하기 위해서는 두 고분자 사이에서의 상호에스테르 교환반응에 의하여 생성된 공중합체의 생분해가 필연적이다. 따라서 높은 상호에스테르 교환반응 정도가 요구되어지나 용융상태에서의 이러한 반응은 상대적으로 어려운 것으로 알려져 있다. 이를 위하여 반응온도 및 시간을 증가시킬 경우 PEN의 열분해에 따른 열적 특성 및 기계적 특성의 감소를 초래하는 문제점을 갖는다. 따라서 되도록 낮은 가공 온도에서 상호에스테르 교환반응 속도 및 정도를 조절할 수 있는 적절한 촉매¹³ 및 inhibitor를¹⁴⁻¹⁷ 이용한 반응용융 가공방법이 고려되어야 한다.

본 연구에서는 이를 위하여 에스테르 교환반응 촉매를 이용한 PEN/PCL 반응 용융가공을 시도하였으며 사용 촉매가 이들 블렌드의 상호에스테르 교환반응에 미치는 영향과 이에 따른 블렌드의 물성 변화에 대하여 고찰하였다.

실 험

재료 및 블렌딩. 본 연구에서 사용된 poly(ϵ -caprolactone)은 분자량이 35000인 Union Carbide사의 PCL-700을 사용하였으며 poly(ethylene naphthalate)는 Tejin사의 필름용 PEN을 사용하였다. PEN과 PCL은 sigma blade를 갖는 Brabender사 internal mixer를 사용하여 반응온도 및 반응시간에 따른 블렌딩시 발현하는 상호에스테르 교환반응을 최소화하기 위하여 270 °C에서 5분동안 용융 블

렌딩하였다. 이때 조성비 (PEN/PCL)는 PEN의 우수한 물성을 유지할 수 있는 80/20으로 하였으며 상호에스테르 교환반응의 촉진을 위하여 Aldrich사의 Sb₂O₃와 Zn-acetate를 에스테르 교환반응 촉매로 0.3-3 wt% 첨가하였다. 반응온도 및 시간에 따른 촉매에 의한 상호에스테르 교환반응 변화를 고찰하기 위하여 촉매가 포함되지 않은 블렌드와 촉매가 포함된 블렌드 모두를 시차 열분석기를 이용하여 330, 350 °C에서 5분에서 최고 45분까지에서 질소기류하에 반응시켜 시료로 사용하였다.

상호에스테르 교환반응 정도 고찰. 상호에스테르 교환반응의 정도를 측정하기 위하여 200 MHz Varian (model Gemini 200) proton NMR을 사용하였다. 얻어진 블렌드 시료는 70/30 조성비의 deuterated chloroform/trifluoroacetic acid에 용해시켜 사용하였다. 상호에스테르 교환반응 정도의 정량적인 계산은 PEN과 PCL의 블렌딩에 의하여 생겨나는 PEN/PCL 공중합체의 proton의 특성 NMR 피크 면적을 계산하여 이를 전체 교환반응 가능한 proton의 백분율로 표시하였다. 순수 PEN의 경우 나프탈산 단위 -OC-C₁₂H₁₀-CO의 수소원자에 기인하는 8.1, 8.7 ppm에서의 피크와 에틸렌 글리콜 단위 -O-CH₂CH₂-O의 수소원자에 기인하는 4.9 ppm 피크를 볼 수 있으며 순수 PCL의 경우에는 4.2, 2.5, 1.7, 1.5 ppm에서 각 수소원자에서 기인하는 피크를 확인할 수 있다. PEN/PCL 블렌드의 경우 이들 피크 이외에도 4.8-4.5 ppm 사이에 새로운 피크가 발현하며 이들 면적 변화로서 상호에스테르 교환반응 정도를 구하였다.¹¹

열적 특성 고찰. 열적 특성 변화를 살펴보기 위하여 Mettler사 DSC 30 (differential scanning calorimetry)를 사용하여 블렌딩에 의한 열적 특성 변화를 고찰하였다. 시료의 무게는 10 mg 내외로 하였으며 승온속도는 분당 10 °C를 사용하였다. Scanning 온도의 범위는 30 °C에서 350 °C였다. 얻어진 DSC thermogram으로부터 블렌딩에 따른 PEN의 유리전이온도, cold crystallization온도 및 용융온도의 변화를 살펴보았다. 결정화도는 poly(ethylene naphthalate) 결정의 100% heat of fusion이 알려져 있지 않아 용융 및 cold crystallization의 ΔH 를 상대결정화도로 간주하여 이를 비교하였다.

