

PBS-PTMG Segmented Block Copolymer의 합성 및 분석

박영효 · 조창기[†]

한양대학교 공과대학 섬유공학과, 한양대학교 신소재공정공학원

(1998년 3월 27일 접수)

Synthesis and Characterization of PBS-PTMG Segmented Block Copolymer

Young Hyo Park and Chang Gi Cho[†]

Department of Textile Engineering, Graduate School of Advanced Materials
and Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

[†]e-mail: cgcho@email.hanyang.ac.kr

(Received March 27, 1998)

요약: Poly(butylene succinate) (PBS)와 poly(tetramethylene glycol) (PTMG, $M_n=2000$)을 공중합하여 polyester-polyether segmented block copolymer를 합성하고 조성에 따른 열적 거동과 기계적 성질을 알아보았다. PBS 단일중합체의 용점은 115.2 °C였으나 70 wt%의 PTMG가 공중합되면 용점이 83.0 °C까지 내려감을 알 수 있었다. 시차주사열량계 (DSC)로 측정된 ΔH_f (heat of fusion)에서 구한 결정화도는 소프트세그먼트가 5~21%, 하드세그먼트가 53~67% 정도의 값을 보였다. PBS 단일중합체의 절단강도는 37.3 MPa이었으나 PTMG가 첨가됨에 따라 점차 감소하여 PTMG함량이 70 wt%인 공중합물의 경우 24.0 MPa로 약 1/3정도가 감소하였다. 이에 비해 절단신도는 PBS 단일중합체가 100%, 이 후 PTMG함량 증가에 따라 증가하여 PTMG함량이 70 wt%인 공중합물이 800%로써 약 8배로 신도가 향상되었다. 일정 연신율로 연신시킨 후의 복원율에서는 PTMG 함량 40 wt% 공중합물에 비해 PTMG 함량이 70 wt%인 공중합물의 복원율이 약 2배 정도 증가하였다.

ABSTRACT: Polyester-polyether segmented block copolymers of poly(butylene succinate) (PBS) and poly(tetramethylene glycol) (PTMG, $M_n=2000$) with various compositions were synthesized. Their thermal and mechanical properties were investigated. The melting point of PBS control was 115.2 °C and the melting point of the copolymer containing 70 wt% of PTMG was 83.0 °C. Crystallinity of soft segment was 5~21% and that of hard segment was 53~67%. Breaking stress of PBS control was 37.3 MPa but decreased with increasing PTMG content. In the case of the copolymer containing 70 wt% of PTMG, breaking stress was 24.0 MPa. Contrary to the decreasing breaking stress, breaking strain increased from 100% for PBS control to 800% for the copolymer containing 70 wt% of PTMG. The shape recovery ratio of the copolymer containing 70 wt% PTMG was almost twice of that of the copolymer containing 40 wt% PTMG.

Keywords: poly(butylene succinate), poly(tetramethylene glycol), polyester-polyether segmented block copolymer, shape recovery.

서 론

지방족 폴리에스테르는 축중합, 환상단량체의 개환 중합, 폴리에스테르간 에스테르 교환반응 등을 통하여 합성되며, 생분해성이 요구되는 용도로의 많은 응용이 시도되고 있다. 대표적인 지방족 폴리에스테르로는 polyglycolide, polylactide, 또는 이들의 공중합물이 있으며, 이들은 수술용 봉합사나 약물방출 조절제와 같이 의료용으로 사용되는 특수고분자이다.¹ 그러나 폴리카프로락톤, poly(ethylene succinate) (PES), 그리고 poly(butylene succinate) (PBS)와 같은 지방족 폴리에스테르들은 대부분 용점이 낮고 물성과 가공성이 좋지 않기 때문에 용도가 크게 제한되어 왔다.

이를 보완하기 위한 하나의 시도로 Kricheldorf는 폴리카프로락톤과 폴리아미드의 공중합을 시도하였고, 또한 폴리에틸렌과의 블렌드 등도² 시도하였는데, 이와 같은 시도들은 물성의 향상과 생산비용의 절감을 통하여 생분해성 고분자를 다양한 분야에 적용할 수 있게 해준다. 이 외에도 폴리에스테르-폴리에테르계 공중합체를 의료용 고분자로 응용하려는 여러 시도가 행해졌는데, Albertsson의 연구자들은 PES와 PEG를 공중합하여 수술용 봉합사와 약물 방출 조절제로 응용하려는 연구를 진행하였고,³ Xiong의 연구자들은 polylactide (PLA)와 PTMG를 공중합하여 PTMG 함량에 따른 약물 방출 효과에 관해 조사하였다.⁴ 공중합체나 블렌드에 의한 생분해성 고분자의 개발연구는 생분해성을 저하시키는 문제점이 있지만 폴리에테르와 지방족 폴리에스테르를 공중합할 경우에는 고분자의 생분해성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다.⁵

PBS는 용점이 115 °C인 결정성 고분자로 지방족 폴리에스테르로써는 비교적 높은 용점과 빠른 결정화 속도를 보이지만 전반적으로 범용 고분자들에 비하여 열안정성 및 물성이 떨어지며 경제적인 측면에서 생산비용이 많이 드는 단점이 있다. 기계적 성질을 향상시키기 위하여 PBS에 PBT와 같은 이성분을 도입할 경우 인장강도 및 신율의 향상을 꾀할 수 있다는 연구가 있으나⁶ 기대에는 크게 못미치고 있다. 현재 국내에서 몇가지 상품명으로 이성분을 도입한 PBS 공중합물이 시험생산되고 있으나, 위와 같은 이유 때문

에 상업화가 지연되고 있다. 한편 PBS에 새로운 성질을 부여하여 고부가가치를 지닌 재료로 이용하려는 연구가 Huang 등의 연구자들에 의해 진행되었는데, 이들은 알칼리 금속염과의 착화합물에 의해 PBS를 이온전도성 고분자로 응용하려는 시도를 한 바 있다.⁷

