

PET섬유에서 DEG함량이 구조와 염색성에 미치는 영향

유승훈, 조현대

충실대학교 섬유공학과

I. 서론

Ethylene glycol(EG)과 terephthalic acid(TPA) 또는 demethyl terephthalate로부터 PET섬유를 중합하는 과정에서는 필연적으로 부반응에 의하여 1~4 mol %의 diethylene glycol(DEG)이 생성되어 주쇄 안에 결합된다. 따라서 상업적으로 생산되는 PET는 주쇄에 어느 정도의 diethylene glycol terephthalate(DEGT) unit를 포함하고 있는 random copolymer의 형태로 존재하고 있다. PET 분자내에 존재하는 DEG함량은 중합반응의 온도, 시간, 사용되는 촉매의 종류 및 농도에 따라 변화하는 것으로 알려져 있으며[1~4], 지금까지의 연구내용들은 주로 bulk PET에서 DEG함량 변화에 따른 결정화 거동, 열적 안정성 등에 미치는 영향을 보고한 것들이다[5~6]. 본 연구에서는 DEG함량을 중합단계에서 0~10 mol% 추가하여 제조한 chip을 사용하여 방사·연신 및 열처리 과정을 거친 filament사를 시료로 하여 DEG함량이 PET 섬유의 구조와 염색성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

II. 시료 및 실험

1. 시료

본 실험에 사용된 PET 시료는 중합단계에서 TPA, EG, DEG의 함량의 변화를 주어 전체적인 DEG의 첨가량이 각각 0, 2, 4, 6, 8, 10 mol%가 되도록 중합하고, 0.2%(w/w) TiO₂를 포함하는 PET chip을 제조한 후에 시간당 토출량을 일정하게 유지하면서 3,170m/min의 속도로 권취한 120 denier /36 filaments(효성 T&C사 제조)의 POY를 제조하여 동일 조건으로 연신 및 열처리(온도 130°C, draw ratio:1.625배)를 연속적으로 하여 DT사(75den./36fil.)를 제조하였다.

2. DEG함량의 측정[7]

시료를 1N potassium hydroxide/메탄올 용액으로 methanolysis시킨 후에 terephthalic acid로 잔량의 KOH를 중화시키고, 2~3회 여과하여 준비한 액체를 Gas Chromatograph (미국 Hewlett Packard사제, 모델 HP 5890)에 주입하여 DEG함량을 측정하였다. 이때 carrier gas의 유속은 EG의 머무름 시간이 대략 2.4분, DEG가 8.6분이 되도록 조절하였다. 시료에서 측정된 농도(ppm단위)의 범위가 되도록 메탄올로 희석하여 조정후 사용하였다.

3. 밀도측정

n-heptan과 CCl₄의 혼합액으로 구성된 밀도구배관을 이용, 섬유의 밀도를 측정하였다.

4. DSC 분석

시차주사열량계(미국 Dupont사제, 모델 DSC 2910)를 이용하여 질소 기류 하에서 용융 거동, 결정화 거동을 조사하였다.

5. 복굴절율의 측정

광학현미경을 사용하여 시료의 직경을 측정하고 편광현미경(Nikon사제, 모델 Optiphot-Pol)을 이용하여 복굴절율(Δn)을 구하였다.

6. 동적 기계적 성질의 측정

Dynamic Mechanical Analyzer(일본 Seiko사제, 모델 DMS210)를 이용하여 시료의 길이 2cm, minimum tension 100gf, L amplitude 10 μ m, 승온속도 2 $^{\circ}$ C/min, 온도범위30~200 $^{\circ}$ C, 주파수 10Hz의 조건으로 $\tan \delta$ 곡선을 구하였다.

7. 물리적성질 측정

만능재료시험기(Instron사, Instron 4204)를 이용하여 파지거리 25cm, crosshead speed 30cm/min의 조건으로 각 시료에 대하여 20회씩 절단하중과 절단신장을 측정하여 그 평균값을 취하여 강도와 신도값을 구하였다. 100 $^{\circ}$ C의 끓는 물속에 길이 15cm의 시료를 넣고 5분간 이완상태에서 자유수축 시킨 후에 비수축율을 구하였다.

