

# 초음파를 적용한 PET 직물의 알칼리 가수분해에 관한 연구(I)

## - 분해속도와 활성화 파라메터 -

서말용·조호현·김상수\*·이승구\*\*

한국섬유개발연구원·영남대학교 섬유패션학부\*·(주)몰코\*\*

### 1. 서론

폴리에스테르 섬유는 강도, 혼방성, 내열성 등이 우수하나, 염색성, 필링성, 흡습성, 대전성 등에 결점도 있어 이를 개선하려는 연구가 많이 이루어 졌다. PET의 개질방법 가운데 하나로서는 촉감개선을 위한 알칼리 감량가공이 영국에서 시작되었고, DuPont사에서도 특허를 획득한 바 있으나, 1970년대 중반 이후에 일본에서 공업화되었으며, 현재 우리나라에서도 널리 실시되고 있다. 반응은 기본적으로 에스테르기의 가수분해로서 카르보닐 탄소와 산소의 결합이 끊어져 테레프탈레이트 음이온( $T^-$ )과 에틸렌 글리콜이 되고, 생성된  $T^-$  이온은  $Na^+$  이온과 염의 형태로 반응계에서 제거되기 때문에, 반응은 평행에 이르지 않고 표면에서 내부로 계속 진행된다.

본 연구에서는 파일럿 액류감량기에 자기왜곡소자형 초음파 장치를 부착하여 폴리에스테르 직물을 알칼리 가수분해시켰으며, 초음파의 적용에 따른 감량률과 분해 속도상수, 활성화 파라메터를 연구·검토하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 시료 및 시약

사용된 시료는 SD(semi dull) 폴리에스테르 직물( $\rho=1.388$ , (주)효성)로서, 경사 75d/72f, 100本/inch, 위사 75d/72f, 75本/inch의 평직(chiffon)이며, 시약으로서는 50%-NaOH(삼광상사), 유화제(OR 408, 경동유화공업사)를 사용하였다.

#### 2.2 실험장치

초음파 진동자는 Diferal 자기왜곡소자(magnetostrictive)형 트랜듀서(USP-1000, 몰코(주))로서, 4set의 진동자를 파일럿 액류감량기 하부의 측면에 대칭으로 솔더링(soldering)하여 초음파를 적용한 알칼리 가수분해 장치로 사용하였다.

#### 2.3 실험방법

초음파 트랜듀서 4set가 부착된 파일럿 액류감량기에서 욕비 1:143, 주행속도는 80m/min, 초음파의 최적 공진주파수 14.9kHz로 일정하게 하고, NaOH 농도 3, 4, 6, 7%, 처리온도 80, 90, 95, 99°C, 처리시간을 10, 30, 40, 50, 60min 조건으로 초음파를 적용하여 PET 직물을 알칼리 가수분해시킨 다음, 60°C×10min간 제1수세를 하고, 50°C×10min간 제2수세를 한 뒤, 25°C×15min간 세탁기에서 수세, 탈수를 거쳐 48시간이상 자연건조하였으며, 알칼리 처리전

후 시료의 무게를 칭량하여 감량률을 구하였다.

### 2.3.1 분해반응 속도상수

Kuriyama 실험식을 이용하여  $\sqrt{1-x}$  와 처리시간의 기울기로 부터 분해반응 속도상수 (k)를 구하였으며, 여기에서  $x$ 는 용해된 중량분율이고,  $r_0$ 는 알칼리 처리전 섬유 반지름,  $\rho$ 는 PET의 밀도,  $t$ 는 처리시간이다.

$$\sqrt{1-x} = 1 - \frac{k}{r_0 \cdot \rho} \cdot t$$

### 2.3.2 활성화 에너지

반응속도상수의 온도 의존성을 나타내는 Arrhenius식으로부터 활성화 에너지를 수하였다. 여기서 k는 속도상수, A는 비례상수,  $E_a$ 는 활성화 에너지, R은 기체상수, T는 절대온도이다.