한편 PBS를 hard segment로 하는 세그먼트공중합체를 합성하였을 경우 soft segment의 종류에 따라서 탄성, 신도의 개선, 및 소수성 고분자에 대한 친수성 부여 등, 여러 가지 성질의 개선이 기대되며, Albertsson의 연구에서와 유사하게 PBS의 생분해성을 이용한 특수용도의 개발이 기대된다. 그러나, 현재까지의 폴리에스테르-폴리에테르계 세그먼트공중합체의 연구는 대부분 poly(ethylene terephthalate) (PET) 또는 poly(butylene terephthalate) (PBT)와 같은 방향족 폴리에스테르를 가지고 연구되었고, PBT-PTMG와 같은 좋은 기계적 성질을 갖는 공중합체의 연구가 주를 이루고 있으며,⁸ 이와는 좀 다르게 방향족 폴리에스테르-폴리에테르 공중합물을 의료용 고분자로 이용하려는 몇가지 시도들도 있다.⁹⁻¹¹ 한편 PEG, poly(propylene glycol), PTMG와 같은 폴리에테르들 중에서는, PTMG를 사용한 것이 용융점 및 2차열전이온도가 낮으며 탄성회복 및 기계적 성질이 우수하다고 알려져 있다.¹²

본 연구는 생분해성 고분자인 PBS를 이용하여 이용가치가 높은 고분자물질을 합성하는 일련의 연구 중 하나이며, 여기에서는 PBS의 기계적 성질을 향상시키기 위하여 PBS를 hard segment로 하고 PTMG를 soft segment로 하는 탄성체를 합성하였으며, 공중합체의 분자조성과 열적 성질과의 관계, 그리고 기계적 성질과의 관계가 연구되었다.

실 험

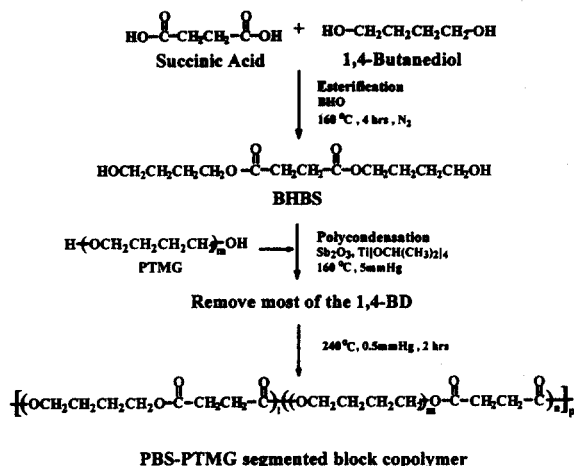
시약 및 재료. Succinic acid (SA), 1,4-butanediol (1,4-BD)은 Shinyo Chemical과 Junsei Chemical의 제품을, polyol로는 수평균 분자량이 2000인 poly(tetramethylene glycol) (PTMG, 상품명: TERATHANE® 2000, Dupont)와 반응 촉매로는 titanium isopropoxide (TIP), antimony trioxide (ATO), butyltin hydroxide (BHO) 등의 Aldrich사 제품을 구입한 상태로 사용하였다.

공중합물의 합성. Pyrex로 제작된 에스테르 반응 장치에 SA와 1,4-BD를 2.3 mol비로 투입하고 촉매로 BHO (1×10^{-3} mol/mol. acid)를 투입하여 질소 기류하 상압에서 150 °C의 온도로 반응물을 완전히 용해시킨 후 170~190 °C의 일정한 온도로 승온하여 반응물을 교반하면서 반응하였다. 계산된 양의 부반응물 (H_2O , 잔여 1,4-BD)이 유출될 때까지 반응시킨 후 생성물을 공기중에서 냉각시켜 흰색의 oligomer인 bishydroxybutyl succinate (BHBS)를 합성하였다. 합성된 BHBS와 PTMG를 각 wt% 단위로 정량한 뒤 촉매인 ATO, TIP (각각 5×10^{-6} mol/g. oligomer)와 함께 유리로 제작된 반응튜브에 투입하여 반응온도 240 °C로 고진공 (<0.5 torr) 하에서 2시간 반응시켰다. 이렇게 하여 PTMG함량이 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 wt%인 8개의 segmented block copolyester를 합성하였고 (이후, PTMG함량이 0 wt%인 PBS-PTMG 공중합물은 SG100, PTMG함량 30 wt%인 공중합물은 SG73이라 함), soft segment의 용점변화를 확인하기 위해 PTMG함량이 45, 55 wt% (SG5545, SG4555)인 copolyester를 합성하여 총 10개의 시료를 합성하였다 (Scheme 1).

분석.

1H -NMR 측정: PBS-PTMG 공중합물의 조성을 확인하기 위하여 200 MHz의 1H -NMR (Varian Co.)을 사용해 공중합물들을 각각 5 wt%씩 $CDCl_3$ 에 용해하여 측정하였다.

열적 성질의 측정: PTMG함량에 따른 용점과 결정화도 측정을 위해 intracooler가 부착된 시차 주사 열량계 (DSC, Perkin Elmer, DSC7)를 사용해 질소 기류하에서 측정하였다. 온도와 용융 열량은 indium과 zinc를 사용하여 보정을 하였다. 공중합체 시료를 각각 10 ± 0.1 mg씩 정량하여 알루미늄 팬에 넣은 후 -70 °C에서 10분간 유지한 뒤 -70~150 °C의 구간에서 승온 속도 20 °C/min으로 1차 가열을 하고 용융시료를 분당 500 °C의 속도로 -70 °C까지 급냉한 뒤 1차 가열과 같은 절차로 2차 가열을 행하였다. 시료의 결정화 현상을 알아보기 위해 용융 시료를 150 °C에서 10분간 유지해 시료의 열이력을 없앤 후 150~-70 °C의 구간에서 분당 20 °C의 감온 속도로 cooling scan을 행하였다.



PBS-PTMG segmented block copolymer

Scheme 1. Synthesis of PBS-PTMG segmented block copolymer.

인장성질 측정: 인장성질은 ASTM D638-91⁴⁾에 의하여 측정하였다.¹³⁾ 각각의 시편을 완전 건조시킨 다음 conditioning (온도: 23 ± 2 °C, 상대 습도: 50 ± 5 %, 40시간)처리를¹⁴⁾ 한 뒤, INSTRON사의 Universal Testing Machine Instron 4465를 이용하여 측정하였다. 실험에 사용된 시편의 규격은 폭 19 mm, 길이 115 mm, 두께 0.35~0.40 mm이고, cross head speed는 20 mm/min., gauge length는 64 mm, load cell capacity는 1 KN으로 하였다. 각 시편당 최소 5개의 시료를 측정하여 평균값을 계산하였다.

