

열안정제에 의한 제전성 폴리에틸렌테레프탈레이트의 고유점도 및 수분율의 거동 변화

김문찬[†] · 이철규

청주대학교 이공대학 환경학부
(1999년 3월 20일 접수, 1999년 5월 31일 채택)

Behavior of Intrinsic Viscosity and Moisture Content of Antistatic Polyethyleneterephthalate by Thermal Stabilizer

Moon-Chan Kim[†] and Cheal-Gyu Lee

School of Environmental Science & Technology, Chongju University, Chongju 360-764, Korea
(Received March 20, 1999; accepted May 31, 1999)

요약: 제전성 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)에 열안정제를 첨가하여 수분율과 고유점도의 거동변화를 연구하였다. 제전 PET의 최종 수분율은 건조시간보다는 건조온도의 함수로 나타났다. 용융방사후 제전 PET의 고유점도 강하는 수분율이 증가함에 따라 증가했다. 용융방사후 제전 PET의 고유점도가 감소했는데 이것은 제전제 성분중 폴리옥시알킬렌글리콜(POAG) 성분의 열화 열분해에 의한 것이다. 열안정제로서 trimethylphosphate(TMP)를 사용하는 것보다 triphenylphosphate(TPP)를 사용한 것이 더 효과적이었다. 열안정제로서 TPP를 300 ppm 사용한 것이 용융방사후 고유점도의 저하가 적었다.

Abstract: Moisture content and intrinsic viscosity of antistatic polyethyleneterephthalate(PET) depending on the thermal stabilizer content was studied. The terminal moisture content of antistatic PET was a function of drying temperature rather than drying time. Intrinsic viscosity drop of antistatic PET after melt spinning increased with increasing moisture content of it. After melt spinning, intrinsic viscosity of antistatic PET was decreased due to the thermal degradation of polyoxyalkyleneglycol(POAG) component of antistatic agent. Triphenylphosphate(TPP) was more effective as a thermal stabilizer than trimethylphosphate(TMP). A little intrinsic viscosity drop after melt spinning was found in PET containing 300 ppm of TPP as a thermal stabilizer.

Keywords: Polyethyleneterephthalate, Intrinsic viscosity, Moisture content, Triphenylphosphate

1. 서론

폴리에스터의 사용은 매우 광범위하여 의류용 섬유로 사용되기도 하고 의료용 뿐만 아니라, 공업용 레진(resin) 및 필름, tire 코드용, PET bottle, lable용 접착제, PET 액정폴리머 등 전부 열거하기가 어려운 정도로 그 사용 용도가 매우 다양하고 특히 가격이 저렴하다. 현대인들이 착용하고 있는 대부분의 의류가 합성섬유인데, 합성섬유의 약 50% 이상을 폴리에스터 섬유가 차지하고 있다[1-5].

이들 합성섬유는 값싸고 대량생산되며, 후가공 처리에 의하여 peach skin류와 같은 부드러운 감촉을 나타내는 등 많은 장점을 가지고 있다. 그러나 이러한 많은 장점에도 불구하고 천연섬유에 비하여 흡습성이 떨어지고, 기온이 낮고 습도가 낮은 겨울철에는 정전기 발생에 의한 불편감을 주는 현상이 나타나고 있다. 또한 미세한 전류가 흐르는 전자부품에도 영향을 주어 오동작을 일으키게 하거나 수명을 단축시키는 등 영향을 줄 수 있다[6-9].

그리고 정련 및 염색후 tenter 공정에서 심한 정전기를 발생시키며, 재단공정에서 정전기에 의해 칼날이 빨리 마모되고 cutting이 제대로 이루어지지 않아 작업불량의 요인을 가져온다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 표면에 대전방지제를 coating 하거나, 폴리에스터 섬유 자체에 친수성기를 도입하여 중합공정에서 처리

를 함으로써 제전성을 갖도록하는 방법이 있다.

