

개질시킨 폴리에스테르 중합체의 친수성 연구

정 병 옥[†]

서울산업대학교 식품공학과
(1998년 6월 23일 접수, 1998년 7월 28일 채택)

Study on the Hydrophilicity of Modified Polyester

Byung-Ok Jung[†]

Department of Food Science & Technology, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea
(Received June 23, 1998; accepted July 28, 1998)

요 약: Dimethyl terephthalate, ethylene glycol, polyethylene glycol 및 계면활성제인 dodecylbenzene sulfonate를 반응시켜 개질시킨 poly(ethylene terephthalate) 중합체를 합성하였다. 이들의 점성도, 색상변화, 점촉각측정법으로 친수성 등을 살펴보았다.

Abstract: The modified poly(ethylene terephthalate) (PET) was synthesized by copolymerizing dimethyl terephthalate with ethylene glycol, polyethyleneglycol, and dodecylbenzene sulfonate as a surfactant. After characterization of viscosity, color, and contact angle, hydrophilic characteristics of the modified PET depending on additives was discussed.

Key words: Poly(ethylene terephthalate), Hydrophilicity, Dodecylbenzene Sulfonate, Polyethylene Glycol

1. 서 론

천연고분자에 비하여 폴리에스테르 등과 같은 합성고분자의 단점으로는 정전기발생을 들 수 있다. 이러한 정전기의 발생은 제품에 먼지를 많이 묻게 하고 공업적으로 인화, 폭발위험성을 수반하여 품질과 생산성 등에 많은 문제점을 발생시켜 왔다. 이러한 정전기의 발생원인은 절연체에 가까운 물질들에 전하가 발생할 때 오랜 시간 동안 전하들이 머물러 생기는 것으로 그 발생전하의 종류와 크기는 대전물질들의 전기저항도에 따라 하전되는 것이 다르게 된다[1,2].

Hirotsu와 Ohnishi[3]는 대부분의 합성고분자는 커다란 저항을 가지기 때문에 전기적으로 절연성을 띠어 발생된 전하가 이동하지 못하고 축적이 되어 정전기가 발생하게 된다고 보고한 바 있다. 또한 Ballou[4]는 이러한 대전은 고분자의 수분함유율과 공기의 상대습도가 증가하면 전하의 소멸속도도 빨라지게 된다고 보고하였다.

일반적으로 유기고분자의 전기전도기구는 고분자의 비결정영역, 수분율, 촉매, 안정제 및 충전제 등에 영향을 받는 이온전도와 자유전도 및 분자간을 이동하는 분자간 전도에 영향을 받게 된다. 많은 연구자들은 이러한 정전기를 해결하고자 접지법, 공기이온화법 등과 같은 물리적 방법[5-7], 피막법, 대전방지제[8] 등을 첨가하는 화학적 방법을 시도하였다. 대전방지제의 대표적인 물질로는 계면활성제를 들 수 있는데 이들은 본체를 형성하는 기체와 이것을 수용성으로 만들기 위한 친수기가 결합되어 있는데 이들을 후가공에 사용시 내구성이 문제가 있어 합성단계에 사용하는 방안을 시도하였다.

따라서 본 연구에서는 polyethylene glycol과 계면활성제인 dodecyl-

benzene sulfonate를 첨가하여 개질폴리에스테르 중합체를 얻었으며 점성도, 색상변화, 그리고 친수성 등을 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 합성방법

