

블록 공중합체를 이용한 PET의 제전성 향상 연구: 폴리에틸렌 글리콜의 분자량에 따른 PET-PEG 다중 블록공중합체의 열적성질과 흡습성

조 창 기[†] · 우 상 원 · 최 경 림 · 황 승 식

한양대학교 공과대학 섬유공학과, 한양대학교 신소재공정공학원

(1997년 7월 9일 접수)

Improvement of Antistatic Performance of PET by Using Block Copolymer: Influence of Molecular Weight of Poly(ethylene glycol) on the Thermal Properties and Moisture Absorptivity of PET-PEG Multi-Block Copolymer

Chang G. Cho, [†] Sang W. Woo, Kyung L. Choi, and Seung S. Hwang

Department of Textile Engineering, Graduate School of Advanced Materials

and Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received July 9, 1997)

요약: PET의 흡습성 및 제전성을 보완하기 위해 PEG를 사용하여 PET-PEG 다중 블록공중합체를 합성하였다. 이들 공중합체는 PEG의 분자량 증가에 따른 상분리 현상과 이에 따른 친수성의 증가가 정성적으로 검토되었다. 열분석에 의하면 PEG의 수평균 분자량이 1000 이상 되는 것을 사용하였을 경우 PET와 PEG가 공중합체 내에서 서로 어느 정도의 상분리를 하고 있다는 것을 알 수 있었고 PEG의 분자량이 10000 이상일 경우 상분리가 아주 현저하게 진행되어, 전자주사 현미경으로 상분리된 상태를 관찰할 수 있었다. 제전성의 증가를 알아보기 위한 간접적인 방법으로 필름의 친수성을 측정하였다. 접촉각과 수분율을 측정해 PEG의 함량과 분자량이 증가할수록 친수성이 증가함을 알 수 있었으며, 낮은 분자량의 PEG를 많은 함량 사용하는 것보다는 약간 높은 분자량의 PEG를 소량 사용하는 편이 PET 표면의 흡습성을 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Poly(ethylene terephthalate) (PET) was modified by incorporating poly(ethylene glycol) (PEG) moiety in its polymer chain and the hydrophilicity of the resultant copolymer films were estimated by the water contact angle measurement. The copolymers contained PEG units with different molecular weights and different compositions. Thermal analysis revealed that PEG in the copolymer stayed as separated phases when M_n of PEG was higher than 1000. Separated phases were observed by scanning electron microscope when the M_n of PEG was 10000 or higher. Water contact angles were decreased as the M_n or content of PEG increased. Moisture regain was also increased as the M_n of PEG increased.

Keywords: poly(ethylene terephthalate), poly(ethylene glycol), block copolymer, hydrophilicity, water contact angle, surface energy.

서 론

Poly(ethylene terephthalate) (PET)는 물리적, 기계적 성질이 우수한 엔지니어링 플라스틱의 하나로

섬유, 필름 및 여러가지 용도로 다양하게 사용되고 있으나 수지 자체의 고결정성, 낮은 흡습성 등으로 인하여 제전성, 염색성 등이 열악한 특성을 가지고 있다. 따라서 이러한 결점을 개선하기 위한 PET의

개질 연구가 많이 수행되고 있으며 주로 주쇄에 여러 종류의 직쇄형 디올 또는 가지달린 디올을 도입하여 결정성을 낮추려는 연구가 많이 보고되고 있으나, 이렇게 하여 개질된 PET의 경우 염색성 및 흡습성은 향상되지만 물리적, 기계적 성질이 저하됨이 보고되고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 사용되고 있는 것이 poly(ethylene glycol) (PEG)이며 이를 사용하여 얻어진 PET의 경우 물리적, 기계적 성질의 저하가 극히 적고 향상된 염색성 및 흡습성을 갖는다고 보고되고 있다. 한편 PEG를 이용한 제전성 PET의 개발은 주로 PEG가 친수성 수지이기 때문에 물을 흡수하였을 경우 전기전도도가 증가한다는 점에 착안하고 있으며 대부분 비교적 낮은 분자량(수평균 분자량 200~400)의 것을 사용한 예가 보고되고 있고, 그 사용량을 증감하여 개질의 효과를 높이고 있다.¹⁻⁴ 반면에 분자량이 높은 PEG를 사용할 경우 얻어지는 공중합체는 PET-PEG 다중 블록공중합체의 형태로 볼 수 있는데, 염색성 및 흡습성의 개선에 대하여 보고된 예는 거의 없고 이러한 관점과는 다른 투과막, 생체고분자 등 특수한 응용분야에의 적용이 시도되고 있다. 한 예로 약간 높은 분자량(600과 1500)을 갖는 PEG를 50~70% 포함하고 있는 PET-PEG 블록공중합체의 경우 생체용용 가능성이 보고되고 있다.⁵

