

에틸렌-아크릴산 공중합체/폴리에틸렌글리콜 블렌드의 상용성 연구

이 준 열[†] · 유 희 진^{*}

경희대학교 섬유공학과, *고합 섬유연구소

(1997년 7월 19일 접수)

Miscibility Study of Poly(ethylene-co-acrylic acid)/Poly(ethylene glycol) Blends

Joon Youl Lee[†] and Hee Jin Yoo^{*}

Department of Textile Engineering, Kyunghee University, Yongin, Kyungkido 449-701, Korea

*Textile R&D Center, KOHAP Ltd., Uiwang, Kyungkido 437-010, Korea

(Received July 19, 1997)

요약: 시차주사열분석(DSC) 및 푸리에변환 적외선(FT-IR) 분광분석을 이용하여 생분해성 폴리에틸렌글리콜(PEG)과 8.9 mole%의 아크릴산을 함유하는 에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA) 블렌드의 상용성을 조사하였다. 블렌드내의 결정성 PEG의 용점강하 현상이 일어났으며, Hoffman-Weeks 플롯으로부터 블렌드의 평형용점을 구하였다. PEG의 결정용융온도 이상인 70 °C에서의 블렌드의 상호작용 파라미터, $\chi_{12} = -0.54$ 를 Nish-Wang식을 이용하여 구하였다. EAA/PEG 블렌드의 열역학적 상용성의 원인이 되는 분자간 수소결합이 아크릴산 카르복실기와 에테르기 사이에서 형성됨을 FT-IR 분석에 의하여 확인하였다.

ABSTRACT: The miscibility of biodegradable poly(ethylene glycol) (PEG) blends with poly(ethylene-co-acrylic acid) (EAA) containing 8.9 mole% acrylic acid was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The melting point depression of crystalline PEG in the blend was observed. The equilibrium melting points of the blends were determined by the Hoffman-Weeks plot. A negative interaction parameter value ($\chi_{12} = -0.54$) of the blend at the temperature above the melting point (70 °C) of PEG was estimated by using Nishi-Wang equation. Intermolecular hydrogen bonding interactions involving carboxylic acid group and ether oxygen which are responsible for the thermodynamic miscibility of the EAA/PEG blends are identified by FT-IR analysis. The results of both thermal and infrared spectroscopic analysis have substantiated that the EAA/PEG blends are highly mixed at the molecular level.

Keywords: biodegradable poly(ethylene glycol), poly(ethylene-co-acrylic acid), negative interaction parameter, hydrogen bonding interactions, thermodynamic miscibility.

서 론

고분자 블렌드 기술은 지난 수 십년 동안 학계 및 관련 기업체 연구소의 연구과제로서 많은 비중을 차지하여 왔다. 이는 합성방법에 의한 새로운 고분자 재료를 개발하기 보다는 우수한 성능을 갖는 기존의 고분자 재료를 서로 혼합하여 짧은 연구 개발기간 동

안에 적은 비용으로도 우수한 성능을 갖는 새로운 고분자 재료를 개발할 수 있기 때문이라 하겠다.

일반적으로 고분자-고분자를 혼합하는 경우 저분자 물질을 혼합하는 경우와는 달리 혼합 엔트로피의 변화(ΔS_m)가 무시될 수 있을 정도로 작기 때문에 혼합된 성분 고분자들은 각 성분으로 상분리 되어져 불균일계 고분자 혼합물을 형성하게 된다. 고분자 혼

실 험

합물이 열역학적으로 상용성을 갖기 위해서는 혼합 자유에너지 변화(ΔG_m)가 음의 값을 가져야 하는데, 고분자-고분자 혼합물의 경우에는 혼합 자유에너지에 대한 혼합 엔트로피의 기여는 거의 무시되어지므로 혼합 엔탈피 변화(ΔH_m)의 부호에 의해서 고분자 혼합물의 열역학적 상용성이 결정된다.¹⁻³ 음의 값의 혼합 엔탈피 변화를 갖기 위해서는 블렌드 성분 고분자 사이에 강한 분자간 상호인력이 있어야 하는데, 이러한 분자간 상호인력으로는 이온-이온결합, 이온-쌍극자결합, 쌍극자-쌍극자결합 및 수소결합 등이 있다. 특히 성분 고분자 사이의 분자간 수소결합에 의한 상용성 고분자 블렌드들은 많이 보고되어진 바 있다.⁴

