

수용성 폴리아민 내구성 대전방지제의 합성과 그의 특성화

김 승 진 · 김 한 구 · 근 장 현 · 박 흥 수

명지대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 2월 17일 접수, 1994년 3월 23일 채택)

Synthesis and Characterization of Water-soluble Polyamine Durable Antistatic Agent

Seung-Jin Kim, Han-Ku Kim, Jang-Hyoun Keun, and Hong-Soo Park

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Myong Ji Univ., Yongin 449-728, Korea
(Received February 17, 1994, Accepted March 23, 1994)

요 약 : 흡습성, 유연성 및 대전방지 효능을 지닌 것으로 알려진 PEG 600과 에피클로로히드린을 BF_3 촉매로서 반응시켜 PEG 600-diglycidyl ether(PDE)를 합성하였다. 다음 PDE에 높은 전도성의 지방족 아민이며 경화제인 트리에틸렌 테트라민으로서 공반응시켜 수용성인 긴 사슬의 폴리아민(PDET)을 얻고, PDET의 겔화방지와 수용액 안정성을 좋게 하기 위하여 아세트산으로 양이온화시켜 수용성의 제4급 암모늄 폴리아민(PDETA)을 합성하였다. 위에서 각각 합성된 PDET-2, -5, -6과 PDETA-2, -4에 각각 물을 첨가하여 대전방지제 PDET-2A, -5A, -6A, PDETA-2A, -4A를 제조하였다. 제조된 대전방지제를 PET 직물에 단독 혹은 수지병용으로 처리한 후 세탁횟수에 따른 표면전기저항과 반감기 특성의 시험결과, PDETA-2A와 -4A는 50회 세탁 후에도 대전방지 성능에 큰 변화가 없어서 내구성 대전방지제임을 확인하였다. 또한 세탁전의 표면전기저항 값이 각각 $1 \times 10^7 \Omega$, $2 \times 10^7 \Omega$ 이었고, 반감기 특성값은 0.8초와 1.1초로 나타나 양호한 대전방지제임이 입증되었다.

Abstract: PEG 600-diglycidyl ethers(PDE) were synthesized using BF_3 catalyst by the reaction of epichlorohydrin and PEG 600 which is known to have the hygroscopicity, softening property, and antistatic property. Water-soluble long chain polyamines(PDET) were synthesized by coreaction of PDE and triethylenetetramine which is high conductive aliphatic amine curing agent. To prevent the gelation of the PDET and increase the water-solution stability, water-soluble quaternary ammonium polyamines were synthesized by cationation of PDET with acetic acid. Antistatic agents PDET-2A, PDET-5A, PDET-6A, PDETA-2A and PDETA-4A were prepared by the mixing of PDET-2, PDET-5, PDET-6, PDETA-2 and PDETA-4 with water. Synthesized antistatic agents were treated on PET textiles with and without resin. Then surface electrical resistivity and half life characteristics value were tested. As the results, there were no remarkable decreasing changes in antistatic abilities of the textiles treated with PDETA-2A and PDETA-4A after 50 times washing. So PDETA-2A and PDETA-4A were proved to be durable antistatic agents. Surface electrical resistivity of the textiles treated with PDETA-2A and PDETA-4A before washing were $1 \times 10^7 \Omega$ and $2 \times 10^7 \Omega$, respectively, and half life characteristics values were 0.8sec and 1.1sec, respectively. Therefore PDETA-2A and PDETA-4A were proved to be good antistatic agents.

1. 서 론

최근 일상생활 속에 정전기에 의한 장애가 속출하고 있으며, 또한 각종 산업계에 정전기에 따른 피해가 극심한데 그 중에서도 섬유, 플라스틱, 사진술, 축음기 레코드, 인쇄, 분말수지 심지어 컴퓨터 등에 이르기까지 광범위한 분야에 걸쳐 정전기로 인한 재난 사고가 발생되고 있는 실정이다.

정전기 장애의 발생요인은 대체로 낮은 온도와 습도 때문인데, 우리 나라의 경우 온도가 낮은 겨울철에는 평균습도가 45% 정도로 낮아서 섬유 표면의 전기저항이 높아 대전량이 많아지게 되어 정전기 현상을 많이 발생시키고 있다. 그러나 여름철에는 온도가 높고 습도가 75% 정도여서 정전기 장애가 약 1/10으로 줄어들게 된다.

섬유에 대한 정전기 장애는 천연섬유보다 소수성기를 많이 가진 합성섬유에 많은데, 합성섬유에 쓰이는 대전방지제는 주로 표면도포용[1]이 많이 사용되고 있는데, 현재 표면도포용 대전방지제 중 현재 시판되고 있는 일시성 대전방지제[2-4]들은 일반적으로 수용성이 많고 흡수성이 풍부한 것이 많지만, 1회용으로써 세탁에 의한 유출이나 배열의 역전 등에 의해 친수성기의 연속층에 결함이 생겨 대전방지 기능이 저하되기 쉽다.

따라서 최근에는 내구성의 향상을 목적으로 가열, 경시변화에 의한 고분자 내부로의 이동이 없고, 세탁에 의해 쉽게 탈락되지 않는 접착성이 우수하고 강인한 연속피막을 형성하는 고분자형 계면활성제가 주목을 받고 있다[5].

즉, 표면도포용에 내구성을 부여할 목적으로 대전방지제의 고분자화가 많이 시도되어 Tambor 등[6]은 면직물에 히드록시에틸 셀룰로오스 그래프트 공중합체를, Maity 등[7]은 아크릴아미드와 디알릴디메틸암모늄클로라이드의 혼합물을 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 직물표면에 공중합시켜, Ozaki 등[8]은 폴리에스테르/면(P/C) 혼방직물에 알킬포스포실실옥산을 사용하여 처리하였고, Vigo 등[9]은 각종 직물에 가교화 PEG를 처리하여 각각 내구성 대전방지제를 제조하였다. 또한 Park 등[10-13]은 2-디메틸아미노에틸메타크릴레이트 혹은 2-디에틸아미노에틸메타크릴레이트를 아세트산 및 디메틸설페이트로 4급 암모늄화시킨 후 N-메틸올아크릴아미드와 공중합시켜 대전방지제를 제조한 후 PET 직물에 처

리하여 여러 가지 물성변화를 구하여 내구성 대전방지제임을 입증한 사례도 있다.

