

## Triphenyl Phosphite가 PTT/PET 블렌드물의 에스테르 교환반응에 미치는 영향

방 경, 김정철\*, 김영호

숭실대학교 섬유공학과, \*SK 케미칼 연구소

### Effect of Triphenyl Phosphite on the Transesterification of PTT/PET Blends

Kyeong Pang, Jeong-Cheol Kim\*, and Young Ho Kim

Department of Textile Engineering, Soongsil University, Seoul, Korea

\*R&D Center, SK Chemicals, Suwon, Kyunggi-do, Korea

#### 1. 서 론

poly(ethylene terephthalate)(PET), poly(butylene terephthalate)(PBT) 혹은 poly(ethylene naphthalate)(PEN) 등과 같은 폴리에스테르계 고분자들을 용융상태에서 서로 블렌딩하면 시간이 경과함에 따라 에스테르 교환반응이 일어난다[1]. 이러한 에스테르 교환반응에 의해 혼합된 폴리에스테르 고분자는 블록 공중합체를 형성하고, 반응이 진행됨에 따라 점차 랜덤 공중합체를 형성하게 된다. 이러한 랜덤공중합체가 형성되면 분자구조의 불규칙성 때문에 결정 형성이 방해되고 기계적 성질에 영향을 미치므로 블렌딩시 에스테르 교환반응의 제어가 중요하게 되며, 이러한 에스테르 교환반응 억제에 대해서 여러 연구가 진행되어 왔다[2-4].

한편, 최근 널리 이용되기 시작한 poly(trimethylene terephthalate)(PTT)를 PET와 용액 상태에서 블렌딩 시키면 각각의 고분자는 독립적으로 결정을 형성하지만 비결정 영역은 상용성이 있어 하나의  $T_g$ 를 나타낸다. 이들 용액 혼합한 PTT/PET 블렌드물을 용융시키면 에스테르 교환반응에 의해 용융 시간에 따라 용융온도 및 결정화 온도 등의 열적 성질들이 변화하게 된다[5].

본 연구에서는 PTT/PET 블렌드 계에서 triphenyl phosphite(TPP)의 첨가가 에스테르 교환반응에 어떤 영향을 미치는가를 조사하였다. 이를 위하여 PTT/PET 용융혼합시 TPP를 몇가지 비율로 첨가하여 혼합하고 서로 다른 시간동안 용융혼합시킨 시료들을 DSC와 NMR 분석하여 이들 첨가제가 들어가지 않은 경우와 비교하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 시료 및 시약

PTT는 고유점도(IV)가 0.92 dl/g인 칩을, PET는 IV가 0.635인 칩을 시료로 사용

하였다. 이들은 모두  $\text{TiO}_2$  등의 첨가제가 전혀 포함되지 않은 것들이었으며,  $130^\circ\text{C}$ 의 진공오븐에서 24시간 동안 건조한 후 사용하였다. TPP는 시약급 (97%, Aldrich)을 사용하였고, trifluoroacetic acid (TFA, Aldrich 99%)와 중수소화된 chloroform ( $\text{CDCl}_3$ , Aldrich 99.8%)은 NMR 분석용 시약을 사용하였다.

## 2.2. PTT와 PET의 용융 혼합 및 TPP 첨가

PTT/PET 용융 블렌드물은 twin screw 형태인 Internal Mixer(Haake Inc. Rheocord 90)를 사용하여  $280^\circ\text{C}$ 에서 용융혼합하여 얻었다. PTT 칩과 PET 칩의 중량 조성비를 각각 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100으로 하여  $280^\circ\text{C}$ 에서 스크류 회전속도를 40 rpm으로 하여 용융혼합하였으며, 5~50분 간의 혼합시간 후 각각 시료를 채취하였다. 혼합한 시료들은 M/T20E80 (PTT/PET 무게비 20/80인 melt blend)와 같이 나타내었다. TPP를 첨가하는 경우 혼합 고분자 전체 무게의 0.5~2%로 첨가한 후 위와 같은 방법으로 시료를 얻었다.

## 2.3. DSC 분석

DSC(Perkin-Elmer사, DSC7)를 이용하여 질소기류 하에서  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도와 강온속도로 측정하였다.