최근 플라스틱의 사용량이 급증함에 따라 폐플라스틱의 공해문제를 해결하기 위한 분해성 고분자 재료에 대한 연구가 국내외적으로 활발히 진행되고 있으며, 미생물에 의해서 발효 합성되어지는 생분해성 poly(3-hydroxybutylate) 및 그의 공중합체를 중심으로 가공성 향상을 위한 상용 고분자와의 블렌드에 관한 연구 보고가 많이 있다.⁵⁻⁹

특히 비분해성 고분자에 생분해성 고분자를 블렌딩하여 분해성을 부여하고자 하는 시도는 생분해성이 있는 전분을 충전한 폴리에틸렌을 중심으로 이미 국내외에서 실용화가 진행되고 있다. 그러나 전분은 폴리에틸렌과 상용성이 없으므로 이에 따른 가공성의 문제 및 전분의 분해 후 토양에 남아있는 폴리에틸렌이 과연 얼마나 분해될 것인가에 대한 문제점이 있다.^{10,11} 전분의 폴리에틸렌에 대한 상용성을 높이기 위하여 에틸렌-아크릴산 공중합체를 매트릭스 수지로 사용한 연구 보고도 있으며, 전분의 수분함량을 낮추거나 전분입자의 크기를 미세하게 하는 방법 등을 이용하여 전분 충전 폴리에틸렌의 가공성을 향상시키는 방법들이 보고되어진 바 있다.¹²⁻¹⁷

본 연구에서는 포장재료나 농업용 멀칭필름 제조에 주로 이용되고 있는 비분해성 폴리에틸렌에 분해성을 부여하기 위하여 폴리에틸렌 가공시 첨가할 수 있는 분해성 고분자 매스터 배치의 개발을 목적으로 에틸렌-아크릴산 공중합체 (EAA)에 생분해성이 있는 것으로 알려진 폴리에틸렌글리콜 (PEG)을^{18,19} 혼합하여 얻은 고분자 블렌드의 상용성을 조사하였다.

시약 및 시료제조. 본 연구에 사용된 에틸렌-아크릴산 공중합체는 8.9 mole% (20 wt%)의 아크릴산을 함유하는 것으로 Scientific Polymer Product사의 제품을 구입하여 정제과정 없이 그대로 사용하였다. EAA와의 블렌딩에 사용한 폴리에틸렌글리콜은 평균 분자량이 18500인 것으로 Polysciences 사로부터 구입하여 사용하였다.

고분자 혼합용액 제조에 사용한 benzene과 tetrahydrofuran (THF)은 1급 시약을 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 90 °C의 진공오븐에서 건조시킨 시료를 열분석 시료로 사용하였다.

열분석. 시차주사열량분석 (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 결정을 완전히 용융시키고 320 °C/min의 속도로 미리 설정된 여러 가지의 결정화온도까지 급냉시킨 후 그 결정화온도에서 90분 동안 유지시켜 결정화시킨 후 0 °C까지 다시 급냉시켰다. 이렇게 결정화된 시료를 20 °C/min의 승온속도로 100 °C까지 다시 승온시키면서 DSC 열곡선을 얻었다. 결정화온도를 달리한 시료들의 실측 용융온도들을 Hoffman-Weeks 플롯하여 평형용점을 구하였다.²⁰

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.

결과 및 고찰

열분석. Fig. 1에 PEG 및 EAA/PEG 블렌드의 조성변화에 따른 DSC 열곡선을 나타내었다. 순수 PEG의 결정용융온도는 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 나타남을 볼 수 있다.