복원을 실험. PTMG함량에 따른 공중합체의 탄성과 연신율에 따른 hard segment와 soft segment 결정화도의 변화를 알아보기 위해 복원을 실험과 복원을 실험후의 시편에 대한 열적 성질을 측정하였다. PTMG 함량이 40, 70 wt%인 공중합물을 사용하여 인장성질 측정시와 같은 규격 (ASTM D638-91⁴⁾)으로 제작된 시료를 준비한 뒤, cross head speed 50 mm/min, gauge length 64 mm, load cell capacity 1 KN으로 하여 다음과 같은 방법으로 복원을 실험을 행하였다. 각 시편당 최소 5개의 시료를 측정하여 평균값을 계산하였다.

복원율 (Shape Recovery Rate) 실험:

1. 시편을 T_g 이상 T_m 이하의 온도 (18 °C)에서 정해진 연신율만큼 연신 후 1분간 고정

1) PTMG 40 wt% 공중합물: 각각 100, 200,

300% (K 배) 연신 후 1분간 고정

2) PTMG 70 wt% 공중합물 : 각각 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700% 연신 후 1분간 고정

2. 고정을 해제한 후 T_g 이상 T_m 이하의 온도 (18 °C)에서 10분간 방치한 뒤의 길이 (L_1)를 측정

$$\text{복원율}(\%) = \frac{K \cdot L_0 - L_1}{(K-1) \cdot L_0} \times 100$$

K : 연신비

L_0 : gauge length (64 mm)

L_1 : 10분 방치후의 길이

복원율 실험 후 연신율에 따른 결정화도 측정: 복원율 실험을 행한 후의 PTMG 40 wt% 공중합체 시편 3개와 PTMG 70 wt% 공중합체 시편 7개의 연신 부위와 복원율 실험 전의 PTMG 40, 70 wt% 공중합체 시편 2개를 각각 10 ± 0.1 mg씩 정량하여 알루미늄 팬에 넣은 후, -70 °C에서 10분간 유지한 뒤 -70~150 °C의 구간에서 승온 속도 20 °C/min으로 1차 가열을 행하여 각 연신율에 따른 hard segment와 soft segment 결정화도 변화를 알아보았다.

점도평균 분자량 측정. Table 2에 나와있는 점도평균 분자량은 0.5, 0.3, 0.1 (g/dL)의 농도에서 specific viscosity ($[\eta]_{sp}$)와 intrinsic viscosity (I. V., $[\eta]$)를 구하여 식 (1)의 Mark-Houwink-Sakurada 식에 대입하여 계산하였다.¹⁵

$$[\eta] = KM_v^a \quad (1)$$

$$K = 2.44 \times 10^{-4}$$

$$a = 0.79$$

M_v = 점도평균 분자량

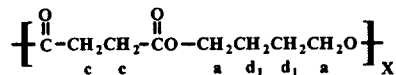
점도측정에 사용된 용매는 o-chlorophenol (Junsei Chem.)이며, Ubbelohde viscometer (Witeg Co.)를 사용하여 25 ± 0.1 °C의 항온조에서 5회 측정 후 평균값을 계산하였다.

결과 및 고찰

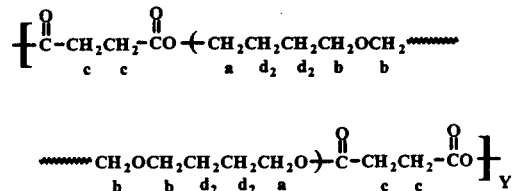
¹H-NMR 결과 분석. PBS-PTMG 공중합물내의

조성비는 hard segment unit (PBS unit)와 soft segment unit (PTMG unit)으로 구분하여 다음 식으로 구해 투입 조성과 ¹H-NMR에 의한 조성비를 Table 2에 나타내었다. 이에 의해 투입된 PTMG의 함량과 ¹H-NMR에 의해 분석된 공중합물 내의 실제 PTMG함량이 잘 일치함을 알 수 있었다.

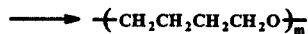
Hard segment:



Soft segment:



PTMG는 다음의 반복단위로 나타내어진다.



$$4X + 4mY = d_1 + d_2 \text{ (protons of } -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \text{ in butylene group)}$$

$$4(m-1)Y = b \text{ (protons of } -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2- \text{ in PTMG group)}$$

투입된 PTMG의 수평균 분자량이 2000이므로 이에 의하여 m 을 구하면 다음과 같이 되고,

$$m = \frac{2000 - 18.02 (\text{H}_2\text{O})}{72.11 (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)} \approx 27.49$$

이 값을 위 식에 대입하여 각 공중합물에서의 X 와 Y 를 구하였다.

PBS 단일중합체의 경우 Table 1에 나와 있는 바와 같이 succinate에 의한 양성자 피크 (c : 2.61 ppm)와 butylene group의 양성자 피크 (a : 4.08-4.12 ppm, d_1 : 1.61-1.71 ppm)를 확인하였다.

SG91 공중합물에서부터는 투입된 PTMG에 의한 새로운 양성자 피크 (b : 3.37-3.40 ppm)가 나타나기 시작하고, 1.6 ppm 근처에서의 양성자 피크 ($-\text{CH}_2-$

Table 1. ^1H NMR Chemical Shifts of PBS-PTMG Copolymer

segment	proton	symbol	chemical shift (δ/ppm)
PBS	$\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	c	2.6
	$\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2-$	a	4.1
	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	d_1	1.69
PTMG	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$	b	3.4
	$\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2-$	a	4.1
	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	d_2	1.6

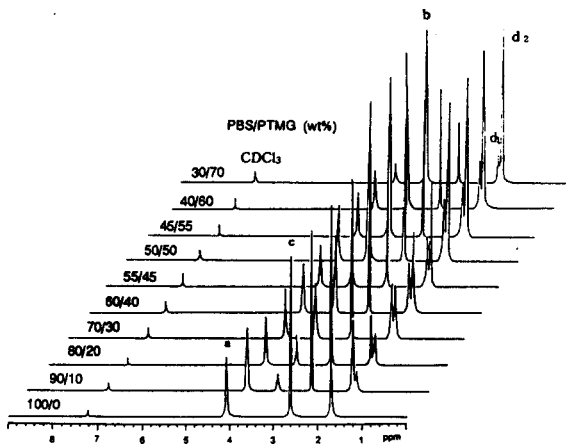


Figure 1. 200 MHz ^1H -NMR spectra of PBS-PTMG copolymers in CDCl_3 .