대전방지제로 표면처리를 할 경우 일반적으로 염색 및 정련공정 이후에 처리를 하게 되는데 재단하여 의복을 성형하는 과정까지는 어느 정도 대전방지 효력이 있으나 세탁시 표면에 부착되었던 대전방지제가 세제에 의하여 또는 마찰에 의하여 떨어져 나가게 됨으로써 세탁 후 제전성이 급격히 감소하게 된다.

최근에는 이와 같은 단점을 보완하고 폴리에스터 소재를 고급화하기 위하여, 폴리에스터 중합물을 제조할 때 중합물 내에 친수성기 등의 제전제를 중합 또는 첨가하여 폴리에스터 제전사를 제조하는 경향이 많아지고 있다.

폴리에스터 중합공정에 제전제를 투입하여 폴리에스터 제전사를 제조하는 경우 제전제로 사용되는 성분중 polyoxyalkyleneglycol(POAG) 성분은 친수성기를 가지고 있어서 제전성능을 발현하는 주요한 기능을 하는데, 이 성분은 polycondensation(PC) 반응중 높은 열에 의하여 분해가 되기 쉽고, 열적으로 고온에서 불안정하여 용융방사시 분해되어 사물성을 저해하는 요인으로 작용하기도 한다[10].

또한 중합공정에서 생성된 제전 폴리에스터 chip을 용융방사하기전 건조공정을 거치게 되는데, 건조과정에서 수분율을 제거하기 위하여 온도를 상승시키게 되면 열적인 불안정성 때문에 변색이 되기 때문에 적절한 수분율을 유지하기가 곤란하다. 폴리에스터 chip의 수분율은 방사공정에 상당히 큰 영향을 미치게 되는데, 수분율이 높게 되면 용융방사시 노즐을 통하여 폴리머가 배출될 때

[†] 주 저자 (e-mail: mckim@chongju.ac.kr)

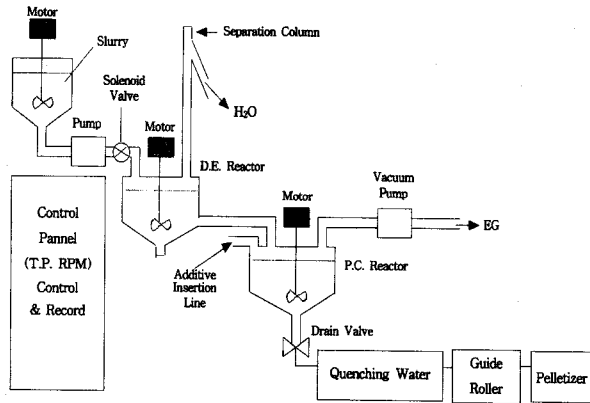


Figure 1. Schematic diagram of apparatus.

적정한 점도를 유지하지 못하여, 즉 고유점도가 저하되어 방사불량의 원인이 된다[11].

이러한 문제점들을 해결하기 위하여 열안정제를 첨가하게 된다. 열안정제로는 공업적으로 trimethylphosphate(TMP)를 많이 사용하고 있는데, 본 실험에서는 trimethylphosphate(TMP)와 triphenylphosphate(TPP)를 사용하여, 열안정제 종류 및 함량별로 건조 속도와 수분율, 고유점도에 미치는 영향에 대하여 알아보았다.

