

캐티온 가염 폴리에스테르 개질제의 구조가 공중합속도에 미치는 영향

양갑승[†] · 김용암 · 안계혁 · 안기래 · 이도목* · 이웅의

전남대학교 공과대학 섬유공학과, *삼양그룹 중앙연구소

(1997년 3월 7일 접수)

The Structural Effects of Cationic Dyeable Modifiers on Copolymerization Kinetics of Polyester

Kap Seung Yang[†], Yoong Am Kim, Kay Hyeok An, Ki Rae An, Do Mook Rhee*, and Woong Eui Lee

Department of Textile Eng., Chonnam National Univ., Kwangju 500-757, Korea

*Sam Yang Group R&D Center, Yusung-Gu, Taejeon, Korea

[†]e-mail : ksyang@orion.chonnam.ac.kr

(Received March 7, 1997)

요 약: 캐티온 가염개질제, bis(-2-hydroxyethyl)-5-sodium sulfoisophthalate (HESP)와 5-sodium sulfo dimethylisophthalate (MSP)의 구조가 에스테르 축합반응속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 bis(-2-hydroxyethyl)terephthalate (BHET)와 각각 반응시켰고 그 반응에서의 변수는 반응온도, 시간, 개질제의 농도 등이었고, $\ln(1-Y/100)$ 과 t 와의 관계가 직선관계를 보였기 때문에 1차 반응으로 간주하고 속도상수 (k)를 구하였다. 이 속도상수는 반응 활성화 에너지 계산에 이용되었고 BHET와 HESP의 반응 활성화 에너지가 BHET와 MSP와의 활성화 에너지보다 더 작았으며 이것은 BHET와 HESP 모두가 분자내 수소결합을 하기 때문에 말단 -OH기의 산소가 전기적인 극성이 증가하여 카보닐기의 탄소에 쉽게 접근하여 올속단계에서의 반응속도가 커진 것으로 추측되었다.

ABSTRACT: Cationic dyeable modifiers (CDM) for polyethylene terephthalate (PET), bis(-2-hydroxyethyl)-5-sodium sulfoisophthalate (HESP) or 5-sodium sulfodimethyl isophthalate (MSP) was reacted with bis(-2-hydroxyethyl)-terephthalate (BHET). The reaction variables were temperature, time and the concentration of the CDM. The reaction coefficient (k) were determined from the slope of the plot of $\ln(1-Y/100)$ vs. t , because it was investigated as 1st order reaction. The reaction coefficient was used for the calculation of the activation energy. The activation energy between BHET and HESP was lower than that between BHET and MSP because the intramolecular hydrogen bonding was predominant in both BHET and HESP. The hydrogen bonds might increase electron density of oxygen in -OH group and reduce the electron density of the ester carbonyl carbon, resulting easier access of the -OH group to carbonyl carbon at the rate determining step.

Keywords: copolymerization kinetics of PET, cationic dyeable modifier, BHET.

서 론

Poly(ethylene terephthalate) (PET) 섬유는 이온 염료에 대하여 친화성이 결핍되어 종래에는 고온염색

이나 캐리어염색 등의 특수 염색방법이 사용되어 왔다. 캐티온 염료와 같이 양이온을 갖는 염료에 대한 염색성을 갖는 PET를 제조하기 위해서는 PET분자쇄에 음이온을 갖는 화합물을 공중합함으로써 도입

한다.¹ 캐티온 가염성 PET는 양이온에 대한 염착과 석으로 $-SO_3Na$ 기가 도입되고 따라서 캐티온 염료에 대하여 이온결합되어 염색된다. Takemoto Oil & Fat Co.가² 제시한 캐티온 가염 폴리에스테르의 제조 방법은 terephthalic acid (TPA)와 ethylene glycol (EG)을 중합도가 5-10이 될 때까지 에스테르화 반응을 진행시킨 다음 다양한 촉매와 함께 개질제를 중합과정에서 첨가하여 공중합시킨다.

