

폴리에틸렌 테레프탈레이트의 개질에 관한 연구 [Ⅱ] —Chloromethylated Copolyester와 Trimethylamine과의 반응—

崔鎮午 · 洪性一 · 文鐵男*

서울대학교 工科大学 纖維工學科

*코오롱 기술연구소

(1982년 4월 28일 접수)

Studies on the Modification of poly(ethylene terephthalate) [Ⅱ] —Reaction of Chloromethylated Copolyester with Trimethylamine—

Jin O Choi, Sung Il Hong, and Chul Nam Moon*

*Department of Textile Engineering, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul, 151, Korea*

**Kolon Research Institute, Kumi, Korea*

(Received April 28, 1982)

요약 : 폴리에스테르에 bisphenol S, isophthalate구조를 포함하는 copolyester BPS, copolyester IPA를 각각 chloromethylation하고 trimethylamine과 반응시켜 산성염료에 대한 친화력을 검토하였다. 중합체중 개질제 bisphenol S, dimethyl isophthalate의 몰 %가 증가할수록 copolyester의 용점은 감소하고 결정화온도는 증가하였다. copolyester BPS는 chloromethyl ether와 zinc chloride를 촉매로 사용하였을 때 chloromethylation이 잘 되었다. Trimethylamine과 반응시킨 copolyester BPS는 개질제의 몰 %가 증가할수록 질소함량이 증가하였다. 개질된 copolyester BPS는 흡습성이 상당량 증가하였고 산성염료 Acid Orange Ⅱ에 대한 염색성은 개질제의 몰 % 증가에 따라 크게 증가하였다.

ABSTRACT : Poly(ethylene terephthalate-bisphenol S) (Copolyester BPS) and poly(ethylene terephthalate-isophthalate) (Copolyester IPA) were respectively chloromethylated and aminated with trimethylamine stepwise in order to impart an affinity for acid

dyes to polyester. The melting points of copolyesters were decreased while the crystallization temperatures were increased with the mole percentage of the comonomer (Bisphenol S and dimethyl isophthalate) in the feed. It was found that the copolyester BPS was successfully chloromethylated with chloromethyl ether in the presence of zinc chloride. The nitrogen content of the copolyester BPS aminated with trimethylamine was increased with the mole percentage of the comonomer. The moisture regain of the modified copolyester BPS was significantly increased and the dyeability to acid dye (Acid Orange Ⅱ) was conspicuously improved in proportion to the mole percentage of the comonomer.

1. 서 론

폴리에스테르섬유는 1950년대에 세계 시장에 처음 출현한 이래 강도, 내용제성, 내약품성이 우수하고 내열성, 내광성이 비교적 좋기 때문에 섬유로서 중요한 위치를 점하게 되었다. 그러나, 폴리에스테르는 필링성이 좋지 못하고 흡습성과 제전성이 나쁘며 분산염료 이외에는 거의 염색성이 없는 단점이 있으므로 더 좋은 성질을 가지는 폴리에스테르섬유를 만들려고 끊임없는 노력이 계속되어 왔다¹.

동물성 섬유인 양모 혹은 견섬유와 폴리에스테르 섬유를 동일육에서 산성염료로 염색하여 동일한 색상을 갖는다면 용도가 더욱 확대되고 산성염료 특유의 선명한 색상을 얻을 수 있겠다. 산성염료에 친화력이 있는 폴리에스테르섬유를 만들기 위하여는 염기성기를 도입하여 산성염료와 결합력이 있도록 하여야 한다.

이러한 폴리에스테르를 만드는 방법으로 염기성기를 갖는 코모노머와 공중합하는 방법과 염기성기를 함유하는 화합물과 블렌딩하여 개질하는 방법이 가장 많이 연구되어 왔다. 염기성기를 함유하는 아민화합물은 열에 불안정하여 중합공정이나 방사공정시에 분해되어 착색되는 단점이 있다.