결과 및 고찰

PEN/PCL의 용융반응 블렌딩시 앞에서 언급한 3가지 교환반응 메커니즘에 따라 상호에스테르 교환반응이 진행된다. 일반적으로 에스테르 고분자의 용융 블렌딩시 발현하는 상호에스테르 교환반응은 직접적인 에스테르 교환반응에 의하여 일어나는 것으로 알려져 있으나 이를 위해서는 고온 및 장시간의 반응이 요구된다. 또한 이 과정에서 PEN과 PCL의 열분해가 발현될 것이고 이는 블렌드의 물성저하 요인이 될 수도 있다. 상호에스테르 교환반응을 최대화시키고 동시에 열분해를 최소화시킬 수 있는 방법으로서 상호에스테르 교환반응 촉매의 사용을 고려할 수 있다.

Fig. 1은 촉매를 사용하지 않았을 경우 PEN/PCL 블렌드의 반응시간에 따른 NMR spectra의 변화를 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 270 °C에서 용융가공한 블렌드는 반응 전에는 순수 PEN과 PCL의 특성 피크만 보임에 따라 상호에스테르 교환반응이 전혀 일어나지 않음을 알 수 있다. 반응시간의 증가에 따라 4.2 ppm과 4.8 ppm사이에서 주위환경이 바뀐 ethylene moiety에 의하여 새로운 피크가 나타나며 또한 1.5 ppm과 2.5 ppm사이에서는 부수적인 반응에 의하여 새로운 피크가 나타남을 알 수 있다. 이러한 새로운 피크의 발현은 PEN의 에틸렌 글리콜과 PCL의 $-COO-CH_2-$ 의 피크가 다른 피크에 비하여 현저하게 감소하는 것으로 보아 상호에스테르 교환반응의 결과임을 확인할 수 있다. 하지만 350 °C에서 30분간 반응시켜도 PCL의 $-COO-CH_2-$ 의 수소에 기인하는 4.2 ppm의 피크가 상당한 크기로 존재함으로 보아 고온에서 장시간 반응시켜도 상호에스테르 교환반응이 최대한으로 발현되고 있지 않음을 알 수 있다. 따라서 보다 높은 효율의 상호에스테르 교환반응을 얻기 위해서는 이보다 높은 반응온도 및 긴 반응시간의 적용이 필요한 것을 확인할 수 있었다.

상호에스테르 교환반응 촉매의 사용은 낮은 온도에서 상호에스테르 교환반응 속도를 증가시켜 상대적으로 높은 상호에스테르 교환반응을 얻을 수 있다. Fig. 2는 촉매의 사용에 따른 NMR 피크의 변화를 나타내었다. 상대적으로 낮은 온도인 300 °C에서 반응시킨 경우 PCL의 4.2 ppm의 피크가 두 촉매를 사용한 경우 모두 현저하게 감소함을 알 수 있다. 이는

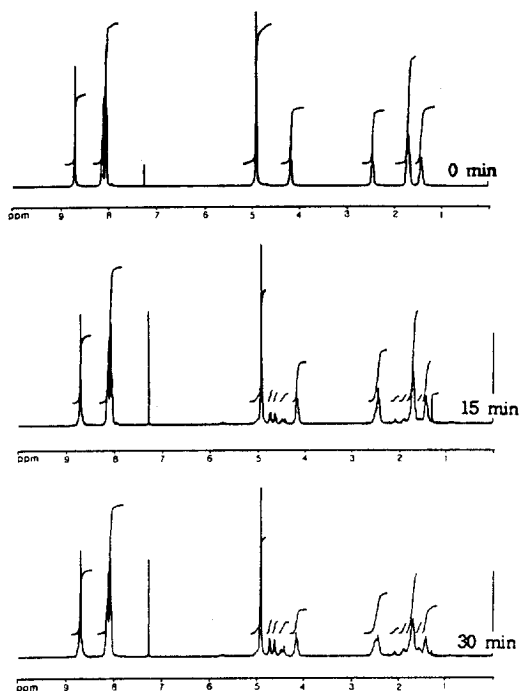
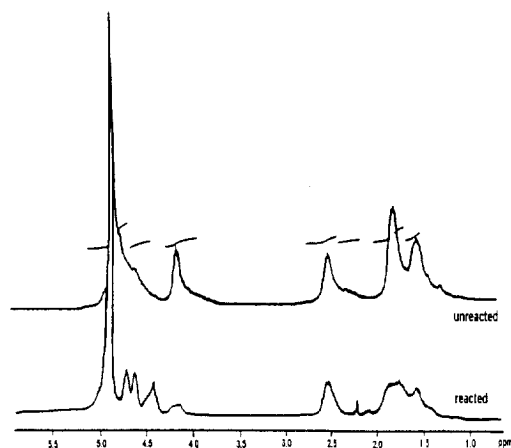