한편 흡습성 물질인 PEG를 소수성 수지인 PET와 공중합 하였을 경우는 그 용해도 파라미터가 각각 9.9 (또는 10.3), 10.7 (cal/cm³)^{1/2}로 서로 유사하기 때문에 두 고분자의 상분리가 잘 되지 않을 가능성이 크며, 특히 소량의 PEG가 공중합 되었을 경우 또는 작은 분자량의 PEG가 사용되었을 경우 그 가능성은 더 커진다.^{6,7} 보고된 바에 의하면 PET/PEG 블렌드물의 경우 PEG의 분자량이 증가하면서 흡습성이 증가한다고 하며 이는 두 고분자의 상분리에 의하여 PEG 상이 공기 중의 수분에 노출되기 쉽기 때문이라고 알려져 있다.¹⁻³ 그러나 PEG의 분자량에 따른 두 고분자의 상분리 현상에 대한 자세한 연구는 찾아보기 힘들며, PET-PEG 다중 블록공중합체의 경우에도 PEG 분자량이 400일 경우 균일한 혼합상의 공중합물이 얻어진다는 보고만이 있을 뿐이다.⁴

한편 PET-PEG 다중 블록공중합체의 경우 공중합체 중 PEG의 상분리가 아주 잘되어 있고 밖으로 돌

출되어 있다고 한다면 친수성 및 흡습성의 증가가 예상되며 이를 통한 제전성의 향상이 기대된다. 따라서 제전성 향상 연구를 위해서는 공중합체 중 PEG의 분자량 및 함량에 따른 상분리의 정도를 알아보는 일이 선행되어야 한다고 할 수 있으며, 본 연구에서는 각기 다른 분자량을 갖는 PEG를 사용하여 얻어진 PET-PEG 블록공중합체의 열분석을 통하여 상분리 정도를 알아보았다. 그리고 얻어진 정보들은 공중합체 필름의 물에 대한 접촉각 및 흡습율 실험결과와 어떻게 연결되는가가 검토되어졌다.

실 험

시약 및 재료. Dimethyl terephthalate (DMT, SKI), ethylene glycol (EG, 호남석유), antimony trioxide (Aldrich), calcium acetate (Aldrich) 및 *o*-chlorophenol (OCP, Junsei)은 정제없이 사용하였다. 각각 다른 분자량의 PEG (Junsei)는 약 65 °C에서 진공으로 5시간 건조시킨 후 사용하였다. 비교실험을 위한 PET 단일중합체 (고유점도 0.64)는 SKI에서 제공된 것을 사용하였다.

공중합물의 합성.⁴ 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 때까지 반응을 진행시켰으며 반응물을 공기 중에서 냉각시킨 후 bishydroxyethyl terephthalate (BHET)를 얻었다.

공중합체 중 계산된 함량의 PEG를 포함하는 PET-PEG multi-block 공중합체를 합성하기 위해 BHET와 각각 다른 분자량의 PEG를 반응기에 투입하여 반응시켰으며, 촉매로는 antimony trioxide (1% EG 용액)을 반응물에 대하여 약 500 ppm되게 사용하였다. PEG는 충분히 용융조건된 것을 사용하였다. 반응물은 먼저 질소 분위기하에서 130 °C로 가열되어 용융된 다음, 온도를 230 °C로 올리고 진공을 7 mmHg로 유지시켜 EG를 제거하였다. 이후 EG의 제거가 연속적으로 이루어지도록 온도를 약 30분에 걸쳐 285 °C로 승온시킨 후 진공을 약 0.5 mmHg까지 올려 등온에서 축중합 반응을 3시간에 걸쳐 진

Table 1. Intrinsic Viscosities and PEG Contents^a of Obtained PET-PEG Block Copolymers

M_n of PEG	intrinsic ^b	viscosity ^c	wt% of PEG by proton NMR
	viscosity	average M.W.	
PET control	0.64	20300	-
200	0.57	17700	14.7
400	0.64	20300	21.2
1000	0.64	20300	23.3
2000	0.58	18100	23.1
4000	0.62	19600	23.8
10000	0.46	13700	24.0
20000	0.56	17300	22.5

^a Theoretical PEG content of 20 wt% in copolymer was targeted for each experiment.

^b Intrinsic viscosity was measured in o-chlorophenol at 25 °C.

^c K and a values for PET homopolymer were used.