2. 실험

2.1. 실험장치 및 실험방법

TMP 또는 TPP 등의 열안정제를 slurry상에 첨가하였다. 먼저 TPA(terephthalic acid)와 ethylene glycol(EG)를 G value = 1.1이 되도록 slurry를 제조하였다. 여기에 촉매로 Sb₂O₃를 300 ppm 첨가하고, 열안정제로 TMP 또는 TPP를 100~400 ppm EG에 첨가하여 solution을 만들어 사용하였다. Direct esterification(DE) 반응조에서 column을 통하여 H₂O를 제거하면서 195 °C를 유지하면서 slurry를 투입하여 oligomer를 생성한 후 PC(polycondensation) 반응조로 이송시켜 제전체를 3 wt % 투입한 후 10분 동안 교반시킨 후 295 °C에서 약 1시간 동안에 걸쳐 15 torr로 감압한 후 70분 동안 1~3 torr를 유지하면서 EG를 제거하면서 축중합시켜 교반기에 걸리는 부하가 일정한 torque에 도달하면 질소를 purging하여 중합물을 배출하고 water bath를 통과시키면서 quenching시킨 후 pelletizer로 제전 폴리에스터 chip을 얻었다. 이렇게 제조된 제전 폴리에스터 chip을 건조조건의 변화에 따라 건조를 시킨 후 수분율을 측정하였다.

그리고 건조조건과 열안정제 종류별, 함량별에 따른 건조 chip을 extruder 온도를 295 °C로 유지하고 nozzle 온도를 298 °C로 설정하고 quenching air speed를 5 m/s로 불어주면서 사속 1000 m/min으로 용융방사하면서 bobbin에 1100 m/min의 속도로 권취하였다. 이렇게 각각 조건별로 생성된 undrawn yarn(UDY)의 고유점도(intrinsic viscosity)를 측정하여 상관관계를 알아보았다. 고유점도는 Cannon Instrument Company사의 Autovisc II를 사용하여 측정하였으며, 용매로는 phenol 60%와 1-1-2-2-tetrachloroethane 40% 용액을 사용하였으며 측정온도는 25 °C에서 측정하였다. 그리고 수분율은 Akaman식 수분 측정방식을 사용하였으며 Sambo Scientific 사 제품을 사용하였다.

폴리에스터를 중합하는 반응장치는 Figure 1과 같다. 장치의 개요를 설명하면, 우선 slurry 투입구에 제전 slurry를 투입하면 일정한 속도로 DE(Direct Esterification) 반응조로 slurry가 투입된다.

Table 1. Compositions of Antistatic Agents and Volumetric Electric Resistance

Items		Contents
Composition of antistatic agent	Sodium alkyl sulphonate	15%
	Polyethylene glylene	80%
	Antioxidant	5%
Volumetric electric resistance($\Omega \cdot \text{cm}$)	Regular PET	2.1×10^{16}
	Antistatic PET	6.70×10^7

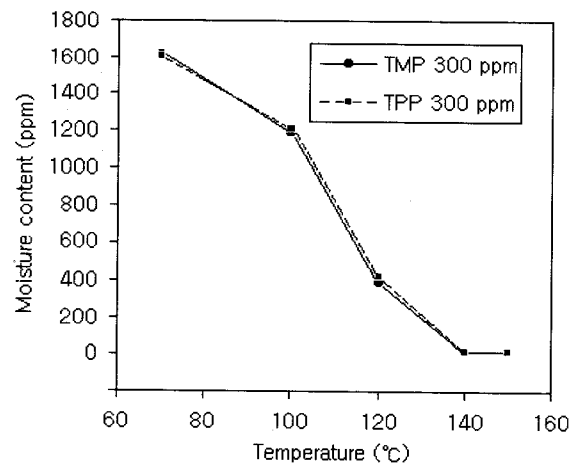


Figure 2. Effect of drying temperature on moisture content of antistatic PET.

column을 통하여 물이 빠져나오고 slurry가 다 투입된후 약 10분간 교반 후 이송라인을 통하여 PC 반응조로 이송된다. 여기에서 진공펌프를 통하여 EG를 뽑아내면서 축중합을 시키게 되고, 중합이 끝난 후 질소를 purging하여 중합물을 water bath를 통하여 quenching시키면서 pelletizer를 통하여 chip을 얻게 된다. 한편 제전사를 water jet에서 plane 구조로 제적하고 정련 및 염색 후 tenter 공정을 거쳐 제전직물을 얻었다. 이렇게 얻은 직물은 10×10 cm 크기로 시편을 만들어 온도 20±2 °C, 상대습도 40±2%의 항온항습실에서 제전성을 측정하였는데, TOA사의 ultramegaoammeter로 제적저항율을 측정하였다. Table 1에는 실험에 사용된 제전체의 성분과 제전성을 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 건조속도와 수분율