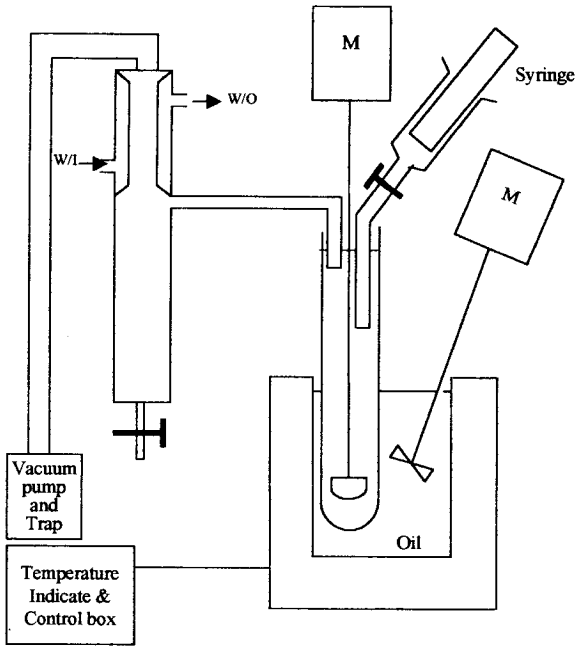
개질 PET 합성시 사용한 출발물질은 Dimethyl terephthalate (DMT, 삼성석유화학)와 ethylene glycol (EG, 호남석유화학), 1,4-butane diol (BD, Aldrich), 1,6-hexane diol (HD, Aldrich), 분자량별 polyethylene glycol (PEG, Aldrich), 계면활성제 (dodecylbenzene sulfonate와 ethylene glycol의 1:1혼합물)는 정제없이 그대로 사용하였다. 또한 촉매로는 에스테르교환반응촉매로는 zinc acetate dihydrate, 중촉합반응촉매로는 antimony trioxide (Sb₂O₃, Aldrich), 열안정제로는 trimethyl phosphate (TMPa, Sanyo), triethyl phosphate (TEPa, Sigma), triphenyl phosphate (TPPa, Aldrich)를 2 wt % EG 용액으로 조제하여 사용하였다.

이외에도 산화 방지제로는 hindered phenol계인 pentaerythrityl-tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionate] (Irganox 1010), N,N'-hexamethylene-bis-3(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy phenyl) propionamide (Irganox 1098), Irganox B900 (Irganox 1076과 Irgafos 168의 1:4 혼합물), Cyanox 1790, 아인산계인 Ultrinox 625 (GE) 등을 사용하였다.

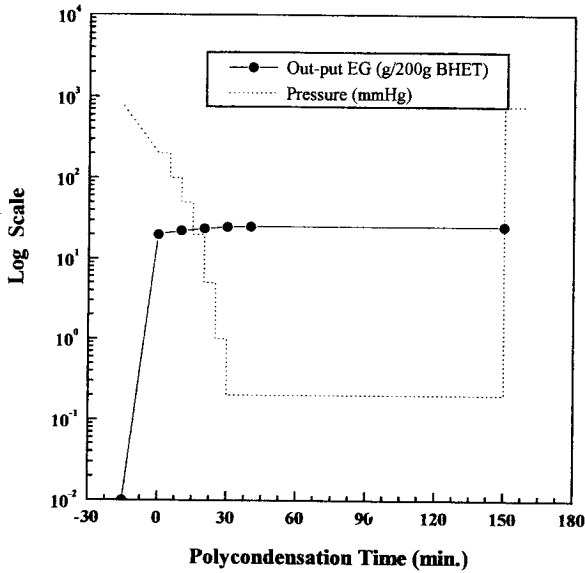
개질중합체의 제조는 dimethyl terephthalate (DMT) 1.0몰과 ethylene glycol (EG) 2.0몰을 투입하고 촉매로서 zinc acetate dihydrate (2.0×10⁻⁴ mol/mol DMT)을 첨가한 후 230 °C에서 2시간동안 에스테르교환반응하여 bis(2-hydroxyethyl terephthalate) (BHET) 올리고머를 합성하였다.

얻어진 BHET 올리고머 200 g에 분자량 2000인 polyethylene-glycol (PEG) 0.5 g과 비이온계 계면활성제인 dodecylbenzene

[†] 주 저자 (e-mail: bojung@duck.snpu.ac.kr)



Scheme 1. Schematic diagram of polycondensation reactor.



Scheme 2. Relationship between pressure and by-product (EG) for polycondensation

sulfonate 0.5 g을 투입한 후 산화안티몬 (1.5×10^{-4} mol/g BHET), trimethylphosphate ($1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ mol/g BHET)을 첨가한 다음 진공하 285 °C에서 150분 동안 축합반응을 시켜 개질폴리에스테르 중합체를 얻었다. 이때 계면활성제는 Scheme 1과 같이 주사기가 부착된 중합 반응기를 이용하여 대기와의 접촉을 최소화하면서 투입하였다. 또한 반응시 중요한 인자인 진공상태는 Scheme 2와 같이 하였으며 반응 중에 생성되는 부산물인 ethylene glycol이 충분히 제거되는 반응 30분 이후에 고진공을 유지하였다.

