

입자 형성제의 첨가를 통한 PET섬유에의 미세공 발현

이해수, 조순채, 김환철
전북대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

폴리에스테르 섬유는 화학 섬유 중 그 이용되는 범위가 광범위하며 섬유 시장에서의 독점적인 점유율을 확보하고 있다. 이의 제조 및 물성에 관한 연구가 여러 각도에서 이루어지고 있으며 최근에는 고기능, 고감성 소재로서 염색, 가공 등의 공정을 통한 신 합섬의 소재로서의 접근이 시도되고 있다. 폴리에스테르 섬유의 우수한 여러 특성들은 가공시 문제점을 나타내 주는데 섬유가 고 결정성이며 화학 구조상 그 구조가 치밀하다. 따라서 가공에 대한 내구성 저하를 가져오며 이와 함께 높은 굴절률 때문에 섬유 표면에서의 광 반사율이 아주 높아 아크릴이나 양모 등과 비교해서 진한 색상으로 염색시 그 심색도가 저하된다. 이러한 문제점의 해결 방안으로 섬유 사나 포의 조면화를 통한 접근 방법과 염료, 염색 기술면에서의 접근 방법 등이 이루어지고 있다.

본 연구에서는 섬유 표면에 미세공을 발현시켜 가공에 따른 내구성의 극대화를 얻고자 하는 것이다. 미세공 형성은 폴리머 중합시 입자 형성제를 첨가해 주어 알칼리 가용성인 입자가 형성된 중합물을 만들어 주는 방법으로 하였다. 이때 형성된 입자들은 알칼리 감량 공정을 통해 용출되고 섬유 표면에 미세한 미세공들을 형성시킨다. 형성된 미세공에 가공에 처리된 섬유는 그 내구성이 미세공의 크기와 그 분포와 관계하므로 입자 형성제의 첨가량과 그 크기와 분포의 관계를 파악하고 입자 형성 메커니즘을 연구하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

PET oligomer (중합도 약 9)

Trimethyl-phosphate

Calciumacetate

Sb₂O₃

Cobaltacetate tetrahydrate

2.2 합성 실험

본 실험에서는 중합도가 9인 PET oligomer를 중합 촉매인 Sb_2O_3 와 입자 형성제인 Trimethylphosphate와 Calcium acetate를 반응 초기 단계에서 동시에 첨가하여 중축합 반응만을 시켜 PET를 얻었다.

Oligomer의 첨가량은 30g, 촉매인 Sb_2O_3 농도는 2.0×10^{-4} mole/oligomer mole을 기준으로 사용하였고 소색제로서 Cobaltacetate tetrahydrtate를 소량 첨가했다. 입자 형성제인 Trimethylphosphate 와 Calciumacetate는 첨가 몰 비를 달리해 가며 반응시켰다. 반응 조건은 각각 일정하게 중합 시간을 변경하면서 250-290°C에서 120r.p.m으로 stirring시켜 가며 5-10mmHg의 감압 하에서 이루어졌다.

2.3 Intrinsic Viscosity(I.V)측정

용매로서 Phenol:Tetrachloroethane(40:60 w/w)를 사용하였으며, 적용 식은Mark-Houwink식이다.

$$[\eta] = 0.125 \times 10^{-2} M^{0.65}$$

위 식에서 $[\eta]$ 는 고유 점도(I.V), M은 PET의 분자량을 나타낸다.

모세관 점도계는 Ostwald-Fenske를 사용하였고 측정 온도는 $35 \pm 0.05^\circ C$ 에서 PET의 농도는 0.1g/dl로하여 한점법을 사용했다.

2.4 Melt Index 측정기를 통한 미연신사 제조

온도 $265^\circ C$ 에서 1110g의 하중을 걸어서 다이를 통해 유출되는 용융상 고분자 물질을 미연신사로 제조하였다.

2.5 알칼리 감량

MI 측정기를 이용해 제조한 PET미연신사를 5% NaOH수용액 욕비 200:1로 연속식 bath에서 20분과 40분으로 각각 감량을 실시하였다.

2.6 전자 현미경을 통한 표면 상태 관찰

알칼리 감량 공정을 통한 사를 2000배율로 전자현미경 관찰을 통해 섬유 표면에 형성된 미세공 입자의 크기와 분포를 관찰하였다.

3.결과 및 고찰

3.1 중합 결과

표 1에 중합 시간 변화에 따른 IV의 변화를 나타내었다. IV는 3시간 반응까지는 증가 하였으나 반응 시간이 더 길어지면 열분해에 의한 해중합 때문에 오히려 감소하였다.

