

PET-PEG Multi-block공중합체를 이용한 제전성 PET

조창기, 이상원, 최경림, 최종범, 황승식
한양대학교 섬유공학과

1. 서론

Poly(ethylene terephthalate)(PET)는 기계적, 열적성질등이 뛰어나 섬유, film 및 기타 성형재료로 널리 사용되고 있음에도 불구하고 흡습성, 염색성, 제전성 등에 많은 문제점들을 가지고 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위한 PET의 개질방법으로는 첨가제의 도입, grafting 등의 방법이 있으나, 제3의 단량체를 도입해 공중합체를 제조하는 방법이 널리 알려져 있다. 제3의 단량체로 분자량이 적은 diol을 사용해 공중합체를 제조하면 염색성 및 흡습성은 향상되지만 물리적, 기계적 성질이 저하된다고 한다. 그 이후 분자량이 큰 diol을 제3의 단량체로 사용하면 물리적 성질에 심한 손상이 없이 PET의 단점을 보강할 수 있다는 것이 밝혀진 이래로 이에 관한 많은 연구가 진행되어 있는 상태이다. 한편 polyethylene glycol(PEG)는 제3의 단량체로 가장 주목받고 있는 분자량이 큰 diol로 현재까지 PEG를 공축합시켜 제조한 공중합체의 물성, 열적성질 및 결정화도에 관한 연구가 부분적으로 진행되어 있는 상태이다. 하지만 지금까지의 PEG를 사용한 공축합반응은 dimethyl terephthalate(DMT), ethylene glycol(EG), PEG를 한꺼번에 반응기에 투입해 일반적인 PET의 제조절차와 동일하게 합성한 random공중합체에 관한 연구가 대부분을 차지하고 있는 반면, 본 연구에서는 DMT와 EG를 반응시켜 에스테르 교환반응을 통해 bishydroxyethyl terephthalate(BHET)를 합성한 후, PEG를 제3의 단량체로 도입해 multi-block공중합체를 제조함에 있어 다양하게 PEG의 분자량과 함량을 변화시켜 PEG의 분자량 및 함량변화에 따라 제전내구성이 어떻게 달라지는가를 조사함은 물론 제전성 물질이 표면으로부터 migration되는 정도, 또한 열적성질, 결정화도 등의 제반사항을 규명해 기존 PET의 단점을 보완하는 것이 목적이다.

2. 실험

2-1. BHET 합성

Pyrex로 제작된 에스테르 반응장치를 이용하여 DMT, EG를 투입하고 동시에 calcium acetate를 촉매로써 투입하였다. 이후 상압하에서 온도 210°C로 하여 반응물을 교반하면서 반응시켰다. 유출물(CH₃OH)이 더 이상 나오지 않을 때 까지 반응을 진행시켰으며 반응물을 공기중에서 12시간 냉각시킨 후 BHET를 얻었다.

2-2. Multi-block 공중합체 합성

분자량이 20,000인 PET-PEG multi-block 공중합체를 합성하기 위해 BHET 100g에 대해 분자량이 400, 1000, 2000인 PEG를 각각 4, 10, 20 wt%씩 반응용기에 투입하고 antimony trioxide(1% EG sol) 5g을 촉매로 사용하여 N₂ 분위기하에서 먼저 130℃로 가열했다. 이 후 온도를 230℃로 올리고 진공을 7mmHg로 유지시켜 EG를 제거했다, EG의 제거가 연속적으로 이루어지도록 온도를 약 30분에 걸쳐 285℃로 승온시킨 후 진공을 약 0.5mmHg 까지 올려 등온에서 축중합반응을 2시간에 걸쳐 진행시켰다. 또한 분자량이 1000, 2000, 20000인 PEG를 5wt%씩 투입한 다음 각각의 공중합체를 제조하였다

2-3. 추출실험

각각의 시료를 o-chlorophenol(OCP)을 사용해 180℃에서 30분간 용해시킨 후 메탄올로 재침전 시켜 미반응 PEG를 제거하였다. 여과 후 120℃에서 24시간 진공건조후 회수율을 계산하였다.