## 2.4. $^1\text{H}$ - 및 $^{13}\text{C}$ -NMR 분석

PTT, PET 및 블렌드물을  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$  혼합용매(3/1, v/v)에 용해시킨 후 400MHz NMR 분광분석기(Bruker Avance)로 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 PTT와 PET의 혼합비를 80/20으로 하면서  $280^\circ\text{C}$ 에서 5~50분간 용융 블렌딩한 시료들의 DSC 1차 승온 곡선들이다.  $280^\circ\text{C}$ 에서 용융시킨 상태로 5분 정도를 유지하면 PTT와 PET가 각각 독립적으로 결정을 형성하여 각각의 용융피크가 나타나나 10분 이상에서는 상대적으로 적은 양의 PET의 결정 형성이 어려워져 이에 의한 용융피크가 나타나지 않았으며, PTT의 용융온도도 점차 낮아진다.

Fig. 2는 TPP 첨가에 따른 1차 승온시의 용융온도 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 보면 TPP를 첨가한 경우가 미첨가 시료보다 높은 용융 온도를 나타내고 있어 에스테르 교환반응을 상당히 억제하고 있음을 알 수 있다. 블렌드물의 주성분인 PTT의 용융온도를 보면 용융혼합 시간이 짧은 경우(5~10분)에는 거의 차이가 나지 않는다. 그러나 용융시간이 길어짐에 따라 TPP의 첨가 효과가 크게 나타나고, 50분 이상의 시간에서는 거의  $10^\circ\text{C}$  정도의 용융온도 차이가 나타났다. 그러나 첨가한 TPP의 양에 따라서는 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. TPP를 2% 첨가한 경우 1% 첨가시 보다는 약간 높은 온도에서 나타나나 큰 차이는 아니다. 이는 TPP가 1% 이상 존

재하면 교환반응을 억제하는 효과가 비슷함을 의미한다. 한편 T80E20에 20%로 소량 존재하는 PET인 경우 TPP를 첨가하지 않은 경우에는 5분 용융혼합시킨 시료에서만  $T_m$ 이 관찰되고 10분 이상 용융혼합시킨 시료에서는 PET에 의한  $T_m$ 을 관찰할 수 없었으나 TPP를 첨가하면 10분 용융혼합시킨 시료에서도  $T_m$ 을 관찰할 수 있었다. 전체적으로 TPP의 첨가량과 관계 없이 PET의  $T_m$  저하가 PTT의  $T_m$  저하보다는 심하게 나타났다.

Fig. 3은 1차 승온 후 냉각시의 용융결정화 온도( $T_{mc}$ ) 변화를 나타낸 것으로 TPP의 첨가 효과가 훨씬 크게 나타나고 있다. 블렌딩시의 용융혼합시키는 시간이 길어짐에 따라 거의 직선적으로 감소하던  $T_{mc}$ 는 TPP를 첨가함에 따라 거의 30분간 용융혼합시킨 시료의 경우에도  $T_{mc}$  변화가 없으며, 그 이후 시간에서도 감소폭이 완만해졌다. 30분 이상 용융시키는 경우  $T_{mc}$  변화는 거의 20°C에 달하여 TPP에 의해서 에스테르 교환반응을 억제시켜 호모폴리머들의 결정생성이 훨씬 쉬워졌음을 알 수 있다.

Fig. 4는 PTT/PET 80/20의 혼합비로 30분간 용융혼합 시에 TPP를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 두 스펙트럼 모두 PTT와 PET 각각에 의한 4급 방향족 탄소의 피크가 첨가된 무게비와 같은 8:2의 비율로 나타났고 133~134 ppm 부근에서 4개의 피크를 나타내었다. 그러나 결합 순서 ET(에틸렌 테레프탈레이트 단위)-TT(트리메틸렌 테레프탈레이트 단위)에 의한 133.73 ppm과 133.39 ppm의 피크 면적비를 살펴보면 TPP를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 더 작게 나타났다. 이들의 랜덤화도와 블록길이를 계산하여 보면 TPP를 첨가하지 않은 경우에는 랜덤화도가 0.52를 나타내었으나 TPP를 1% 첨가한 경우 0.31로 감소하여 랜덤공중합체의 생성이 크게 억제되었음을 알 수 있다. 또한 블록길이도 2.57(에틸렌 테레프탈레이트 단위)와 7.21(트리메틸렌 테레프탈레이트 단위)에서 TPP를 1% 첨가함에 따라 4.18과 13.30으로 증가한 것을 알 수 있었다. 따라서 TPP 첨가에 의한 에스테르 교환반응 억제를 다시 확인할 수 있었다.

