

# Poly(trimethylene terephthalate-co-trimethylene 2,6-naphthalate) 공중합체의 합성과 분석

김영호, 최재원, 서용환, 이한섭\*

송실대학교 섬유공학과, \*인하대학교 섬유공학과

## Synthesis and Characterization of Poly(trimethylene terephthalate-co-trimethylene 2,6-naphthalate) Copolymers

Young Ho Kim, Jae Won Choi, Yong Hwan Seo, and Han Sup Lee\*

*Department of Textile Engineering, Soongsil University, Seoul, Korea*

*\*Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea*

### 1. 서 론

블렌딩이나 공중합체의 합성은 한가지 또는 모든 구성성분 고분자의 단점을 보완하면서 효과적인 물성 발현을 위해 연구되어 왔다. 특히 방향족 폴리에스테르계 고분자들 사이에서는 PET/PEN, PEN/PHN, PBT/PBN, 또는 PET/PBT 등의 공중합체가 보고되고 있다[1-3]. 한편, poly(trimethylene terephthalate)(PTT)는 최근 섬유로 방사되어 카펫, 의류 등으로 응용된 이후 PTT를 주성분으로 하는 bicomponent 멜트블로운 부직포[4], 염색[5] 등의 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그런데 PTT의 빠른 결정화 속도는 이러한 여러 가지 응용에 장애가 되어왔다. 본 저자들은 이러한 PTT의 결정화 속도를 조절하는 방법의 하나로 PTT에 PET나 PTN을 블렌딩하는 내용에 대해 발표한 바 있다[6]. 이 경우 두 고분자 사이의 에스테르 교환반응 정도와 혼합비에 따라 결정화 거동을 조절할 수 있었다. 본 연구에서는 블렌딩이 아닌 공중합에 의한 효과를 알아보기 위해 여러 가지 조성비를 달리한 poly(trimethylene terephthalate-co-trimethylene 2,6-naphthalate)[P(TT-co-TN)]를 합성하고 이들의 특성을 분석하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 시약

1,3-propanediol(PD)(Degussa제)은 시약급을, dimethyl terephthalate(DMT)와 di-methyl-2,6-naphthalate(NDC)는 공업용을 그대로 사용하였으며, 기타 시약들은 시약급을 정제하지 않고 사용하였다.

## 2.2 PTT, PTN, P(TT-co-TN) 공중합체의 합성

PD, DMT, NDC를 출발물질로 하여 반응 몰비를 변화시키면서 고온용융 중합장치 (Parr사)에서 용융 축중합하여 중합체들을 합성하였다. 1단계로 DMT 또는 NDC와 PD를 반응시켜 에스테르 교환반응 시켰다. 이때 이론적인 메탄올 유출량과 실제 유출량을 비교하여 전환율을 계산하였다. 2단계에서는 고진공하에서 중축합 반응시키고, 물에 토출시켜 중합체를 얻었다.

## 2.3 고유점도 측정

PTT, PTN, P(TT-co-TN) 공중합체를 1,1,2,2-tetrachloroethane/phenol(1:1, w/w) 혼합 용액에 녹인 후 Ubbelohde 점도계로 25°C에서 흐름시간을 측정하여 고유점도를 계산하였다.

## 2.4 DSC 분석

DSC(Perkin-Elmer사, DSC7)를 이용하여 질소기류 하에서 측정하였다. 이때 모든 시료를 260°C로 상승시킨 뒤 5분간 유지하여 열이력을 제거하였고, 서로 다른 속도로 냉각시키면서 비등온 결정화시켰다. 이들 시료들은 다시 10°C/min 속도로 승온시키면서 분석하였다.

## 2.6 TGA 분석

TG/DTA(Seiko사, TG/DTA 6200)를 사용하여 질소기류 하에서 10°C/min 승온속도로 측정 하였다.