저가글리콜들 (또는 PEG)과 이가산에스테르들간의 반응성을 확인하기 위하여 methyl benzoate (MB) 2.0몰과 이들 글리콜류 1.0몰을 zinc acetate dihydrate (2.0×10^{-4} mol/mol MB) 존재하 230

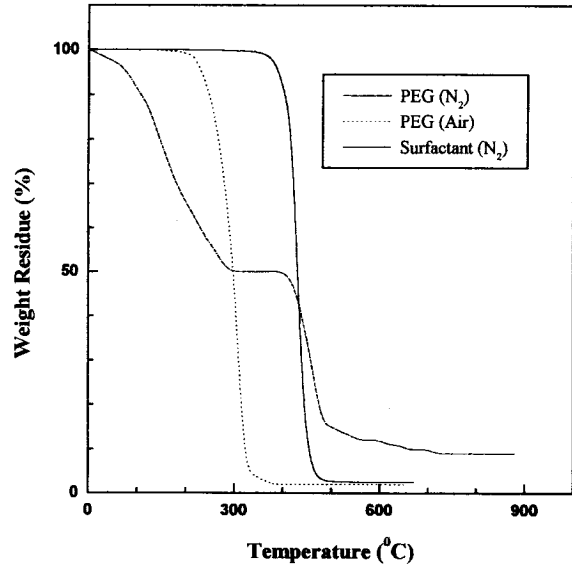


Figure 1. Thermal stability of polyethyleneglycol (Mn 20,000) and surfactant (dodecylsulfonate:ethylene glycol=1:1 (weigh ratio)).

°C에서 2시간 동안 에스테르교환반응하여 monohydroxyalkyl benzoate (HAB)를 합성하였다.

2.2. 분석방법

각 첨가제의 열중량분석기 (TGA-2100, Du Pont)를 이용하여 분당 50 °C로 승온하면서 실온에서 900 °C까지의 온도의존성을 살펴 보았다. 적외선분광스펙트럼은 시료를 KBr pellet 법으로 준비하여 FT-IR (Nicolet-DX) spectrometer로 얻었다. 또한 시료를 o-chlorophenol (OCP)에 녹여 25 °C의 항온조에서 Ubbelohde viscometer (capillary i.d. 0.78 mm; Schott Gerate)를 이용하여 intrinsic viscosity (IV)를 얻었다. 시료의 색상변화는 MMQ-2000 software (ICS-TEX100N Co. Ltd)가 부착된 visible spectrophotometer (Model: CE-300, Macbeth Co. Ltd)로 lightness (ΔL) 및 yellowness (Δb)를 측정하였다. 얻어진 시료를 필름형태로 만든 후 진공오븐에서 24시간 건조시켰다. 사용된 접촉각 측정장치는 contact angle meter (G-1, Erina)를 사용하여 필름표면에서의 물 방울의 퍼짐정도를 이용하여 접촉각을 측정한 후 상대적 친수성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열안정성 및 반응성 연구

Figure 1은 대기 및 질소분위기하에서 열중량분석기에 의한 평균분자량 20000인 polyethylene glycol (PEG)과 계면활성제를 실온에서 700 °C까지 분당 50 °C로 상승시키면서 얻은 열분해곡선을 나타낸 것이다. 대기조건에서는 200 °C 부근에서 초기분해가 일어나며 질소분위기하에서는 350 °C 근처에서 초기분해가 일어남을 알았다. 이러한 결과로부터 PEG는 질소분위기 또는 진공조건하에서는 열분해반응이 쉽게 일어나지 않지만 대기분위기에서는 공기 중에 존재하는 소량의 산소에도 산화반응이 쉽게 일어나 중합체의 물성 및 색상변화 등에 큰 영향을 주고 있음을 알았다.

계면활성제의 경우 dodecylbenzene sulfonate (DBS)와 더불어 혼합물로 함유된 ethylene glycol의 분해곡선이 104 °C 부근에서 나타났으며, DBS는 약 400 °C 정도부터 분해되는 경향을 보였다.