행시켰다. 얻어진 공중합체는 CDCl_3 - CF_3COOH 혼합용액에 녹여 핵자기공명 분석에 의하여 PEG의 함량이 구하여졌다. OCP를 용매로 사용하고, 25 ± 0.02 °C로 유지되는 점도측정용 항온조에서 Ubbelohde 점도계를 사용해 고유점도를 측정하였다. 얻어진 공중합물 중의 사용된 PEG의 M.W.와 PEG 함량은 Table 1에 있는 것과 같다. 점도평균 분자량은 PET 단일중합체에 대하여 알려진 Mark-Houwinks 상수 $K=1.7 \times 10^{-4}$, $a=0.83$ 을 사용하여 구하였다.⁷ 여기서 볼 수 있는 것과 같이 공중합체 중 PEG의 함량을 이론적으로 20 wt%가 되게 하기 위하여 BHET와 PEG의 투입량을 일정한 비율로 투입하여 공중합체를 얻었으나 PEG의 분자량이 낮을 경우는 주로 PEG의 휘발성 때문에 함량이 일치하지 않는 것을 볼 수 있으며, PEG의 분자량이 1000 이상일 경우 PEG는 휘발하지 않으나 축중합 반응 도중 소량의 BHET oligomer (투입 BHET의 약 15 mole%)가 진공 트랩으로 유실되기 때문에 이론 함량과 일치하지 않는 것을 볼 수 있다. 본 논문에서 PEG 함량은 따라서 BHET oligomer의 유실이 없다고 가정하였을 때의 이론적인 함량(feed 함량)을 지칭한다.

열적성질의 측정. 열적성질은 -70 °C로 유지되는 냉각기가 부착된 DSC (Perkin-Elmer, DSC-7)를 사용하여 측정하였다. 공중합체 시료 10 mg 정도를 알루미늄팬에 넣고 20 °C/min의 속도로 300 °C까지 승온시킨 다음 급냉시킨 것을 20 °C/min으로 승온시켜 유리전이온도 (T_g), 용점 (T_m), 저온결정화온도

(T_{cc})를 구하였고, 시료를 300 °C에서 10분간 유지시킨 후 20 °C/min의 속도로 강온시켜 결정화온도 (T_c)를 구하였다.

SEM 분석. 필름상태의 시편을 액체질소에 담근 다음 부러뜨려서 파단면을 관찰하였으며, 클로로포름에 약 3시간 담구었다가 100 °C에서 진공으로 건조한 다음 백금으로 코팅하는 과정을 거쳐 주사전자현미경 (SEM, JEOL JSM-35CF)으로 관찰하였다.

접촉각 및 흡습성 측정. 고온(270 °C)에서 Teflon 판을 사용해 약 0.25 mm 두께의 필름을 제조하였고, 면적이 1 cm²인 정사각형 모양의 시료를 만들어 진공건조 (100 °C, 24 hr)한 후 접촉각 측정기 (Erma G-1 contact angle meter)를 사용하여 필름 표면의 물방울에 대한 접촉각을 측정하였다. 또한 이 시료를 conditioning (65%RH, 25 °C, 24hr)한 후 접촉각을 측정하였으며, conditioning 후와 진공건조 후의 질량차를 계산해 단위면적 (2면 $\times$ 1 cm²)당 흡수한 수분의 양을 구해 흡습성을 측정하였다. PET 필름과 비교를 위하여 공중합체의 수분율을 건조 PET 필름 무게로 나누어 moisture regain으로 하였다.

결과 및 고찰

열적성질의 분석. Fig. 1은 PET-PEG multiblock 공중합체 DSC thermogram을 나타내고 있다. 20 °C/min의 속도로 1st heating을 해서 시료를 용융시킨 후 액체질소를 사용해 500 °C/min의 속도로 급냉시키고 20 °C/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 로부터 결정화속도가 상대적으로 얼마나 빠른가에 대한 정성적인 정보를 얻을 수 있었다. 그림에서 볼 수 있듯이 PEG의 분자량이 증가하면서 PET-PEG multiblock 공중합체 중의 PET 결정의 용융온도가 증가하는 것을 관찰할 수 있으며 약 4000 이상이 되면 PET 결정의 용융온도에 대한 PEG의 영향이 거의 사라지는 것을 볼 수 있다. 즉 PEG의 분자량이 4000에서 10000 사이가 되면 PET와 PEG의 상이 거의 완전히 분리된다는 것을 알 수 있으며, PEG의 분자량이 10000과 20000의 경우 PEG 자체의 결정용융 피크

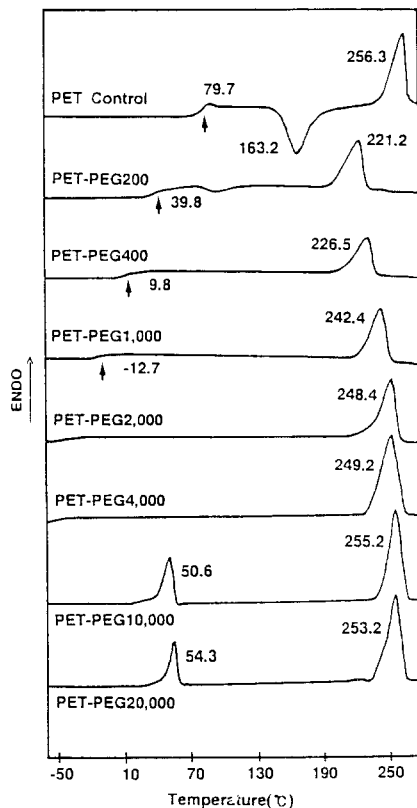


Figure 1. DSC thermograms (2nd heating scan) of PET-PEG block copolymers containing 20 wt% of PEG.