CH_2 -에 의한)가 2종류(d_1 , d_2)로 split됨을 알 수 있다. 공중합물내의 PTMG 함량이 증가할수록 3.4 ppm 부근의 피크 역시 같이 증가함을 확인하였고, 1.6 ppm 부근에서 split된 피크에서도 PTMG내의 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 에 의한 양성자 피크(d_2)가 점차 증가하고 1,4-BD의 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 에 의한 양성자 피크(d_1)는 점차 감소하는 것을 확인하였다 (Fig. 1).

열적 성질의 분석. Fig. 2에 나와있는 DSC 2차 가열곡선을 보면 soft segment에 의한 용융피크와 hard segment에 의한 용융피크, 두 개의 용융피크가

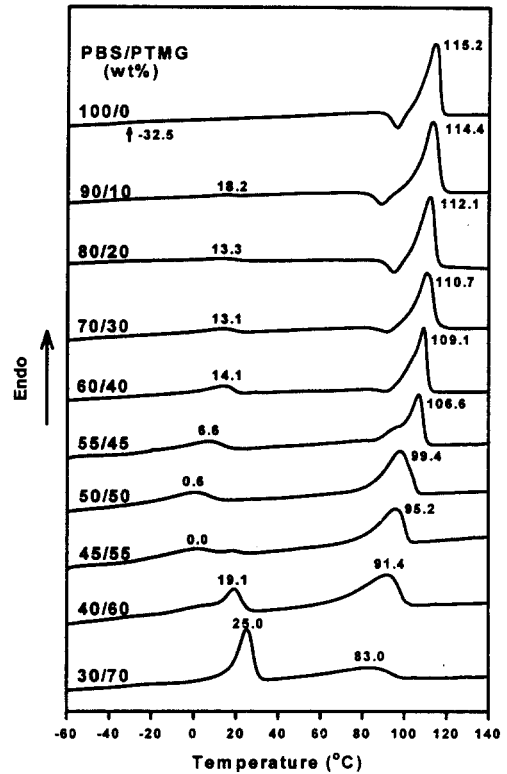


Figure 2. DSC thermograms (2nd heating scans) of PBS-PTMG copolymers.

나타나는데, 이 결과로부터 중합물들이 목표한 segmented block copolymer들임을 알 수 있다. 이와 같은 용점 거동은 Slonecki에 의해 진행된 PBT/PEG 열가소성 탄성체의 연구에서도¹⁶ 확인된 바 있다.

PBS 단일중합체의 경우 T_m 이 115.2 $^{\circ}\text{C}$ 에서 T_g 가 -32.5 $^{\circ}\text{C}$ 에서 관찰되었는데 (Fig. 2), 이는 Huang의 연구자들에 의해서 보고된 $T_m=113.5$ $^{\circ}\text{C}$, $T_g=-34.0$ $^{\circ}\text{C}$ 와는⁷ 거의 일치하나 Sung의 연구자들에 의해 보고된 $T_m=114.2\sim116.1$ $^{\circ}\text{C}$, $T_g=73.0$ $^{\circ}\text{C}$ 와는¹⁷ 다른 값을 보이고 있다. 2차 가열곡선의 각 피크를 분석해보면, PBS-PTMG 공중합체에서 보이는 0~20 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 피크는 soft segment에 의한 용융 피크이고, 80~110 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 피크는 PBS가 그 성질을 지배하는 hard segment에 의한 용융 피크라 생각된다.

Hard segment에 의한 용융 피크에서, PTMG가 전혀 함유되지 않은 PBS의 경우 $T_m=115.2$ $^{\circ}\text{C}$ 에서 나타나는데 비하여 공중합체들의 경우, PTMG의 함량

Table 2. Molecular Characteristics of PBS-PTMG Segmented Block Copolymers

code	PTMG (wt%)		I.V.	M_v	$X_{c,s}$ (%)	$X_{c,h}$ (%)
	feed	copolymer ($^1\text{H NMR}$)				
SG100	0	0	1.62	68900	-	56.1
SG91	10	10.2	1.55	65000	5.2	59.2
SG82	20	21.1	1.72	74500	10.2	53.0
SG73	30	29.5	1.36	55200	11.0	57.9
SG64	40	40.7	1.36	55200	11.6	57.6
SG5545	45	47.3	1.94	86500	14.9	61.9
SG55	50	54.1	1.65	70500	13.4	67.4
SG4555	55	56.8	1.88	83200	12.5	64.3
SG46	60	60.1	1.54	64600	12.2	60.8
SG37	70	70.2	1.39	56700	21.7	52.9

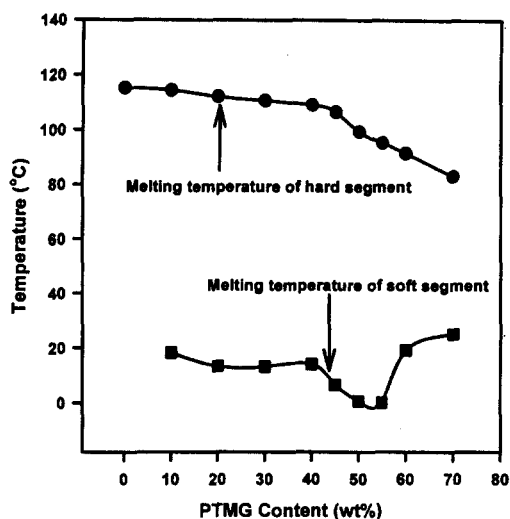
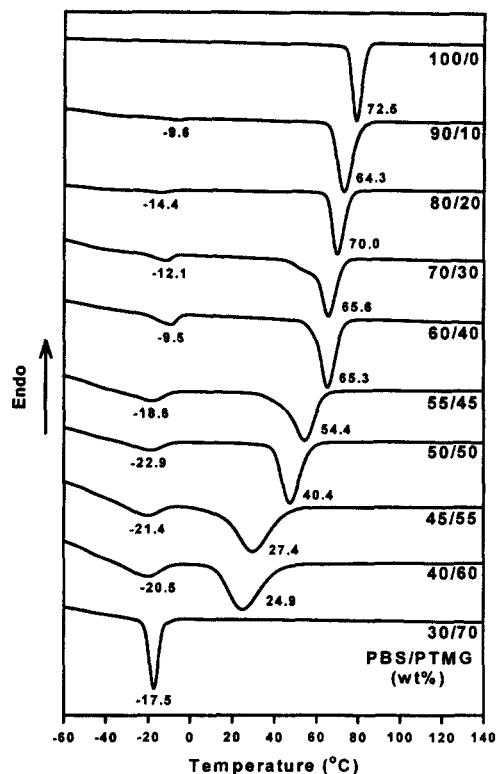
I.V.: intrinsic viscosity, M_v : viscosity-average molecular mass, $X_{c,s}$: crystallinity of soft segment, $X_{c,h}$: crystallinity of hard segment.