중합공정에 영향을 받지 않고 염기성기를 도입하는 방법으로 고분자반응을 생각할 수 있다. 즉 폴리에스테르섬유에 반응성기를 도입시키고²⁻⁵ 이 반응성기를 염기성기로 바꾸어 산성염료와 결합할 수 있는 반응성폴리에스테르로 개질하는 방법을 들 수 있다.

Poly(ethylene terephthalate)에 반응성기 클로

로메틸기를 도입시키려면 테레프탈산에스테르 구조는 두 에스테르기의 비활성화효과로 어렵다.

따라서 본 연구에서는 폴리에스테르 구조중에 비활성화 효과를 적게 받는 bisphenol S($\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—}$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—C}_6\text{H}_4\text{—O—} \end{array}$) isophthalate($\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—O—C—C}_6\text{H}_4\text{—} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—} \end{array}$) 구조를 포함하는 공중합 폴리에스테르들을 합성⁶⁻⁹하고 이것을 chloromethylation¹⁰,
¹¹ 시킨 다음 다시 trimethylamine과 반응시켜 염기성기를 부여하고 이 개질된 폴리에스테르의 물리, 화학적 성질을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시 약

2-1-1. Chloromethyl ether의 합성¹³

Paraformaldehyde 100g을 메탄올 100ml에 넣고 5°C 이하로 냉각시켰다. 교반시키면서 염화수소가스를 다량으로 혼합액속에 넣어 주면 paraformaldehyde가 분해되면서 formaldehyde가 유리되어 메탄올과 반응한다. Paraformaldehyde가 완전히 분해되어 반응하면 두 층으로 분리되었다.

반응액을 분액깔대기에 넣어 위 층을 분리한 것을 calcium chloride로 탈수시키고 여과하였다. 여액은 상압증류하여 50~60°C에서 chloromethyl ether를 얻었으며 다시 증류하여 사용하였다.

2-1-2. 염료와 시약

산성염료 Acid Orange Ⅱ는 재결정법으로 정제

하여 진공건조기에서 완전히 건조하였다.

시약 dimethyl terephthalate(DMT), ethylene glycol(EG), bisphenol S (BPS), dimethyl isophthalate (DMI) 및 기타시약은 화학시약 1급을 그대로 사용하였다.

2-2. Poly(ethylene terephthalate-bisphenol S) (copolyester BPS)의 중합

1/의 중합관에 DMT 776g (4몰), EG 492.8g (7.94몰), 4,4'-dihydroxy diphenyl sulfone (BPS) 15g(0.06몰)과 촉매 sodium acetate 0.616g, zinc acetate 0.2894g, antimony trioxide 0.1168g을 넣고 Fig.1과 같은 방법으로 중합하였다.

위와 같은 방법으로 Table I 과 같이 bisphenol S의 몰%를 변화시키면서 copolyester를 합성하였다. 중합반응 종결 후 중합물을 물 속에 담가서 절단하여 직경 0.95mm, 길이 1cm의 chip 상태로 만들었다.

2-3. Poly (ethylene terephthalate-isophthalate) (copolyester IPA)의 중합

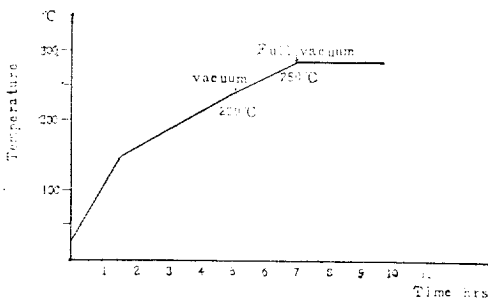


Figure 1. Time and temperature control in the copolymerization.

Table I. Reaction compositions.

code number of copolyester.	Ratio of Bisphenol S to DMT (mole%)	Reaction compositions		
		DMTg (moles)	EGg (moles)	Bisphenol S.g (moles)
B P S-1	1.5	776(4)	492.84(7.94)	15(0.06)
B P S-2	3	776(4)	489.11(7.88)	30(0.12)
B P S-3	6	776(4)	481.66(7.76)	60(0.24)

Table II. Reaction Compositions.

code number of copolyester.	Ratio of DMI to DMT (mole%)	Reaction Compositions		
		DMTg (moles)	EGg (moles)	DMIg (moles)
I P A-1	5	776(4)	521.89(8.4)	38.8(0.2)
I P A-2	7.5	776(4)	533.80(8.6)	58.2(0.3)
I P A-3	10	776(4)	546.22(8.8)	77.6(0.4)

Table II 와 같이 dimethyl isophthalate의 몰%를 변화시키면서 Fig.1과 같은 방법으로 copolyester를 합성한 후 copolyester BPS와 같은 chip 상태로 만들었다.