2-4. 고유점도 측정

OCP를 용매로 사용하고, 25±0.1℃로 유지되는 점도측정용 항온조에서 Ubbelohde점도계를 사용해 연속회석방법으로 0.1g/dl, 0.3g/dl, 0.5g/dl의 세 농도에서 점도를 측정하였다.

2-5. 적외선분광분석

FT-IR(Prospect FT-IR, Midac co.)을 이용하여 시료를 막자사발로 갈은 후 가압하여 KBr pellet으로 만들어 측정하였다.

2-6. 열적성질의 측정

열적성질은 DSC(Perkin-Elmer, DSC-7)를 사용하여 측정하였다. 공중합체 시료 10.00±0.1mg을 알루미늄팬에 넣고 용융시킨 후 액체질소를 사용해 급냉시켜 비결정성 시료를 만들어 20℃/min의 속도로 승온시켜 유리전이온도(T_g), 용점(T_m), 저온결정화온도(T_{cc})를 구하였고, 시료를 300℃에서 10분간 유지시킨 후 20℃/min의 속도로 강온시켜 결정화온도(T_c)를 구하였다.

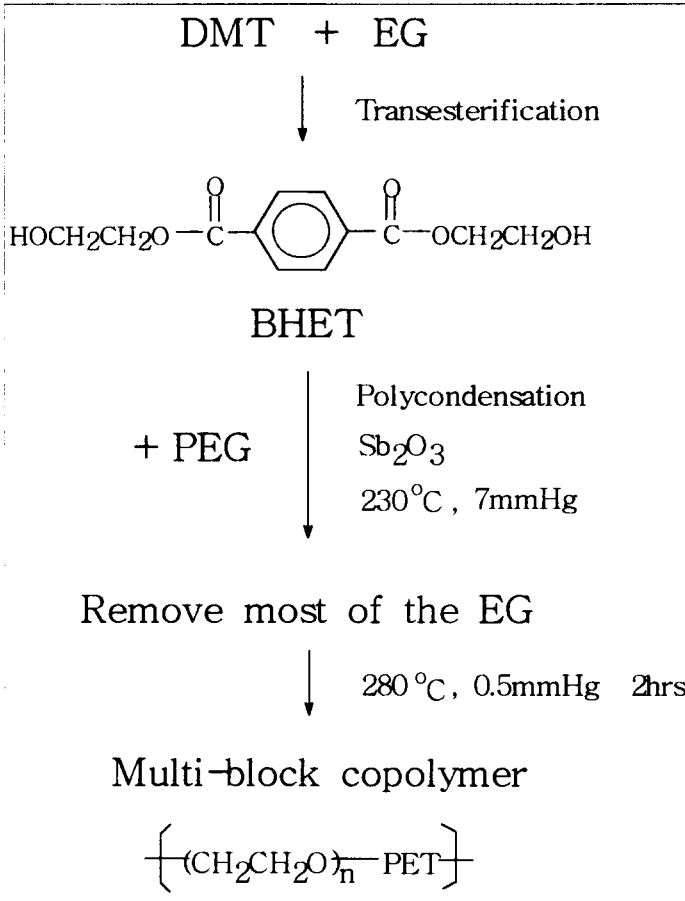
2-7. 접촉각 및 흡습성 측정

고온(270℃)에서 Teflon판을 사용해 약 0.25mm두께의film을 제조한 후 면적이 1cm²인 정사각형 모양의 시료를 만들어 conditioning(65%RH, 25℃, 24hr)후와 진공건조(100℃, 24hr) 후 각각의 경우에 있어 film표면에 0.2μl의 물방울을 떨어뜨려 접촉각을 측정하였으며, conditioning후와 진공건조후의 질량차를 계산해 1cm²당 흡수한 수분의 질량비로써 수분율을 구해 흡습성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 공중합체 합성

DMT와 EG를 반응시켜 BHET를 제조했다, 공중합체를 합성하는 반응은 크게 2단계로 나누어 진행시켰다. 그 첫번째 단계는 EG제거단계로, 230°C, 7mmHg에서 BHET, PEG 및 촉매로 antimonytrioxide를 사용해 반응시켜 대부분의 EG를 제거하였다. 두 번째 단계는 분자량을 올리는 단계로 온도를 285°C로 승온시키고 진공은 0.5mmHg이하로 떨어뜨려 2시간 동안 등온에서 반응시켰다. Fig.1



