

P(TT-co-TI)의 합성과 특성 분석

김영호, 서용환
 숭실대학교 섬유공학부

Synthesis and Characterization of P(TT-co-TI)

Young Ho Kim and Yong Hwan Seo
 School of Textiles, Soongsil University, Seoul, Korea

1. 서 론

Poly(trimethylene terephthalate)(PTT)는 결정화 속도가 빠른 결정성 고분자로 최근들어 섬유화에 성공한 이후 활발한 연구가 진행되고 있다. 그러나 PTT의 빠른 결정화속도와 높은 결정화도 때문에 제품 제조시 곤란을 받고 있다. 한편, PET의 경우 비결정성 고분자인 poly(ethylene isophthalate)(PEI)를 공중합시켜 유리전이온도와 결정화도를 낮추고 결정화속도를 늦추어 PET 섬유의 염색성 및 투명도를 향상시키고, 저온에서의 공정처리를 가능하게 할 수 있다[1~3]. 또 PEI와 공중합시킴으로써 PET의 인열강도, 금속 접착성, 가스 차단성 및 열수축성 등을 향상시키기 위한 연구가 진행되어 왔다.

PTT인 경우도 poly(trimethylene isophthalate)(PTI)와 공중합시키면 PET/PEI 공중합에서와 같이 PTT의 결정화도 및 결정화속도를 늦추고, 여러 가지 유용한 특성이 나타날 것으로 기대된다. 그러나 아직까지 P(TT-co-TI) 공중합체는 물론 PTI 호모 고분자에 대한 연구결과도 없는 실정이다. 이에 따라 본 연구에서는 PTI 호모 고분자 및 PTT/PTI 공중합체를 합성하는 방법에 대해서 검토하고, PTI 함량에 따른 공중합체의 특성 변화를 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

1,3-propanediol(PD)(Shell사), dimethyl terephthalate(DMT)와 dimethyl isophthalate(DMI)는 공업용을 사용하였으며, 기타 시약들은 시약급을 정제하지 않고 사용하였다.

2.2. PTT, PTI, P(TT-co-TI) 공중합체의 합성 및 고유점도 측정

DMT와 DMI의 물비를 달리하면서 PD와 혼합하여 고온용융 중합장치(Parr사)에서 용융 축중합하여 중합체들을 합성하였다. 중합 1단계에서는 DMT, DMI 또는 DMT/DMI 혼합물을 PD와 반응시켜 에스터 교환반응을 시켰고, 2단계에서는 고진공하에서 중축합 반응시켜 고분자를 중합하였다. 중합된 고분자는 물에 토크출시킨 뒤 칩 형태로 절단하였다. 합성하여 얻어진 공중합체들은 조성에 따라 P(TT_{xx}-co-TI_{yy})로 명칭하였다(xx:TT unit mol %, yy: TI unit mol%). 중합한 PTT, PTI, P(TT-co-TI) 공중합체는 1,1,2,2-tetrachloroethane/phenol(1:1, w/w) 혼합 용매에 용해시킨 후 Ubbelohde 점도계를 이용하여 25℃에서의 흐름시간을 측정하여 고유점도를 구하였다.

2.3. DSC, DMA 및 TGA 분석

합성된 호모 및 공중합체들은 Perkin-Elmer사 DSC7을 이용하여 질소 기류하에서 DSC 분석하였다. 이때 모든 시료들은 250℃에서 10분간 용융시켜 열이력을 제거한 후 액체질소에서 급냉시키고, 이어서 10℃/min 속도로 승온시키면서 분석하였다. Seiko사 DMS210을 사용하여 진동수 1Hz로 DMA분석하

였으며, Seiko사 TG/DTA6200을 사용하여 질소기류하에서 10°C/min 승온속도로 열중량분석(TGA)하였다.