TPA와 EG의 에스테르화 속도에 미치는 구조의 영향은 에스테르화 과정에서 생성되는 화합물의 구조를 연구함으로써 어느 정도 밝혀졌다.³ TPA가 에스테르화 과정의 모델물질을 이용한 실험에서 EG나 bis(-2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET)내에서의 용해도는 각각 230 °C에서 1.338 (-COOH) eg/kg과 0.386 (-COOH) eg/kg 정도로 낮은데도 불구하고⁴ 2시간내에 TPA와 EG가 1:1로 에스테르화가 가능한 것은 고체 TPA표면에서 EG가 반응되어 TPA가 용해되기 때문으로 알려져 있다. TPA/EG의 반응속도는 반응초기보다는 반응이 진행되어 갈수록 커지는 것으로 알려져 있고, 이러한 현상에 착안해서 생산공정에서는 에스테르화가 완료된 생성물을 1/3정도 남긴 상태에서 TPA/EG (1/1.2몰비)의 슬러리를 반응조에 투입하여 에스테르화 반응시간을 단축하고 있다. 이 에스테르화된 화합물과 TPA와의 반응 메커니즘에 대하여 여러 연구 보고가 있다.⁵⁻⁹ 그중 단량체인 BHET는 말단의 -OH기가 에스테르 카보닐기의 O와 분자내 수소결합을 하여 에스테르화 반응의 율속단계에서 반응이 촉진되어 반응시간 단축에 크게 기여하는 것으로 밝혀졌다.^{10,11}

따라서 본 연구에서는 PET중합에 있어서 단량체인 BHET와 분자내 수소결합을 하지 않는 5-sodium sulfo dimethylisophthalate (MSP)와 분자내 수소결합이 가능한 bis(-2-hydroxyethyl)-5-sodium sulfoisophthalate (HESP)에 대한 상대적인 반응속도를 관찰하여 반응 메커니즘을 규명하고자 하였다.

실 험

시 료. BHET (Nisso, Japan)와 캐티온 염료개질제인 MSP 및 HESP (Takemoto & Fat Co., Japan)는 시판된 것을 정제하지 않고 사용하였다.

Table 1. Chemicals Used

chemical name	structure	molecular weight
bis(-2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET)		254
5-sodium sulfo dimethyl isophthalate (MSP)		296
bis(-2-hydroxyethyl)-5-sodium sulfoisophthalate (HESP)		356
ethylene glycol (EG)	HOCH ₂ CH ₂ OH	62

Cationic dyeable modifier (CDM)는 MSP와 HESP를 통칭한다. 촉매로는 $Zn(OCOCH_3)_2(2H_2O)$ 를 EG에 용해시켜 각각 2% 용액으로 만들고 이것을 BHET 1몰에 대하여 각각 6.0×10^{-5} 몰 사용하였다. 사용된 시료의 구조식과 분자량은 Table 1과 같다.

MSP와 HESP의 수소결합 상태를 알아보기 위하여 FT-IR 분광분석을 하였다. MSP는 상온에서 고체상태이기 때문에 KBr과 함께 분쇄하여 원판형으로 제조하여 측정하였고 HESP는 액체상태여서 KBr plate에 도포하여 측정하였다.

공중합. CDM의 농도는 실제로 생산공정에서 이용되는 농도를 감안하여 BHET에 대하여 CDM 3 몰% 또는 10 몰%를 촉매와 함께 삼구 플라스크에 넣고 용융시켜 100 rpm으로 교반하면서 2 °C/min로 정한 반응온도까지 승온시킨 후 일정시간 동안 유지시켰다. 미반응 CDM 및 BHET를 제거하기 위하여 생성물을 분쇄한 후 과량의 EG에 넣고 60-70 °C에서 교반하여 씻고 냉각하여 불용성분을 여과하여 얻고, 불용성분 중 잔여 EG는 증류수로 수차례 씻은 후 분리 건조시켰다. 반응후 도입된 CDM의 물분율은 원소분석을 통해 S의 함량을 측정하여 결정하였다. 반응수율 (Y)은 식 (1)에 의하여 계산되었다. 이 값이 각 조건에서 속도상수를 구하는데 사용되었다.

$$Y(\%) = \frac{\text{반응된 CDM의 몰}}{\text{첨가된 CDM의 몰}} \times 100 \quad (1)$$

결과 및 고찰

Table 2에는 반응온도와 시간에 따른 생성물내에

Table 2. Sulfur Content Introduced through the Copolymerization

temp(°C)/ time(min)	MSP 3 mol%		HESP 3 mol%		MSP 10 mol%		HESP 10 mol%	
	sulphur (wt.%)	yield (%)	sulphur (wt.%)	yield (%)	sulphur (wt.%)	yield (%)	sulphur (wt.%)	yield (%)
250/30	0.21	42.99	0.30	61.86	0.50	31.44	0.93	58.78
250/60	0.34	69.55	0.33	67.22	0.60	37.73	1.08	68.05
250/120	0.40	80.29	0.41	83.20	0.90	56.59	1.33	84.01
260/30	0.24	49.59	0.34	70.32	0.50	31.44	1.05	66.09
260/60	0.38	77.25	0.36	73.20	0.80	50.31	1.12	74.80
260/120	0.41	83.30	0.42	86.24	0.90	69.09	1.37	86.15
270/30	0.29	58.39	0.35	72.52	0.60	37.73	1.11	70.27
270/60	0.38	77.66	0.41	83.74	0.90	56.59	1.29	81.10
270/120	0.45	90.32	0.44	89.98	1.50	94.32	1.50	94.29
290/30	0.39	79.08	0.38	78.04	1.00	62.88	1.27	80.37
290/60	0.43	86.78	0.44	90.67	1.30	81.75	1.41	88.81