2-4. Copolyester의 chloromethylation

Copolyester BPS-3, copolyester IPA-3 각각 1g, chloromethyl ether 10ml, catalyst zinc chloride 0.05g을 각각의 반응기에 넣고 25°C, 40°C, 55°C에서 반응시키면서 2시간마다 반응한 시료를 일정량씩 채취하였다. 반응한 시료를 메탄올과 물로 두 번 세정하고 진공건조기에서 건조시켰다.

염소함량은 개량 연소플라스크를 이용한 유기 할로겐의 미량 정량법¹⁴으로 측정하였다. 시료 20mg정도를 연소시켜 흡수한 액을 bromophenol blue와 diphenyl carbazone을 지시약으로 넣고 0.005N 질산제2수용액으로 적정하여 전체 시료중량에 대한 염소의 양을 측정하였다.

2-5. Chloromethylated copolyester의 trimethylamine과의 반응

개질제의 몰%를 변화시킨 copolyester BPS, copolyester IPA 각각 3g씩을 각각 50°C, 55°C에서 chloromethyl ether 10ml, zinc chloride 0.1g과 2시간동안 chloromethylation하고 물30ml에 trimethylamine 5ml (25%수용액)를 혼합하여 40°C에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응 후 물로 여러번 세척하고 건조하였다.

Trimethylamine과 반응한 전 시료를 C.H.N. Corder(Yanco MT-2)를 사용하여 전체 시료 중량에 대한 질소의 양을 측정하였다.

2-6. Copolyester의 T_g, T_c, T_m의 측정

Copolyester BPS, copolyester IPA의 DSC분석에는 Perkin Elmer Model 1, DSC-2를 사용하여 질소유량 60ml/min, 가열속도 20°C/min, 시료무게 3mg정도, 시작온도 50°C의 조건으로 측정하였다.

2-7. Copolyester와 개질copolyester의 점도 측정

Phenol/1,1',2,2' tetrachloroethane(1/1, W/W) 혼합액을 용매로 하여 25±0.02°C로 조절되는 항온조에서 Ubbelohde점도계를 사용하여 점도를 측정하였다. 혼합액 10ml에 시료 0.05g을 녹여 0.5%농도에서 측정하고 0.25%, 0.125%로 희석하여 고유점도 $[\eta]$ 를 측정하였다.

2-8. 개질 Copolyester의 흡습성 측정

Copolyester BPS, IPA와 4급암모늄염을 형성시킨 개질 copolyester chip을 진공건조기로 110°C에서 5시간 건조시킨 후 무수중량을 재고 이 시료를 35.9% 황산이 담긴 RH65%로 조절된 데시케이터에 넣고 72시간 방치하여 수분을 흡수시킨 후, 중량을 달아서 수분율을 측정하였다.

2-9. 산성염료에 대한 염색성의 측정

2-9-1. 개질 Copolyester의 염색

염기성기를 함유시킨 개질 copolyester chip을 0.2g씩 다음과 같은 조건에서 염색하고 수세 건조하였다.

〈염색조건〉

용 비 : 2000 : 1

염색시간 : 끓는 온도에서 90분

염색조제 : 황산 2% o.w.f.

염 료 : Acid Orange II 20% o.w.f.

2-9-2. 염료흡착량의 측정¹⁵

혼합용액 (DMF : Pyridine : 증류수=1 : 1 : 1)에 Acid Orange II를 녹여 염료용액을 만들고 희석시켜가며 Self Recording Spectrophotometer (日本島津製作所, RC-330)로 optical density를 구하여 표준점량선그래프를 만들었다.