본 연구에서는 흡습성, 유연성 및 대전방지 효능을 가진 것으로 알려진 PEG 600[14, 15]과 에피클로로히드린을 BF_3 촉매로서 반응시켜 PEG 600-diglycidyl ether를 합성하였다. 다음 합성물에 높은 전도성의 지방족 아민[16]이며 에폭시 수지의 경화제인 트리에틸렌테트라민으로서 공반응(coreaction)시켜 수용성인 긴 사슬의 폴리아민 중간체를 얻고, 이 중간체에 젤화방지와 수용액 안정성을 좋게 하기 위하여 아세트산으로 양이온화시켜 수용성의 제4급 암모늄 폴리아민을 제조하였으며, 이것을 대전방지제로 사용하였다.

제조된 대전방지제와 시판의 대전방지제를 PET 직물에 단독 및 수지병용으로 처리하고 세탁 전후에 있어서의 표면저항 측정과 대전하 감쇄 측정[17] 등의 물성치를 비교 검토하였고, 또한 대전방지제의 세탁횟수 변화에 따른 반감기 및 흡수도 측정 등을 통하여 제조된 대전방지제가 내구성을 지니고 있음을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

PEG 600은 Dai-ichi Kogyo Seiyaku사제 정제품 [OH값 178~196, MW 570~630, 응고점 18~22°C, 점도 10~12cs, 비중(20/20°C) 1.127]을 그대로 사용하였고, 에피클로로히드린(EH)은 Hayashi Pure Chemical사제 1급시약을 진공증류하여 bp 28~29°C (20mmHg)의 유분을 얻어 사용하였다. 촉매인 BF_3 는 기체로서 Tokyo Kasei Kogyo사제 BF_3 -ether complex 시킨 특급시약, p -톨루엔술포산(PTS)은 Tokyo Kasei Kogyo사제 특급시약, $SnCl_2$ 는 Kanto Chemical사제 특급시약 및 트리에틸렌테트라민(TETA)은 Junsei Chemical사제 1급시약을 각각 그대로 사용하였다.

또한 섬유가공용 수지로서는 Sumitomo Chemical사의 Sumitex resin M-3(M-3)[멜라민계, control resin]와 수지용 촉매로서 Sumitex accelerator ACX (ACX)[아민염계]을 그대로 사용하였다.

2.2. 합성법

2.2.1. PEG 600-diglycidyl ether의 합성

대표적인 합성법은 다음과 같다(Table 1).

교반기, 환류냉각기, 적하깔대기 및 온도계를 붙인 200ml의 4구 플라스크에 PEG 600 76.3g(0.127 mol)과 강한 루이스산 촉매인 BF₃ 0.1g을 가하고 질소분위기 하에 EH 23.5g(0.254mol)을 75°C에서 80분간 서서히 적하시켰다.

이 반응은 발열반응이기 때문에 충분히 냉각시켰으며, 계속하여 78°C에서 60분간 내용물을 숙성시켜서 옅은 황색의 점조액상인 PEG 600-diglycidyl ether (PDE)를 얻었다.

2.2.2. 수용성 폴리아민의 합성

대표적인 합성법은 다음과 같다(Table 2).

200ml의 4구 플라스크에 PDE-2 71.2g(0.1mol)을 넣고 DMF 110ml를 가하여 교반하에 완전용해시킨 후 질소분위기 하에 TETA 7.3g(0.05mol)을 서서히 적하시킨 다음 74°C에서 120분간 부가반응을 시켰다.

동반응은 발열반응이었으며, 얻어진 내용물을 다량

의 벤젠에 침전시켜 미반응물질을 제거하여 정제하였으며, 옅은 황색 투명 점조액상인 수용성 폴리아민 (PDET)을 얻었다.

2.2.3. 아세트화 수용성 폴리아민의 합성

대표적인 합성법은 다음과 같다(Table 3).

200ml의 4구 플라스크에 PDET-2 78.5g(0.05mol)을 120ml의 물에 용해시킨 다음 질소분위기 하에 75°C로 온도를 올린 후 아세트산 6g(0.1mol)을 같은 온도에서 20분간 적하시키고 85°C에서 60분간 반응을 숙성시켰다.

다음 다량의 벤젠으로 내용물을 침전시켜 미반응물질을 제거한 후 옅은 노랑색 점조액상인 아세트화 수용성 폴리아민(PDETA)을 얻었다.

2.4. 대전방지제의 제조

300ml의 비이커에 2.2.2.에서 합성한 PDET-2, -5, -6(Table 2) 및 2.2.3.에서 합성한 PDETA-2와 -4

Table 1. Reaction Conditions for the Preparation of PDE

Exp. No	[EH]* [PEG 600]	Cat.(g)	Dropping Conditions		Ageing Conditions		Yield (%)	
			Temp.(°C)	Time(min.)	Temp.(°C)	Time(min.)		
PDE-1	1.0	BF ₃	0.1	75	80	78	60	83
PDE-2	2.0	BF ₃	0.1	75	80	78	60	82
PDE-3	3.0	BF ₃	0.1	75	80	80	60	65
PDE-4	2.0	PTS	0.1	75	80	85	100	28
PDE-5	2.0	SnCl ₂	0.1	75	80	90	80	19

*[EH]/[PEG 600] : Ratio of molar concentration

EH : Epichlorohydrin

PEG 600 : Polyethylene glycol 600

Table 2. Synthetic Conditions and Physical Properties of PDET

Exp. No	[PDE-2] ^{a)} [TETA]	Solvent		Reaction Conditions		Yield (%)	Stability ^{b)}
		DMF(ml)	Water(ml)	Temp.(°C)	Time(min.)		
PDET-1	1.0	110	—	70	90	—	gelated
PDET-2	2.0	110	—	74	120	78	not gelated
PDET-3	3.0	110	—	74	120	79	not gelated
PDET-4	2.0	—	100	74	120	—	gelated
PDET-5	2.0	—	100	60	100	45	not gelated
PDET-6	2.0	—	100	75	60	53	not gelated
PDET-7	2.0	—	100	82	60	—	gelated

a) [PDE-2]/[TETA] : Ratio of molar concentration

TETA : Triethylenetetramine

PDE-2 : PEG 600-diglycidyl ether

b) Stability against to gelation

Table 3. Synthetic Conditions and Physical Properties of PDETA

Exp. No	[AcOH] [PDET-2] ^{a)}	[AcOH] [PDET-3] ^{a)}	Water(ml)	Reaction Conditions		Yield (%)	Stability ^{b)}
				Temp.(°C)	Time(hr)		
PDETA-1	1.0	—	120	85	60	—	gelated
PDETA-2	2.0	—	120	85	60	93	not gelated
PDETA-3	3.0	—	120	85	60	85	not gelated
PDETA-4	—	2.0	120	85	60	92	not gelated

a) PDET-2 and PDET-3 : Water-soluble polyamine

b) Stability against to gelation

(Table 3) 각 10g씩 가하고 60°C로 가온하면서 교반 하에 60°C의 온수 200ml를 각각의 내용물에 약 30분 간 서서히 가하여 내용물을 희석시켜서 투명한 무색 점 조액상의 수용성 대전방지제들을 각각 제조하였다.