가 뚜렷하게 보이고 용점의 경우 문헌치 63 °C (M_n 10000)보다 낮은 50 °C를 보인다는 점을 고려하면 PET 상에는 PEG가 별로 존재하지 않고 PEG 상에는 PET가 어느 정도 존재한다는 것을 시사한다. PEG의 분자량이 4000까지는 PEG 자체의 결정 피크가 관찰되지 않는 것은 결정화에 필요한 PEG 분자의 세그먼트 운동이 PET에 의하여 방해를 받는다는 것을 나타내며 이와 유사한 현상이 블록 및 그래프트 형태의 공중합체에서 보고되고 있다.^{8,9}

Table 2는 DSC의 결과를 요약해 놓은 것이다. 여기에서 보면 유리전이온도는 PEG의 분자량이 200, 400, 1000으로 증가하면서 각각 39.8, 9.8, -12.7 °C로 되었는데, PEG와 PET의 유리전이온도가 각각 -65, 79.9 °C인 점을 고려하면 PEG 1000을 포함하는 공중합체의 유리전이온도는 PEG의 농도가

Table 2. Summary of DSC Results of PET-PEG Block Copolymers

	T_g (°C) ^a	T_m (°C) ^a	T_c (°C) ^b	crystallinity (%)
PET control	79.7	256.3	178.9	30.0
PET-PEG 200	39.8	221.2	154.6	35.6
PET-PEG 400	9.8	226.5	162.9	31.0
PET-PEG 1000	-12.7	242.4	180.4	36.1
PET-PEG 2000		248.4	207.6	38.0
PET-PEG 4000		248.8	190.7	39.8
PET-PEG 10000		50.6, 255.2	200.1	39.6
PET-PEG 20000		54.3, 253.2	193.4	40.7

^a T_g and T_m data are obtained from 2nd heating scans.

^b T_c data are obtained from cooling scans.

높은 부분의 전이온도라고 추측된다. 즉 PEG 1000을 포함하는 공중합체의 경우 상분리가 어느 정도 일어나고 있다고 볼 수 있으며 2000과 4000의 경우 상분리가 더 잘 일어날 것으로 생각되는데 낮은 유리전이온도를 갖기 때문에 본 실험조건에서 검출하기 어려웠던 것이 아닌가 짐작된다. 다른 연구자들에 의하면 PEG의 분자량이 1540이고 공중합체 중 함량이 55%인 경우 T_g 가 -42 °C, 아주 미약하지만 용융전이점이 27 °C에서 관찰된다고 하므로 PEG 1000이 20% 포함되어 있는 공중합체의 상분리가 어느 정도 이루어지고 있다고 할 수 있을 것이다.¹⁰ 한편 PEG의 분자량이 400 이상인 경우 PET의 유리전이온도 관찰이 어려운 것을 볼 수 있는데 이것은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 500 °C로 급냉시켰을 경우에도 PET의 결정화가 거의 완료된 것을 알 수 있으며, 이의 결과로 비정형 영역이 줄어들었기 때문으로 해석할 수 있다.

위와 같은 이러한 상분리 현상은 PEG의 분자량이 작을 경우는 Fig. 3에서 보듯이 SEM으로서는 관찰하기가 어려웠고 PEG의 분자량이 증가하여 DSC상에서 PEG만의 결정용융피크가 검출되는 경우에만 관찰이 가능하였다. SEM은 필름상태의 시편을 액체

질소에 담긴 다음 부러뜨려서, 클로로포름에 약 2시간 담구었다가 실온에서 진공으로 건조한 다음 파단면을 관찰하였다. SEM에 의한 관찰에 의하면 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 PEG 20000의 경우 PEG상이 직경 약 $10\ \mu\text{m}$ 정도의 크기를 가지고 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있다. PEG 분자량 10000과 20000을 갖는 공중합물의 경우 PEG상의 결정화도는 각각 28, 35%로 순수 PEG만을 가지고 측정한 결정화도 78, 75%의 약 반정도의 값을 보였다.

PET의 결정화도는 공중합체 중 실제로 함유된 PET의 양으로 보정한 값이다. 결정화도가 PEG의 분자량이 200일 경우 갑자기 증가하여 PEG 분자량 4000까지는 결정화도가 증가하고 있으며 4000 이상에서는 결정화도가 약 40% 전후로 거의 유사한 것을 볼 수 있다. 한편 이러한 결정화도는 PET control에 비하여 상당히 높은 값을 갖는 것이며 시료들과 유사한 분자량을 갖는 일반 fiber용 PET에 비하여는 아주 높은 결정화도를 갖는 것을 볼 수 있는데 이것은 다음의 두가지 가능성에 기인하는 것으로 추측된다. 즉, 첫째로는 공중합체 내에 낮은 융점과 비교적 분자운동이 자유스러운(즉 점도가 낮은) PEG가 존재함에 의하여 PET segment들의 응집 및 배향을 하기 위한 운동이 좀 더 넓은 온도범위에서 자유스러워질 수 있다는 가능성이고, 둘째로는 PEG상의 미세한 상분리에 의하여 결정화 개시가 촉진될 수 있다(즉 결정핵의 생성이 많아진다)는 가능성인데, 여기에 대해서는 좀 더 자세한 연구가 요구되고 있는 바이다.