## 2.7 NMR 분석

CDCl<sub>3</sub>/trifluoroacetic acid 혼합용액에 용해시킨 후 400MHz NMR 분광분석기 (Bruker Avance)로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 PTT, PTN 및 P(TT-co-TN) 공중합체들을 용융시킨 뒤 액체 질소에 급냉시키고 다시 승온시키면서 얻은 DSC 곡선들이다. 모든 시료에서 유리전이온도 (T<sub>g</sub>)가 하나로 나타나고 있으며, TN 함량이 증가할수록 유리전이온도가 점차 증가하는데 이는 강직한 naphthalene unit에 기인된 것이라 생각된다. PTT와 PTN 호모 고분자가 아닌 공중합체의 용융거동을 보면, TN 혼합비율이 50 mol% 이상 첨가된 경우 결정화 온도와 용융온도는 나타나지 않았다. 즉, PTT 성분이 60 mol% 이상인 공중합체의 경우 결정화와 용융피크가 나타났는데 이는 PTT 성분의 결정화에 기인한 것으로 보인다. 그러나 PTT 성분이 이보다 더 작아지면 결정을 형성하지 못하였다. 이는 TT와 TN 성분이 공중합되면서 랜덤 공중합체를 형성하기 때문인 것으로 보인다. 반면에 TN이 TT보다 많이 포함되어 있는 공중합체인 경우 TT 성분이 10 mol% 만 존재하더라도 결정을 형성하지 못하였다. 이는 PTN 호모고분자 자체가 결정을 형

성하기 힘들기 때문으로 보인다. PTT와는 달리 나프탈렌링을 갖는 PTN은 결정화 속도도 느리고 결정화도도 작다. 따라서 TT 성분이 소량만 존재하더라도 PTN의 결정화를 방해하여 PTN이 결정을 형성하지 못한다는 것을 알 수 있다.

Figure 2는 이들 시료에 대해서 1차 승온하여 열이력을 제거한 후, 냉각시키면서 얻은 용융결정화 곡선들은 나타낸 것이다. PTT 호모고분자의 용융 결정화온도는 약 179°C에서 나타났고, PTN 호모고분자의 용융 결정화온도는 나타나지 않았다. PTN의 경우 결정화 속도가 대단히 느려서 냉각속도가 거의 5°C 이하일 때 용융 결정화온도가 나타나기 때문이다. Figure 2를 보면 TN의 혼합비율이 증가됨에 따라 PTT에 결정화에 기인되는 용융 결정화 피크가 점차 낮은 온도로 이동하면서 피크 온도폭이 커졌다. TN 함량이 20 mol% 까지는 그림에서 결정화가 나타나지만 TN 40 mol % 이상에서는 DSC 상에서 결정화를 관찰하기 곤란하였다.

한편 -10°C/min으로 비등온 결정화시킨 시료들의 용융온도( $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$ )와 용융열( $\Delta H_m$ )을 정리한 것이 Table 1이다. PTT와 PTN 호모고분자의 경우 이중 용융거동을 나타내었으며, 공중합체들 역시 이중 용융거동을 나타내었으나 TN 함량이 증가함에 따라 용융온도와 용융열 모두 감소하였다. TT 성분이 TN 성분보다 많은 경우 공중합체가 결정을 형성한다는 것은 이들이 랜덤 공중합체로 존재하기 보다는 블록 공중합체로 존재할 가능성이 크다는 것을 나타낸다. 그러나 이에 대해서는 NMR 분석 등을 하여야 보다 자세한 것을 알 수 있을 것이며 이에 대해서는 추후 보고할 예정이다.

#### 4. 참고문헌

1. S.S. Park, I.K. Kim, and S.S. Im, *Polymer*, **37**, 2165(1996).
2. G.Z. Papageorgiou, G.P. Karayannidis, *Polymer*, **40**, 5325(1999).
3. C.S. Wang, and C.H. Lin, *Polymer*, **40**, 747(1999).
4. D. Zhang, C. Sun, J. Beard, H. Brown, I. Carson, and C. Hwo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1280(2002)
5. Y. Yang, and S. Li, *Proceedings of the 1999 International Conference & Exhibition*, 306(1999).
6. Y.H. Kim, J.W. Choi, J.W. Cho, and H.S. Lee, *Polymeric Materials: Science & Engineering*, **85**, 373(2001).