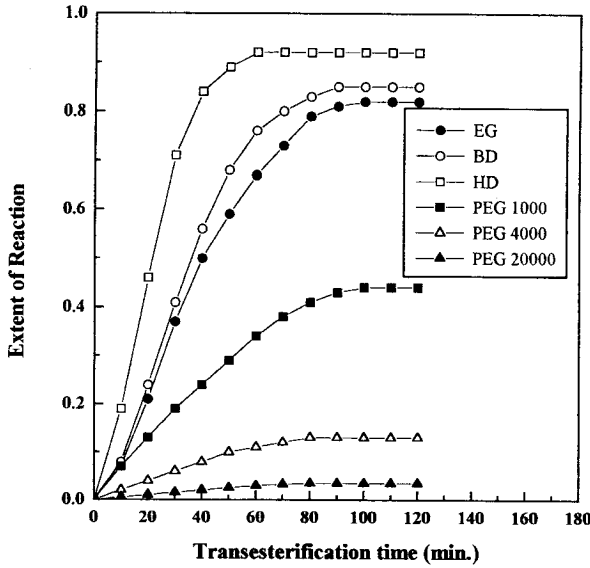


Figure 2. The extent of reaction of alkylene glycol and polyethylene glycol with methyl benzoate as a model compound.

따라서 일반적인 폴리에스테르의 축중합이 반응온도 300 °C 이하에서 진행되므로 계면활성제는 열에 안정적으로 반응에 참여할 수 있다고 생각되었다.

개질폴리에스테르의 합성에 있어서 dimethyl terephthalate (DMT)와 같은 이가산에스테르와 ethylene glycol (EG), 1,4-butane diol (BD), 1,6-hexane diol (HD) 및 PEG와 같은 이가글리콜간의 반응시 글리콜형태는 반응성에 매우 밀접한 연관이 있는데 이를 두가지로 나누어 반응성을 평가하였다.

첫째로 이가글리콜과 모델화합물간의 반응성은 유출되는 부산물인 메탄올의 양으로 평가할 수 있다. 즉, 이가글리콜을 모델화합물인 methyl benzoate과 촉매로써 zinc acetate dihydrate (2.0×10^{-4} mol/mol MB)을 투입하고 반응온도 230 °C에서 2시간 동안 에스테르교환반응시켜 monohydroxyalkyl benzoate (HAB)를 얻을 때 계외로 유출되는 메탄올의 양을 이론유출량으로 나눈 값을 반응도로 나타낸 것이 Figure 2이다. 결과를 살펴보면 EG, BD, HD 등과 같이 메틸기의 수가 적은 이가글리콜들은 에스테르교환반응의 반응속도가 HD > BD > EG 순서로 나타났는데 이는 글리콜내 메틸렌수가 많을수록 반응속도가 빨라짐을 알 수 있었다. 그렇지만 분자량별 PEG의 반응성을 살펴보면 분자량이 증가할수록 반응속도가 현저하게 감소할 뿐 만 아니라 반응에 참여하지 않고 있음을 뚜렷하게 보여주고 있다.

또 다른 이가글리콜류들의 반응참여여부를 판단하는 기준은 적외선분광기를 이용하여 카르보닐기를 기준으로 히드록시기의 상대강도비를 측정하는 방법이다. 이는 글리콜류와 모델화합물간에 에스테르교환반응이 진행됨에 따라 글리콜류의 히드록시기가 사라지므로 반응성여부를 판단할 수 있었다. 즉, 이가글리콜류 또는 PEG 1몰이 methyl benzoate 2몰과 이상적으로 반응한다고 가정하면 이가글리콜내의 관능기인 히드록시기가 반응에 의해 사라지게됨으로써 카르보닐기에 대한 히드록시기의 상대강도비가 반응정도를 나타내며 이러한 결과를 나타낸 것이 Figure 3이다.

3600 cm^{-1} 근처에서 나타난 히드록시기 피이크들이 큰 분자량을 지닌 이가글리콜류로 옮겨감에 따라 1750 cm^{-1} 근처에서 나타난 카르보닐기 피이크에 대한 상대강도비가 점점 커짐을 볼 수 있었다. 이와 같이 피이크 강도로 계산된 글리콜 종류별 상대강도비를 나

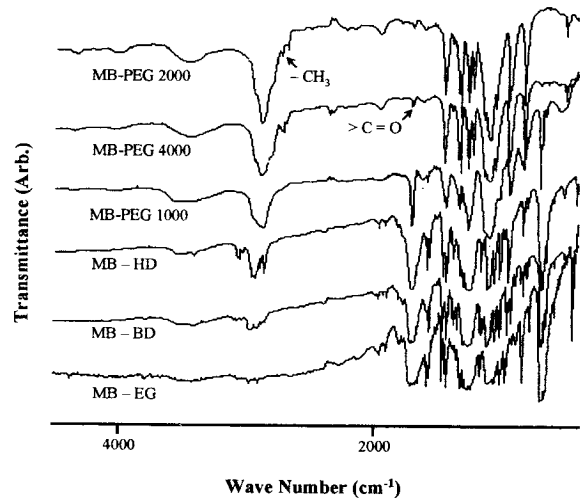


Figure 3. IR spectra of various esters from methyl benzoate and different glycols.