염색된 copolyester chip을 pyridine 15ml에 넣고 가운시켜 염료를 1차 추출하였다. DMF와 증류수를 같은 부피로 혼합한 용액 15ml에서 같은 방법으로 2차추출하고 다시 같은 조성의 혼합액 15ml에서 3차 추출하였다. 추출용액을 합하여 표준점량선내의 농도로 희석하고 분광분석기를 사용하여 염착량을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Poly (ethylene terephthalate-bisphenols)중합체의 확인

Copolyester BPS-3의 IR spectrum을 찍어 Fig. 2에 나타냈다.

Bisphenol S의 sulfone구조에 의한 ν_{as} SO₂ 1300 cm⁻¹는 폴리에스테르 C—O—C band와 완전히 겹쳐서 나타났고, 1150cm⁻¹ 부근의 ν_s SO₂ band 역시 겹쳐서 나타났다. 또한 sulfone기의

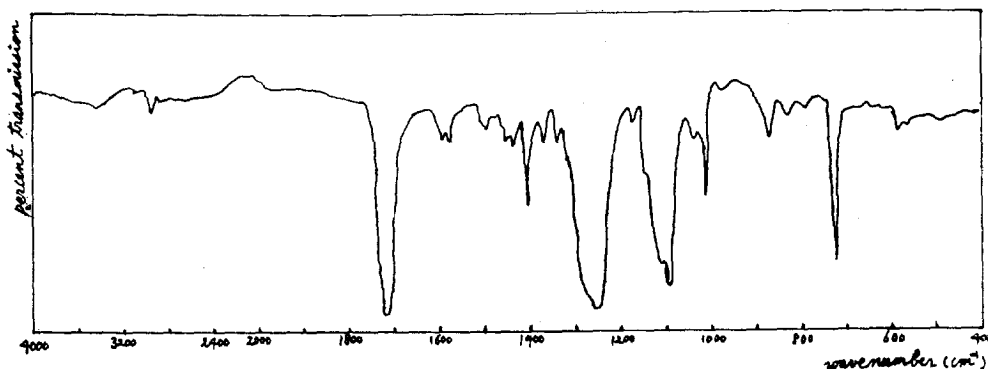


Figure 2. I.R. Spectrum of polyethylene terephthalate/bisphenol S

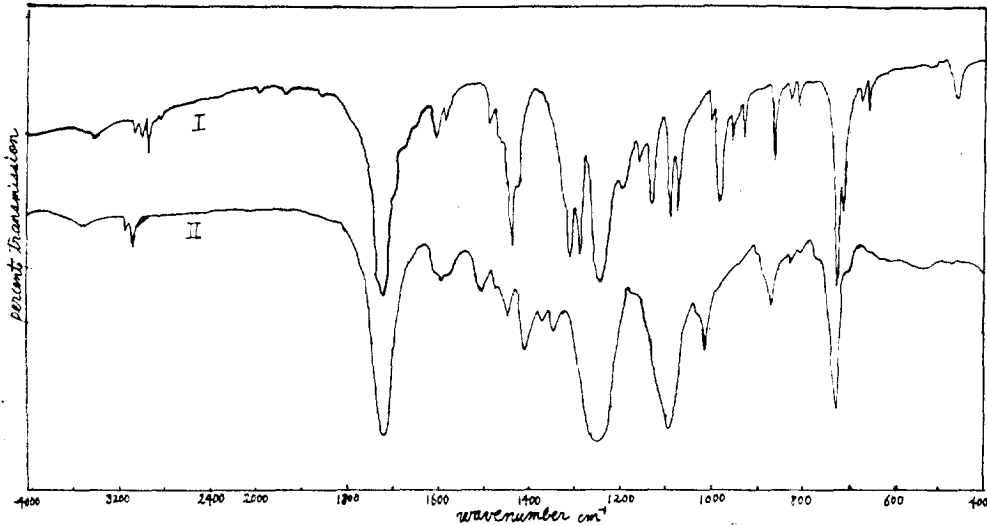


Figure 3. IR Spectra of dimethyl isophthalate(I) and polyethylene terephthalate/isophthalate (II)