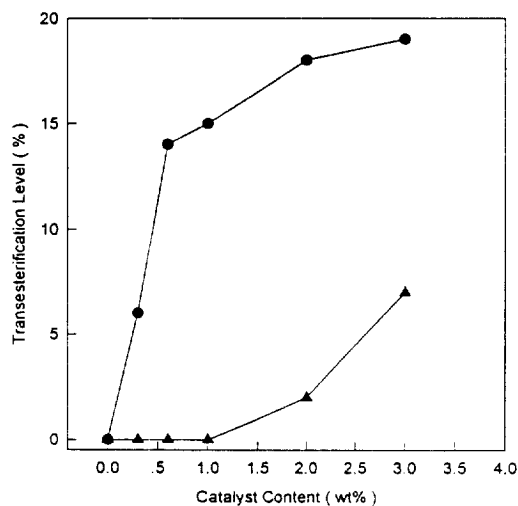
Figure 1. Proton NMR spectra of reacted PEN/PCL blends (80/20) without catalyst at 350 °C.

촉매에 의하여 상호에스테르 교환반응 속도가 증가했음을 반증한다. 또 하나의 특이한 점은 PCL의 $-COO-CH_2-$ 이외의 다른 수소에 기인하는 피크인 2.5, 1.7, 1.5, 4.2 ppm 피크의 감소를 볼 수 있는데 이는 상대적으로 내열 특성이 낮은 PCL이 촉매 하에서 열분해가 진행되는 것으로 생각되며 분해된 PCL이 보다 손쉽게 PEN과 결합하여 상호에스테르 교환반응을 상승시키는 결과를 가져올 것이며 아울러 PCL의 열분해에 의한 분자량 감소는 PCL 자체의 생분해성 증가에도 기여할 것으로 생각된다.

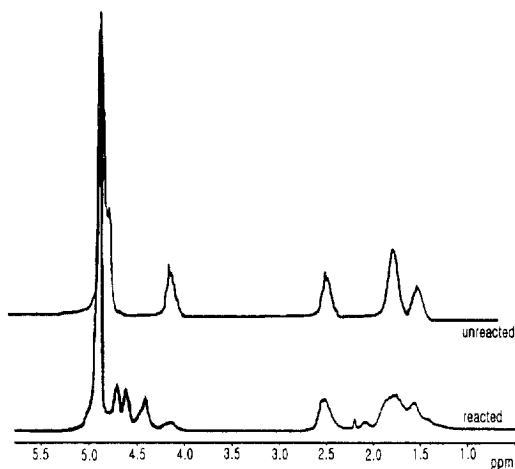
촉매의 종류에 따른 영향을 살펴보면 Fig. 2(a)의 Zn-acetate의 경우 낮은 온도에서 촉매를 사용하여 용융 블렌딩한 PEN/PCL 블렌드의 경우도 상호에스테르 교환반응을 유발시킨 시료와 같이 4.2 ppm과 4.8 ppm사이에서 피크 변화가 발현됨을 볼 수 있다. 이와는 달리 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 Sb_2O_3 를 첨가한 시료는 이러한 변화가 관찰되지 않음을 알 수 있다. 즉 낮은 온도에서 PEN/PCL의 상호에스테르 교환반응을 유발시키기 위해서는 Zn-acetate가 Sb_2O_3 에