대전방지제의 명칭은 PDET-2, -5, -6과 PDETA-2, -4에 각각 대응하여 PDET-2A, -5A, -6A 및 PDETA-2A, -4A로 정하였다.

2.5. 기기분석 및 측정

IR 분석은 Japan Spectroscopic사의 infrared spectrophotometer(JASCO A-100형)를 사용하여 시료를 NaCl cell에 도포하고 휘발시켜 분석하였다.

NMR 분석은 용매로서 PDE-2 경우 DMSO-d₆/TMS로서, PDET-2와 PDETA-2 경우는 DMSO-d₆/CDCl₃을 각각 사용하여 Varian VGME-640(200 MHz) NMR spectrometer로 분석하였다.

SEM에 의한 분석은 PDETA-2A를 1, 3, 5g씩 취하고 물을 넣어 전체를 100g으로 만든 다음, 처리조건은 뒤의 2.6과 같이하여 PET 직물의 표면구조를 관찰하였는데, PET 직물표면을 International Scientific Instruments사의 ion coater(Eiko IB-3형)를 사용해 금피막을 입힌 뒤 동사의 SX-30E로 관찰하였으며 주사시간은 80초로 하였다.

2.6. 대전방지가공시험

PDET와 PDETA류를 100% PET 가공사직물(경사 75d/36f, 위사 75d/36f, 밀도 195×95T, 중량 115g/yd²)에 다음과 같이 처리하여 그 성능을 시험하였다.

2.6.1. 배합 및 처리조건

단독처리시는 PDET-5A, -6A와 PDETA-2A, -4A를 각각 2g씩 취하고 물 98ml를 가하여 대전방지제

용액을 만들어 사용하였다. 수지병용처리시는 제조한 대전방지제 각 2g과 수지로서 M-3 0.6g 및 수지용 촉매로서 ACX 0.06g을 취하고 물 97ml를 가하여 대전방지제 원액을 만들어 사용하였다.

시료는 100% PET 가공사직물을 사용하여 30°C에서 2분간 1dip, Inip padder로 2회 padding하였다. Padding은 pneumatic heavy padder(Uenoyama Kiko 사제, 공기 압착형)로 wet pick-up이 80%가 되도록 하였다.

예비건조는 열풍식 순환건조기(Lewis사)로서 110°C에서 2분간 건조하였으며, 열처리는 flat bed press (Toyo Seiki Seisakusho제)로서 160°C에서 2분간 경화시켰다.

2.6.2. 대전방지사험

대전방지사험 중 표면전기저항 측정은 fiber conductance tester(Taiki Industrial사제, model Texor-23), 마찰대전압 측정은 friction electric charge voltmeter(Rion사제, model E-1401)로서 하였는데 처리 조건은 회전수 600rpm이고 마찰직물은 면직물로 하였다. 초기대전압과 반감기 측정은 static honestometer [17](Saitowa Technical사제, model Hotac S-4104)를 사용하여 방전전압은 +10,000volt, 전극 시료간 거리는 1.5cm 및 회전수는 1,500rpm으로 행하였다. 이상 3가지 측정의 환경은 온도 20±2°C, 상대습도 40±2%였다.

2.6.3. 세탁시험 및 흡수도 측정

세탁시험은 marseilles soap 0.5g, 탄산나트륨 0.2g 및 물 100g으로 이루어진 세정액을 사용하여 70±2°C에서 45분간 S. J. K. laundry tester(Showa Juki 사제)를 사용하여 세탁하였고, 10회 이상의 세탁은 Mcsherry 등[18]이 제안한 간이 세탁방법에 의했다.

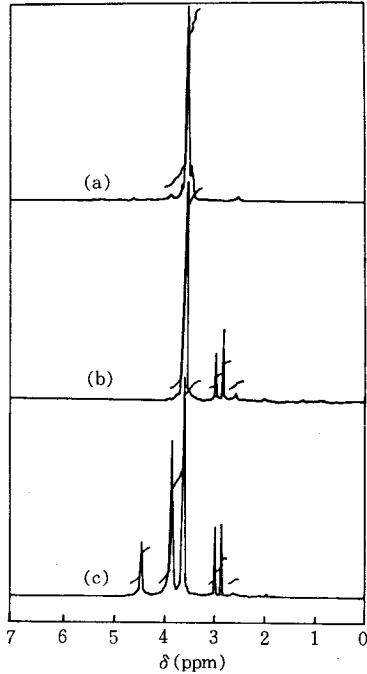


Fig. 2. NMR spectra of (a) PDE-2, (b) PDET-2, and (c) PDETA-2.

가 겹쳐서 다중선 피크를 형성하고 있었다.

따라서 Fig. 1(a)와 2(a)의 분광분석 결과로서 PDE-2의 구조를 확인할 수가 있었다.

3.2. 폴리아민의 합성확인

PDET의 합성은 2.2.2에서 제조된 PDE-2에 폴리아민 경화제 중 TETA를 사용하여 공반응시켰다.

경화제는 반응종류에 따라 촉매로서 혹은 공반응체로서 거동하는데, 촉매적인 경화제는 중합반응에 있어서 주로 개시제로서 역할을 하고 공반응성의 경화제는 중합과정에 있어서 주로 comonomer로서 거동을 한다[23, 24].

PDET의 합성에서는 TETA가 공반응성의 경화제로서 역할을 하여, TETA 첨가시 PDE 말단의 에폭시 고리의 개환과 동시에 TETA의 아민기와 부가반응을 행하는 것이다.

동 반응은 Batzer 등[25]과 Romanchick 등[26]이 에폭시 수지에 경화제로서 지방족 폴리아민을 부가반응시킨 예를 기초로 하여 합성하였으며, 앞의 Scheme 1에 PDET의 일반식을 표기하였다.

또한 PDET의 합성에 있어서의 제한 반응조건들을

일괄하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 PDET-1에서 -3은 DMF 존재하에서 [PDE-2]/[TETA]의 몰농도비를 각각 변화시킨 것인데, PDET-2와 -3의 생성물은 안정하였으나 PDET-1은 48시간 후 겔화되었다. 이는 [PDE-2]/[TETA] 몰농도비가 1.0에서 경화된 점으로 보아 TETA의 몰농도 값이 PDE-2와 같거나 혹은 그 이상이 되면 생성물이 경화됨을 알 수 있었다. 또한 PDET-2의 구조는 Scheme 1과 같았으나, PDET-3은 Scheme 1의 PDET와 PDE-TETA 1:1 부가생성물과의 혼합물로서 제조되었다.