Figure 2에 건조조건 및 열안정제 종류에 따른 수분율을 나타내었다. TMP를 열안정제로 사용하였을 때 135 °C 이상에서 건조하면 제전 폴리에스터 chip의 color가 황색으로 변화를 하게 된다. 이것은 폴리에스터 chip내의 POAG 성분이 열적으로 불안정하여 degradation이 일어났다는 것을 의미한다. 따라서 TMP를 열안정제로 사용하였을 때는 135 °C 이하의 온도에서 건조하는 것이 바람직하다. TPP를 열안정제로 사용하였을 경우 약 140 °C까지 건조온도를 상승시켜도 chip의 물성에 변화를 일으키지 않는데, 이것은 methyl기가 붙어있는 phosphate보다 고리화합물인 phenyl기가 붙어있는 phosphate가 열적으로 더 안정함을 의미하며, 따라서 TMP보다 TPP를 사용하는 것이 제전 폴리에스터의 열안정성에

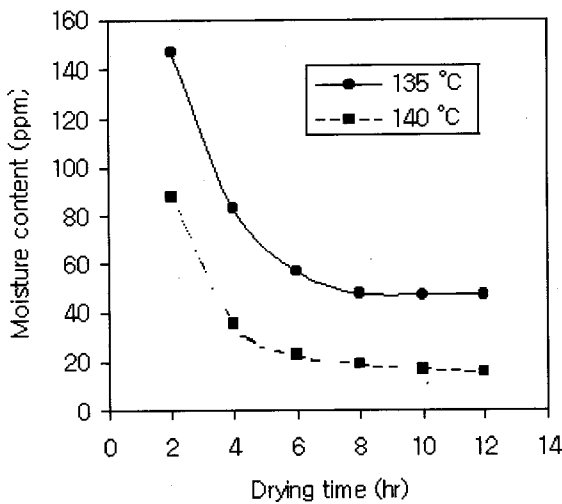


Figure 3. Effect of drying time on moisture content of antistatic PET.

바람직한 것으로 판단된다.

온도 증가에 따른 수분율감소를 보면 100°C 이전까지는 폴리에스터 chip 표면의 평형수분(equilibrium moisture)이 제거된다. 100°C에서 120°C 사이에서 가장 급격한 수분율 감소가 일어나고 있는데, 이것은 chip 내부의 자유수분(free moisture)이 대부분 제거되는 것으로 판단된다. 140°C 이상부터는 수분율의 감소가 거의 일어나지 않고 있는데, 제전 폴리에스터 chip 내부의 한계수분(bound water)이 일부 빠져나오며 수분율 감소는 거의 일어나지 않게 된다.

Figure 3에 135°C와 140°C로 온도를 유지하면서 건조시간에 따른 수분율 변화를 나타내었다. 2시간에서 4시간 사이에서 가장 급격한 수분율 감소를 보였으며, 약 8시간 이후에는 수분율 감소가 거의 일어나지 않음을 보여주고 있다. 한편 135°C에서는 수분율 감소가 47 ppm 이하로는 더 이상 감소하지 않는 것을 볼 수 있고, 140°C에서는 약 17 ppm 이하로는 건조시간을 길게 가져간다고 하여도 수분율 변화가 거의 일어나지 않는다. 이것은 폴리에스터 chip의 최종 수분율이 건조시간의 함수라기보다는 건조온도의 함수임을 나타내주고 있다.