Table 1. Crystallization( $T_c$ ) and melting temperatures( $T_m$ ), and heats of crystallization( $\Delta H_c$ ) and melting( $\Delta H_m$ ) of P(TT-co-TN) copolymers. (heating and cooling rate ;  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ )

Sample	Cooling from the melt		Heating after cooling		
	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>1)</sup>	$\Delta H_c$ (J/g) <sup>2)</sup>	$T_{m1}$ ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>3)</sup>	$T_{m2}$ ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>4)</sup>	$\Delta H_m$ (J/g) <sup>5)</sup>
PTT	178.9	58.6	219.2	227.9	64.4
P(TT95-co-TN05)	169.9	53.2	212.4	221.8	58.6
P(TT90-co-TN10)	158.2	49.6	205.6	216.1	52.9
P(TT80-co-TN20)	142.1	29.5	-	203.0	44.6
P(TT60-co-TN40)	-	-	-	195.6	40.6
P(TT50-co-TN50)	-	-	-	-	-
P(TT40-co-TN60)	-	-	-	-	-
P(TT20-co-TN80)	-	-	-	-	-
P(TT10-co-TN90)	-	-	-	-	-
PTN	-	-	194.0	205.0	4.3

<sup>1)</sup> $T_c$  : crystallization temperature from the melt

<sup>2)</sup> $\Delta H_c$  : heat of crystallization from the melt

<sup>3)</sup> $T_{m1}$  : first melting temperature

<sup>4)</sup> $T_{m2}$  : second melting temperature

<sup>5)</sup> $\Delta H_m$  : heat of melting

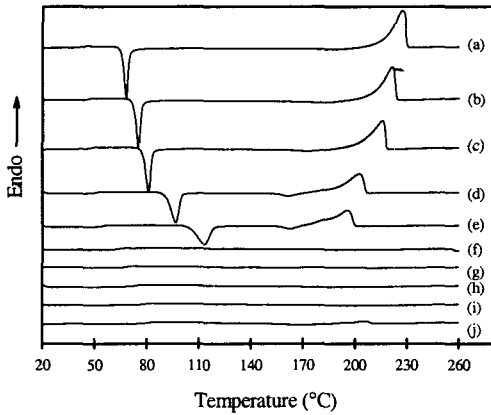


Figure 1. DSC heating thermograms of quenched samples. Mol % of TN units ; (a) 0%(homo PTT), (b) 5%, (c) 10%, (d) 20%, (e) 40%, (f) 50% (g) 60%, (h) 80%, (i) 90%, (j) 100% (homo PTN).

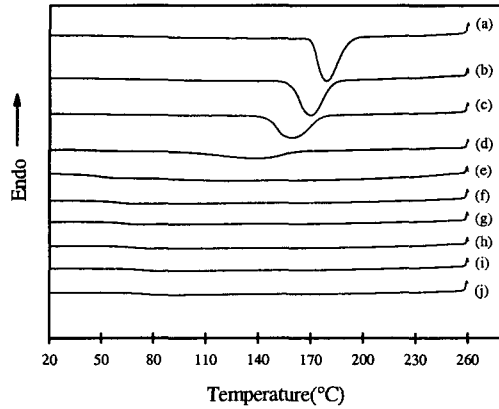


Figure 2. DSC cooling thermograms of P(TT-co-TN) from the melt. (cooling rate ;  $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) Mol % of TN units in the copolymers ; (a) 0%(homo PTT), (b) 5%, (c) 10%, (d) 20%, (e) 40%, (f) 50% (g) 60%, (h) 80%, (i) 90%, (j) 100% (homo PTN).