* The calculated percent crystallinity was based on the composition obtained from $^1\text{H NMR}$.

이 10 wt%에서 70 wt%로 증가할수록 $T_m=114.4$, 112.1, 110.6, 109.1, 106.6, 99.4, 95.2, 91.4, 83.0 $^{\circ}\text{C}$ 로 감소하여 (Fig. 3) 이성분의 도입에 의한 전형적인 용점강하 현상을 보인다.

Soft segment에 의한 용융 피크는 이와는 다른 경향을 보이는데, PTMG 함량 30 wt%와 40 wt%의 경우 13.1 $^{\circ}\text{C}$ 와 14.1 $^{\circ}\text{C}$ 로 별 차이가 없었으나 이후 55 wt%까지 증가할 때는 피크가 나타나는 온도는 6.6, 0.6, 0 $^{\circ}\text{C}$ 로 감소하고, 55 wt%에서 70 wt%로 증가할 때는 반대로 0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 PTMG 55 wt% 근처까지의 soft segment의 용융 거동은 PBS에 의해 영향을 받는다고 여겨진다. 그러나 PTMG 함량이 55 wt%에서 70 wt%로 증가할 때는 soft segment의 용융 거동은 PBS의 존재에 의해 거의 영향을 받지 않는다고 할 수 있으며 soft segment의 용융 피크가 점차 고온으로 이동하면서 그 모양도 날카로워짐을 알 수 있다.

Cooling scan (Fig. 4)에서의 피크를 살펴보면, SG100의 단일 중합체에서는 빠른 결정화 속도로 인해 결정화 곡선의 기울기가 급하고 폭이 좁은 1개의 피크가 나타나, 공중합물에서는 PTMG 함량이 점점 증가할수록 주 피크의 폭이 넓어지는 동시에 완만


Figure 3. Melting temperatures of soft and hard segments of the copolymers vs. PTMG wt%.

Figure 4. DSC thermograms (cooling scans) of PBS-PTMG copolymers.

한 2번째 피크가 나타나는데, 이 피크들은 2차 가열 곡선에서와 같은 hard segment와 soft segment에 의한 결정화 피크들이다. 주 피크가 넓어지는 것은 PTMG가 결정형성을 방해하여 공중합물의 결정화 속도가 느려지는 것이라 생각되며, 반대로 PTMG 함량이 70 wt%인 SG37에서는 SG100에서와 같은 좁고 날카로운 피크가 나타나는데, 이것은 soft segment의 결정이 형성될 때 hard segment의 결정이 함께 형성되어 1개의 결정화 피크만이 나타나는 것으로 생각된다. 한편 SG37의 cooling scan시, 결정화 피크가 완전히 나타난 직후 DSC scan을 정지하고 다시 승온하면 (3차 가열곡선) hard segment와 soft segment의 용융 피크가 각각 다른 곳에서 나타나는 것을 확인할 수 있다.

결정화도의 계산.

인장실험 전 결정화도: PBS-PTMG 공중합물의 투입 조성과 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 분석된 실제조성에 따른 결정화도 계산을 위해서 DSC 측정결과에서 구한 hard segment와 soft segment의 ΔH_m (molar enthalpy of fusion)과 PBS와 PTMG의 용해열 (ΔH_f of PBS: 19 kJ/mol,¹⁸ ΔH_f of PTMG: 12.4 kJ/mol)을¹⁹ 이용해 다음 식 (3)과 식 (4)로부터 각 시료의 결정화도를 계산해 Table 2에 나타내었다.

$X_{c,h}$ (crystallinity of hard segment)

$$= \frac{\Delta H_{m,h}}{\Delta H_f \text{ of PBS} \times \text{wt. fraction of PBS}} \times 100 \quad (3)$$

$X_{c,s}$ (crystallinity of soft segment)

$$= \frac{\Delta H_{m,s}}{\Delta H_f \text{ of PTMG} \times \text{wt. fraction of PTMG}} \times 100 \quad (4)$$

결정화도와 PTMG의 함량과의 관계에서도 일정한 경향을 찾을 수는 없었으나, soft segment의 결정화도 ($X_{c,s}$)의 경우 SG91에서의 결정화도는 5.2%, SG82와 SG73에서의 결정화도는 10.2%, 11.0%로 이는 공중합체 내의 PTMG 함량이 적기 때문에 soft segment의 결정형성 능력이 작아지는 것으로 보이며, 이에 비해 PTMG의 함량이 많은 SG37의 경우 soft segment의 결정화도가 21.7%로 거의 2배의

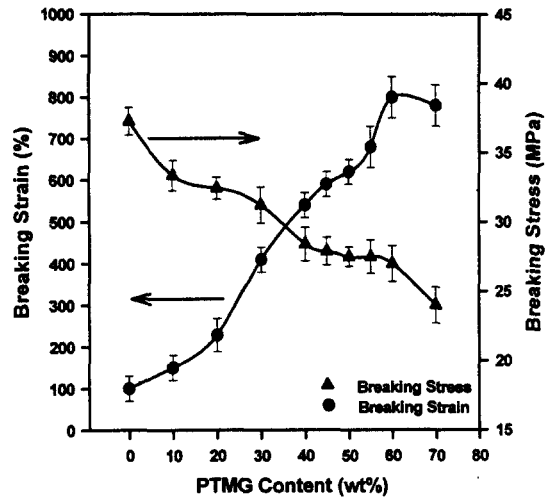


Figure 5. Breaking stress and breaking strain vs. PTMG wt%.