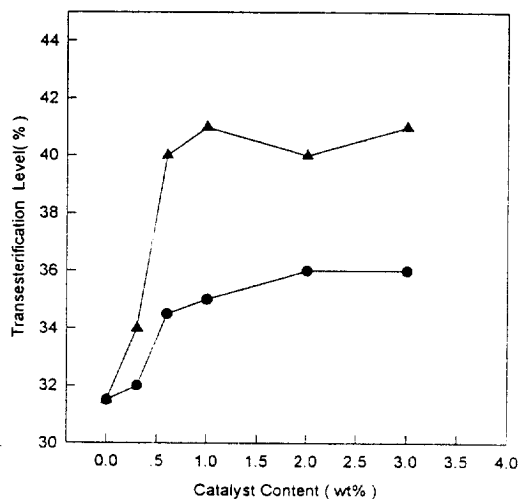
(a)



(a)



(b)



(b)

Figure 2. Proton NMR spectra of reacted PEN/PCL blends (80/20) with 0.6 wt% of catalysts at 300 °C ; (a) Zn-acetate and (b) Sb₂O₃.

비하여 더 효과적임을 확인할 수 있다. Fig. 3에 이들 촉매의 함량이 에스테르 교환반응에 미치는 영향을 나타내었다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 열처리 전의 시료의 경우, 즉 Zn-acetate가 첨가된 270 °C 용융 블렌딩에 의하여 얻어진 시료는 최대 18% 정도의 상호 에스테르 교환반응이 발현하는 반면 Sb₂O₃ 첨가 블렌드는 같은 온도의 블렌딩에 의해서는 상호 에스테르 교환반응이 일어나지 않음을 알 수 있다. 단, 촉매의 함량을 3 wt% 이상 넣었을 경우 8% 정

Figure 3. Effect of the amount of catalyst on the transesterification of PEN/PCL : (●) Zn-acetate ; (▲) Sb₂O₃. (a) unreacted PEN/PCL blend and (b) reacted PEN/PCL blend at 350 °C for 30 min.

도의 교환반응이 발현됨을 알 수 있었다. 하지만 촉매의 과다한 첨가는 이들 블렌드의 에스테르 교환반응시 블렌드의 점도를 현저히 감소시킴을 확인할 수 있었다.

이러한 반응조건에 따른 선택적인 촉매효과는 폴리 에스테르 합성에서의 합성단계별 다른 촉매를 사용하

는 이유와 같은 맥락에서 그 이유를 설명할 수 있다. 일반적으로 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 제조시 1차적으로 glycolic ester를 만들기 위하여 Zn-acetate는 dimethyl terephthalate와 glycol의 상호교환 반응의 촉매로서 사용되어지는 반면 Sb_2O_3 는 이들 glycolic ester의 축합중합의 촉매로 사용되어진다.¹⁴ 왜냐하면 Sb_2O_3 는 hydroxy end group이 존재할 경우 촉매로서의 역할이 현저히 감소하기 때문에 상대적으로 hydroxy end group이 많은 1차 반응에서는 적용하기가 어렵기 때문이다. 따라서 낮은 온도에서 용융가공시 상대적으로 alcoholysis에 의한 상호에스테르 교환반응이 적어 PCL과 PEN의 주쇄에 붙어있는 hydroxy end group이 많이 존재함에 따라 Sb_2O_3 에 의한 상호에스테르 교환반응의 증가가 어려운 것으로 생각된다.

Fig. 3(b)는 350 °C에서 30분간 반응시켰을 경우 촉매에 따른 상호 교환반응의 변화를 나타내었다. 반응전의 블렌드와는 달리 Sb_2O_3 를 촉매로 사용한 블렌드가 Zn-acetate를 사용한 블렌드보다 월등히 우수한 상호에스테르 교환반응을 보이며 이로부터 최고 40% 정도의 교환반응이 진행됨을 알 수 있었다. 이 경우 alcoholysis에 의하여 hydroxy end group이 상대적으로 감소하여 Sb_2O_3 가 상호 에스테르 교환반응의 촉매로서 그 기능이 증가되는 반면 Zn-acetate는 저온에서와는 달리 상대적으로 그 영향이 적음을 알 수 있다. 잘 알려진 바와 같이 Zn-acetate는 소량의 carboxyl end group에 의하여 그 촉매 기능이 현격히 저하되는 현상을 보인다. 따라서 고온 용융반응시 폴리에스테르의 열분해로 인해 필연적으로 발생하는 carboxyl end group에 의하여 Zn-acetate의 촉매기능이 상대적으로 약해짐에 따라 Sb_2O_3 에 비하여 그 효과가 적어지는 것으로 유추된다. 위의 실험 결과로 보아 반응온도 및 시간 설정에 의하여 원하는 상호에스테르 교환반응정도를 조절할 수 있으며 이러한 조건에 따라 촉매를 선택적으로 사용할 수 있을 것으로 생각된다. 또한 두 촉매 모두 1 wt% 이상의 촉매 사용시 상호에스테르 교환반응 증가가 크지 않음에 따라 이들 블렌드의 촉매 사용은 1 wt% 이하로 하는 것이 가장 효과적일 것으로 사료된다.