PDET-4에서 -7은 용매로서 DMF 대신 물을 사용하여 공반응시킨 결과인데, PDET-4는 용매로서 물을 사용하고 그 이외의 조건은 PDET-2와 같게 취했는데 겔화가 일어났고, PDET-7은 고온에서 단시간 반응시킨 것인데 역시 겔화가 일어난 점으로 미루어, 용매로서 DMF보다 물을 사용시 겔화가 촉진됨을 알았다. 이러한 현상은 극성용매인 물이 PDET 말단의 에폭시 고리를 개환시킴과 동시에 결합하여 sec-히드록시기 생성되고 이것이 또다시 에폭시 고리를 공격하여 에테르 가교에 의한 겔화가 일어나는 것으로 추정되어진다.

한편 PDET-5와 -6은 겔화가 일어나지 않았으나 PDET-5는 저온반응으로, PDET-6은 단시간 공반응으로 각각 수득량이 감소되었다.

따라서 PDET 합성에서 [PDE-2]/[TETA] 몰농도비가 2.0인 상태에서 DMF 용매하 74°C에서 120분간의 반응이 대전방지제 제조시의 중간체 조건으로서 적당하다고 사료된다.

앞의 Fig. 1(b)에 PDET-2의 IR 스펙트럼을 나타내었는데, Fig. 1(a)의 피크와 마찬가지로 1110cm⁻¹ 및 960cm⁻¹에서 결정성 EO기의 C-O-C의 신축진동[22]이 각각 나타나 긴 사슬의 EO기를 확인할 수가 있었고, 1260cm⁻¹와 850cm⁻¹에 에폭시 고리의 특성 흡수대[23]의 피크대가 나타나 PDET-2의 구조 중에 아직 에폭시 고리가 존재함을 알았다. 또한 1660cm⁻¹에서는 제2급 아민의 NH 변각진동 흡수대[21]가 킬레이트 알데히드의 특성흡수대[21]와 서로 중복되어 Fig. 1(a)보다 큰 피크를 이루고 있음이 확인되었다.

역시 앞의 Fig. 2(b)에 PDET-2의 NMR 스펙트럼을 표시하였는데, Fig. 2(a)에서와 같이 δ 3.4~3.7ppm 부근에서 에폭시 고리 흡수와 EO계 흡수피

이크가 겹쳐서 큰 피이크를 형성하고 있었고, Fig. 2 (a)에서는 없는 피이크 즉, δ 2.8~3.0ppm에 $\text{>C-CH}_2\text{-N<}$ 흡수 및 제2급 알코올의 OH기에 기인된 흡수피이크가 새로이 나타난 점으로 보아 폴리아민 경화제에 의한 공반응이 진행되었음이 확인되었다.

따라서 Fig. 1(b)와 2(b)의 분광분석의 결과를 미루어 PDET-2의 구조를 확인할 수가 있었다.

3.3. 제4급 암모늄 폴리아민의 합성 확인

PDET에서 아세트산에 의한 PDETA 합성은 Park [27]이 지방산 카르바미드에 아세트산으로 양이온화시킨 반응메카니즘을 근거로 하여 시도하였다.

PDETA의 일반식은 Scheme 1에 표시하였는데, 폴리아민의 질소원자에 아세트산으로 양이온화시켜 제4급 암모늄 아세테이트를 형성하여 양이온성 폴리아민을 얻었다.

PDETA 합성에 있어서의 제반조건을 일괄하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 PDETA-1, -2, -3은 반응온도와 시간을 고정시키고 $[\text{AcOH}]/[\text{PDET-2}]$ 의 몰농도비를 각각 변화시킨 것인데, PDETA-1은 18시간 후 겔화가 일어났다.

이러한 현상은 Scheme 1에서와 같이 PDETA 자체내 관능성기인 폴리아민에 질소원자가 4개 들어있는데, PDETA-1은 아세트산 1분자가 질소원자 4개 중 한곳에만 반응하여 겔화를 일으키지 않는 제4급 암모늄염을 형성하였으나, 나머지 질소원자 3곳은 반응성이 커서 결국 물이 투입됨으로써 PDETA 말단기의 에폭시 고리가 개환되어 sec-히드록시기가 반응성이 큰 질소원자 3곳을 공격하여 상온에서 서서히 경화되는 것으로 추정된다.

PDETA-2는 PDET-2 1몰에 대하여 2몰의 아세트산을 도입시킨 것인데, 이 경우는 상온에서 장시간 방치하여도 겔화가 일어나지 않았다. 또한 2개의 아세트산 분자가 Scheme 1에서와 같이 질소원자 4곳 중 양 말단기쪽의 질소원자에 각각 양이온화된다고 생각되어지는데, 이는 PDETA 구조의 양 말단의 질소원자 주위에 있는 sec-히드록시기가 전자공여체로 작용하여 인접한 질소원자에 강한 염기성을 주게 됨으로써, 아세트산 2분자가 가운데 위치한 질소원자 2곳보다는 강한 염기성을 띠는 양 말단기의 질소원자를 먼저 공격하기 때문일 것으로 생각된다.

PDETA-3은 PDET-2 1분자에 대하여 아세트산 3

분자를 도입시킨 것인데, 아세트산 분자가 전부 반응하지 못하고 미반응물질로 석출되었다. 이러한 현상은 양 말단에 이미 아세트화된 PDET의 차폐효과로 인하여 아세트산의 접근을 방해하기 때문인 것으로 추측된다.

한편 PDETA-4는 PDETA-2의 조건 중 PDET-2 대신에 PDET-3 만을 달리 택한 결과인데, PDETA-2와 거의 비슷한 결과를 나타내었다.

따라서 Table 3의 결과에서 PDETA-2와 -4만이 대전방지제의 원액으로 적절함을 알 수 있었다.

앞의 Fig. 1(c)에 PDETA-2의 IR 스펙트럼을 나타내었는데, 1590cm^{-1} 와 1410cm^{-1} 에서 Fig. 1(b)에서는 없는 $\text{CH}_3\text{COO-}$ 의 특성흡수대[21]가 새로이 나타남으로써 아세트산에 의한 양이온화가 이루어졌음을 알았다.