은 제3의 단량체로 PEG를 사용해 multi-block 공중합체를 제조하는 반응 scheme이며, Table 1에서는 공중합체 제조시 넣어준 PEG의 wt%와 Ubbelohde점도계를 사용해 측정된 공중합체의 점도평균분자량을 나타내고 있다. 실험은 두가지로 나누어 수행했는데, Exp.1에서는 PEG의 분자량과 함량을 모두변화시켜 공중합체를 제조했고, 분자량 변화에 따른 제전내구성, 열적성질, 결정화도 등의 제반사항을 규명하기 위해 PEG의 함량을 5wt%로 고정시켜 Exp.2를 수행하였다. 아래의 Table 1에서 나타나 바와 같이 각 공중합체의 분자량이 목표한 20,000에는 미치지 못하고 있는데, 이는 고온, 고진공을 요하는 PET의 중합과정에서 진공부분에 약간의 문제가 발생한 것으로 사료되어 이에대한 보완 실험이 현재 진행중이다.

Fig.1 PET-PEG multi-block공중합체 합성반응 scheme.

Table 1. 공중합체의 PEG함량 및 점도평균분자량

시 료	Exp.1		시 료	Exp.2	
	PEG함량 (wt%)	Mv		PEG함량 (wt%)	Mv
PET-PEG2000	20	12,100	PET-PEG2000	5	16,300
PET-PEG1000	10	13,900	PET-PEG1000	5	16,000
PET-PEG400	4	10,000	PET-PEG20000	5	12,000

3-2. 미반응 PEG 추출

Table 2는 상기한 절차로 합성한 block공중합체 시료를 용매로 OCP를 사용해 용해시켜 재침전후에 측정된 회수율을 나타내고 있다. 가수분해 등의 분자량 감소요인을 최소화하고, 비교분석 가능한 자료를 얻기위해 용해시간은 가능한 짧게 모든시료에 대해 10분씩을 적용하였다. 회수율은 OCP로 시료를 180℃에서 10분에 걸쳐 용해시킨후 methanol로 침전시키고 여과후 120℃에서 24시간동안 진공건조시켜 얻은 시료의 질량을 처음의 질량으로 나누어 구한 백분율값이다.

Table 2. 미반응 PEG추출 실험결과

	시료종류	PEG함량(wt%)	회수율(%)
Exp.1	PET-PEG2000	20	94.8
	PET-PEG1000	10	96.5
	PET-PEG400	4	94.4
Exp.2	PET-PEG2000	5	98.2
	PET-PEG1000	5	98.0
	PET-PEG20000	5	97.4

시료사용량 : 1g , OCP 사용량 : 30 ml

3-3. 적외선분광분석

Block공중합체내에 PEG unit가 함유되어 있는지를 알아보기위해 적외선 분광분석을 실시하였다. PET와 PET-PEG공중합체는 모두 1720cm⁻¹의 C=O, 1120, 1104cm⁻¹에서의 C-O-C(ester) 및 1410cm⁻¹의 phenyl stretching band 등을 가지고 있으나 공중합체의 경우 954cm⁻¹에서 C-O-C(ether)band를 확인함으로써 PEG unit가 공중합체에 함유되어 있다는 것을 알 수 있었다.

3-4. 접촉각 및 흡습성 측정

다음의 Table 3.은 공중합시료를 compressing molding을해 제조한 film에 물방울을 떨어 뜨려 측정된 접촉각과 film 1cm²당 흡수한 수분질량의 비로서 나타낸 수분율을 나타내고 있다. 예상한대로 PEG의 분자량과 함량이 증가함에 따라 접촉각이 감소하고 수분율이 증가한 것으로 보아 film표면에 더욱 많은 친수성기가 도입되었음을 알 수 있다.