고분자 블렌드에서 한 성분이 결정성 고분자로 이루어진 블렌드의 용점강하 현상은 결정성 고분자를 함유하는 상용성 고분자 블렌드계에서 관찰되어지는 일반적인 현상이다. Nish와 Wang은 Flory의 결정성 고분자-용매계의 용점강하 이론을 결정성 고분자-비결정성 고분자로 이루어진 상용성 고분자 블렌드에서의 용점강하 현상에 적용하여 결정성 고분자의 용점강하와 Flory-Huggins 상호작용 파라미터, χ_{12} 와

의 관계를 다음과 같은 일반식으로 표현하였다.²¹

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u} V_{1u}} \left[\frac{\ln \phi_2}{r_2} + \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_1} \right) (1 - \phi_2) + \chi_{12}(1 - \phi_2)^2 \right] \quad (1)$$

여기서

- T_m : 블렌드의 평형용점 (K)
- T_m^0 : 결정성 고분자 2의 평형용점 (K)
- V_{1u} : 고분자 1의 반복단위의 몰 부피 (cm³/mole)
- V_{2u} : 고분자 2의 반복단위의 몰 부피 (cm³/mole)
- r_1 : 비결정성 고분자의 중합도
- r_2 : 결정성 고분자의 중합도
- ΔH_{2u} : 결정성 고분자 2의 용융열 (cal/mol of repeat unit)
- ϕ_2 : 고분자 2의 부피분율
- R : 기체상수
- χ_{12} : 고분자-고분자 상호작용 파라미터

고분자 블렌드에서 성분 고분자 1, 2의 중합도, r_1 , r_2 가 충분히 큰 경우 (1)식은 다음과 같이 간단한 식으로 표현될 수 있다.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u} V_{1u}} \chi_{12}(1 - \phi_2)^2 \quad (2)$$

(2)식에 의하면 결정성 고분자를 함유하는 상용성 고분자 블렌드에서 용점강하 현상이 나타나려면 χ_{12} 는 음의 값을 가져야 하며, χ_{12} 의 값이 양의 값을 갖게 되면 용점상승 현상을 보여야 한다.

EAA/PEG 블렌드의 DSC 분석결과 (Fig. 1)에서 보인 PEG의 용점강하 현상으로부터 EAA/PEG 블렌드계의 용융상태에서의 χ_{12} 를 구하기 위하여 EAA/PEG 블렌드의 평형용점을 구하는 실험을 하였다.

Fig. 2는 블렌드 조성 10/90, 20/80, 30/70, 40/60 (w/w) EAA/PEG 블렌드의 평형용점을 얻기 위해 결정화온도를 각기 달리하여 결정화시킨 후 측정된 용점들을 Hoffman-Weeks 플롯한 것이다.²⁰ Table 1에 Hoffman-Weeks 플롯에 의해 얻은 평형용점과 각 블렌드 시료의 PEG 결정화도를 요약하여 나타내었다. 블렌드내의 EAA의 함량이 증가할수록 PEG

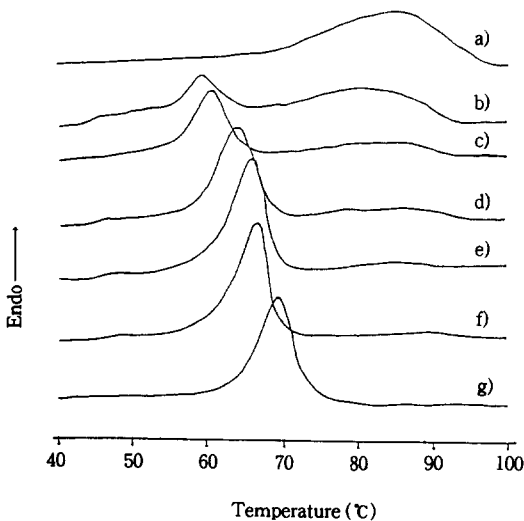


Figure 1. DSC thermograms of (a) 90:10; (b) 80:20; (c) 70:30; (d) 50:50; (e) 30:70; (f) 10:90 wt% EAA/PEG blends, and (g) pure PEG.