Fig. 2의 cooling DSC thermogram들에서 볼 수 있는 것은 melt 상태에서 냉각되면서의 결정화되는 온도 T_c 가 달라지는 것을 볼 수 있으며 PEG의 분자량이 200에서 1000으로 증가하면서 T_c 가 상승하는 것을 볼 수 있다. PEG 분자량이 2000이 되면 T_c 는 거의 일정한 범위가 되며 약간 산란된 데이터를 보여주는데 동일한 시료를 사용하여 2nd, 3rd DSC scanning을 하여 주어도 모두 약간 다른 T_c 를 보여주고 있다. 한편 이러한 T_c 는 PEG 분자량에 대한 PET의 결정용융온도 T_m 의 증가경향과 유사한 경향성을 보이고 있으나 PEG 분자량 2000이 되면 어떠한 한계치에 도달한다는 사실이 T_m 의 경향과 약간 상이하다. PET 부분의 T_m 은 PEG의 분자량이 10000

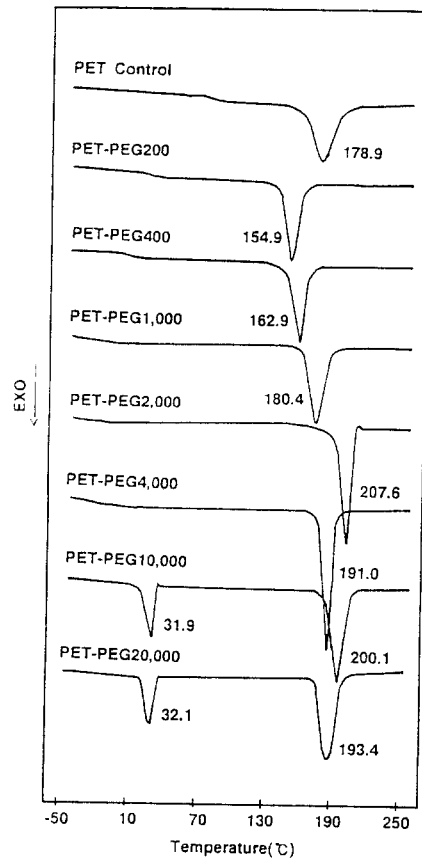


Figure 2. DSC thermograms (cooling scan) of PET-PEG block copolymers containing 20 wt% of PEG.

이상이 되면 PET control의 그것과 동일한 값을 가지고 있다.

한편 Fig. 1의 2nd heating thermogram들에서 볼 수 있듯이 PEG의 분자량이 400 이상이 되면 공중합물을 비정형으로 급냉시키기가 아주 어려운 것을 알 수 있다. 액체질소를 사용하여 급냉속도 $-500\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 PEG의 T_g 이하까지 급냉시켰을 경우에도 같은 결과를 얻었는데 이것은 PEG의 존재에 의하여 PET의 결정화 가능온도 영역이 넓어지기 때문으로 사료된다. 즉 일반적으로 결정성 고분자는 T_g 와 T_m 사이에서 결정화가 이루어지며, PET의 경우 약 $80\sim 260\ ^\circ\text{C}$ 가 결정화 가능온도임에 반하여 본 실험에서의 공중합체는 T_g 가 아주 낮기 때문에 결정화 가능온도가 대폭 확대된다고 볼 수 있다. 이것은 결정온도와 결정속도 간의 일반적 이론을 고려해 볼

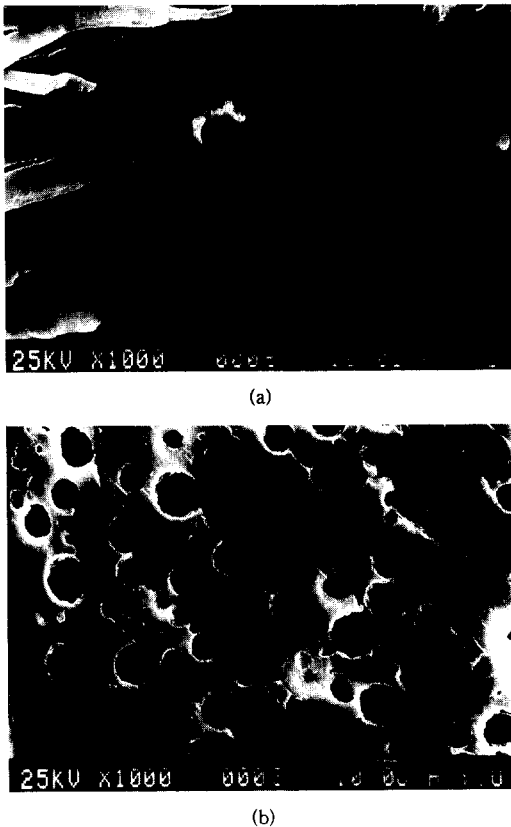


Figure 3. Scanning electron microphotographs of PET-PEG block copolymers containing 20 wt% of PEG. (a) PEG 1000 and (b) PEG 20000.