Table 3. 접촉각 및 수분율 측정 결과

	시료종류	PEG 함량 (wt%)	100℃, 24hr 진공건조후 접촉각(θ)	65%RH, 25℃, 24hr conditioning후 접촉각(θ)	수분율(%)
Exp.1	PET-PEG2000	20	68	51	5.3
	PET-PEG1000	10	81	70	2.1
	PET-PEG400	4	85	78	0.7
Exp.2	PET-PEG2000	5	80	67	2.1
	PET-PEG1000	5	83	74	2.5
	PET-PEG20000	5	58	52	3.2

3-5. 열적성질의 분석

Fig.2는 PET-PEG1000 multi-block공중합체 DSC thermogram을 나타내고 있다. 20℃/min의 속도로 1st heating을 해서 시료를 용융시킨 후 액체질소를 사용해 500℃/min의 속도로 급냉시키고 20℃/min의 속도로 2nd heating을 하였으며 같은 속도로 cooling scan을 행하였다. 그림에서 보듯 2nd heating에서 T_g , T_m , T_{cc} 를 얻을 수 있었고, cooling scan에서의 T_c 로 부터 결정화속도에 관한 정보를 얻을 수 있었다. 비교자료의 확보를 위해 untreated PET와 다른 시료들에 대한 실험이 진행중이다.

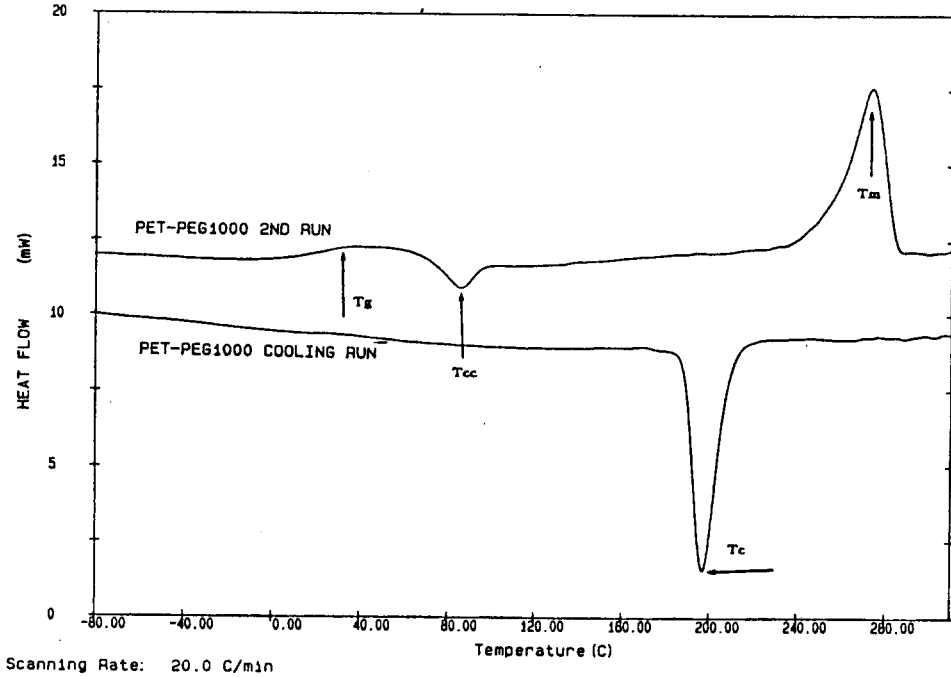


Fig.2 PET-PEG1000 multi-block공중합체의 DSC thermogram.

4. 결론

PET가 가지고 있는 여러 가지 단점들 즉, 흡습성, 난연성, 제전성, 염색성 등을 보완하기 위해 PET합성시 제3의 단량체로 PEG를 사용해 multi-block공중합체를 합성하였다. 얻어진 공중합체의 적외선 분광분석으로 부터 공중합체의 chain내에 PEG unit가 함유되어 있음을 확인하였고, 접촉각과 수분율을 측정해 PEG의 함량과 분자량이 증가할수록 친수성이 증가함을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. Y. M. Zhao, Y. Kimura, I. Taniguchi, and Y. Sano, *Sen-i Gakkaishi*, 40, T-104 (1984)
2. Y. M. Zhao, H. Q. Zhuang, J. Q. Wang, and Y. Kimura, *Sen-i Gakkaishi*, 43, 105 (1987)
3. Y. Zhao, H. Zhuang, J. Zhou, and Y. Kimura, *Sen-i Gakkaish*, 49, 190 (1993)
4. 안태완, 조길원, 이상원, *Polymer(Korea)*, 8, 415 (1984)
5. D. K. Gilding and A. M. Read, *Polymer*, 20, 1454 (1979)