역시 앞의 Fig. 2(c)에 PDETA-2의 NMR 스펙트럼을 표시하였는데, δ 3.6ppm과 δ 3.9ppm에 에폭시 고리흡수와 EO계 흡수피이크가 각각 분리되어 나타났고, Fig. 2(b)에서 없는 피이크 즉, δ 4.5ppm에서 $\text{CH}_3\text{COO-}$ 에 기인된 흡수피이크가 새로이 나타난 점으로 보아 PDET-2에서 PDETA-2가 합성되었음을 확인하였다.

3.4. 대전방지 성능의 비교 검토

본 실험에서 제조한 대전방지제와 시판용 대전방지제를 선택하여 2.6에서와 같이 PET 가공사직물에 단독 및 수지병용으로 처리한 후 초기와 세탁 50회까지의 대전방지 효과와 일욕법으로 섬유가공용 수지와 처리시의 상용성 및 대전방지제의 내구성 시험하여 Fig. 3~6에 각각 나타내었다.

시판용 내구성 대전방지제인 Eletat U-52(일본 Ipposha Oil사제, 양이온계)는 특수양이온의 폴리머로서 알려져 있다.

Fig. 3은 단독처리시의 세탁횟수 증가에 따른 표면 전기저항값을 나타낸 것인데, PDET-2A, -5A, -6A는 표면전기저항값이 커서 대전방지 성능이 저하되어 대전방지제로서 적당치 못하였으나, PDETA-2A와 -4A는 시판용 Eletat U-52보다 표면전기저항값이 적게 나타나 양호한 정전기 방지 성능을 지니고 있음을 알았다.

이러한 현상은 대전방지제의 중간체인 PDET와 원액인 PDETA 제조시의 반응조건과 관계되는 것으로서, PDET-5A, -6A는 PDET 제조시의 용매로서 물

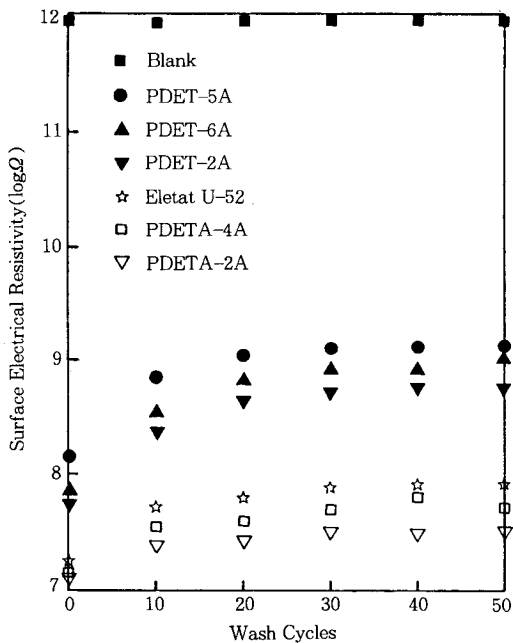


Fig. 3. Changes of surface electrical resistivity vs. wash cycles on the fabrics treated independently with antistatic agents.

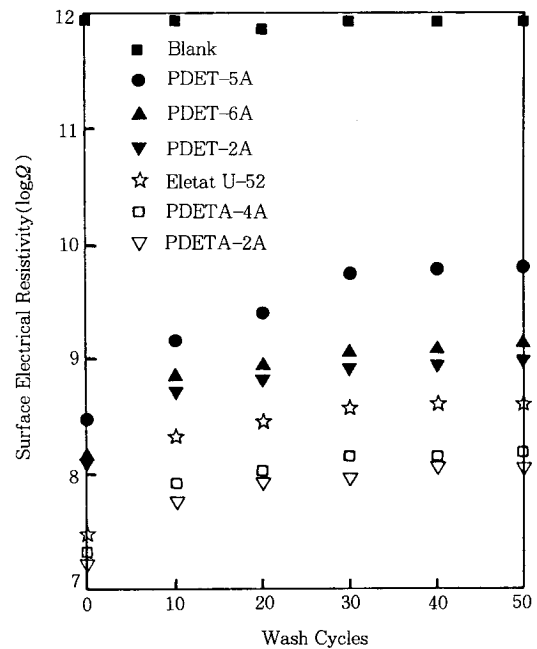


Fig. 4. Changes of surface electrical resistivity vs. wash cycles on the fabrics treated conjunctly with antistatic agents.

을 사용했을 때 겔화를 방지하기 위하여 적당한 반응 조건을 맞추지 못한 때문에, 또한 PDET-2A는 양이온화시키지 않았기 때문에 각각 대전방지 성능이 저하되었다고 생각되며, 따라서 본 실험에서는 PDET 합성시 유기용매화 반응을 숙성시키고, 이어서 아세트산으로 양이온화시킨 형태를 유지해야만 대전방지 성능이 상승됨을 알 수 있었다.

한편 내세탁면을 살펴 보면 세탁횟수 10회까지는 표면전기저항값의 상승폭이 커서 대전방지 성능이 다소 저하되나 PDETA-2A, -4A 및 Eletat U-52 경우는 세탁 10회부터 50회까지는 거의 일정하여 상당한 내구성을 지니고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 수지병용처리시의 세탁횟수에 따른 표면전기저항값을 나타낸 것인데, Fig. 3의 단독 처리시의 저항값보다는 다소 크게 나타나 일률적으로 처리시에는 대전방지 성능이 다소 떨어짐을 알았다. 또한 Fig. 3과 4에서 PDETA-2A와 -4A는 Eletat U-52 보다 단독 및 수지병용처리시의 두 수치의 폭이 적은 것으로 보아 PDETA-2A와 -4A는 섬유가공용 수지와와의 상용성도 좋은 것으로 나타났다.

Fig. 5는 단독 및 수지병용처리시의 세탁횟수에 따른 초기전압과의 관계를 나타낸 것인데, 전반적으로 단독처리 때보다 수지병용처리시의 초기전압값이 상승하는 것으로 보아 단독 때보다 수지병용 때의 대전방지 성능이 다소 떨어짐을 알 수 있었다. 이는 마찰 후의 대전압 측정에서 초기전압값이 크게 나타나면 순간적인 정전기가 많이 발생함을 뜻하므로 결국 대전방지 효과가 저하되는 것으로 해석되는 것이다. 또한 PDETA-2A와 -4A는 Fig. 3에서의 이론설명과 일치되어 초기전압값이 비교적 낮게 나타났고 세탁 10회 이후부터는 초기전압값이 거의 일정하게 유지되는 점으로 미루어 내구성 대전방지제로 사용 가능성이 밝혀졌다.