때 당연한 귀결이라고 할 수 있으며, 이러한 공중합체의 결정속도를 지연시키기 위하여서는 아주 빠른 급냉 속도가 요구된다고 할 수 있다. 이러한 결정화속도는 또한 직접적으로 비교될 수는 없지만 PBT의 결정화 가능온도 (T_g 약 22 °C, T_m 약 230 °C)가 PET에 비하여 약간 넓은 데에 비하여 그 결정화속도는 아주 빠르다는 사실과 비교될 수 있을 것이다.

Fig. 4는 공중합물 중 PEG 1000의 함량(feed 함량)에 따른 2nd heating DSC thermogram의 변화를 보인 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 PEG의 함량이 증가하면서 T_m 과 T_g 가 감소하는 것을 볼 수 있으며 PEG의 함량이 40 wt%일 경우 PET 상의 결정화도가 매우 저하되고 저온결정화온도가 나타나는 것을 볼 수 있다. T_g 의 경우 PEG의 함량이 증가하면서 감소하는 경향을 보이고 있는데 2 wt%와

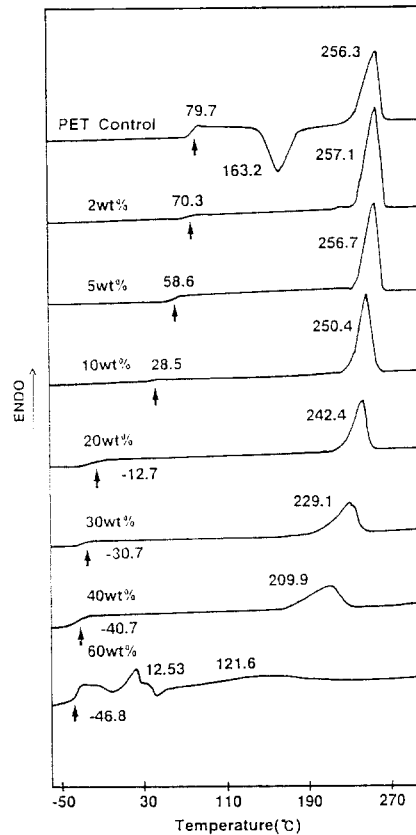


Figure 4. DSC thermograms (2nd heating scan) of PET-PEG1,000 block copolymers containing different wt% of PEG.

5 wt%에서는 감소의 정도가 아주 미약하고 함량이 증가하면 감소의 정도가 커지는 것을 관찰할 수 있다. 10 wt%에서는 전이의 정도가 아주 약하기 때문에 저온 T_g 를 결정하기가 좀 어려웠다. 한편 이러한 T_g 의 변화는 아래와 같이 균일하게 혼합되는 이성분계 비정형 고분자 혼합물의 T_g 변화이론 중의 하나인 Fox 식에 비추어 볼 수 있는데,¹¹ Fig. 5에서 볼 수 있듯이 T_g 변화는 PEG의 수평균 분자량이 400 정도일 경우 Fox 식에 의한 계산 결과와 거의 유사한 경향을 보여주는데 반하여 분자량이 1000 이상으로 증가하면 PEG 함량의 거의 전 범위에 걸쳐서 매우 다른 경향성을 보이고 있다.

$$1/T_g = w_1/T_{g, \text{PET}} + w_2/T_{g, \text{PEG}}$$

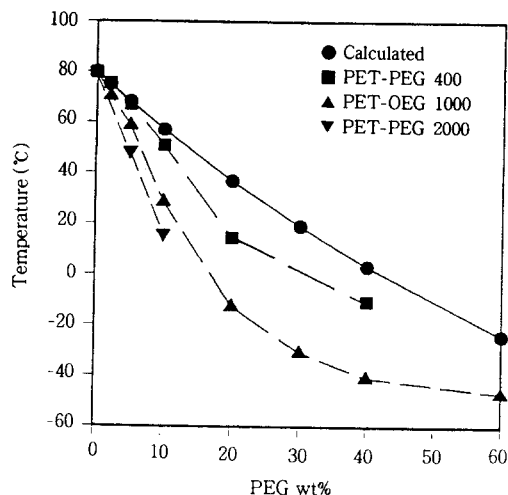


Figure 5. Difference of T_g between observed and calculated.

(여기서 w_1 과 w_2 는 각각 PET와 PEG의 무게분율)

이러한 상이성은 PET의 비정형 부분만의 무게분율을 가지고 계산해 볼 때도 마찬가지이며 이것은 PET와 PEG가 서로 다른 상으로 구분되어 있다는 것을 의미한다.