Fig. 4에 열처리 시간에 따른 상호에스테르 교환반응의 변화를 나타내었다. 촉매를 사용하지 않는 경우

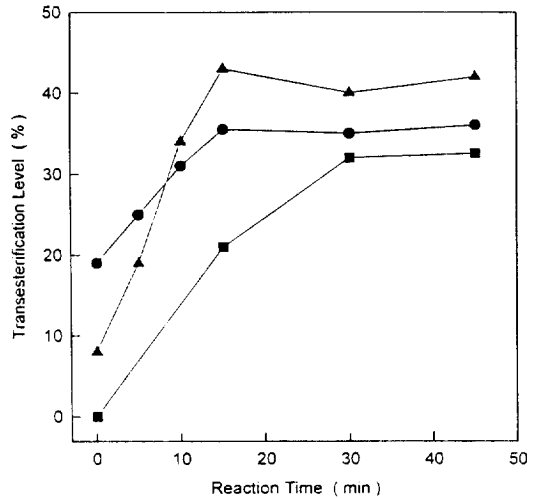


Figure 4. Effect of reaction time on the transesterification of PEN/PCL blends with and without catalysts: Amount of catalyst is 3 wt% and reaction temperature is 350 °C; (●) zn acetate; (▲) Sb_2O_3 ; (■) without catalysts.

이들 블렌드의 조성비에서 최대의 상호에스테르 교환반응을 얻기 위해서는 350 °C에서 30분 이상이 소요됨을 알 수 있다. 그러나 촉매를 사용할 때 최대 상호에스테르 교환반응을 얻기 위한 반응시간은 15분 이내로 단축시킬 수 있으며 아울러 상대적으로 높은 상호에스테르 교환반응을 얻을 수 있다. 즉 촉매의 사용이 불필요한 반응시간에 따라 발현할 수 있는 PEN의 열분해를 최소화시킬 수 있으며 이로 인한 블렌드의 물성감소를 최소화시킬 수 있음을 알 수 있다.

Figs. 5-7은 상호에스테르 교환반응이 블렌드의 열적 특성에 미치는 영향을 나타내었다. Fig. 5는 PEN/PCL 블렌드에 있어서 상호에스테르 교환반응이 PEN의 용융온도에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 촉매의 함유 유무, 반응시간 및 온도 등과 같은 상호에스테르 교환반응의 조건들과는 관계없이 용융온도는 상호에스테르 교환반응이 증가함에 따라 선형적인 감소 관계를 갖음을 알 수 있다. 즉 용융온도는 PEN/PCL 블렌드에 발현된 PEN/PCL 공중합체의 함량과 직접적인 관계가 있음을 알 수 있다. 공중합체의 증가에 따라 PEN 결정의 에너지 준위가 떨어지고 따라서 낮은 온도에서도 쉽게 용융되어짐을 의미한다. 이러한 공중합체의 첨

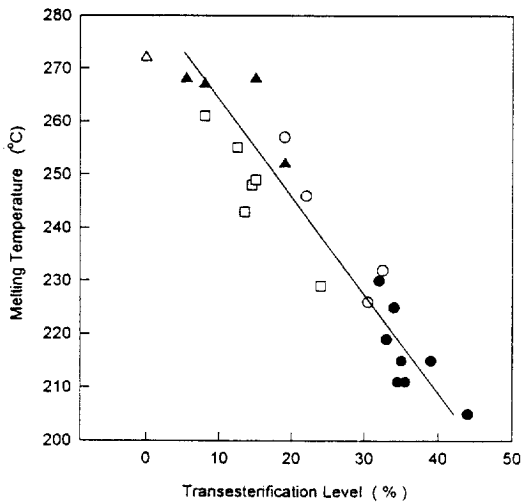


Figure 5. The relationship between the melting temperature and the transesterification of PEN/PCL blends: (○) reacted blend at 350 °C; (△) unreacted blend; (□) reacted blend 330 °C. Open symbol for data of blend without catalyst, closed symbol for data of blend with catalyst.