Fig. 6은 단독처리시와 수지병용처리시의 세탁횟수 변화에 따른 반감기 변화를 각각 나타낸 것인데, PDET-2A, -5A, 6A는 반감기 값이 높아 대전방지 성능이 저하되었고, 세탁횟수에 따른 반감기 값의 계속적인 증가로 내구성이 결여되어 내구성대전방지제로 적합치 못하였다.

Eletat U-52 경우는 단독처리시에 내구성이 양호

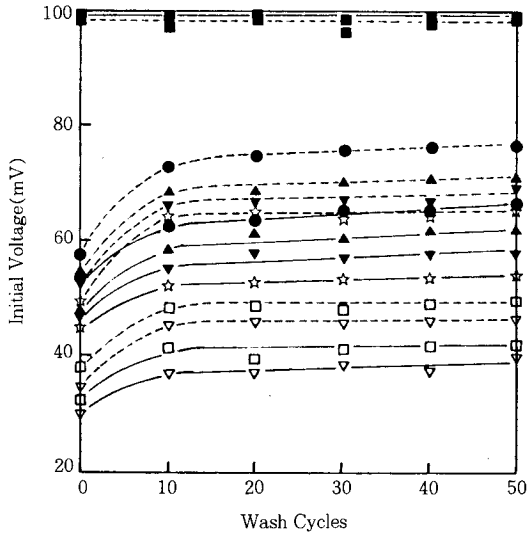


Fig. 5. Changes of initial voltage vs. wash cycles on the fabrics treated with antistatic agents. Solid line and dotted line refer to independent treatment and conjunct treatment, respectively. Antistatic agents : Blank (■), PDET-5A (●), PDET-6A (▲), PDET-2A (▼), Electat U-52 (☆), PDETA-4A (□), PDETA-2A (▽)

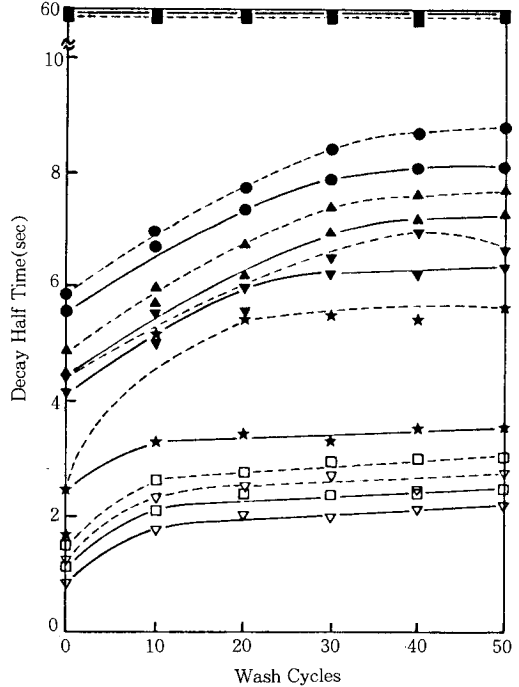


Fig. 6. Changes of decay half time vs. wash cycles on the fabrics treated with antistatic agents. Solid line and dotted line refer to independent treatment and conjunct treatment, respectively. Antistatic agents : Blank (■), PDET-5A (●), PDET-6A (▲), PDET-2A (▼), Electat U-52 (☆), PDETA-4A (□), PDETA-2A (▽)

했으나 수지병용처리에서 세탁 10회까지는 반감기 값이 급격히 증가해서 대전방지 성능저하 현상이 생겼다.

한편 PDETA-2A와 -4A는 단독 및 수지병용처리 시 반감기 값에 큰 변화가 없어서 대전방지제와 섬유가공용 수지와 상용성도 좋았고, 50회 세탁 후에도 반감기 값이 단독처리시 2.3~2.5초, 수지병용처리시 2.8~3.1초로 나타나 상당한 내구성을 지닌 대전방지 제임이 입증되었다.

3. 5. 습도에 따른 표면전기저항값 변화

Steiger[28]에 의하면 각종의 대전방지제를 섬유에 처리한 경우, 표면전기저항값과 처리농도와는 역의 상관관계가 있고, 표면전하량과 표면전기저항값과는 정의 상관관계가 있음을 밝혔으며, Hearle 등 [29]은 각종 고분자 섬유재료들을 수분함량과 비저항값 혹은 상대습도와 비저항값을 플롯트하여 나타낸 바 있다.

이외에도 흡수된 물이 대전방지 보호과정에 있어서 필수적인 요소라고 규명한 이론[30]과 모든 합성직물 표면들은 물의 단분자층을 형성시 정전기 값이 급격히 떨어진다는 이론[31] 등 습도에 따른 대전방지 효과에 대한 다수의 보고가 있다.

Fig. 7은 각종 제조된 내구성 대전방지제와 시판용 내구성 대전방지제를 PET 직물에 단독으로 처리 후에 상대습도 20, 40, 60% 각각의 조건에서 24시간 방치후의 표면저항값을 측정된 결과를 나타낸 것인데, 상대습도 40%를 기준으로 하여 볼 때, 습도가 적을수록 표면전기저항값이 급격히 증가하였고 습도가 많아질수록 다소 완만한 감소를 나타내었다. 즉, 습도가 많아질수록 대전방지효과가 좋게 나타났는데, 이는 공기 중의 습도가 많아질수록 PET 직물 표면

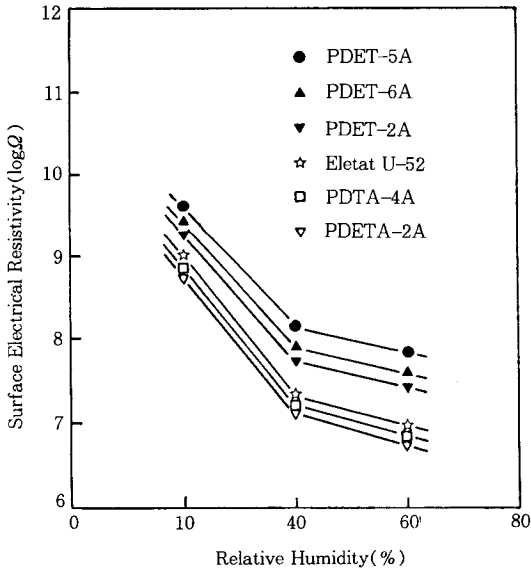


Fig. 7. Changes of electrical resistivity vs. relative humidity on the fabrics treated independently with antistatic agents.

에 대전방지제 처리로 인한 친수성 부분이 물의 단분자층을 끌어당겨 결합하기 때문인 것으로 추측된다.