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

### 2.3.3 활성화 파라미터

Eyring식의  $k^*$ 를 열역학적으로 잘 알려진 Gibbs free energy( $\Delta G^*$ )를 사용하여

$$k = RT/Lh \cdot k^* \rightarrow k^* = \exp(-\Delta G^*/RT)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

$$\Delta H^* = E_a - RT$$

$$\Delta S^* = R[\ln(AhL/RT) - 1]$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 알칼리 가수분해에 미치는 영향

#### 3.1.1 처리시간

Fig. 1과 2는 NaOH 농도 4%, 6%일 때 처리시간에 따른 감량률을 나타낸 것이다. 처리시간이 길어짐에 따라 감량률은 선형적으로 증가하였으며, 동일조건에서 온도가 증가함에 따라 감량률이 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3과 4는 NaOH 농도 4%, 6%에서 초음파를 적용하였을 때 처리시간에 따른 감량률을 나타낸 것으로서, Fig. 1, 2와 같은 경향을 보였다. Fig. 3의 95℃에서 60min 동안 감량하였을 때 감량률은 29.3%, 99℃에서 60min 동안 감량하였을 때 감량률이 39.8%로서, 동일조건에서 초음파를 적용하였을 때 감량률은 각각 4.6%, 3.7% 포인트 더 증가하였으며, Fig. 4의 95℃에서 60min 동안 감량하였을 때 감량률은 39.9%, 99℃에서 60min 동안 감량하였을 때 감량률이 52.0%로서 동일조건에서 초음파를 적용하였을 때 감량률은 각각 4.4%, 3.8% 포인트 더 증가하였다.

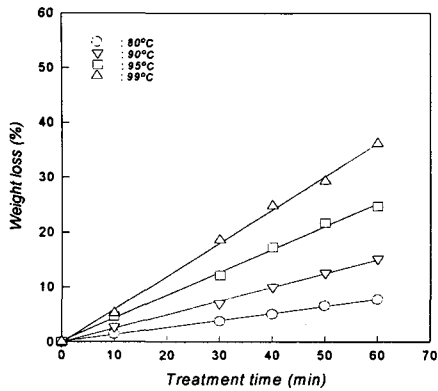


Fig. 1. 4% NaOH without ultrasonic

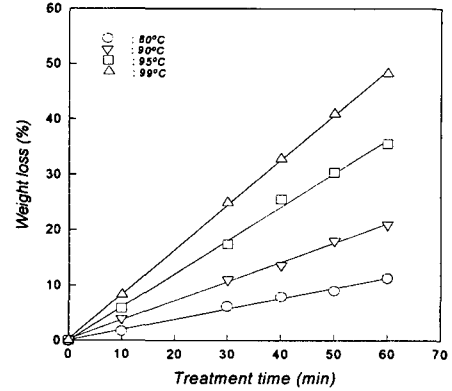


Fig. 2. 6% NaOH without ultrasonic

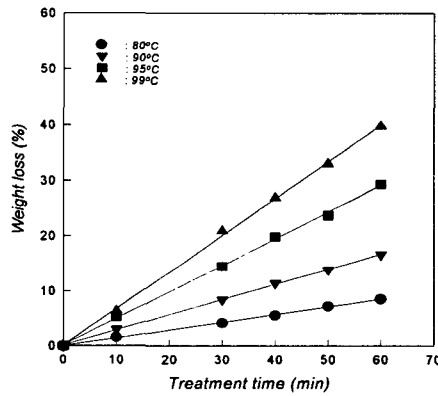


Fig. 3. 4% NaOH with ultrasonic

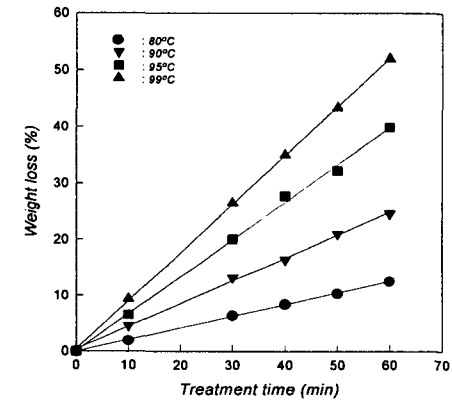


Fig. 4. 6% NaOH with ultrasonic

초음파를 알칼리 감량공정에 적용하였을 때 PET 직물의 감량률이 3.7~4.6% 포인트 더 증가하는 것은, 초음파 방사에 의해 캐비테이션 효과로 PET 직물속에 함유된 기포들의 탈기 촉진과 PET 직물 주위의 수화층(hydration layer)이 얇아져 OH<sup>-</sup> 이온이 에스테르기에 접근하기 쉽기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.1.2 초음파 적용

Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 4% NaOH 수용액에서는 온도가 95°C까지 증가함에 따라 초음파의 감량효과는 증가하였으며, 95°C 이상에서는 초음파에 의한 감량효과는 감소하였고, 6% NaOH 수용액에서는 온도가 90°C까지 증

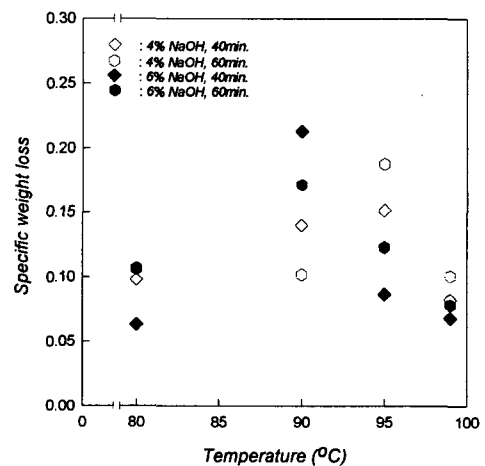


Fig. 5. Specific weight loss of PET fabrics with respect to temperature with or without ultrasonic application.

