

## 폴리트리메틸렌테레프탈레이트의 고상중합 및 그 특성화

김석훈, 김진훈, 김도훈, 홍원표, 김준호

영남대학교 섬유패션학부

### Solid-state Polymerization of Poly(trimethylene terephthalate) and Its Characterization

Seok Hoon Kim, Jin Hoon Kim, Do Hoon Kim, Won Pyo Hong, Joon Ho Kim

School of Textiles, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

#### 1. 서 론

폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(PTT)는 1941년 영국의 Calico Printer Co. 의 Whinfield 와 Dickson 에 의하여 최초로 합성된 폴리에스테르로 나일론과 같은 탄성회복율을 가지고 있으며, PET와 중합방법 뿐만 아니라 화학 구조가 매우 유사하다. 그러나 PTT는 분자구조에서 차이를 보여 기존의 PET와 다소 다른 물성을 지닌다. PTT는 PET에 비하여 용점이 20-30℃정도 낮아서 가공성이 크게 향상되면서 물성저하는 크지 않아 PET를 뛰어넘는 고분자 재료로 각광 받고 있다. 현재 선진국의 제조사에서 용도 개발을 서두르고 있으며 우리나라 여러 업체에서도 활발히 연구되고 있는 중이다.

PTT칩을 진공이나 질소기류 하에서 유리전이온도 이상으로 가열하면 PTT사슬의 미세 브라운운동이 가능하게 되고 말단의 알코올기와 카르복시기 간의 축합반응이 일어난다. 본 연구에서는 여러 가지 공정인자의 변화를 통하여 PTT 고상중합을 반응속도론적으로 고찰하며, 적절한 분자량을 얻을 수 있는 반응 조건의 설정이 용이하도록 그 상관성을 조사하고자 한다. 이러한 고상중합을 이용하면 용융중합에서 달성하기 힘든 고분자량의 중합물을 얻을 수 있어서 다양한 응용 분야에 적합한 분자량의 재료를 제조할 수 있다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 시료 및 시약

PTT 고상중합에 사용한 chip으로는 Shell사에서 제조한 chip을 사용하였다. 고상중합의 질소환경 치환을 위해 고순도 질소를 사용한다. PTT의 점성도 측정에 사용하는 용매인 1,1,2,2-테트라클로로에탄과 페놀은 Duksan Chemical Co. 의 1급시약을 사용하였다. PTT의 말단기 적정에 사용된 벤질알코올은 Kanto Chemical Co. 의 1급시약을 사용하였고 NaOH는 Junsei Chemical Co. 의 1급시약을 사용하였다.

##### 2.2. PTT의 고상중합

PTT를 고상중합하기 전에 플라스크내의 PTT가 달라 붙는 것을 방지하기 위하여 120℃에서 1시간 동안 결정화시킨후 220℃에서 각각 3, 5, 7, 9시간 동안 진공과 질소 기류하에 각각 고상중합하였다.

##### 2.3 PTT의 분자량 측정

PTT의 고유점성도 $[η]$ 는 PTT를 페놀과 1,1,2,2-테트라클로로에탄 6/4(v/v) 혼합액에 녹여 Ubbelohde 점성도계를 이용하여 30℃에서 측정된 환원점성도를 농도 0g/dl로 외삽하여 구하였다. 이렇게 산출된 PTT의 고유점성도는 Mark-Houwink식을 이용하여 점도평균분자량으로 변환되었다.

##### 2.4. 열분석

PTT 시료 2~3mg을 취하여 시편을 제조하여 DSC(differential scanning calorimetry)(TA

instrument Co. USA)로 질소 기류하에 10°C/min으로 승온하면서 0°C~300°C까지 측정하였으며, PTT의 열분해 온도를 확인하기 위하여 6~7mg 정도의 PTT에 대해 TGA(thermal gravimetric analysis)(TA instrument Co. USA)분석을 행하였다. PTT의 열중량 변화 거동은 질소 기류하에 10°C/min으로 실온~600°C까지 측정하여 열중량 감소 곡선을 얻었다.

### 2.5. PTT의 카르복시 말단기 적정

PTT에 benzyl alcohol(0.2g/10mL)를 가하여 205°C에서 3분간 녹인 후 25°C로 급냉시킨후 chloroform 10mL를 투입하여 희석한 다음 0.1N NaOH benzyl alcohol 용액을 사용하여 적정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

고상중합은 중합물을 유리전이 온도와 용점사이의 온도 영역에서 용융시키지 않고 고체 상태에서 축중합시키는 것으로 진공이나 불활성 기체를 통과시켜 진행한다. 고상중합 속도에 미치는 요인으로는 반응시간 및 반응온도, 중합물의 초기 분자량 및 결정화도, 중합물의 크기, 용융 축중합시 사용된 촉매의 종류, 진공도 등이다. 본 실험에서는 모든 조건을 동일하게 하고 반응시간을 달리하면서 분자량의 변화를 관찰하였다.

Fig. 1은 PTT칩의 고상중합 시간에 따른 카르복시기 함량의 변화를 보여 주고있다. Fig. 1에서 보듯이 고상중합 시간이 길어질수록 카르복시기 함량이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 중합이 진행됨에 따라 분자량이 증가되는 결과에 따른 것이다. 중합시간 9시간의 경우 오히려 말단기 함량이 상승함을 보이는데, 이것은 장시간 고온 열처리에 따른 열분해 반응이 수반하기 때문인 것으로 해석된다. Fig. 2는 고상중합 시간에 따른 DSC곡선을 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보면 고상중합이 진행됨에 따라 중합시간 7시간 까지는  $T_m$ 이 증가하는 경향을 보이다가 9시간의 경우 오히려 강하하는 결과를 나타내었으며 이는 말단기 분석 결과와 유사한 경향이라고 할 수 있다.

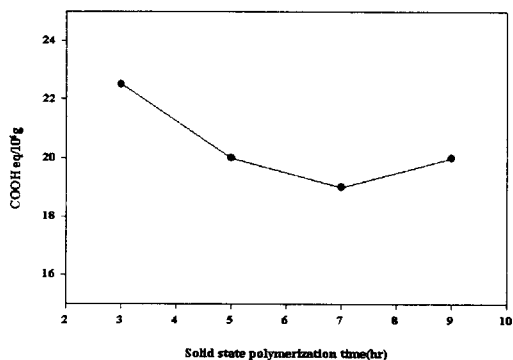


Figure 1. Change of carboxyl end group of PTT chip with solid state polymerization time.

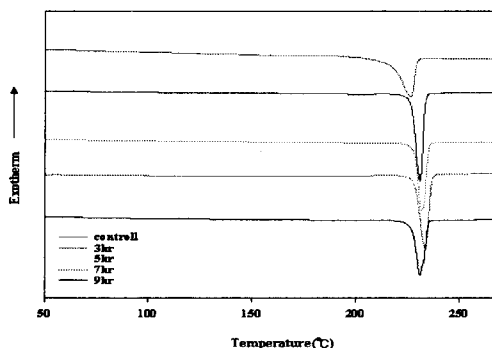


Figure 2. DSC thermograms of PTT chip after solid state polymerization.

## 4. 참고문헌

[1].Dacheng Wu, Reaction Kinetics and Simulations for Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate) *Macromolecules* 1997, **30**, 6737-6742

[2].Duh, B. Semiempirical Rate Equation for Solid State Polymerization of Poly(Ethylene Terephthalate) *j. Appl. Polym. Sci.* 2002, **84**, 857