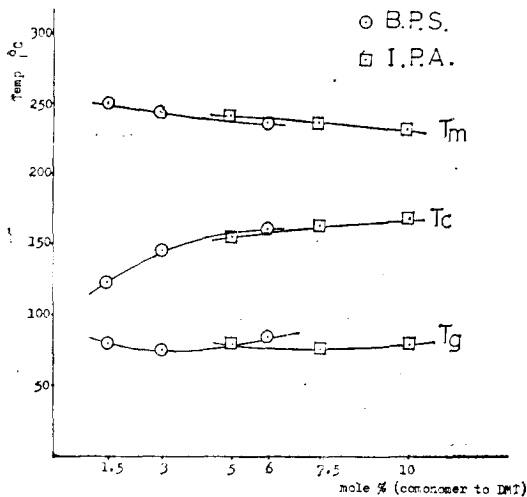


Figure 4. T_g , T_c and T_m of copolyester BPS and IPA

변각진동에 의한 580cm^{-1} 의 band의 확인으로 공중합을 확인하였다.

3-2. Poly (ethylene terephthalate-isophthalate) 중합체의 확인¹⁶

Dimethyl isophthalate와 copolyester IPA-3의 IR spectrum을 Fig.3에 나타냈다.

Isophthalate 구조에 의한 aromatic $\text{C}=\text{C}$ stre-

tching vibration 1600cm^{-1} , meta 치환에 의한 808cm^{-1} , 690cm^{-1} 의 확인에 의하여 공중합을 확인하였다.

3-3. 공중합 polyester의 T_g , T_c , T_m

Copolyester BPS-1, 2, 3, IPA-1, 2, 3의 DSC curve에 의한 T_g , T_c , T_m 을 측정한 결과는 Fig.4와 같다.

개질제 BPS, DMI의 몰%가 증가할수록 T_m 이 감소하고 T_c 는 증가하였다. T_g 도 개질제의 몰%가 증가할수록 변화가 예상¹⁷되지만 copolyester

의 T_g 는 $\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$ 로 표시되므로

(w_1 , w_2 는 무게분율)

개질제의 mole fraction이 0~10%까지는 위의 식을 이용하여 계산하여 보면 순수한 PET의 T_g 와 비교하여 볼 때 5°C 이내의 차이를 보임으로 실험오차 범위내에 들므로 T_g 의 변화가 뚜렷하지 않은 것으로 해석된다.

3-4. 공중합 polyester의 chloromethylation

Copolyester에 친전자성 치환반응인 chloromethylation을 시키기 위하여 공중합구조의 치환기에 의한 활성화효과를 비교검토하여 보았다.

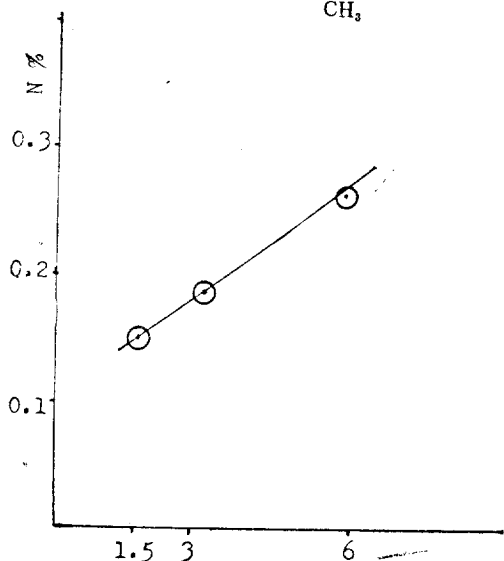
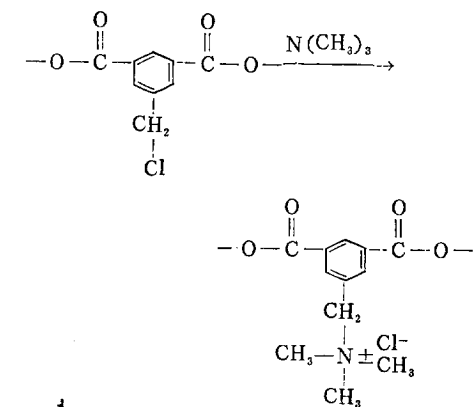


Figure 6. Nitrogen content versus mole percentage of B.P.S. in the feed.