S의 wt%의 측정결과를 나타낸 것이다. 전반적 경향은 각 온도 및 시간에서 MSP보다는 HESP가 대부분 수율이 크고 MSP는 10 몰%에 비해서 3 몰%가 수율이 큰 것으로 나타났다. CDM이 3 몰%였을 때 빠르게 평형상태에 도달하기 때문에 MSP와 HESP가 측정 반응시간에서 반응속도 차이가 크지 않아 보이지만 10 몰% CDM이었을 때는 MSP에 비해 HESP가 반응이 빠르게 진행되어 수율이 일반적으로 높다 (Table 3 참조). 각 농도에서 MSP, HESP 모두 270 °C, 120분에서 최대의 수율을 나타내었다.

1에서 수율을 뺀 것을 미반응 CDM농도로 가정하고 이것의 자연대수값 (식 (2), $\ln(1-Y/100)$)을 취하여 본 결과 반응시간 사이에 직선관계를 보였다 (Fig. 1). 이로부터 과량의 BHET에서 CDM은 1차 반응을 하는 것으로 판단하였고 (식 (2)) 이 직선관계로부터 속도상수 k (sec^{-1})를 구하였다.

$$\ln\left(1 - \frac{Y}{100}\right) = -kt \quad (2)$$

여기서 결정된 반응속도상수 k 로부터 Arrhenius 식을 이용하여 활성화 에너지 (E_a)를 구하였다 (Fig. 2). k 와 E_a 값을 Table 3에 종합해서 나타냈고 표에서 알 수 있듯이 3 몰% 및 10 몰% 모두에서 HESP가 MSP보다 온도 의존성이 낮아 활성화 에너지가 작은 것으로 나타났으며 10 몰%에서 HESP와

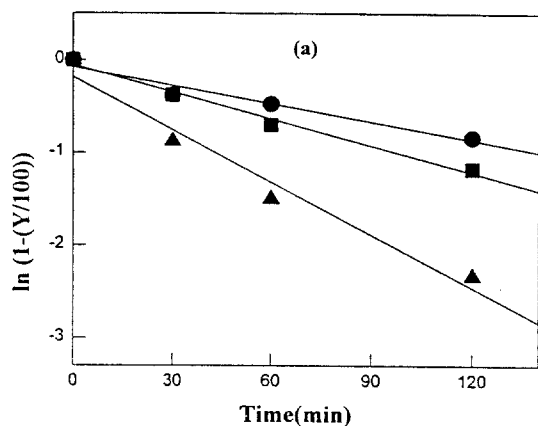
Table 3. Kinetic Data for First-Order Reactions of MSP and HESP

sample	$T/^\circ\text{C}$	$k/\text{sec}^{-1} \times 10^4$	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$
MSP 3 mol%	250	2.24	40.2
	260	2.47	
	270	3.15	
HESP 3 mol%	250	2.27	30.8
	260	2.46	
	270	2.96	
MSP 10 mol%	250	1.08	126.7
	260	1.60	
	270	3.15	
HESP 10 mol%	250	2.37	42.5
	260	2.53	
	270	3.38	

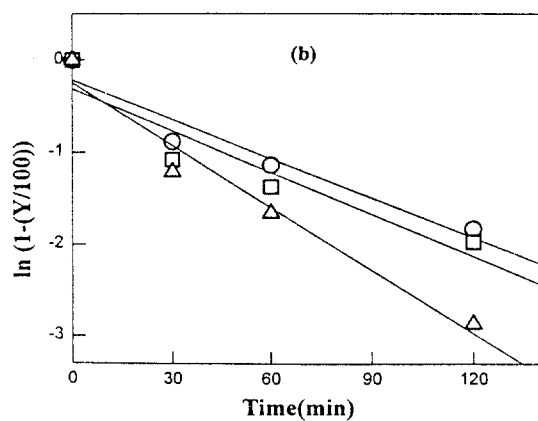
MSP의 활성화 에너지 차이는 더욱 커졌다.