가함에 따라 초음파의 감량효과는 증가하였으며, 90°C 이상에서는 초음파에 의한 감량효과는 감소함을 알 수 있다.

초음파 적용시 매질의 온도와 탄성계수는 음속에 많은 영향을 미치는데, 물에서의 최대 캐비테이션은 50°C에서 일어나고, Azakami 등은 초음파 적용시 40°C에서 세정효율이 최고였다고 보고한 바 있다. 따라서 매질의 특성에 따라 최대의 캐비테이션과 온도와는 어떤 선택성이 있는 것으로 보이므로, 4%, 6% NaOH 농도에서 PET 직물을 감량시켰을 때 초음파의 가수분해 증진효과는 각각 95°C, 90°C 가 최대인 것으로 생각된다.

### 3.2 분해 속도상수

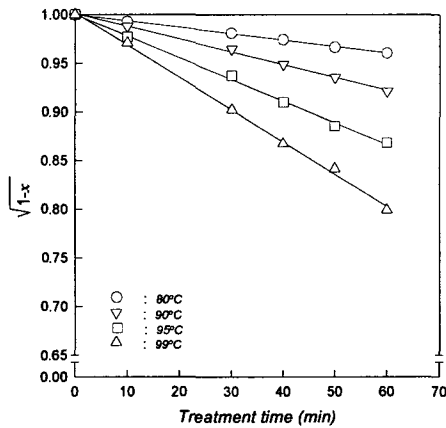


Fig. 6. 4% NaOH without ultrasonic

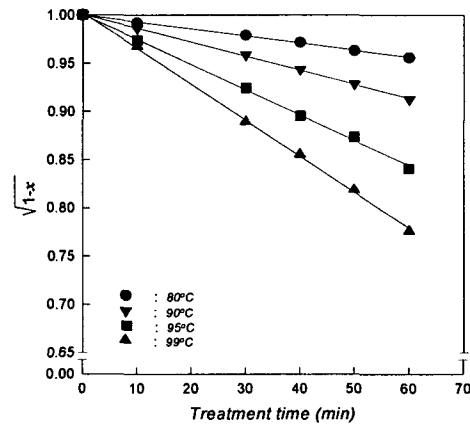


Fig. 7. 4% NaOH with ultrasonic

분해 속도상수  $k$  를 구하기 위하여 Kuriyama 실험식을 이용하였다. PET 섬유에 알칼리 가수분해시 초음파를 응용하여 감량시킨 시료의 감량률로부터  $\sqrt{1-x}$  를 구하여 처리시간과의 관계를 나타내었으며, Fig. 6은 초음파를 적용하지 않았을 때이며, Fig. 7은 초음파를 적용한 경우이다. 모두 양호한 직선관계를 나타내었으며, 초음파를 적용한 PET 직물의 알칼리 가수분해 메카니즘도 Kuriyama가 제안한 메카니즘과 기본적으로 일치한다는 것을 알 수 있다.

Table 1. Averaged decomposition rate constant( $k$ ) of PET fabrics

( $\times 10^{-8} \text{gcm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ )

Hydrolyzing method	Temperature(°C)			
	80	90	95	99
NaOH	0.988	1.915	3.385	4.860
NaOH + Ultrasonic	1.097	2.209	3.841	5.339

### 3.3 활성화 에너지

Fig. 8은 Table 1의  $k$  값을 Arrhenius식에 대입하여  $1/T$ 에 대한  $\ln k$ 를 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 알칼리 감량에 초음파를 적용한 것과 적용하지 않은 것 모두

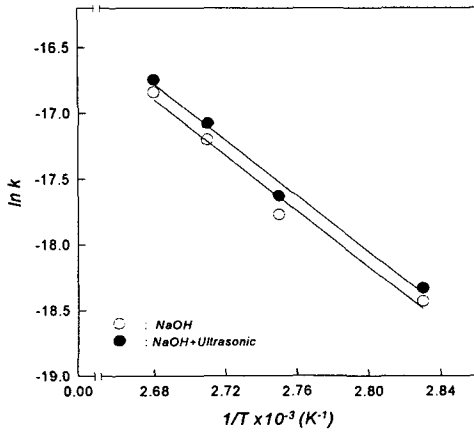


Fig. 8. Arrhenius plot of dicomposition of PET fabrics with respect to temperature with or without ultrasonic application.