소함량을 plot한 결과는 다음 Fig.6과 같다.

Bisphenol S의 mole%가 증가할 수록 chloromethylation이 증가하고 아울러 amination에 의하여 염기성 질소의 함량이 증가하는 추세를 보였다.

3-6. 개질 copolyester의 흡습성

Copolyester BPS, IPA와 염기성화한 개질 copolyester의 수분율을 측정된 결과는 Fig. 7과 같았다. Copolyester에 친수성기인 4급암모늄염을 형성시키므로 흡습성의 증가를 보였다. 특히 개질 copolyester BPS는 흡습성의 증가가 두드러

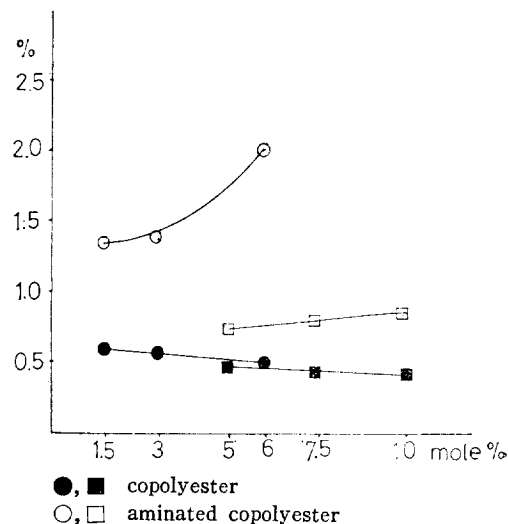


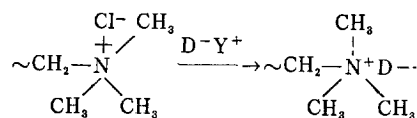
Figure 7. moisture regain of copolyesters and aminated copolyesters (BPS○ and IPA □)

지만 개질 copolyester IPA는 chloromethyl기 치환반응이 적으므로 흡습성의 증가가 적었다.

또한 공중합성분 Bisphenol S의 증가에 따라 수분율도 증가하였다.

3-7. 산성염료에 대한 염색성

개질 copolyester에 함유되어 있는 4급암모늄염은 산성염료와 결합하는 염기성기로 작용한다.



개질 copolyester의 산성염료 Acid orange II에 대한 염착량을 구한 결과는 Fig.8과 같다.

Copolyester BPS는 copolyester IPA보다 친전자성 치환반응이 월등하므로 개질 후 염색성이 뛰어나다. 또한 개질제 Bisphenol S의 물%가 커질수록 염착량이 증가하였다.

3-8. 개질 copolyester의 점도변화

Copolyester BPS, IPA를 개질시킨 후 점도의 변화를 Fig. 9에 나타냈다. Chloromethyl ether는 copolyester를 분해시켜 개질 후 고유점도를 감소시킨다. 특히 copolyester IPA는 chloromethyl기 치환이 적게 일어나지만 copolyester BPS와

3. Window frame用에 適合한 耐衝擊性變性 PVC

西獨의 「왓카」社는 acrylate 變性耐衝擊性 PVC를 開發하였다. 이 變性 PVC는 板, sheet, film 및 異形品, 특히 window frame用異形品에 뛰어난 物性を 나타내며, 成形作業성이 良好하고 耐衝擊성이 뛰어나고 耐劣化性도 優秀하다. 耐光性, 耐水性, 寸수 安定性, 耐藥品性, 難燃性 등의 뛰어난 物性外에 斷熱性 및 防音性도 優秀한 것이 큰 특징이다. (西獨 Chemische Industrie, Dec. 1981. pA652)

4. 大型容器用의 Polypropylene.