3.2. 고유점도와 수분율

Figure 4에 TPP를 열안정제로 사용하여 일정한 수분율을 가지도록 제전 폴리에스터 chip을 건조한 후 용융방사 전후에 고유점도의 변화를 나타내었다. 제전 폴리에스터 chip 내의 수분율이 높아짐에 따라 고유점도의 저하가 크게 나타남을 보여주는데, 수분율이 20 ppm 이상이 되면 용융방사후 고유점도의 저하가 급격히 증가하여 방사불량의 원인이 되며, 사물성을 저해하는 원인으로도 작용한다. 수분율이 약 40 ppm 이상 존재하게 되면 방사작업이 곤란하게 된다. 따라서 건조 chip의 수분율은 약 20 ppm 이내로 유지하는 것이 바람직하다.

Figure 5에 열안정제를 TMP와 TPP를 사용하여 동일한 건조조건에서 용융방사 전후의 고유점도 감소를 나타내었다. 열안정제로 TMP 보다 TPP를 사용했을 때 용융방사 전후의 고유점도 감소가 적게 나타났다. 용융방사 후에 고유점도가 감소되었다는 것은 제전 폴리에스터 내에 존재하는 제전제 성분중 POAG 성분이 용융방사 시 고온에서 열분해가 되었다는 것을 나타낸다. 고유점도의 감소가 적은 TPP의 함량별 고유점도 감소를 보면 300 ppm을 사용했을 때가 가장 고유점도 감소의 폭이 적었으므로 제전 폴리에스터에 사용되는 열안정제는 TPP 300 ppm을 사용하는 것이 바람직한

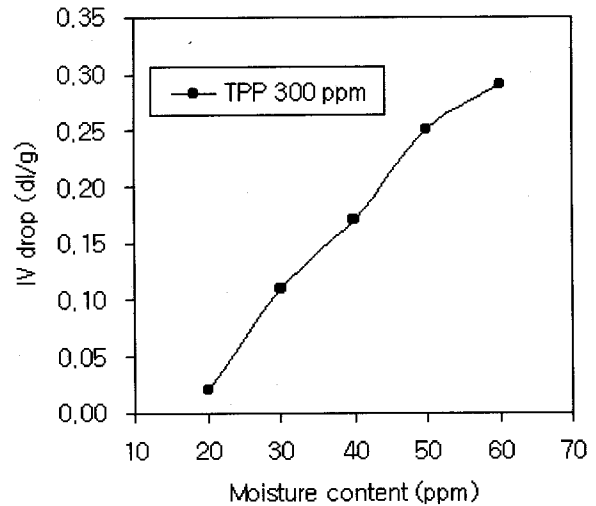


Figure 4. Effect of moisture content on intrinsic viscosity drop of antistatic PET.

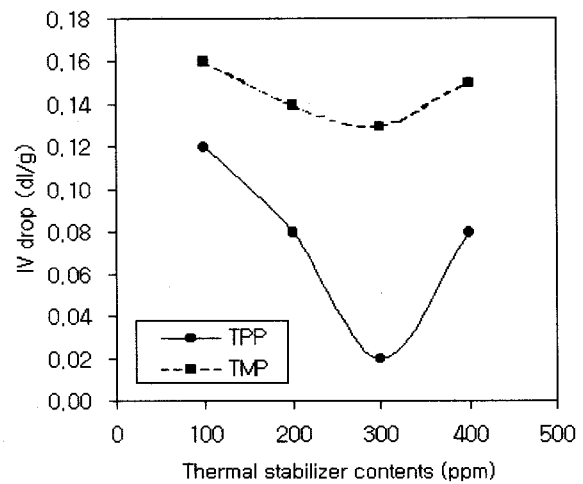


Figure 5. Effect of thermal stabilizer on intrinsic viscosity drop of antistatic PET.

Table 2. Intrinsic Viscosity Drop Depending on Type and Content of Thermal Stabilizer

Thermal stabilizer		IV		ΔIV	%
Type	Contents (ppm)	before melt spinning	after melt spinning		
TPP	100	0.70	0.60	0.12	17.6
	200	0.71	0.63	0.08	11.3
	300	0.70	0.68	0.02	0.3
	400	0.72	0.64	0.08	11.3
TMP	100	0.70	0.54	0.16	22.9
	200	0.69	0.55	0.14	20.3
	300	0.71	0.58	0.13	18.3
	400	0.70	0.55	0.15	21.4

것으로 판단된다. 한편 Table 1에 각 열안정제 함량별 용융방사 전후의 고유점도 감소를 나타내었다.