PEG 1000을 함유하고 있을 경우 PET의 T_m 은 PEG 함량이 5 wt%까지는 PET control과 거의 동일한 값을 가지며 PEG 함량이 증가하면서 감소하는 경향을 보이고 있고 결정화도는 공중합물 중 PEG의 함량이 소량일지라도 매우 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 앞에서 고찰된 것처럼 PEG의 존재에 의하여 PET의 분자운동이 좀 더 자유스러워지기 때문이라고 할 수 있다.

접촉각 및 흡습성 측정. Fig. 6은 공중합체 중 PEG 함량(feed 함량)이 20 wt%이고 PEG의 분자량이 달라질 때 필름형태의 시료표면에서의 물에 대한 접촉각을 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 분자량이 증가하면서 물에 대한 접촉각이 감소하고 있으며 분자량 1000 이상에서 그 감소의 정도가 증가하고 있다. 65% 상대습도를 갖는 대기 중에 하루 동안 방치한 시료의 경우도 PEG 분자량이 증가하면서 물에 대한 접촉각이 감소하고 있는데 이 경우는 PEG 분자량 2000이 되면 접촉각이 약 50° 이하로

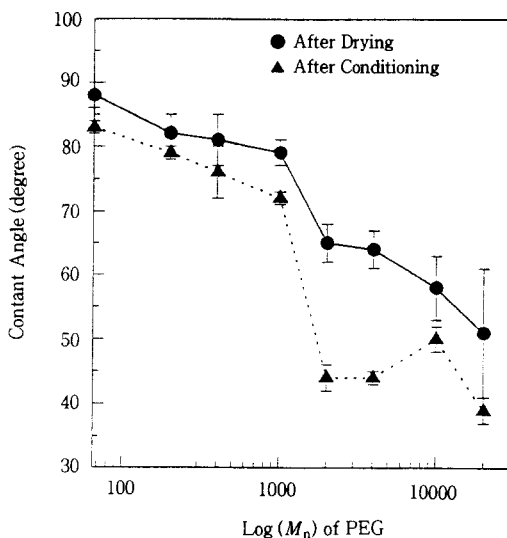


Figure 6. Water contact angle of PET-PEG block copolymers containing 20 wt% of PEG.

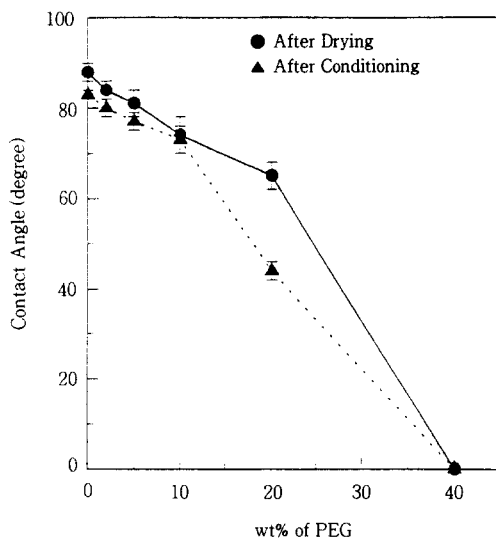


Figure 7. Water contact angle of PET-PEG1000 block copolymers containing different wt% of PEG.

갑자기 감소하고 있는 것을 볼 수 있다.

PEG 분자량을 1000으로 하고 공중합체 중의 함량을 변화시켰을 경우 접촉각은 Fig. 7과 같으며 PEG 함량이 증가하면서 접촉각이 감소하는 것을 볼 수 있는데 여기서 볼 수 있듯이 함량이 40 wt%일 경우 물이 시료표면에 고루 퍼진다는 것을 알 수 있

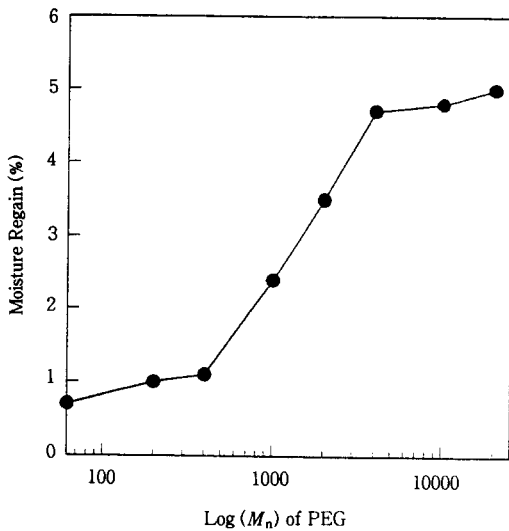


Figure 8. Moisture regain of PET-PEG block copolymers containing 20 wt% of PEG.