9.2 gallon까지의 polypropylene製 大容量容器를 blow molding으로 製作할 수 있게 되었다. 이것은 從來의 技術과 比較하면 비약적인 大型化라 할 수 있는데 blow molding machine의 進歩와 함께 Amsterdam의 Shell 化學研究 center가 開發한 低 melt flow index의 polypropylene 共重合特殊 grade에 의한 것이다. 高密度 polyethylene의 大型容器와 比較하여 이 容器는 10% 정도 가볍고, 壓縮強度剛性, 高度安定性, 耐應力龜裂性이 뛰어나며 潤滑油나 洗劑의 容器 등으로 적합하다. (美 Chem. Eng. News, Dec. 21, 1981. p22)

5. 建材用 Urethane/Steel. Sandwich Panel

Polyurethane과 steel을 sandwich한 panel이 Mexico에서 多様な 建築資材로서 注目받고 있다. 이것은 Mexico의 Industrias Monteri (IM)의 “Multipanel”이라고 불리우는 것으로 Upjohn社의 isocyanate를 年 1,200ton 消費하고 있다.

이 panel은 computer 制御되어진 100m에 이르는 連續製造 line에서 1個月에 15萬m 제조되어지고 있다. 製造 line에서는 2枚의 roller狀의 鋼板이 高温에서 도금되어져 表面處理를 받고, 그 위에 光澤을 내게하고 그 中間으로 polyurethane이 射出成形되어져 發泡體로 된다. 이 輕量이고 斷熱性を 갖는 panel은 建材로서 넓은 用途分野

에 適合하다고 한다. panel에는 壁材와 지붕材의 2種類가 있으며 1, 1.5, 2, 2.5, 4 inch의 두께로 任意의 길이로 切斷이 可能하다. 또 表面處理 光澤을 이미 행하였으므로 maintenance가 不必要하고, 耐腐食性を 갖고 있다. IM社는 이 panel을 10年間 保障하고 있다. 또 “Multipanel” 建築物의 corner部나 etch部를 完全하게 하고 sealing할 수 있도록 frame, corner, joint 등의 附屬品도 製造하고 있다. 이 建材는 Mexico의 油田勞動者의 一時的住宅이나 生鮮食糧品の 冷凍倉庫, 體育館등에 사용되고 있다. 同社는 또 Canada와 같은 極寒地方에서의 建築物의 斷熱에도 有用하다고 한다. (美 Chem. Marketing Reporter, Jan 4, 1982. p5, 17)

6. Plastic製 自轉車의 開發

1982年 初期에는 all plastic製 自動車의 生産이 開始될 豫定이다. Sweden의 「이테라」社는 glass 纖維強化 Nylon6/6의 射出成形에 의한 車體와 45% glass 纖維強化 polyester의 frame을 採用할 豫定이다. France의 「미크로지타누」는 金屬部品을 glass 섬유強化 polyester, Nylon 6, ABS로 代替하여 重量 및 cost를 低減하여 2,000萬組/年の 需要의 擴大를 행하고 있다. glass 纖維強化 Nylon6/6 製車輪의 rim은 今年初부터 이미 採用되고 있다. 重量換算에 의한 Nylon의 價格은 aluminium의 2배나 됨에도 불구하고 成形部品에서는 오히려 싸다. 그 理由는 Nylon이 aluminium보다 30%나 적은 材料로 成形이 可能하고 成形 cycle이 aluminium의 120秒에 대하여 55秒로 成形工程도 aluminium의 7에 對하여 불과 2로 작기 때문에 最終적으로는 約 10%의 cost down이 된다.