8. 염착량 및 확산계수의 측정

정제한 C.I. Disperse Violet 26[8]을 사용하여 염액의 pH를 4.5로 조절하고, 액비를 1:250으로 하여 pot염색기로 염욕의 온도를 미리 100 $^{\circ}$ C로 승온 시킨 상태에서 시료를 투입하여 염색시간을 10, 20, 30, 40, 60, 240, 960분으로 다양하게 변화를 주며 교반하에 염색하였다. DMF를 용매로 사용, 염료를 추출 후 UV-Visible Spectrophotometer(Hewlett-Packard 사제, 모델 HP8452A)를 이용하여 시료에 흡착된 염료의 양을 구하였으며, 확산계수 D는 다음 (1)식에서 C_i/C_{∞} 를 $t^{1/2}$ (sec.)에 대하여 플롯하여 초기의 직선의 기울기로부터 구하였다. (1)식에서 r은 섬유 반경이다.

$$C_i/C_{\infty} = 4(D \cdot t / \pi \cdot r^2)^{1/2} \quad (1)$$

III. 결과 및 고찰

1. 중합물의 DEG함량

중합단계에서 0~10mol%의 DEG를 첨가하여 제조한 PET 필라멘트를 GC로 분석하여 DEG의 첨가량에 대한 반응참여 정도를 측정된 결과 DEG를 첨가하지 않은 경우에도 부반응에 의하여 1.67mol%의 DEG가 생성되었으며, 그 이외의 DEG를 추가로 첨가한 PET의 경우는 첨가량에 대하여 평균 80%정도만 중합반응에 참여하고 있음을 알 수 있었다. 여기서 첨가한 DEG중에 반응에는 직접 참여하지 않고 PET분자쇄의 내부에 남아 있는지를 알아보기 위하여 중합한 PET를 분쇄한 후에 메탄올을 용매로 사용하여 Soxhlet 추출하여 추출액을 GC에 주입하여 free DEG의 잔존여부를 측정하였다. 측정결과 free DEG의 함량이 ppb수준에 불과하였으므로 PET섬유 내부에는 free DEG는 없는

것으로 간주하였다.

2. DEG함량에 따른 PET섬유의 미세구조 변화

Fig.1은 제조된 PET 필라멘트사의 DSC열분석곡선을 나타낸 것이다. DEG함량이 증가함에 따라 T_g 및 T_m 이 낮아지고 있음을 보이는데, 용점의 경우 DEG를 첨가하지 않은 시료의 용점이 251.3°C인데 반하여 DEG를 10mol(%) 첨가한 시료의 용점은 233.5°C로서 이를 검출된 DEG양과 관련시켜 보면 DEG함량이 1mol(%) 증가함에 따라 시료의 용점이 약 2.2°C씩 감소하고 있다. 또한 전체 시료에서 이중 용융곡선이 나타나고 있으며 DEG함량이 증가할수록 용융곡선의 폭이 넓어지는 경향을 나타내고, 이중 용융곡선에서 저온측 용융피크가 나타나는 온도가 저하됨을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 DEG가 증가할수록 결정의 결함이 증가하며 결함의 정도에 따라 용점이 각기 달라지기 때문에 이들의 분포에 따라 용융곡선의 폭이 넓어지고, DEG가 증가할수록 결정에서 비결정으로 전이되는 부근에서 결정의 결함이 증가하기 때문에 저온측피크가 나타나는 온도가 저하되는 것으로 생각된다.

Table 1. DEG content in polymerization and fiber.

| Added DEG in polymerization stage, mol(%) | Measured DEG content in fiber, mol(%) | Reacted DEG(%) |
|---|---------------------------------------|----------------|
| 0 | 1.67 | |
| 2 | 3.29 | 81 |
| 4 | 4.66 | 74.75 |
| 6 | 6.42 | 79.17 |
| 8 | 8.41 | 84.25 |
| 10 | 9.91 | 82.4 |

Fig.2는 DEG함량변화에 따른 결정화 거동을 측정된 것이다. DEG가 증가할수록 냉각시의 결정화온도(T_c)와 가열시의 결정화 온도(T_{cc})가 감소하는 것을 볼 수 있다. T_g 부근의 저온에서 결정화시에는 유연성이 큰 DEG unit의 농도가 증가함에 따라 분자의 운동에 대한 활성화에너지가 감소하여 분자쇄의 활성이 촉진되므로 T_{cc} 가 감소하며, T_m 부근의 고온결정화시에는 DEG의 도입에 따른 활성화에너지의 감소에 의한 결정생성의 촉진역할보다는 분자의 불규칙성의 증가에 따른 결정생성을 방해하는 역할이 전체 결정생성속도를 지배하기 때문에 T_c 가 감소하는 것으로 생각된다.[9~10]

Fig.3은 DEG함량변화에 따른 $\text{loss tan } \delta_{\text{max}}$ 와 T_g 의 변화를 나타낸 것으로, DEG함량이 증가함에 따라 $\text{loss tan } \delta_{\text{max}}$ 의 위치가 저온으로 이동하여 T_g 의 변화와 동일한 경향을 보이고 있다. DEG함량의 증가에 따른 $\text{loss tan } \delta_{\text{max}}$ 및 T_g 의 감소는 도입된 DEG에 의하여 비결정부분의 활성이 증가되기 때문인 것으로 생각된다.