2.4. NMR 분석

시료를 CDCl₃/trifluoroacetic acid(2:3, v/v) 혼합용매에 용해시킨 후 400MHz NMR 분광분석기(Bruker사 Avance 400)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 에스터 교환반응 촉매로 manganese acetate를 사용하고, 중축합반응의 촉매로 titanium butoxide를 사용하여 P(TT-co-TI) 공중합체를 합성할 수 있었다. 고분자의 중합시 1단계에서 유출되는 메탄올 양으로 판단할 때 PTT와 P(TT-co-TI) 공중합체를 합성하기 위한 에스터 교환반응은 서로 비슷한 속도를 나타내었으나 PTI 호모 고분자를 중합하기 위한 에스터 교환 반응은 다소 느리게 진행되었다. 중축합 반응시에는 교반기에 걸리는 torque로부터 반응기 내의 점도 변화를 예측하였는데 공중합체 내의 TI 성분이 증가할수록 최종 중합완료 시간이 증가하였다.

Table 1은 본 연구에서 얻은 호모 및 공중합체의 고유점도를 나타낸 것으로, PTT 호모 고분자를 제외하고 모든 조성의 중합체들은 0.7 정도의 고유점도를 나타내었다. 고유점도로부터 계산한 PTT 호모 고분자의 분자량은 약 49,000g/mol로 상당히 크게 나타났다. 공중합체들도 PTT 호모 고분자와 비슷한 고유점도를 나타내어 분자량이 유사할 것으로 예상되어 중합이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

Fig. 1은 PTT, PTI, 및 P(TT-co-TI) 공중합체들을 250°C에서 용융시킨 후 액체질소로 급냉시키고, 다시 승온하면서 얻은 DSC 곡선들이다. 모든 공중합체들에서 유리전이온도(T_g)가 하나로 나타나고 있어 랜덤한 공중합체가 얻어졌음을 알 수 있다. TI 함량이 증가함에 따라 T_g는 거의 변함이 없으나 결정화 온도(T_c)는 증가하였다. 한편 시료를 필름으로 만든 후 DMA 분석하여 구한 T_g는 PTT 호모 고분자가 38°C, PTI 및 공중합체들은 40~42°C로 나타나 DSC 분석결과와 같이 조성에 따른 T_g 변화는 거의 없었다. TGA를 이용하여 열분해 거동을 분석한 결과 PTT, PTI, P(TT-co-TI) 공중합체 모두 조성에 상관없이 단일 분해거동을 보이고 비슷한 열분해 온도를 나타내 열안정성에는 거의 변화가 없음을 알 수 있었다.

Table 1. Sample code and intrinsic viscosity.

TI unit 함량 (mol%)	Sample code	[η] (dl/g)
0	PTT	0.71
5	P(TT95-co-TI05)	0.74
10	P(TT90-co-TI10)	0.70
15	P(TT85-co-TI15)	0.71
20	P(TT80-co-TI20)	0.72
100	PTI	0.55

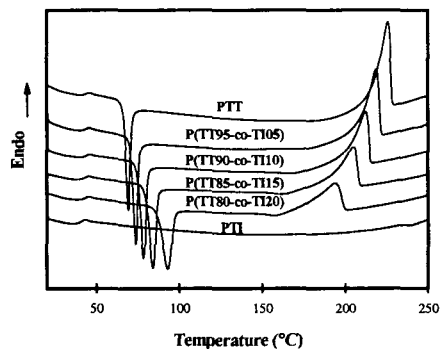


Fig. 1. DSC heating thermograms of the quenched samples.

4. 참고문헌

1. G.P. Karayannidis, D.N. Demetris, G.Z. Papageorgiou, and S.V. Pastras, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1931(2002).
2. G.P. Karayannidis, I.D. Sideridou, D.N. Zamboulis, and D.N. Bikiaris, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 200(2000).
3. S.W. Lee, M. Ree, C.E. Park, Y.K. Jung, Y.S. Jin, and D.C. Bae, *Polymer*, **40**, 7137(1999).