결정형성능을 보였다. 이는 PTMG 함량 증가로 인한 soft segment block의 증가에 기인한다고 생각된다. Hard segment 결정화도 ($X_{c,h}$)의 경우에는 PTMG 함량 50 wt% 근처인 SG55와 SG4555, SG5545에서 최고치인 67.4%와 64.3%, 61.9%의 결정화도를 보였고, 이 때의 soft segment 결정화도 역시 비교적 높은 값 (13.4, 12.5, 14.9%)을 보였다. 이는 PBS와 PTMG의 함량이 거의 비슷해짐에 따라 각 블록의 사슬분포가 일정해져 결정형성이 잘 되는 것으로 생각되어진다. 다른 공중합물의 경우 hard segment 결정화도는 56%에서 60%사이의 값을 보였고 soft segment 결정화도는 10%에서 12% 정도의 값을 나타내었다.

인장성질의 분석. Fig. 5에 나타난 것과 같이 PTMG 함량이 증가할수록 파단강도가 감소하고 파단신율은 증가하였는데, Albertsson 외 연구자들이 진행한 PES/PTMG copoly(ether-ester)에서도 이와 유사한 결과가 보고된 바 있다.²⁰

SG100의 경우 파단강도가 37.3 MPa이었으나 soft segment 함량이 증가할수록 점차 감소하여 SG37에서는 24.0 MPa로써 약 1/3 정도의 감소를 보였는데, 이는 hard segment 함량이 감소함에 따라 물리적 가교점의 밀도도 감소하여 강도의 감소가 일어나게 되는 것으로 생각된다. 파단신율의 경우 SG100

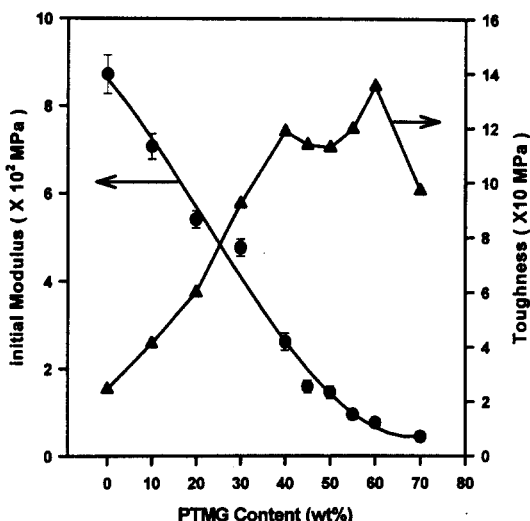


Figure 6. Toughness (▲) and initial modulus (●) of PBS-PTMG copolymer vs. PTMG wt%.

이 100%였으나 SG46과 SG37의 경우 800%로 soft segment 함량이 증가할수록 8배까지의 증가효과를 나타내었다.

PTMG 함량 증가에 따라 파단신율이 증가하는데 비해 초기 탄성율은 감소하는 경향을 보였는데, 이는 딱딱하던 PBS의 성질이 PTMG의 첨가로 유연해지면서 공중합체의 인성(toughness)이 증가했음을 의미한다. 공중합체의 인성은 S-S curve에서의 파단일(work of rupture)에서 구하였다.^{21,22} 구해진 인성은 SG100이 약 24.5 MPa 이었고 SG46은 135.3 MPa으로 약 5.5배가 증가하였다 (Fig. 6).

인장실험 후 결정화도의 변화. 인장 실험에 의하여 파단된 각각의 시료에서 연신부위를 열분석한 뒤 식 (3), (4)에 의해 결정화도의 변화를 알아보았다. Hard segment의 결정화도는 SG82의 경우 52.3%에서 69.1%로 16.8%가 증가되었고 이외의 모든 시료에서 인장 실험에 의한 연신 효과로 인해 결정화도가 14~23% 증가하였다 (Fig. 7). SG64는 56.9%에서 80.4%로 22.6%의 최대증가를 보였고 SG37에서는 52.5%에서 54.3%로 hard segment 결정화도의 변화가 거의 없었는데, 이는 soft segment의 양이 충분하게 존재하기 때문에 hard segment가 크게 연신되지 않은 상태에서 파단된다고 추측할 수 있다.

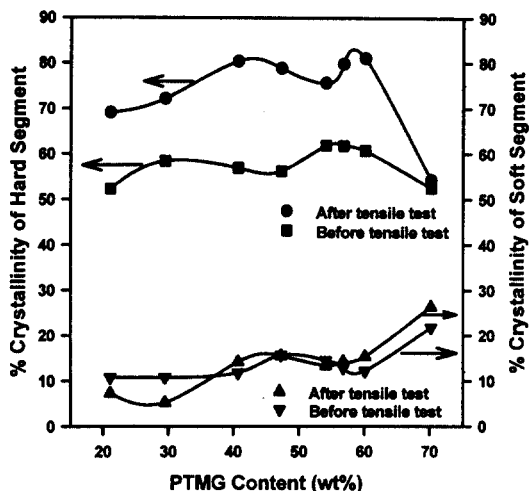


Figure 7. Change of % crystallinity of hard and soft segments after tensile recovery test.

복원율의 변화. 얻어진 공중합체가 좋은 고무탄성체로서의 역할을 수행할 수 있나를 알아보기 위하여 복원력을 측정하였다. Fig. 8은 연신율에 따른 복원율의 변화를 나타낸다. 100% 연신후의 복원율은 PTMG 40 wt% 함유 공중합체가 46%, PTMG 70 wt% 함유 공중합체가 83%로 각각 원래 길이의 약 1/2과 4/5 정도의 복원력을 나타내었고, 두가지 공중합체 모두가 연신율이 증가할수록 복원율은 감소하는 것을 알 수 있었다. 300%까지 연신을 한 경우, PTMG 40 wt% 함유 공중합체에 비해 PTMG 70 wt% 함유 공중합체의 복원율이 2배정도 높은 값을 보임으로써 PTMG 함량이 증가할수록 복원율 역시 증가하였다. PTMG 40 wt% 함유 공중합체의 경우에는 hard segment의 함량이 많아 연신 후 신장된 hard segment가 고정되어 회복율이 낮은 것으로 생각되고, PTMG 70 wt% 함유 공중합체의 경우에는 soft segment의 함량이 많아져 신장된 hard segment의 soft segment에 의한 복원 효과가 PTMG 40 wt% 함유 공중합체에 비해 높은 것으로 생각할 수 있다. PET와 PEG를 공중합하여 공중합체의 복원율 변화를 알아본 유사한 연구에서도²³ PEG 함량 증가에 따른 공중합체의 신장회복율의 증가가 보고된 바 있다.