Yang 등은¹¹ TPA와 EG사이의 반응속도보다 TPA와 EG의 혼합물에 BHET를 첨가함으로써 인해 동일한 온도에서보다 단축된 시간에서 TPA결정이 반응되어 소멸되는 것으로 관찰되었고 그 속도는 EG 단독으로 있을 때보다 3배 정도 빨랐다. 그것은 BHET의 카보닐기의 산소와 말단 -OH기의 수소사이 에 분자내 수소결합으로 -OH기에 있는 산소의 전자밀도는 증가하는 반면 카보닐탄소는 전자밀도가 감소하여 말단 -OH기의 산소가 TPA 카보닐기의 탄소에 접근이 용이하기 때문으로 추정하였다. 분자내 수소결합을 단순화된 조건에서 설명하기 위해 모델물질로 카보닐기를 갖고 있는 ethylene glycol monobenzoate (EGMB)와 카보닐기를 갖고 있지 않는 2-phenoxy ethanol (2-PhE)을 선택하여 비등점과 benzoic acid (BA)와의 반응속도를 측정하였다. 사용된 EGMB의 분자량 (166)이 2-PhE의 분자량 (138)에 비하여 큼에도 불구하고 EGMB의 비등점은 150 °C로 2-PhE의 비등점 245 °C에 비하여 더 낮다.

이 사실은 EGMB는 분자내 수소결합이 우세한 반면 2-PhE는 분자간 수소결합이 우세하기 때문으로 설명된다. BA와의 반응속도는 210 °C에서 EGMB가 2-PhE에 비해서 10⁴배 더 큰 것으로 밝혀졌으며 이러한 현상은 EGMB가 말단 -OH기의 수소가 에스테르카보닐기와 수소결합으로 인해 -OH기의 O의 전자밀도가 커져 BA의 카보닐기에 접근이 용이해져



(a)



(b)

Figure 1. Plot of $\ln\left(1-\frac{Y}{100}\right)$ vs. time. (a) ●: MSP10% at 250 °C; ■: MSP10% at 260 °C; ▲: MSP10% at 270 °C and (b) ○: HESP10% at 250 °C; □: HESP10% at 260 °C; △: HESP10% at 270 °C.

올속단계에서 반응속도가 증가한 것으로 보고하였다.

Fig. 3은 HESP와 MSP의 FT-IR 분광결과이다. HESP의 카보닐기는 1720 cm^{-1} 에서 흡수가 나타나는데 비해 MSP는 1734 cm^{-1} 에서 흡수를 나타내어 HESP가 분자내 수소결합으로 인해 낮은 에너지 부분으로 흡수가 전이되는 것으로 보인다. 따라서 MSP는 결정성 고체이고 HESP는 액체이어서 EGMB와 2-PhE과 같이 비등점을 비교할 수는 없지만 BHET와 MSP나 HESP와 반응할 때에도 유사한 추론이 가능할 것으로 추측된다.

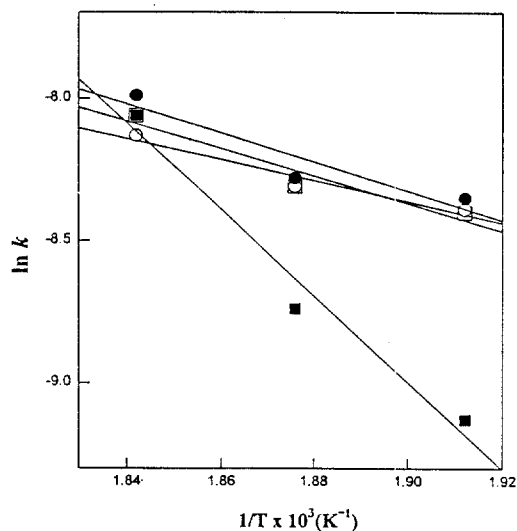


Figure 2. Arrhenius plot of MSP and HESP. □: MSP 3%; ■: MSP 10%; ○: HESP 3%; ●: HESP 10%.

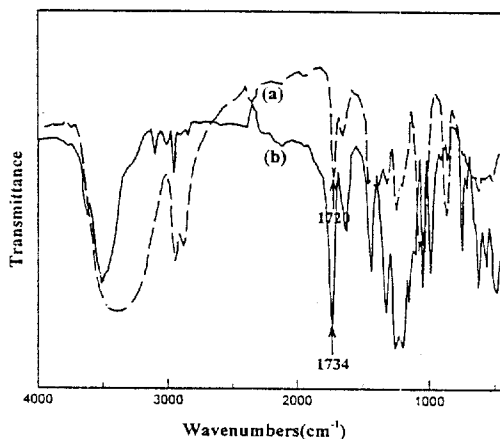


Figure 3. FT-IR spectra of HESP and MSP. (a) HESP and (b) MSP.