다. 접촉각 측정은 시료표면의 미세한 모양에 따라서 측정치가 달라지게 되는데 본 실험에서는 약 $2.0 \mu\text{L}$ 의 물방울을 떨어뜨려 수초 후 측정하였으며 그림에서 보는 바와 같이 오차의 정도가 심하여 8회 이상 측정된 것의 평균값을 취하였다.

시료의 흡습성을 측정하기 위하여 65% 상대습도에서 하루동안 방치된 1 cm^2 의 표면적을 갖는 시료의 무게와 이것을 100°C 진공오븐 중에서 완전히 건조시켰을 때의 무게와의 차이를 측정하였으며 이것을 흡습율(moisture regain)로 하였다. Fig. 8과 9에 흡습율의 결과를 정리하여 놓았으며 여기서 알 수 있듯이 PEG 20 wt% (feed 함량)를 갖는 공중합체의 경우 PEG의 분자량이 증가하면서 흡습율이 증가하는 것을 알 수 있으며, PEG의 분자량이 1000~2000 정도에서 흡습율이 갑자기 증가하는 것을 볼 수 있다. 한편 이러한 흡습율 증가는 접촉각 측정의 결과와 유사한 경향을 보여주고 있는데 이는 PET-PEG 블록공중합체에서의 PEG 상의 분리현상과 무관하지 않을 것으로 추측된다. Fig. 9에서는 PEG의 분자량을 1000으로 고정하였을 경우 흡습율의 증가를 보여주며 그림에서와 같이 흡습율은 PEG 함량이 20 wt%까지는 거의 직선적으로 비례하나 30 wt% 이상이 되면 증가율이 커지는 것을 알 수 있다.

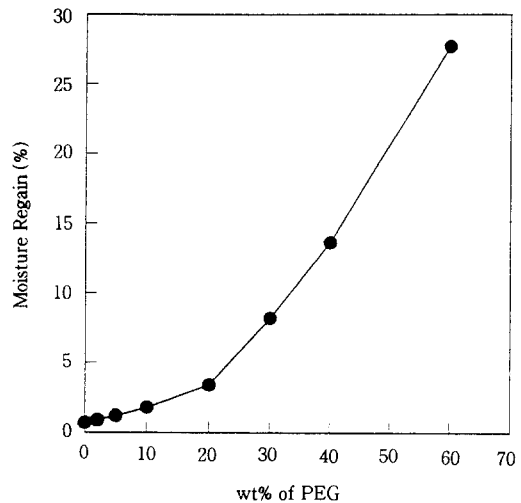


Figure 9. Moisture regain of PET-PE1000 block copolymers containing different wt% of PEG.

결 론

PET가 가지고 있는 여러가지 단점들 중에서 흡습성 및 제전성을 보완하기 위해 PET 합성시 제 3의 단량체로 PEG를 사용해 multi-block 공중합체를 합성하였으며 얻어진 공중합체 중의 PEG 함량은 PEG의 분자량이 400 이상일 경우 반응에 투입된 양보다 약간 높은 함량을 가지고 있었다. DSC에 의한 열분석에 의하면 분자량이 1000 이상되는 PEG를 사용하였을 경우 PET와 PEG가 서로 어느 정도의 상분리를 하고 있다는 것을 알 수 있었으며, PEG의 존재에 의하여 PET 부분의 결정화속도 및 결정화도가 증가되는 현상을 보였다. PEG 함량이 약 20 wt%인 공중합체의 경우 공중합체 내에 있는 PEG 사슬들은 PEG의 분자량이 4000까지는 비정형으로 존재하는 것을 알 수 있었으며 분자량이 10000 이상으로 증가하면 결정화가 진행되는 것을 관찰할 수 있었다. 접촉각과 수분율을 측정해 PEG의 함량과 분자량이 증가할수록 친수성이 증가함을 알 수 있었으며, 사용한 PEG의 분자량이 1000~2000 사이일 경우 공중합체의 흡습성이 불연속적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 실험으로부터 낮은 분자량의 PEG를 많은 양 사용하는 것보다는 약간 높은 분자량의 PEG를 소량 사용하는 편이 PET를 주성분으

로 하는 공중합체 표면의 흡습율을 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사를 드리며, 본 연구에 참여한 우상원, 최경림, 황승식은 한양대학교 신소재공정공학원의 장학금 지원에 대하여 감사의 뜻을 전합니다.

참 고 문 헌

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 Gakkaishi*, **49**, 190 (1993).
4. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer(Korea)*, **8**, 415 (1984).
5. D. K. Gilding and A. M. Read, *Polymer*, **20**, 1454 (1979).
6. P. M. Galin, *Polymer*, **24**, 323 (1983).
7. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd ed., Wiley, New York, 1989.
8. D. -W. Kim, J. -K. Park, M. -S. Gong, and H. -Y. Song, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1305 (1994).
9. J. Slonecki, *Polymer*, **31**, 1464 (1990).
10. O. Sangen, T. Okada, T. Ishii, and Y. Yamamoto, *Kobunshi Ronbunshu*, **36**(12), 783 (1979).
11. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, 1990.