가에 의한 용융온도의 조절은 폴리에스테르의 합성시 흔히 많이 사용되어져 왔다.

Fig. 6은 상호에스테르 교환반응이 cold crystallization 온도에 미치는 영향을 나타내었다. 용융온도와 마찬가지로 상호에스테르 교환반응이 증가할수록 cold crystallization 온도는 감소하나 감소정도가 촉매의 사용 및 반응온도에 따라 달라짐을 알 수 있다. 즉 같은 정도의 상호 교환반응을 갖는 블렌드에 있어서 촉매없이 낮은 온도에서 열처리한 경우 더 낮은 cold crystallization 온도를 갖음을 알 수 있다. Cold crystallization은 반응 용융블렌딩시 이들의 냉각조건에 의하여 결정화가 완전히 이루어지지 못한 결정들이 DSC scanning시 재결정을 이루는 과정에서 나타나는 enthalpy 피크이다. 따라서 cold crystallization 온도가 낮다는 것은 블렌딩시 생성된 미완성 결정의 에너지 준위가 높아 낮은 온도에서도 쉽게 완전 결정화가 됨을 의미한다. 따라서 고온 반응 및 촉매의 사용은 PEN의 결정형성을 어렵게 함을 간접적으로 알 수 있다. 촉매의 사용 및 높은 반응온도 그리고 장시간의 반응은 1차적으로 블록 공중합체를 형성시켰다가 반응이 계속적으로 일어나면 점차

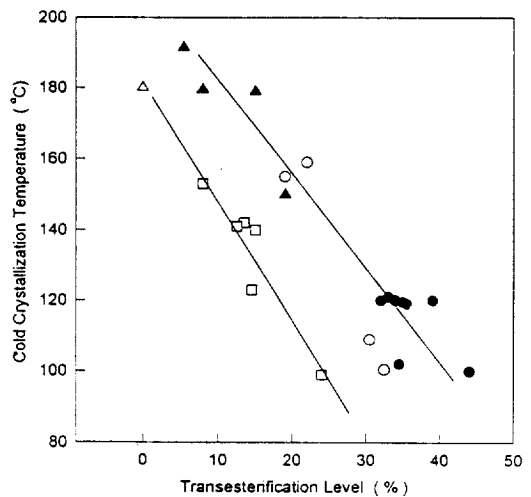


Figure 6. The relationship between the cold crystallization temperature and the transesterification of PEN/PCL blend: (○) reacted blend at 350 °C; (△) unreacted blend; (□) reacted blend 330 °C. Open symbol for data of blend without catalyst, closed symbol for data of blend with catalyst.

블록의 길이가 짧아지면서 랜덤 공중합체의¹⁸ 형성도 가능하게 된다. 따라서 이러한 랜덤 공중합체의 형성은 PEN의 결정형성을 방해하는 직접적인 요인으로 작용될 수 있다.

Fig. 7은 상호에스테르 교환반응에 따른 이들 블렌드의 상대 결정화도의 변화를 나타내었다. 촉매를 함유하지 않은 PEN/PCL 블렌드와 반응 열처리를 하지 않은 촉매 함유 PEN/PCL 블렌드의 경우 다소 차이는 있지만 상호 교환반응 정도에 관계없이 상대 결정화도가 유사함을 알 수 있다. 이와는 달리 열처리에 의하여 상호 교환반응이 발현한 촉매함유 블렌드의 경우에는 적은 양의 상호에스테르 교환반응에 의해서도 상대 결정화도가 현저히 감소됨을 확인할 수 있다. 일반적으로 공중합체의 형성은 블렌드의 결정형성을 방해하고 함량이 증가할수록 결정화도가 낮아짐이 보편적이다. 하지만 Fig. 7에서 보는 바와 같이 블렌드의 조성비를 일정하게 하여 낮은 온도에서 반응시킨 블렌드의 경우, 상호에스테르 교환반응 정도에 관계없이 유사함으로 보아 상호에스테르 교환반응 정도 이외에 결정화도에 영향을 미치는 또 다른 요인이 있음을 알 수 있다. 이러한 요인으로서 가공