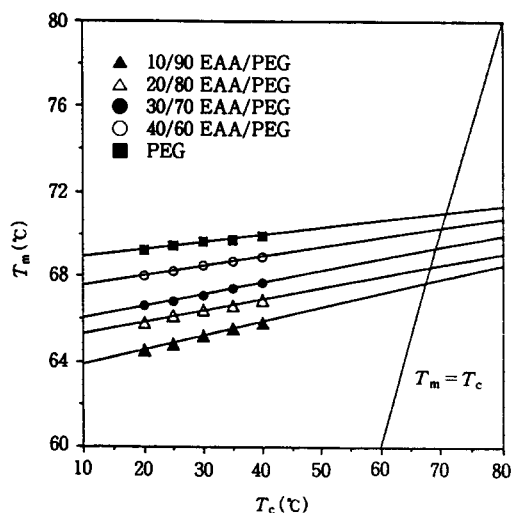


Figure 2. Hoffman-Weeks plots for EAA/PEG blends.

의 평형용점 및 결정화도가 감소됨을 볼 수 있다.

고분자-고분자 혼합에서의 자유에너지 변화에 대한 혼합 엔트로피의 기여를 무시하면 χ_{12} 는 상호작용 에너지밀도, B 를 사용하여 (3)식으로 표현될 수 있다.

$$\chi_{12} = \frac{BV_{1u}}{RT} \quad (3)$$

(2)식에 χ_{12} 대신 (3)식을 대입하여 (4)식으로 변형시킬 수 있다.

$$T_m^0 - T_m = -B \frac{V_{2u}}{\Delta H_{2u}} T_m^0 \phi_1^2 \quad (4)$$

Fig. 3에 $T_m^0 - T_m$ vs. ϕ_1^2 의 플롯을 나타내었다. 직선의 기울기로부터 B 를 구할 수 있으며, (3)식으로부터 χ_{12} 를 구할 수 있다. PEG 반복단위의 몰 부피 (V_{2u})는 $41.4 \text{ cm}^3/\text{mole}$, 용융열 (ΔH_{2u})은 1980 cal/mole 을 사용하여²² 계산한 결과 $B = -1.02 \text{ cal/cm}^3$ 이었으며, 70°C 에서의 $\chi_{12} = -0.54$ 를 구할 수 있었다. 음의 값의 χ_{12} 로부터 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.

Table 1. Equilibrium Melting Points and PEG Crystallinity in the EAA/PEG Blends

EAA/PEG composition (wt%)	ϕ_1	T_m^0 ($^\circ\text{C}$)	PEG % crystallinity
0/100	0	70.95	78.76
10/90	0.33	70.07	75.40
20/80	0.50	69.24	72.56
30/70	0.61	68.52	69.38
40/60	0.68	67.33	65.78

ϕ_1 : Volume fraction of EAA.

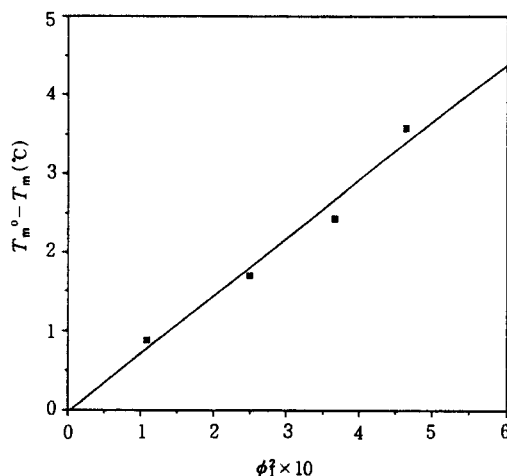
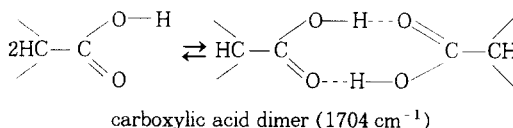


Figure 3. $T_m^0 - T_m$ versus ϕ_1^2 for EAA/PEG blends.