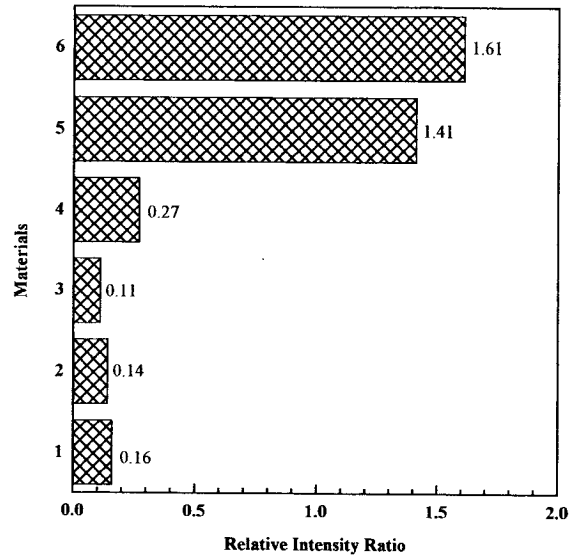


Figure 4. Relative intensity ratio, $[I_{-OH}/I_{>C=O}]$, obtained from the IR data of Figure 3 (1. MB-EG, 2. MB-BD, 3. MB-HD, 4. MB-PEG 1000, 5. MB-PEG 4000, 6. MB-PEG 20000).

타낸 것이 Figure 4이다. EG, BD, HD와 같이 메틸기의 수가 대체로 적은 이가글리콜에서는 메틸기수가 증가할수록 상대강도비는 다소간 감소하는 경향을 나타냈는데 이는 앞선 Figure 2에서 메틸기수의 증가에 따른 반응성의 증가현상과 잘 일치하고 있다.

그렇지만 PEG의 경우에는 분자량이 증가할수록 상대강도비가 급격하게 증가하는 경향을 보였다. 이는 분자량이 큰 PEG일수록 반응에 참여하기가 매우 어렵기 때문에 미반응된 히드록시기가 많이 존재한다는 것을 의미하는 것으로 역시 Figure 2의 결과와도 정확하게 일치함을 알았다.

3.2. 첨가물의 투입시기별 및 촉매, 안정제, 산화방지제의 첨가에 따른 영향

BHET 올리고머 200그램과 PEG 20000 0.5그램을 반응기에 투입하고 촉매존재하 285 °C에서 150분 동안 축중합반응을 진행하면

Table 1. Inherent Viscosity, Color, and Contact Angle of the Modified PET

Sample No	Catalyst (Sb ₂ O ₃)	Stabilizer	Antioxidant	Addition of DBS	IV	Color		Contact angle (H ₂ O)
	×10 ⁻⁴ mol/g BHET	×10 ⁻⁶ mol/g BHET	1000 ppm	min.	dL/g	ΔL	Δb	degree
1	1.5	-	-	30	0.52	72	7.0	60.9
2	1.5	-	-	60	0.56	57	6.5	71.4
3	1.5	-	-	90	0.62	57	5.5	45.2
4	1.5	-	-	120	0.58	58	5.2	50.8
5	1.5	-	-	140	0.53	54	6.4	59.2
6	1.5	-	-	140	0.42	50	10.6	61.2
7	1.0	-	-	90	0.58	58	6.0	62.8
8	2.0	-	-	90	0.61	55	8.2	68.1
9	1.5	TMPa (1.0)	-	90	0.62	58	5.4	50.3
10	1.5	TMPa (3.0)	-	90	0.64	60	3.8	46.8
11	1.5	TMPa (5.0)	-	90	0.61	57	4.1	42.2
12	1.5	TEPa (5.0)	-	90	0.58	56	6.7	52.8
13	1.5	TPPa (5.0)	-	90	0.58	56	5.7	51.7
14	1.5	-	Irganox 1010	90	0.57	55	5.9	51.0
15	1.5	TMPa (5.0)	Irganox 1010	90	0.61	61	4.1	43.4
16	1.5	TMPa (5.0)	Irganox 1098	90	0.61	60	7.0	47.1
17	1.5	TMPa (5.0)	Irganox B900	90	0.58	60	5.3	49.6
18	1.5	TMPa (5.0)	Cyanox 1790	90	0.54	54	5.5	59.2
19	1.5	TMPa (5.0)	Ultrinox 625	90	0.52	54	5.8	57.2