Fig.4는 DEG함량변화에 따른 PET섬유의 밀도와 복굴절율의 변화를 나타낸 것이다. DEG가 증가함에 따라 밀도의 변화는 크지 않지만 배향도는 현저하게 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 결정생성시에 DEG에 의한 분자의 활성화에너지 감소에 의한 결정생성속도의 증가의 역할과 분자의 불규칙성의 증가로 인한 결정생성속도의 감소의 역할이 동시에 작용하는데 분자의 불규칙성에 의한 결정생성의 방해의 역할이 활성화에너지의 감소에 의한 결정생성속도의 증가의 역할보다 다소 크기 때문에 DEG의 양이 크게 증가함에도 밀도의 감소는 크지 않지만, 비결정영역에 도입된 DEG에 의한 활성화에

너지의 감소가 T_g 를 저하시키며 이로 인하여 연신과정에서 분자사이의 마찰력과 관계가 있는 복굴절율은 마찰력이 크게 감소하기 때문에 감소폭이 커지며 여기에 분자의 불규칙성이 관여하여 복굴절율이 현저하게 감소하는 것으로 생각된다.

3. DEG가 염색성에 미치는 영향

Fig.5는 DEG함량변화에 따른 PET섬유의 염착곡선의 변화를 나타낸 것이다. DEG가 증가할수록 염착속도가 빨라지고 있으며 초기염색시간에 비교적 직선관계가 성립되고 있으므로 식(1)에 의하여 염료의 확산계수 D 를 계산할 수 있음을 보여준다.

Fig.6은 DEG함량변화에 따른 최대 흡착량과 섬유내 확산계수의 변화를 나타낸 것이다. DEG함량이 증가함에 따라 최대염착량 및 확산계수가 비슷한 경향으로 증가하고 있다.

4. DEG가 PET섬유의 물성에 미치는 영향

Table 1에는 DEG함량변화에 따른 PET섬유의 물리적 성질의 변화를 나타내었다. DEG함량이 4~5%까지는 물성의 변화가 크지 않지만 고 농도의 DEG함유시 tenacity의 감소, elongation 및 비수수축률의 증가 등 물성이 다소 변화하고 있음을 알 수 있다.

Table 2. Effect of DEG content on the physical properties of PET fiber.

| DEG content mol(%) | Tenacity (g/d) | Elongation (%) | Boiling water shrinkage(%) |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|
| 1.67 | 5.1 | 36 | 8.0 |
| 3.29 | 5.2 | 35 | 9.2 |
| 4.66 | 5.1 | 38 | 9.2 |
| 6.42 | 4.7 | 39 | 10.2 |
| 8.41 | 4.7 | 41 | 10.6 |
| 9.91 | 4.7 | 42 | 11.4 |

IV.결 론

중합단계에서 DEG를 0~10 mol% 추가 투여하여 중합하여 동일한 조건에서 방사·연신 및 열처리하여 제조한 PET filament사를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 추가투여한 DEG는 투여량의 약 80%만이 중합에 참여하였으며 DEG함량이 증가함에 따라 filament사의 T_g , T_m , 냉각결정화온도(T_c) 및 승온결정화온도(T_{cc}), 밀도, 배향도가 감소하는 반면에 최대염착량이 증가하고 확산계수가 커지며, 물성에서 강도는 감소하며 신도와 비수수축율은 증가하고 있다. 특히 저농도의 DEG함유(DEG 4.66mol% 이하)시 물성의 큰 변화없이 염색이 가능함을 보였다.