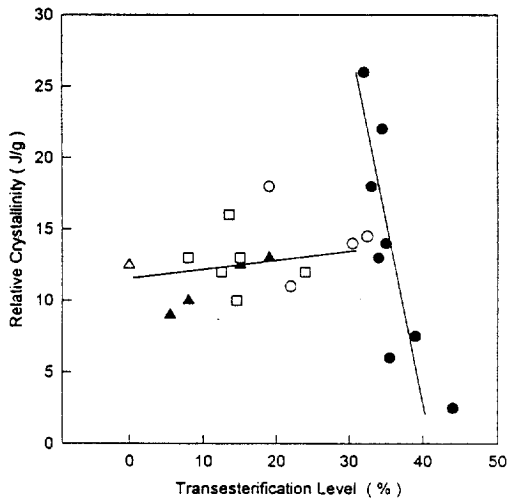


Figure 7. Effect of the transesterification on the relative crystallinity of PEN/PCL blends: (○) reacted blend at 350 °C; (△) unreacted blend; (□) reacted blend 330 °C. Open symbol for data of blend without catalyst, closed symbol for data of blend with catalyst.

조건에 따라 형성되는 공중합체의 형태적인 변화를 고려할 수 있다. 즉, PEN 주쇄에 연결되는 공중합체의 sequence가 가공조건에 따라 서로 다를 것으로 생각되고 이는 블렌드의 결정화도와 매우 밀접한 관계를 가질 것으로 생각된다. 즉 낮은 온도에서의 반응용융가공시 발현할 것으로 예측되는 공중합체가 블록공중합체의 형태로 sequence가 연결된다면 상대적으로 결정화도는 상호 교환반응 정도와 관계가 적은 반면 촉매 하에 높은 온도에서 반응가공시 생성된 랜덤 공중합체의 형태인 경우에는 상호 교환반응 정도가 이들 블렌드의 절대적인 영향을 미칠 것으로 생각된다. 현재 본 연구진은 반응조건이 형성되는 PEN/PCL 공중합체의 sequence에 미치는 영향에 대하여 연구를 수행 중에 있다.

Fig. 8은 PEN의 무정형 주쇄의 움직임을 나타내는 유리전이온도의 상호에스테르 교환반응에 따른 변화를 나타내었다. 위에서 언급한 cold crystallization 온도의 상호에스테르 교환반응 영향과 유사한 경향성을 보여주고 있다. 상호 교환반응이 증가될수록 유리전이온도가 낮아지고 같은 정도의 상호에스테르교환반응의 경우 낮은 온도에서 촉매없이 반응시킨 블렌드의 유리전이온도가 더 낮아지고 있음을 알 수

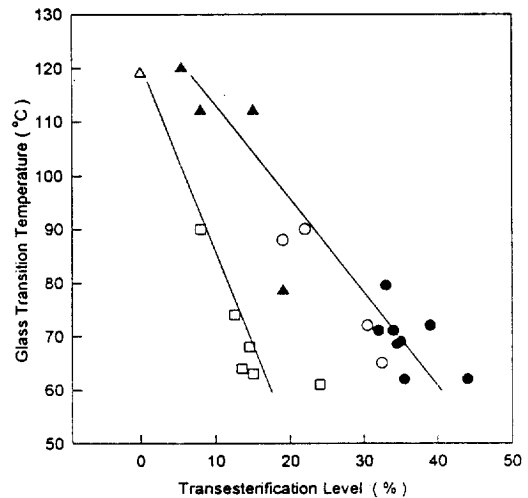


Figure 8. The relationship between the glass transition temperature and the transesterification in PEN/PCL blends: (○) reacted blend at 350 °C; (△) unreacted blend; (□) reacted blend 330 °C. Open symbol for data of blend without catalyst, closed symbol for data of blend with catalyst.