양호한 선형적 관계를 나타내고 있음을 알 수 있으며, 활성화 에너지와 ln A 값은 Fig. 8의 기울기와 절편을 최소자승법(least square fit)으로 구하여 계산하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Activation energy

Hydrolyzing method	$E_a$ (kcal/mol)	A
NaOH	21.104	$1.059 \times 10^5$
NaOH+Ultrasonic	21.064	$1.113 \times 10^5$

Table 2에 나타난 결과를 보면 초음파를 적용하지 않았을 때의 활성화 에너지는 21.104kcal/mol, 초음파를 적용하였을 때 21.064 kcal/mol로서, 초음파에 의한 활성화 에너지감소는 아주 작았다.

또한 pre-exponential factor A는 초음파를 적용하지 않았을 때  $1.059 \times 10^5$ , 초음파를 적용하였을 때  $1.113 \times 10^5$ 로서, 초음파를 적용한 것이  $0.054 \times 10^5$  높은 것으로 보아, 캐비테이션에 의해 PET와 OH<sup>-</sup>의 충돌빈도가 높은 것을 알 수 있다.

### 3.4 활성화 파라메타

Table 3에 나타난  $\Delta H^\ddagger$  값의 평균치를 살펴보면, 초음파를 적용하지 않고 감량한 것은 20.380kcal/mol, 초음파를 적용하여 알칼리 감량한 것은 20.340kcal/mol로 나타났다. 열역학적 정의에 의하면 엔탈피 값의 변화는 압력이 일정할 때 반응계에 유입되는 열량을 나타내는 것으로, 초음파를 적용하여 알칼리 감량하면 PET-hydroxide 착물형성을 위해 가해주어야 할 열량은 적어도 된다는 것을 알 수 있다. 또한  $\Delta S^\ddagger$  값의 평균치는 초음파 미적용시 -37.929cal/K·mol, 초음파 적용시 -37.830cal/K·mol로서 초음파를 적용하면 캐비테이션이 무질서한 반응을 초래하므로, PET 표면의 전반에 걸쳐 균일한 감량이 일어난다고 예측할 수 있다.

Table 3. Activation parameters

Hydrolyzing method	Temp. (°C)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/K·mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
NaOH	80	20.402	-37.869	33.775
	90	20.382	-37.924	34.154
	95	20.372	-37.951	34.344
	99	20.364	-37.973	34.496
NaOH + Ultrasonic	80	20.362	-37.770	33.700
	90	20.342	-37.825	34.078
	95	20.332	-37.853	34.268
	99	20.324	-37.874	34.419

또한 Gibbs 자유에너지는 어떤 반응계의 엔탈피와 엔트로피를 모두 고려하여, 주어진 기압과 온도하에서 실제 반응에 필요한 최대일량(nonexpandable maximum work)을 나타내는 것이라 정의되며, 이는 반응계의 총괄적 반응성을 나타내는 것이라고 해석된다.

Table 3의 계산에 따르면 초음파 미적용시  $\Delta G^*$ 는 34.192kcal/mol, 초음파 적용시 34.116kcal/mol로서 착물형성의 총괄적 용이도는 초음파를 응용했을 때가 크다고 할 수 있다.

#### 4. 결론

1) 온도 95°C, 99°C, NaOH 4%, 6% 수용액에서 초음파를 적용하여 PET 직물을 60min간 가수분해시켰을 때, 감량률은 초음파를 적용하지 않은 것보다 3.7~4.6% 높았으며, 비감량률의 차이로부터 초음파에 의한 가수분해효과는 4% NaOH 수용액에서 95°C, 6% NaOH 수용액에서는 90°C가 최대였다.

2) PET 직물의 알칼리 가수분해시 분해속도상수(k)는 초음파 적용에 관계없이 온도에 대하여 지수함수적인 관계를 나타내었으며, 활성화 에너지( $E_a$ )는 초음파 적용시 21.06kcal/mol, 초음파 미적용시 21.10kcal/mol로 나타났으며, 초음파를 적용하였을 때 활성화 엔트로피( $\Delta S^*$ )는 높았고 자유에너지( $\Delta G^*$ )는 낮았다.