적외선 분광분석. Fig. 4에 EAA와 PEG의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 본 연구에 사용한 EAA 공중합체 (8.9 mole% 아크릴산 함유)는 공중합체 내의 아크릴산 단위의 분포가 random하다고 가정하였을 때 아크릴산 단위 한 개당 폴리에틸렌의 메틸렌 단위를 약 21개 함유하는 공중합체로 볼 수 있다. 1704 cm^{-1} 에서 카르복실산기 사이의 분자간 수소결합에 의해서 형성된 아크릴산 이합체 (acrylic acid dimer)의 특성 피크를 확인할 수 있으며, 상온에서 대부분의 아크릴산 단위들은 EAA 공중합체 내에서 아래와 같은 형태의 분자간 수소결합을 형성하고 있음을 알 수 있다.^{22,23}



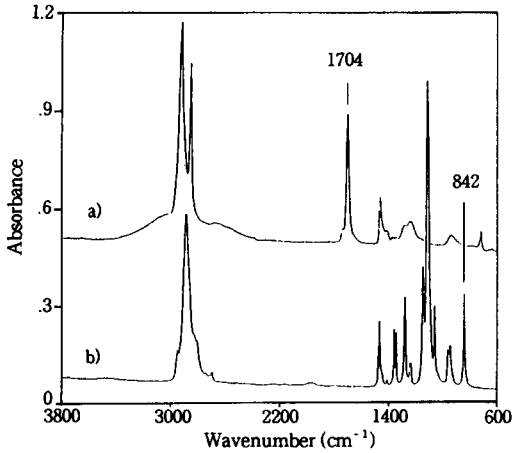
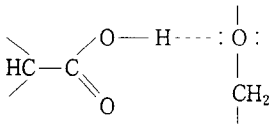


Figure 4. FT-IR spectra of (a) EAA and (b) PEG.

PEG는 결정성 고분자이며, DSC 열분석에 의한 PEG 결정의 용융온도는 약 70 °C에서 용융되는 것으로 확인되었다. PEG 결정질내의 ordered chain conformation에 기인한 일련의 날카로운 흡수 피크들을 1500~600 cm⁻¹ 영역에서 볼 수 있으며, 특히 842 cm⁻¹의 흡수 피크는 PEG 결정에서의 CH₂ rocking mode에 기인한 것으로 PEG 결정질의 존재를 확인할 수 있는 유용한 흡수 피크이다.^{24,25} EAA와의 블렌딩에 사용한 PEG는 주쇄의 반복단위에 비공유 전자쌍을 갖는 에테르기를 갖고 있으므로 EAA의 카르복실기와 분자간 수소결합이 가능하다.

Fig. 5에 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, 아래와 같이 카르복실산과 에테르기 사이의 분자간 수소결합 형성에 기인한 특성 피크(1728 cm⁻¹)의 상대적 흡광도는 점차 증가하는 것을 볼 수 있다.



H-bonded acid carbonyl freed (1728 cm⁻¹)

이상의 적외선 분광분석 결과로부터 EAA와 PEG

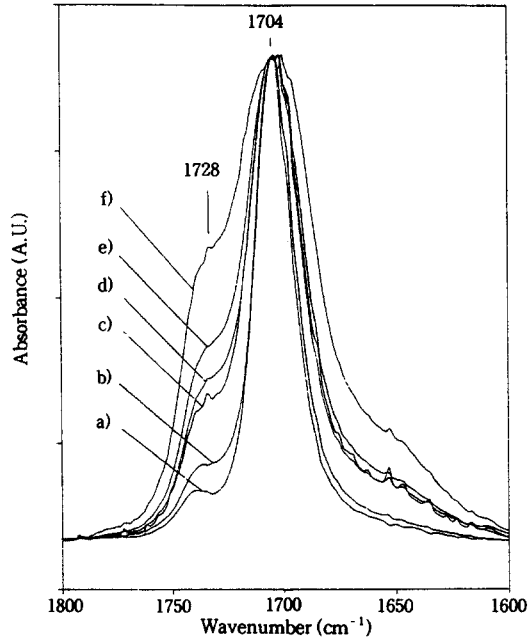


Figure 5. Scale-expanded infrared spectra in the range 1600~1800 cm⁻¹ of (a) pure EAA, (b) 90:10; (c) 70:30; (d) 60:40; (e) 50:50; and (f) 30:70 wt% EAA/PEG blends.