연신이 분자구조에 미치는 영향. 복원을 실험후 연

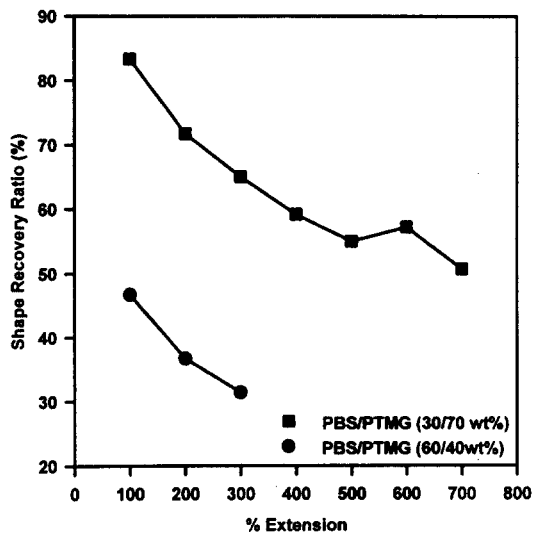


Figure 8. Change of shape recovery ratio of PBS-PTMG 60/40 and 30/70 copolymers vs. % extension.

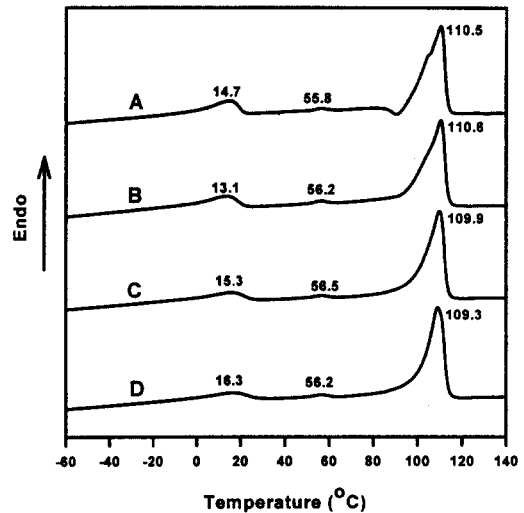


Figure 9. DSC thermograms (1st heating scans) of PBS-PTMG 60/40 copolymer after shape recovery test. % Extension: (A) 0%, (B) 100%, (C) 200%, (D) 300%.

신율에 따른 결정화도의 변화를 측정하여 연신이 분자구조에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 9에서 PTMG 40 wt% 함유 공중합체의 DSC 1차 가열곡선을 보면 soft segment의 용융 피크가 13~16 °C 사이에서 나타나고, 56 °C 부근에서 저분자량의 결정들에 의한 용융 피크와 110 °C 부근에서 공중합물의 용융 피크가 관찰되었다. 연신전 공중합체의 90 °C에서 나타나는 T_{xold} (cold crystallization temperature)는 100% 연신 공중합체에서부터는 결정화의 증가로 인해 보이지 않음을 알 수 있다. Fig. 10에서 PTMG 70 wt% 함유 공중합체의 DSC 1차 가열곡선을 보면 soft segment의 용융 피크가 13~17 °C 사이에서 나타나고, 56~58 °C 부근에서 저분자량의 결정들에 의한 용융 피크가 82~87 °C 부근의 공중합물의 용융 피크와 함께 관찰되었다. 109 °C 부근에서도 일정한 융해열을 나타내는 작은 피크가 관찰되었는데 이는 중합물내의 PTMG와 결합하지 않은 PBS 부분의 결정들에 의한 피크라 생각된다. DSC 측정결과에서 구한 hard segment와 soft segment의 ΔH_m (molar enthalpy of fusion)과 식 (3), (4)로부터 연신율에 따른 결정화도의 변화를 복원을 실험전의 시편을 기준으로 하여 알아보았다. Fig. 11에 나와있는 PTMG 40 wt% 함유 공중합체의 경우,

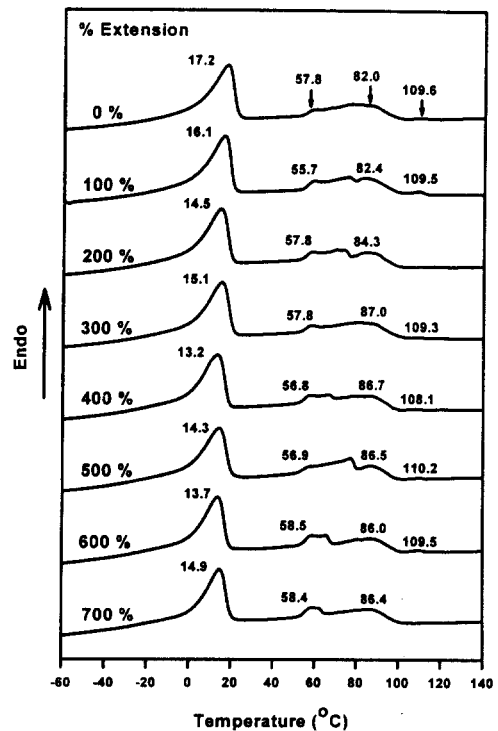


Figure 10. DSC thermograms (1st heating scans) of PBS-PTMG 30/70 copolymer after shape recovery test.

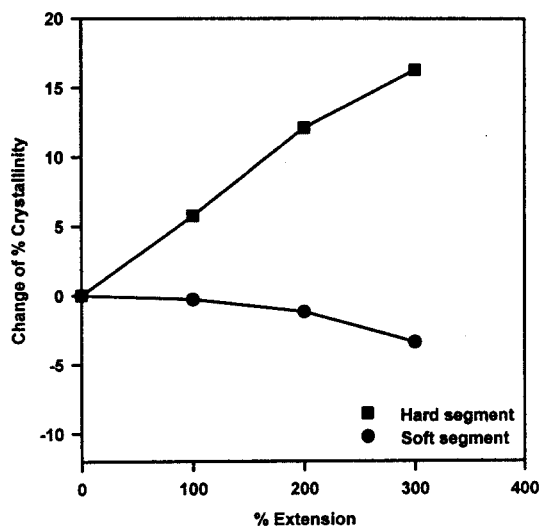


Figure 11. Change of crystallinity of PBS-PTMG 60/40 copolymer after shape recovery test.