3.6. 흡수도 거동

대전방지제는 섬유 표면에 도전성 박막을 형성 [32]하는 것으로 알려져 있다. 따라서 흡수도는 친수도와 관계가 깊은데, 이는 섬유 표면에서 대전방지제의 친수성기가 공기중의 물분자와 수소결합을 하기 때문이다[1]. 즉 대전방지제의 친유성 부분을 고분자에, 친수성 부분을 공기층에 배향해서 최고 표피층에 친수성기가 분극해서 대기 중의 수분을 흡착한다. 흡착된 물은 수소결합을 형성해서 고분자의 표면전도율을 높여 대전방지 효과를 발휘하는 것이다.

Fig. 8에서와 같이 세탁횟수에 따른 대전방지제의 물의 흡수도를 살펴 보면, 세탁의 초기단계에서 모든 대전방지제의 흡수도는 20~35초 부근이었으나 세탁횟수의 증가에 따라 흡수도에 상당한 차이가 생김을 알았다. 또한 PDETA-2A, -4A 및 Eletat U-52의 경우는 50회 세탁을 계속하여도 흡수도 값에 큰 변화가 없는데 반하여 PDET-2A, -5A, -6A는 세탁횟수 증가에 따라 흡수도가 급격히 상승하였다. 이는 PDET-2A, -5A, -6A의 경우 3.4에서의 제조시의

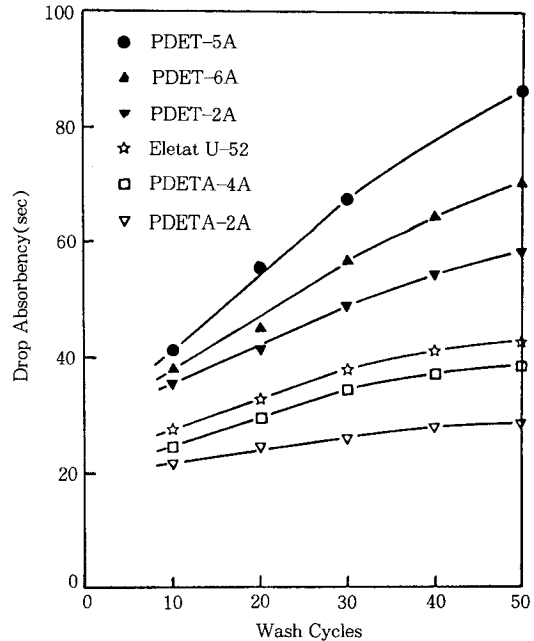


Fig. 8. Drop absorbency vs. wash cycles.

이론설명에서와 같이 아세트산으로 양이온화되지 못하여, 결국 도전성 박막 형성이 미흡하게 되었고, 이로 인하여 세탁횟수 증가로 PDET에 형성된 박막의 탈리현상이 생겨 흡수도가 급격히 상승되었다고 생각된다.

본 흡수도 측정에서 흡수도가 낮다는 것은 공기 중의 물분자 흡수가 빠르다는 것을 의미한다. Fig. 8에서 흡수도가 낮은 PDETA-2A와 -4A는 흡수가 대단히 빠르므로 내구성이 좋은 대전방지제임을 알 수 있었다. 이러한 현상은 대전방지 성능이 좋은 대전방지제를 적정 열처리온도로서 열경화하면 섬유의 표면에 대전방지제의 도전성 박막 형성이 잘되어 친수성기가 섬유표면에 쉽게 배향해서 공기중의 물분자와 수소결합을 쉽게 해 줌으로써 결국 물분자의 빠른 흡수를 가져오는 것으로 사료된다.

3.7. 전자현미경적 고찰

Fig. 9은 PDETA-2A를 1, 3, 5wt%의 대전방지제 용액으로 PET 직물에 처리한 것과 미처리된 두 직물의 표면상태를 SEM 사진으로 나타낸 것이다.