있다. 상호에스테르 교환반응의 증가는 이들의 공중합체를 증가시키고 따라서 블렌드의 상용성을 증가시켜 PCL이 PEN의 유리전이온도를 낮춤을 알 수 있으며 또한 PEN주쇄에 포함된 공중합체가 PEN의 주쇄를 유연하게 함으로서 낮은 온도에서의 움직임이 용이하기 때문으로 예측된다. 또한 이러한 주쇄의 유연성은 이들 공중합체의 sequence와 밀접한 관계를 가질 것으로 예측되고 이는 촉매 및 반응온도에 따라 달라져 같은 상호에스테르 교환반응 정도를 갖고 있어도 서로 다른 유리전이온도를 보여 주는 것으로 생각된다.

결 론

에스테르 교환반응 촉매를 이용한 PEN/PCL 반응용융 블렌딩을 시도하여 사용 촉매가 이들 블렌드의 상호에스테르 교환반응에 미치는 영향과 이에 따른 블렌드의 물성 변화에 대하여 고찰하였다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Zn-acetate는 PEN/PCL 블렌드의 저온 반응용융가공의 상호에스테르 교환반응 촉매로서 더 효과

적이고 Sb_2O_3 는 고온 반응 용융가공의 촉매로서 적합함을 알 수 있었다. 반응온도 및 반응시간 설정에 의하여 원하는 상호에스테르 교환반응 정도를 조절할 수 있으며 이러한 조건에 따라 촉매가 선택적으로 사용되어야 함을 알 수 있었다. 두 촉매 모두 촉매의 양은 1 wt% 이하로 하는 것이 가장 효과적임을 확인할 수 있었다.

2. PEN/PCL 블렌드의 열적 특성은 상호에스테르 교환반응이 증가할수록 감소함을 보이며 이러한 감소는 상호에스테르 교환반응으로부터 발현된 PEN/PCL 공중합체의 함량과 이들의 형태에 따라 달라짐을 알 수 있었다.

3. 상호에스테르 교환반응이 상대 결정화도 및 cold crystallization 온도에 미치는 영향으로부터 블렌드의 결정화 거동이 반응온도, 시간 혹은 촉매의 사용유무에 따라 변하는 공중합체의 sequence와 매우 밀접한 관계가 있음을 유추할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 기능성 고분자 신소재 연구센터를 통한 한국과학재단의 지원과 1994년도 단국대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. L. H. Wang, L. M. Yang, and R. S. Poter, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B29**, 476 (1990).
2. R. S. Poter, J. M. Jonza, M. Kimura, C. R. Desper, and E. R. George, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 55 (1989).
3. G. Montaudo, M. S. Montaudo, E. Scamporrino, and D.

- Vitalini, *Macromolecules*, **25**, 5099 (1992).
4. J. Devaux, P. Godard, and J. P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 229 (1982).
5. M. E. Stewart, A. J. Cox, and D. M. Naylor, *Polymer*, **34**, 4060 (1993).
6. A. M. Kotliar, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **21**, 180 (1980).
7. Y. Kumagai and Y. Doi, *Polymer Degradation and Stability*, **35**, 87 (1992).
8. M. Gada, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, in "Biodegradable Plastics and Polymers", p. 177, Y. Doi and K. Fukuda Eds., Elsevier Sci., New York, 1994.
9. Y. Tokiwa and A. Iwamoto, in "Biodegradable Plastics and Polymers", p. 190, Y. Doi and K. Fukuda Eds., Elsevier Sci., New York, 1994.
10. H. S. Jun, B. O. Kim, Y. C. Kim, H. N. Chang, and S. I. Woo, in "Biodegradable Plastics and Polymers", p. 498, Y. Doi and K. Fukuda Eds., Elsevier Sci., New York, 1994.
11. K. Han and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **20**, 224 (1996).
12. K. Han and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, (submitted).
13. L. H. Wang, M. Lu, X. Yang, and R. S. Poter, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B29**, 171 (1990).
14. S. G. Hovenkamp, *J. Polym. Sci.*, **9(A-1)**, 3617 (1971).
15. M. F. Cheung, A. Golovoy, R. O. Cater III, and H. van Oene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 476 (1989).
16. K. R. Carduner, R. O. Cater III, M. F. Cheung, A. Golovoy, and H. van Oene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 963 (1990).
17. M. F. Cheung, A. Golovoy, R. O. Cater III, and H. van Oene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 977 (1990).
18. J. F. Kenney, *Polym. Eng. Sci.*, **8**, 216 (1968).