서 계면활성제 0.5그램을 시간간격을 30분별로 다르게 반응기에 첨가하였을 때 점성도, 색상변화 및 물에 의한 접촉각을 나타낸 것이 Table 1의 시료번호 1-5번이다. 앞선 결과에서 알 수 있듯이 PEG 나 계면활성제를 에스테르교환반응말기 또는 중축합반응 초기에 투입하여도 이들은 열안정성이 우수하고 반응에 직접적으로 참여하지 않더라도 중합체 내에 균일하게 분산되는 데에는 매우 효과적인 것이라고 생각되었다. 따라서 PEG 및 계면활성제를 에스테르교환반응말기에 투입한 결과 PEG의 경우에는 반응에 있어서 문제점을 발견할 수 없었지만 계면활성제의 경우에 있어서는 거품이 발생하여 합성이 불가능하게 되었다.

이러한 거품현상은 중축합반응 30분이 경과하면 사라지는데 이는 Scheme 2에서 알 수 있듯이 계 외로 유출되는 부산물인 EG가 30분 후에는 급격하게 감소하여 거품현상을 일으키지 않음을 쉽게 알 수 있었다. 결과를 살펴보면 계면활성제를 진공하 반응시작 90분 경과시 투입한 것이 점성도가 높고 황변현상이 낮으며 접촉각 값이 낮아 친수성이 양호하였다.

또한 Table 1의 시료번호 6은 시료번호 3과 동일조건으로 계면활성제인 DBS를 진공을 파기하고 90분에 첨가한 다음 다시 고진공하에서 반응시킨 경우로써 점성도가 낮고 열산화반응이 일어나 황변현상이 일어나며 접촉각 값도 매우 컸다. 이러한 결과는 PEG 나 계면활성제등의 첨가물이 질소 또는 진공하 고온에서는 안정하지만 대기하 고온에서 산화가 급격하게 일어난다는 Figure 1의 결과와 잘 일치하였다.

Table 1의 시료번호 7-19는 촉매, 안정제, 산화방지제의 종류 및 농도를 변화시키면서 계면활성제를 반응경과 90분에 첨가하고 150분간 중축합반응시켜 얻어진 중합체의 점성도, 색상 및 친수성의 결과를 나타낸 것이다.

시료번호 3, 6, 7은 촉매인 산화안티몬의 농도를 달리하여 얻은 결과로써, 산화안티몬 1.5×10⁻⁴ mol/g BHET을 첨가할 때 높은 점

Table 2. Inherent Viscosity, Color, and Contact Angle of Modified Polyesters

Sample No	Additive content			Inherent viscosity	Color		Contact angle (H ₂ O)
	PET	PEG	DBS		ΔL	Δb	
	g	g	g	dL/g	ΔL	Δb	degree
20	200	-	-	0.63	58	4.3	89.9
21	200	0.5	-	0.60	59	4.5	64.4
22	200	1.0	-	0.56	56	4.8	63.2
23	200	-	0.5	0.59	57	5.3	87.5
24	200	-	1.0	0.55	54	6.2	86.7
25	200	0.5	0.5	0.60	60	4.1	43.4
26	200	1.0	1.0	0.53	57	6.8	44.5

성도와 우수한 색상, 그리고 친수성이 양호하였다. 시료번호 9-11은 산화안티몬 1.5×10⁻⁴ mol/g BHET을 동일하게 첨가하고 열안정제인 trimethyl phosphate (TMPa)의 농도를 변화시키면서 얻은 결과로써 TMPa 함량이 증가할수록 점성도 값은 큰 영향을 받지 않지만 색상개선과 친수성에서는 효과적으로 나타났다. 시료번호 11-13은 안정제의 함량을 5.0×10⁻⁶ mol/g BHET로 동일하게 하여 얻은 결과로써 TMPa가 triethylphosphate (TEPa)나 triphenyl phosphate (TPPa)보다 점성도, 색상 및 친수성면에서 우수함을 나타냈다.