미처리된 섬유의 표면은 평활한데 비해 대전방지제의 농도 증가에 따라 PET 직물에 PDETA-2A 성분

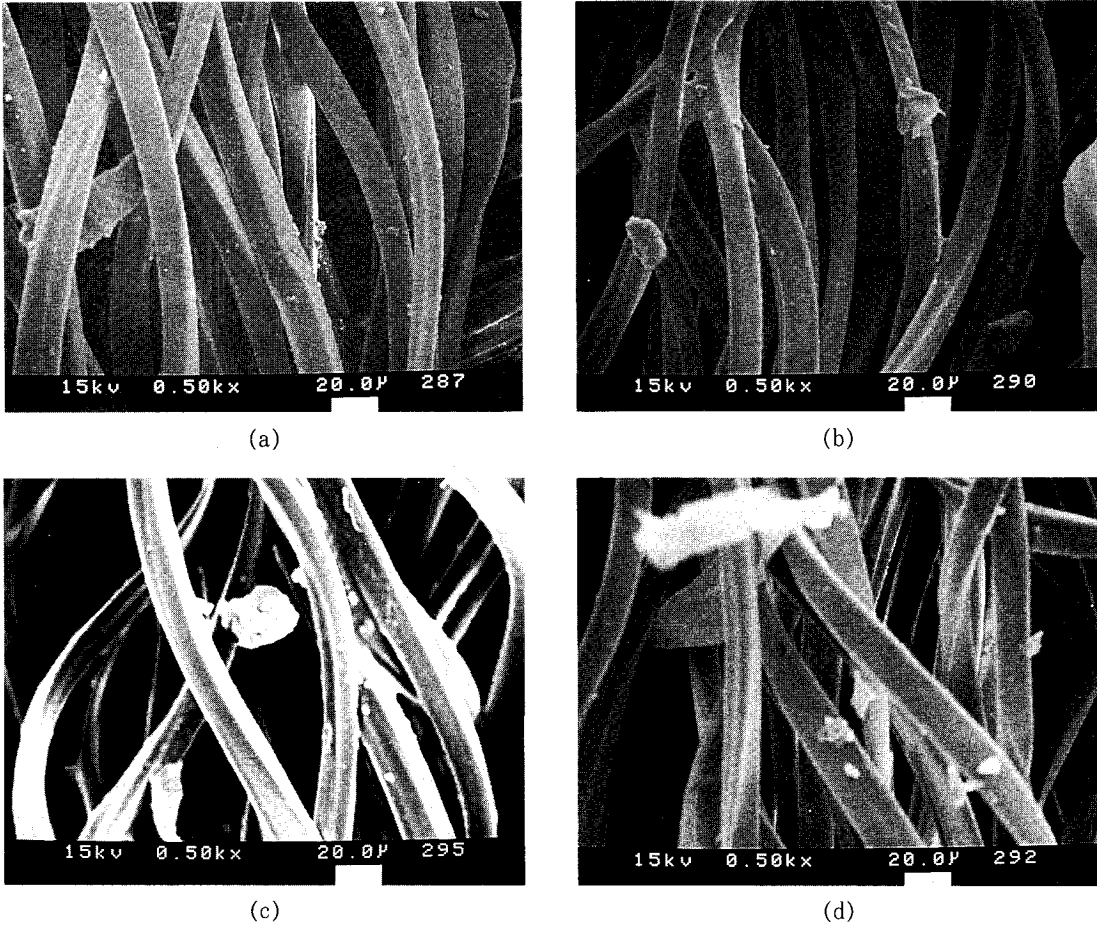


Fig. 9. Scanning electron micrographs of the surface on PET fabrics treated with various concentration of PDETA-2A. (a) 0wt%, (b) 1wt%, (c) 3wt%, (d) 5wt%

이 부분적으로 침투되어 섬유유실 사이에 대전방지제 성분이 고착됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

내구성 대전방지제를 제조하기 위하여 PEG 600과 에피클로로히드린(EH)을 반응시켜 PEG 600-diglycidyl ether(PDE)를 합성하고, PDE에 경화제인 트리에틸렌테트라민(TETA)로서 공반응시켜 수용성인 긴 사슬의 폴리아민(PDET)을 얻었다. 또한 PDET의 겔화방지와 수용액 안정성을 좋게 하기 위하여 아세트산으로 양이온화시켜 수용성의 제4급 암모늄 폴리아민(PDETA)을 합성하였다.

위에서 합성된 PDE-2, -5, -6과 PDETA-2, -4에 각각 물을 첨가시켜 대전방지제 PDET-2A, -5A, -6A 및 PDETA-2A, -4A를 제조한 후에, PET 가공사직물에 단독 및 수지병용으로 처리하여 대전방지성을 측정된 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. PDE 합성시는 $[EH]/[PEG\ 600]$ 의 몰농도비가 2.0인 상태에서 75°C 에서 80분간, PDET는 DMF 용매하 $[PDE-2]/[TETA]$ 의 몰농도비가 2.0에서 74°C 에서 120분간 및 PDETA는 $[AcOH]/[PDET-2]$ 의 몰농도비가 2.0에서 85°C 에서 60분간의 반응조건이 대전방지제 제조의 원제조건으로서 적당하였다.

2. 대전방지제 PDETA-2A와 -4A는 세탁 전과 50회 세탁 후에 있어서의 대전방지 성능시험 결과

큰 차이가 없는 것으로 보아 내구성 대전방지제임이 입증되었다. 또한 세탁전의 표면전기저항값이 각각 $1 \times 10^7 \Omega$, $2 \times 10^7 \Omega$ 이었고, 대전하감쇄의 반감기 특성치가 0.8초와 1.1초로 나타나 양호한 대전방지제로 밝혀졌다.

3. 섬유가공용 수지와의 단독 및 수지병용처리시에 대전방지 성능에 큰 변화가 없는 것으로 미루어 섬유가공용 수지와의 상용성도 좋은 것으로 나타난다.

감 사

본 연구는 1993년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌으며, 연구조성비의 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. F. H. Holms and S. A. Heap, *J. Soc. Dyers Color.*, **83**, 12(1967).
2. A. E. Henshall, *J. Soc. Dyers Color.*, **76**, 525 (1960).
3. R. M. Marshall, S. K. Park, and K. C. Dardoufas, U. S. Patent, 3,814,627(1974).
4. K. W. Graff, U. S. Patent, 3,925,426(1975).
5. H. S. Park, Y. G. Kim, J. S. Bea, and H. C. Choi, *Polymer(Korea)*, **14**, 153(1990).
6. M. Tamber, J. L. Cope, and J. L. Jerome, U. S. Patent, 4,737,156(1988).
7. N. C. Maity, K. P. R. Kartha, and H. C. Srivastava, *Colourage*, **31**, 11(1984).
8. M. Ozaki and I. Ona, *Jap. Kokai*, 8,823,976 A2 (1988).
9. T. L. Vigo and J. S. Bruno, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 371(1989).
10. H. S. Park, Y. G. Kim, J. S. Bea, and H. C. Choi, *Polymer(Korea)*, **14**, 211(1990).
11. H. S. Park, D. W. Park, and W. J. Kim, *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 403(1990).
12. J. H. Keun, Y. G. Kim, and H. S. Park, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**, 715(1991).
13. S. J. Oh, H. S. Park, and J. S. Bea, *J. Korean Fiber Soc.*, **29**, 429(1992).
14. E. E. Magat and W. H. Sharkey, U. S. Patent, 3,475,898(1969).
15. E. E. Magat and D. Tanner, U. S. Patent, 3,329,557(1967).
16. E. I. Valko and G. C. Tesoro, *Text. Res. J.*, **29**, 21(1959).
17. S. Ganmo, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **69**, 1504 (1966).
18. W. F. Mcsherry, G. L. Drake Jr., A. B. Cooper, and A. R. Markezich, *Am. Dyest. Reprtr.*, **63**, 52 (1974).
19. G. M. Venkatesh, T. K. Das, and S. Pal, *Atira Tech. Dig.*, **13**, 4(1979).
20. F. B. Alvey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1473 (1969).
21. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., Methuen & Co. Ltd., London(1966).
22. D. Hummel, "Identification and Analysis of Surface-Active Agents by Infra-red and Chemical Methods", John Wiley & Sons Inc., Sydney (1962).
23. L. Shechter and J. Wynstra, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 86(1956).
24. I. T. Smith, *Polymer*, **2**, 95(1961).
25. H. Batzer and S. A. Zahir, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 601(1975).
26. W. A. Romanchick and J. F. Geibel, *Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc.*, **46**, 410(1982).
27. H. S. Park, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **26**, 19(1989).
28. F. H. Steiger, *Text. Res. J.*, **27**, 721(1958).
29. J. W. S. Hearle and R. H. Peters, "Moisture in Textiles", p. 123, Butterworth Publications Ltd., London(1960).
30. J. Diemunsh and J. Chabert, *Bull. Inst. Text. (France)*, **102**, 887(1962).
31. P. J. Sereda and R. F. Feldman, *J. Text. Inst. Trans.*, **55**, T288(1964).
32. S. Z. Sugiyama, *Surface*, **21**, 36(1983).