「이테라」社는 1982년에 5萬臺의 生産을 計劃하고 있고, 約20% 輕量化可能한 위에 耐食性, 騒音防止, 耐寒性等은 金屬製品보다 우수하다고 報告하고 있다. Glass 纖維強化 Nylon 6/6는 Bayer社의 原料를 使用한다. 또 8本の spork가 붙은 車輪은 Glass 纖維를 配合하고 있으므로 衝擊力을 吸收할 수가 있어 變形에 대하여 강한 構造로

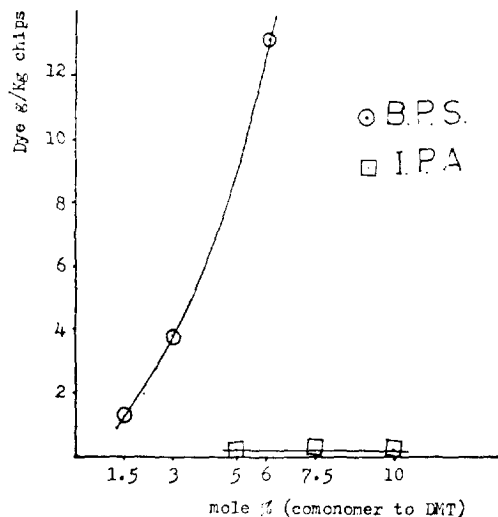


Figure 8. Dye absorbed in aminated copolyesters

마찬가지로 개질 후 고유점도의 감소가 나타났다.

4. 결 론

Polyester중합시에 개질제로 bisphenol S, dimethyl isophthalate를 넣고 공중합하였다. 이 copolyester를 chloromethyl ether와 촉매 zinc chloride를 사용하여 chloromethylation 반응성과 trimethylamine과 반응시켜 염기성화한 개질 copolyester의 염색성과 흡수성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Bisphenol S, dimethyl isophthalate의 몰%가 증가할수록 copolyester의 용점은 감소하고 결정화온도는 증가하였다.

2. Copolyester BPS는 chloromethylation반응성이 좋았고 copolyester IPA는 반응성이 극히 적었다.

3. 염기성화한 개질 copolyester BPS는 bisphenol S의 양이 많아짐에 따라 질소함량이 증가하여 최고 0.25%까지 증가하였다.

4. 개질 copolyester BPS는 흡수성이 상당히 증가하였다.

5. 개질 copolyester BPS는 산성염료 Acid OrangeⅡ에 대한 염색성이 향상되었고 bisphenol S의 몰%가 증가할수록 염착량이 증가하였다.

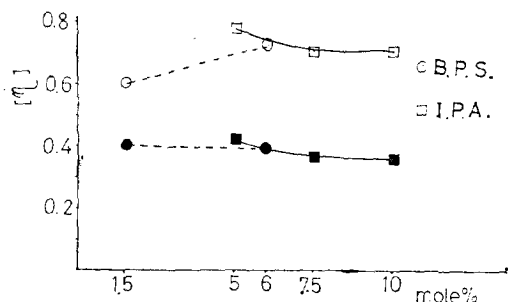


Figure 9. Intrinsic Viscosity of copolyester (○, □) and aminated polyester (●, ■)

참 고 문 헌

1. H.F. Mark, S.M. Atlas and E. Cernia, [Man Made Fibers Science and Technology], John Wiley and Sons, Inc, U.S.A, 3, 24(1978).
2. Kolesnikov, *Chem. Abstr.*, 74, 769515a (1971).
3. Maeda and Sumihiro, *ibid*, 80, 28277w (1974).
4. Unitika Co., Japan Pat., 75 135, 154(1975).
5. Eitel Co., Japan Pat., 75 67, 876(1975).
6. Tejin Co., Japan Pat., 71 38, 614 (1971).
7. Teijin Co., Japan Pat., 71 34, 929(1971).
8. Toda and Takuo, Japan Pat., 71 21, 659 (1971).
9. J.K. Sullivan, *Chem. abstr.*, 50, 6099(1956).
10. 野田一郎, 工化, 66, 854 (1963).
11. Yoichi Utsunomiya, 高化, 25, 419(1968).
12. 野田一郎, 工化, 66, 857 (1963).
13. [Organic Reactions], Vol.1, 68(1966).
14. 木下盛雄, 分析化学, 14, 352 (1965).
15. 浅見博三, 石川延男, 卜部澄子, 山本晃久, [染色의 科學], 建帛社, 日本, 154(1977).
16. A. Migake, *J. Polym. Sci*, 38, 497 (1959).
17. Kawaguchi and Nukushina, 高化, 20, 529 (1963).