4. 결 론

열안정제의 종류 및 함량별로 제전 폴리에스터 chip의 건조속도와 수분율, 용융방사 전후의 고유점도에 미치는 영향에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 온도 증가에 따른 수분율감소를 보면 100 °C 이전까지는 폴리에스터 chip 표면의 평형수 분(equilibrium moisture)이 제거된다. 100 °C에서 120 °C 사이에서 가장 급격한 수분율 감소가 일어나고 있는데, 이것은 chip 내부의 자유수분(free moisture)이 대부분 제거되는 것으로 판단된다. 140 °C 이상부터는 수분율의 감소가 거의 일어나지 않고 있는데, 제전 폴리에스터 chip 내부의 한계수분(bound water)이 일부 빠져나오며 수분율 감소는 거의 일어나지 않게 된다.

2) 135 °C에서는 수분율 감소가 47 ppm 이하로는 더 이상 감소하지 않는 것을 볼 수 있고, 140 °C에서는 약 17 ppm 이하로는 건조시간을 길게 가져간다고 하여도 수분율 변화가 거의 일어나지 않는 것으로 보아 폴리에스터 chip의 최종 수분율이 건조시간의 함수라기보다는 건조온도의 함수임을 나타내주고 있다.

3) 제전 폴리에스터 chip 내의 수분율이 높아짐에 따라 고유점도의 저하가 크게 나타남을 보여주는데, 수분율이 20 ppm 이상이 되면 용융방사 후 고유점도의 저하가 급격히 증가하여 방사불량의 원인이 되며, 사물성을 저해하는 원인으로도 작용한다. 수분율이 약 40 ppm 이상 존재하게 되면 방사작업이 곤란하게 되므로 건조 chip의 수분율은 약 20 ppm 이내로 유지하는 것이 바람직하다.

4) 용융방사 후에 고유점도가 감소되었다는 것은 제전 폴리에스터 내에 존재하는 제전제 성분중 POAG 성분이 용융방사시 고온에서 열분해가 되었다는 것을 나타낸다. 고유점도의 감소가 적은 TPP의 함량별 고유점도 감소를 보면 300 ppm을 사용했을 때가

가장 고유점도 감소의 폭이 적었으므로 제전 폴리에스터에 사용되는 열안정제는 TMP 보다는 TPP 300 ppm을 사용하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. F. Higashi, A. Hoshio and H. Ohtani, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3983(1984).
2. N. Ogata, K. Sanui and K. Iijima, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1095(1973).
3. E. Bonatz and G. Rafler, *Acta Polym.*, **31**, 402(1980).
4. F. Pilati, P. Manaresi, B. Fortunato, A. Munari and V. Passalacqua, *Polymer*, **22**, 1566(1981).
5. F. Pilati, G. C. Gostoli and G.C. Sarti, *Polym. Process. Eng.*, **4**, 303(1986).
6. K. P. McAlea, J. M. Schultz, K. H. Gardner and G. D. Wignall, *Polymer*, **27**, 1581(1986).
7. W. A. Smith, J. W. Barlow and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 4233(1981).
8. S. Akita, Y. Einaga, Y. Miyaki and H. Fujita, *Macromolecules*, **10**, 1356(1977).
9. R. H. Findlay and D. C. White, *Appl. Environ. Microbiol.*, **45**, 71(1983).
10. R. D. Gilbert, V. Stannett, G. C. Pitt and A. Schinder, in 'Developments in Polymer Degradation', ed. N. Grassie, vol. **4**, 259, Applied Science, London, (1982).
11. H. Zimmerman and N. T. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 680(1980).