참고문헌

- 1). J. Kentaro, *Kobunshi Kagaku*, **24**, 472(1967)
- 2). W.L. Hergenrother, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 875(1974).
- 3). S.G. Hovenkamp and J. P. Munting, *J. Polym. Sci., A-1*, **8**, 679(1970).
- 4). V.Hornof, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A15(3)**, 503(1981).
- 5). H.A. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5660(1951)
- 6). S. Fakirov, I. Seganov. E. Kurdowa, *Makromol. Chem.* **182**, 185(1981)

- 7). D. R. Gaskill, A. G. Chasar. and C. A. Lucchesi, *Anal.Chem.* **39**, No.1. Jan.(1967)
- 8). S.C.O. Ugbolue and O. E. Ekpenyon, *J. Appl. Polym. Sci.* **36**, 1627(1988).
- 9). T. Yu, H. Bu, J. Chen, *Makromol, Chem.* **187**, 2697(1986)
- 10). B. Wundlich, "*Machromolecular Physics*", **2**, Academic Press, New York 1976

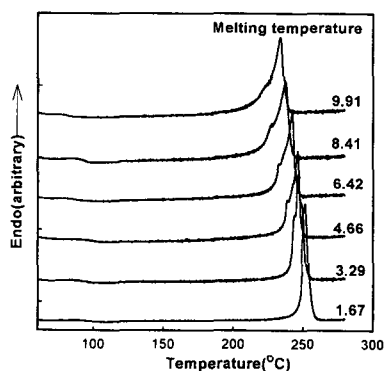


Fig. 1. DSC thermograms of PET as a function of DEG content(mol %).

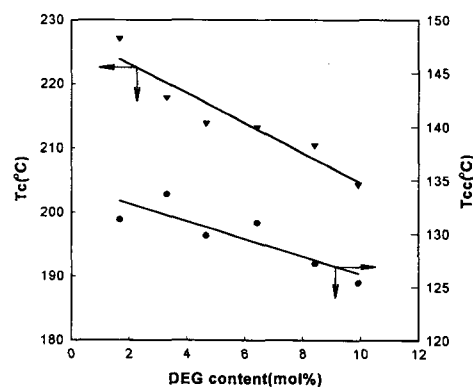


Fig.2. Plot of T_c and T_{cc} in PET as a function of DEG content.

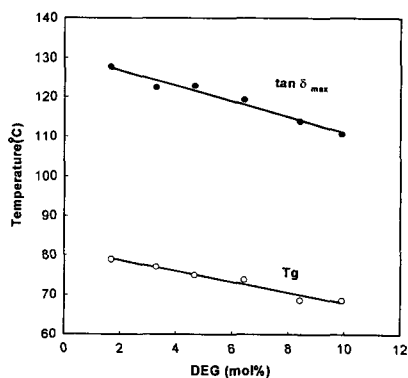


Fig.3. A plot of $\tan \delta_{max}$ and T_g as a function of DEG content.

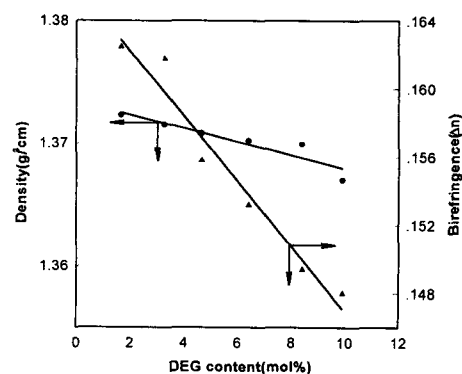


Fig.4. Variations of density and birefringence of PET as a function of DEG content.

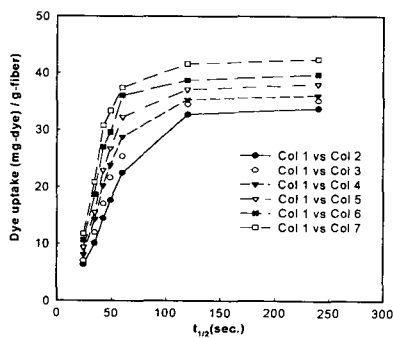


Fig.5. Effect of DEG content on the dye exhaustion.

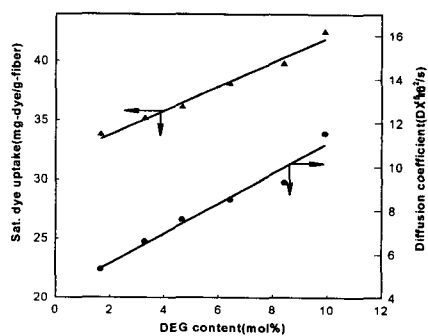


Fig.6. Effect of DEG content on the diffusion coefficient and saturation uptake.