사이에 분자간 수소결합이 형성되는 것을 확인할 수 있었으며, EAA/PEG 블렌드의 PEG 용점강하 현상은 이러한 성분 고분자간의 강한 분자간 수소결합에 기인한 것으로 판단된다.

결론

8.9 mole%의 아크릴산을 함유하는 EAA 공중합체와 PEG 블렌드는 전 조성에서 상용성을 보였다. 이 블렌드계의 상용성은 EAA와 PEG 분자간 상호작용에 기인하는 것이며, EAA의 아크릴산 카르복실기와 PEG의 에테르기 사이에 분자간 수소결합이 형성됨을 FT-IR 분석에 의해서 확인하였다. EAA/PEG 블렌드 내에서의 PEG 용점강하로부터 구한 상호작용 에너지밀도, *B*값은 -1.02 cal/cm³이었다.

감사의 글: 본 연구는 과학재단의 연구비지원 (과제번호 921-9900-004-2)에 의한 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", Academic Press, New York, 1978.
2. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979.
3. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Oxford University Press, New York, 1990.
4. M. M. Coleman, J. Graf, and P. C. Painter, "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends", Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, PA, 1991; E. J. Moskala, D. F. Varnell, and M. M. Coleman, *Polymer*, **26**, 228 (1985); K. L. Smith, A. E. Winslow, and D. E. Peterson, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1361 (1959); L. M. Robeson, W. F. Hale, and C. N. Merian, *Macromolecules*, **14**, 1644 (1981).
5. Y. Kumagai and Y. Doi, *Polym. Degrad. Stab.*, **35**, 87 (1992).
6. Y. Kumagai and Y. Doi, *Polym. Degrad. Stab.*, **36**, 241 (1992).
7. Y. Kumagai and Y. Doi, *Polym. Degrad. Stab.*, **37**, 253 (1992).
8. F. Gassner and A. J. Owens, *Polymer*, **33**, 2508 (1992).
9. M. Avella and E. Martuscelli, *Polymer*, **29**, 1731 (1988).
10. C. L. Swanson, R. L. Shogren, G. F. Fanta, and S. H. Iman, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **1**, 155 (1993).
11. W. J. Maddever, "Handbook of Polymer Degradation", eds. by S. H. Hamid, M. B. Amin, and A. G. Maadhah, p. 365, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
12. F. H. Otey, A. M. Mark, C. L. Mehlretter, and C. R. Russell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **13**, 90 (1974).
13. F. H. Otey, R. P. Westhoff, and W. M. Doane, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **19**, 592 (1980).
14. F. H. Otey, R. P. Westhoff, and W. M. Doane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1659 (1987).
15. R. L. Shogren, A. R. Thompson, R. V. Green, S. H. Gordon, and G. Cote, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2279 (1991).
16. G. F. Fanta, C. L. Swanson, and R. L. Shogren, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2037 (1992).
17. C. L. Swanson, G. F. Fanta, and J. H. Slach, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1683 (1993).
18. K. Ogata, F. Kawai, M. Fukaya, and Y. Tani, *J. Ferment. Technol.*, **53**, 757 (1975).
19. J. R. Haines and M. Alexander, *Appl. Microbiol.*, **29**, 621 (1975).
20. J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Chem. Phys.*, **42**, 4301 (1965).
21. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
22. W. H. Jo and C. H. Lee, *Macromolecules*, **23**, 2261 (1991).
23. J. Y. Lee, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **21**, 346 (1988).
24. F. E. Bailey and J. V. Koleske, "Poly(ethylene oxide)", Academic Press, New York, 1976.
25. G. R. Rao, C. C. Castiglioni, M. Gussoni, and G. Zerbi, *Polymer*, **26**, 811 (1985).