#### 4. 참고문헌

1. N. Avramova, *Polymer*, **36**, 801 (1995).
2. M. F. Cheung, K. R. Carduner, A. Golovoy, and H. Van, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 977 (1990).
3. S. M. Aharoni, C. E. Forbes, W. B. Hammond, D. M. Hindenlang, F. Mares, K. O'brien, and R. D. Sedgwick, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem.*, **24**, 1281 (1986).
4. B. Jacques, J. Devaux, R. Legras, and E. Nield, *Polymer*, **38**, 5367 (1997).
5. 방경, 오필록, 김정철, 김영호, 한국섬유공학회 1999년 추계학술발표회 논문집, 303 (1999).

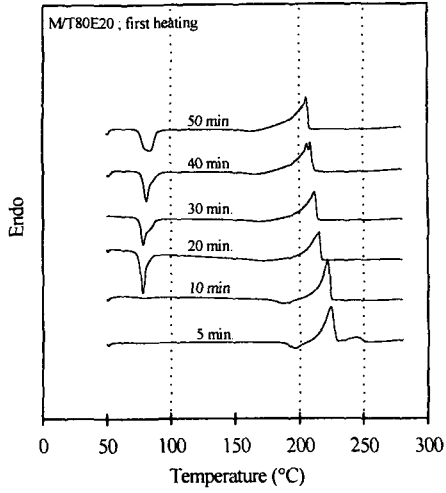


Figure 1. DSC first heating thermograms of PTT/PET 80/20 melt blends mixed at 280°C for different times.

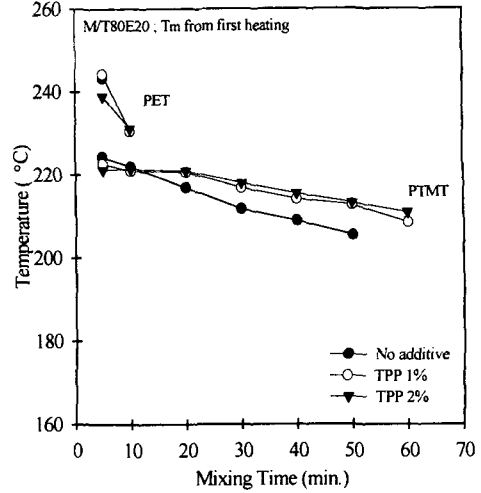


Figure 2. Changes in melting temperature from first heating thermograms of PTT/PET 80/20 melt blends with TPP concentration and mixing time.

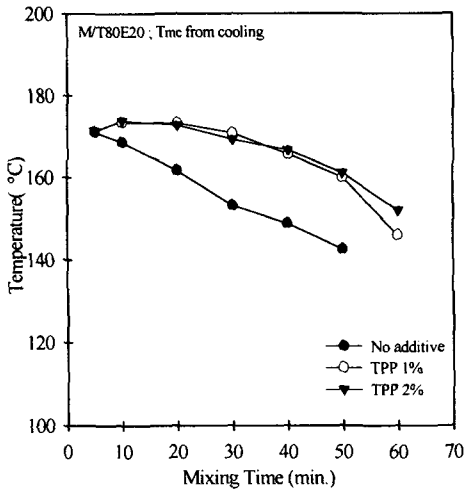


Figure 3. Changes in melt crystallization temperature from cooling after first heating of PTT/PET 80/20 melt blends with TPP concentration and mixing time.

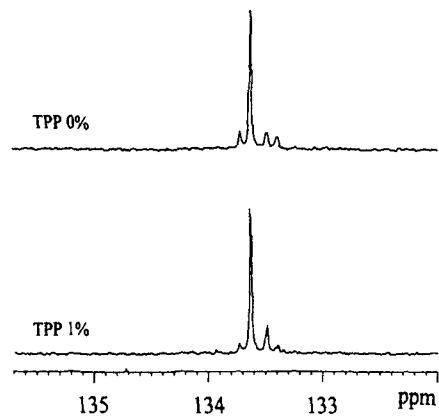


Figure 4. The  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of PTT/PET 80/20 melt blends mixed at 280°C for 30 min.