BHET와 MSP가 반응할 때는 BHET만 분자내 수소결합이 가능하지만 BHET와 HESP가 반응할 때에는 BHET 및 HESP 모두 분자간 수소결합 대신에 분자내 수소결합이 가능하기 때문에 전기적 극성이 증가하여 분자간의 접근이 용이해져 올속단계에서 반응속도가 커진 것으로 추측된다. 더욱이 HESP는 5번위치에 있는 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 기의 전자흡인 특성때문에 카보닐탄소의 전자밀도는 더욱 낮아져 반응속도가 더

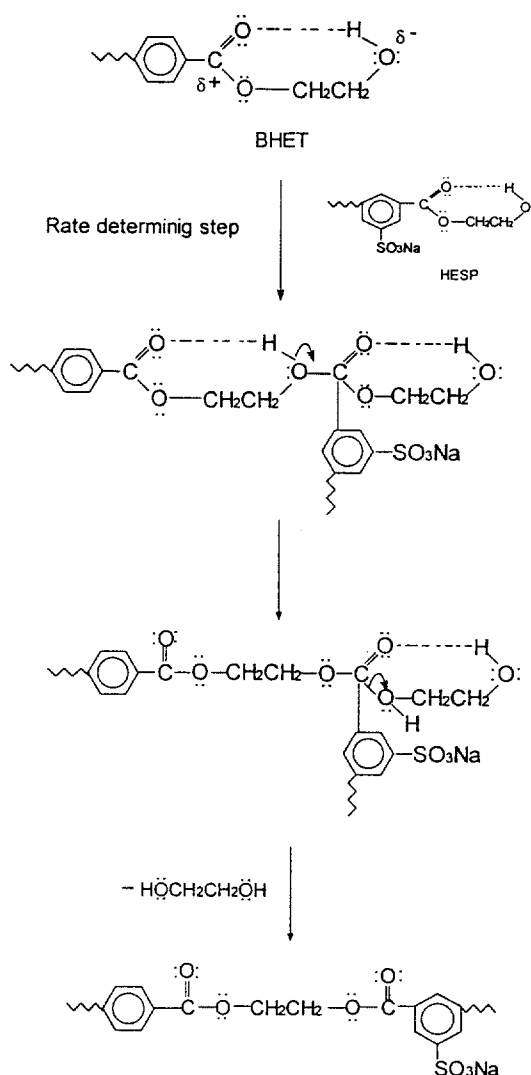


Figure 4. Suggested reaction mechanism between HESP and BHET.

욱 커질 것으로 생각된다. 따라서 BHET/HESP의 반응속도가 BHET/MSP의 반응속도에 비해서 온도 의존성이 낮으며 낮은 온도에서 반응속도가 클 것으로 생각되어 Fig. 4의 반응 메카니즘을 제시한다.

결론

캐티온 가염 개질제를 hydroxyethyl기를 갖고 있어 분자내 수소결합이 가능한 HESP와 methyl기를 가지고 있어 분자내 수소결합하지 않은 MSP를 선택하여 BHET와의 반응속도 및 반응 활성화 에너지를 결정하였다. 이때 농도에 관계없이 HESP가 MSP보다 BHET와의 반응속도가 크고 활성화 에너지도 낮았다. 이것은 HESP의 분자내 수소결합이 -OH기 중 "O"의 전자밀도를 증가시키고 반대로 에스테르카보닐기의 전자밀도를 감소시켜 율속단계에서 HESP와 BHET의 접근이 용이해졌기 때문으로 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 '95년도 수당장학회 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. U. S. Pat. 2,895,986 (1960).
2. Delion ES-40, Delion Ms, Technical Manual, Takemoto Oil and Fat Co. Ltd., 1990.
3. K. S. Yang, C. N. Choi, K. H. An, S. R. Jin, and C. Y. Kim, *J. Kor. Fiber Soc.*, **30**, 610 (1993).
4. J. Otton and S. Ratton, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 377 (1991).
5. T. Yamada and Y. Imamura, *Polym. Eng. Sci.*, **28**(6), 385 (1988).
6. T. Yamada, Y. Imamura, and O. Makimura, *Polym. Eng. Sci.*, **26**(10), 85 (1986).
7. C. T. Kuo and S. A. Chen, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 2793(1989).
8. T. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1821 (1989).
9. D. I. Yoo, W. S. Ha, and V. Roszbach, *J. Kor. Fiber Soc.*, **2**(6), 1 (1985).
10. A. Miyake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **30**, 610 (1957).
11. K. S. Yang, K. H. An, C. N. Choi, S. R. Jin, and C. Y. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1033 (1996).