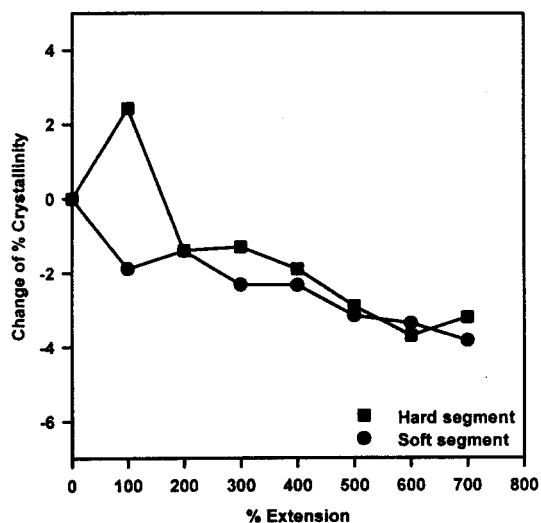


Figure 12. Change of crystallinity of PBS-PTMG 30/70 copolymer after shape recovery test.

hard segment의 결정화도는 100, 200, 300% 연신시에 각각 5.8, 12.0, 16.3%가 증가하였고, soft segment의 결정화도는 0.3, 1.2, 3.4%가 감소하였다. Fig. 12에 나와있는 PTMG 70 wt% 함유 공중합체의 경우, hard segment의 결정화도는 100% 연신시에만 2.4%의 증가를 보이다가, 이후 200% 이상을 연신하면 1.5%에서 3.3%까지 결정화도가 감

소하고 soft segment의 결정화도는 100% 연신시부터 감소하기 시작하여 연신율이 증가할수록 1.9%에서 3.8%까지 감소하는 것을 알 수 있다. 연신율에 따라 PTMG 40 wt% 공중합체의 hard segment 결정화도가 증가하는 것은 앞서 복원을 실험에서 알아보았듯이, 연신에 의한 hard segment의 배향된 결정구조가 고정되어 결정화도가 향상되는 것이라 여겨진다. 반면 PTMG 70 wt% 공중합체는 신장이 100%까지 진행되었을 때는 hard segment의 결정화도가 약간 향상된 반면 이후에는 hard segment가 파괴되기 시작하여 결정화도가 점차 감소하는 것으로 생각할 수 있다.

결론

PBS에 PTMG를 도입함에 의하여 향상된 신도와 탄성을 갖는 새로운 성질의 생분해성 탄성체를 합성할 수 있었으며, PTMG 함량을 조절함으로써 고분자의 물성을 제어할 수 있음을 알 수 있었다. PTMG 함량의 증가에 의하여 초기 탄성율이 감소되고 인성이 증가하였는데, 20 wt%의 PTMG를 함유한 공중합물의 경우 인성이 PBS 단일중합체보다 약 3배가 증가하였다. 그러나 신도의 향상에 반하여 인장강도는 감소하였는데, 인장강도를 증가시키기 위해서는 PBS-PTMG공중합물에 또 다른 제 3성분을 도입한다든지 다른 상용고분자와의 블렌드를 시도해볼 수도 있을 것으로 예상된다. PTMG 40, 70 wt% 함유 공중합체의 신장후 복원력을 비교해본 결과에서는 PTMG의 함량이 많은 PTMG 70 wt% 공중합물이 PTMG 40 wt% 공중합물에 비해 복원력이 약 2배 정도 뛰어나다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 한국과학기술원 기능성고분자신소재연구센터의 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. S. J. Huang and P. G. Edelman, "Degradable Polymers", p. 19, Chapman & Hall, London, 1995.
2. H. R. Kricheldorf, *Macromolecules*, **17**, 2173 (1984).

3. A.-C. Albertsson and O. Ljungquist, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A23**, 411 (1986).
4. C. D. Xiong, L. M. Cheng, R. P. Xu, and X. M. Deng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 865 (1995).
5. L. Youxin and T. Kissel, *J. Controlled Release*, **27**, 247 (1993).
6. D.-K. Kim, Y.-S. Shin, S.-S. Im, Y.-T. Yoo, and J.-R. Huh, *Polymer(Korea)*, **20**, 431 (1996).
7. F. Huang, X. Wang, and S. Li, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A28**(2), 175 (1991).
8. C. M. Boussias, R. H. Peters, and R. H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 869 (1980).
9. D. K. Gilding and A. M. Reed, *Polymer*, **22**, 499 (1981).
10. M. Nagata, T. Kiyotsukuri, S. Minami, N. Tsutsumi, and W. Sakai, *Polym. Int.*, **39**, 83 (1996).
11. A. M. Radder, H. Leenders, and C. A. van Blitterswijk, *Biomaterials*, **16**, 507 (1995).
12. C. S. Schollenberger, "Polyurethane Technology", p. 207, John Wiley & Sons, New York, 1969.
13. "Annual Book of ASTM Standards", **08.01**, 161 (1993).
14. "Annual Book of ASTM Standards", **08.03**, 470 (1993).
15. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", 3rd ed., p. 247, Elsevier Science Publishers, New York, 1990.
16. J. Slonecki, *Polymer*, **31**, 1464 (1990).
17. D. K. Song and Y. K. Sung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1381 (1995).
18. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", 3rd ed., p. 118, Elsevier Science Publishers, New York, 1990.
19. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd ed., VI/p78, John Wiley & Sons, New York, 1989.
20. A.-C. Albertsson and O. Ljungquist, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A24**, 977 (1987).
21. "Annual Book of ASTM Standards", **09.01**, 268 (1993).
22. M. A. Billinger, J. A. Sauer, and M. Hara, *Macromolecules*, **27**, 6147 (1994).
23. D. W. Jung and B. C. Chun, *J. Kor. Fiber Soc.*, **34**, 718 (1997).