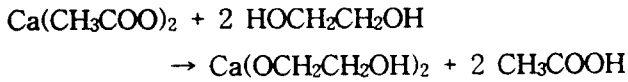
표.1 PET 중합 조건(시간)에 따른 I.V변화

	Sample 1.	Sample 2.	Sample 3.	Sample 4.	Sample 5.
중합시간(hr.)	2	2.5	3	3.5	4
진공도(mmHg)	5-4	5-4	7-4	5-4	4-3
r.p.m	120	120.	120	120	120
반응 온도(°C)	250-290	250-290	250-290	250-290	250-290
I.V	0.3782	0.5903	0.5923	0.4493	0.2588
분자량	6556	13005	13072	8545	3657

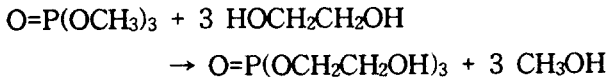
3.2 미세공 형성 Mechanism

※ 입자 형성 화합물

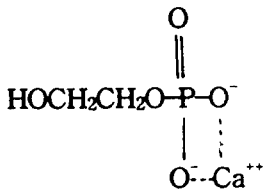
금속 화합물



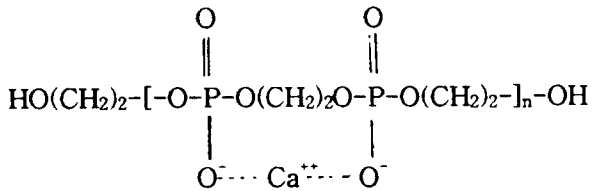
인 화합물



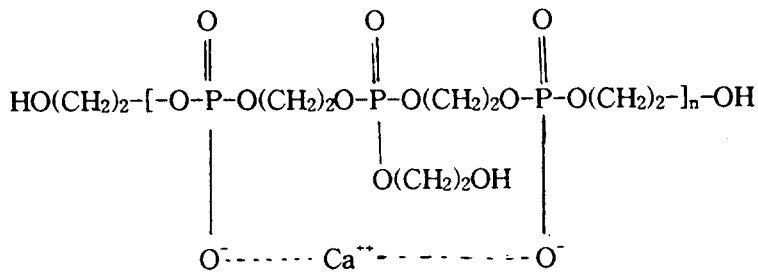
1) monomer



2) dimer

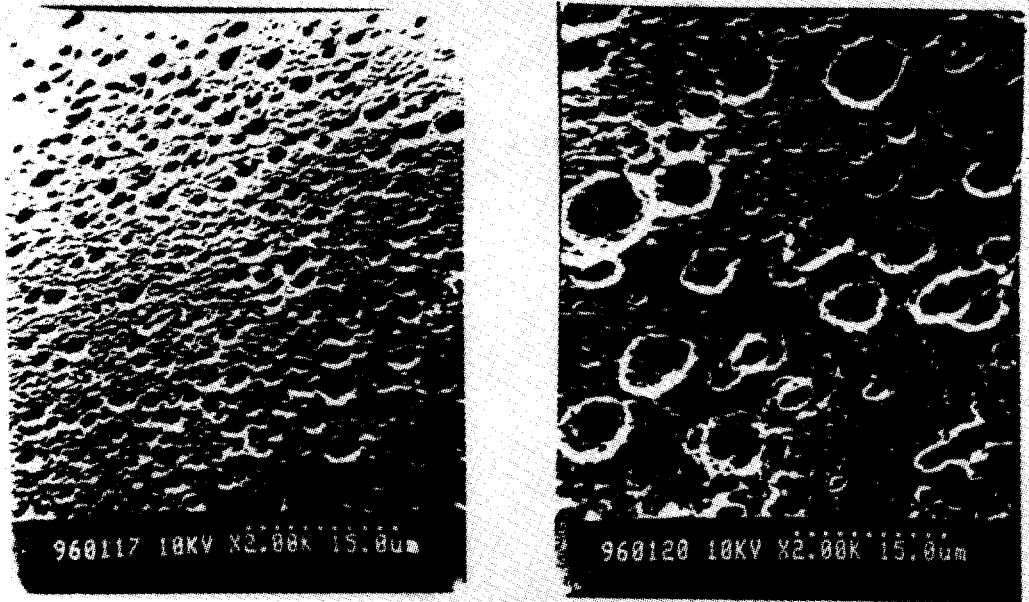


3) trimer



3.3 입자 형성체의 첨가 몰 비에 따른 형성된 미세공의 크기 및 분포

위의 입자 형성 Mechanism에서 볼 수 있듯이 인 화합물과 금속 화합물의 투입 몰 비에 따라서 monomer, dimer, trimer 등의 알칼리 가용성 입자가 형성되는데 금속 화합물 ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)에 대한 인 화합물($\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_3)_3$)의 투입량이 많아질수록 형성된 입자의 크기가 커지는 효과를 관찰할 수 있었다.



< 보통의 PET >

< 미세공 형성 PET >

Fig. 알칼리 감량에 따른 표면 형태 변화

4. 결론

금속-인 화합물 복합체는 알칼리 감량 공정을 통해서 용출되며 이때 형성된 미세공은 금속 화합물과 인 화합물의 투입 몰 비에 따라서 그 크기가 직접적으로 관계하였다.