또한 시료번호 14-19는 분해에 의한 색상변화 및 점도감소를 막기 위해 hindered phenol류의 산화방지제 등을 첨가한 결과를 나타냈다. 첨가된 산화방지제중 Irganox 1011 및 Irganox B900은 다소 색상이 개선되는 결과를 보였지만 대체적으로 산화방지제를 투입하면 점성도 및 친수성의 개선에는 효과가 없는 것으로 나타났다.

3.3. 첨가물의 종류 및 함량변화에 따른 영향

개질폴리에스테르를 합성시 PEG는 에스테르교환반응 말기에 투입하고 촉매 및 안정제는 중축합반응시, 그리고 계면활성제는 반응시간 90분 경과 후 진공하에서 투입하면서 첨가물의 농도변화를 살펴보았다.

Table 2는 개질 폴리에스테르 중합시 Table 1의 시료번호 15와 동일하게 촉매, 안정제, 계면활성제의 투입시기 등을 설정한 후, PEG와 계면활성제의 함량을 달리하였을 때 점도, 색상변화 및 점축각을 살펴본 것이다.

Table 2의 시료번호 21, 22는 PEG의 함량별 변화를 나타낸 결과로써 PEG의 증가와 더불어 점성도 및 색상에는 다소간의 나쁜 영향을 미치지만 친수성은 poly(ethyleneterephthalate) (PET)에 비하여 다소 향상됨을 보였다. 또한 시료번호 23, 24는 계면활성제의 농도변화에 따른 결과로써 DBS의 농도가 두배로 증가하면 점성도 및 색상에 나쁜 영향으로 작용하고 있음을 보여준다. 또한 계면활성제의 농도증가에 따라서는 점축각의 변화는 거의 없는 것으로 DBS단독으로는 친수성을 발휘하기 어렵다는 것을 알 수 있었다. 즉, 시료번호 25, 26과 같이 PEG와 DBS를 동시에 첨가하여 사용하면 친수성 등이 뚜렷하게 향상되었지만 이들 첨가제의 농도를 증가하면 점성도 및 색상에 나쁜 영향을 주었다.

4. 결 론

우수한 점성도, 색상 및 친수성을 가지는 폴리에스테르 중합체를 얻기 위하여 polyethyleneglycol (PEG) 및 계면활성제인 dodecylbenzene sulfonate (DBS)를 이용하여 반응시킨 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1) 반응시간별로 조사한 결과 polyethylene glycol과 계면활성제

가 다소간 중합반응을 방해하여 약간의 점성도와 색상등에 영향을 미치며 반응중 계면활성제투입시 일어나는 끓어오르는 거품현상은 유출되는 부산물인 ethylene glycol과 밀접한 관계를 가짐을 알았다. 따라서 계면활성제의 투입시기는 중축합반응 개시후 90분 경과 시 투입하는 것이 점성도 및 색상개선에 유리하였다.

2) 글리콜과 모델화합물과의 반응성을 살펴본 결과 모델화합물이 저분자량의 글리콜들과는 쉽게 반응하였지만 polyethylene glycol과 분자량이 큰 글리콜류는 거대분자로서 중합체와의 반응이 매우 어렵다는 것을 알았다.

3) 개질폴리에스테르 합성시 촉매, 안정제 및 산화방지제의 효과를 살펴본 결과 촉매는 산화안티몬과 안정제를 동시에 첨가하는 것이 점성도, 색상개선, 친수성 등에 매우 효과적이었지만, 산화방지제의 단독 첨가시에는 효과가 크지 않았다.

참 고 문 헌

1. V. E. Shashoua, *J. Polym. Sci.*, **33**, 65(1958).
2. V. E. Shashoua, *J. Polym. Sci.*, **1**, 169(1963).
3. T. Hirotsu and S. Ohnishi, *J. Adhesion*, **11**, 57(1980).
4. J. W. Ballou, *Tex. Res. J.*, **24**, 146(1954).
5. T. H. Ahn, J. R. Park, and Y. H. Park, *J. Kor. Fiber Soc.*, **30**, 617(1993).
6. K. L. Kim and S. W. Ko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6017(1986).
7. Y. L. Hsieh and D. Timm, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **56**, 323(1987).
8. D. M. Lewis, M. T. Pailthorpe, *Tex. Res. Institute*, **5**, 279(1984).