

〈연구논문(학술)〉

혼합용매중에서의 Poly(ethylene terephthalate)
섬유의 팽윤성(I)
— 팽윤속도 —

이문철 · 박병기* · 조현혹**

경성대학교 이과대학 의류학과
*전북대학교 공과대학 섬유공학과
**부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1994년 7월 20일 접수)

Swelling Properties of Poly(ethylene terephthalate) Fiber in Mixed Solvent(I)
— Rate of Swelling —

Mun Cheul Lee · Pyong Ki Pak*, and Hyun Hok Cho**

*Dept. of Clothing and Textiles, Kyungsung University,
Pusan 608-736, Korea*

**Dept. of Textile Engineering, Chonbuk National University,
Chonju 560-756, Korea*

***Dept. of Textile Engineering, Pusan 609-735, Korea*

(Received July 20, 1994)

Abstract—Commercial Poly(ethylene terephthalate)(PET) filaments were treated in solvent mixtures such as benzyl alcohol/perchloroethylene(BA/PER), benzyl alcohol/trichloroethylene(BA/TRI), benzyl alcohol/ethylene chloride(BA/EC), methanol/perchloroethylene(ME/PER), and methanol/trichloroethylene(ME/TRI). Swelling of PET in solvent mixtures showed rapidly in the middle range of mixture ratio. Contribution of swelling of each component to total swelling of binary mixtures with increasing treated time was generally showed in proportion to the mixture ratio of the each component in dependence of the extend of swelling.

1. 서 론

섬유의 염색 및 가공공정의 매체로서 유기용매의 역할이 중요해짐에 따라 그 상호작용과 염색성에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 특히 상업적으로 중요한 고분자인 Poly(ethylene terephthalate)(PET)와 유기용매와의 상호작용은 폴리에스

터섬유의 염색조건의 선정과 염색성을 규명함에 있어 밀접한 관계를 지니고 있다고 여겨진다.

PET를 유기용매로 처리하면 섬유와 용매와의 상호작용, 팽윤 및 재결정화의 과정과 더불어 섬유의 미세구조가 변화된다는 보고^{1,2)}가 있으며, 그로 인하여 염색성이 증가한다는 것은 잘 알려진 사실이다³⁾.

고분자인 섬유와 용매간의 상호작용의 크기는 섬유의 형태적·구조적인 면에서 크게 영향을 받는다고 할 수 있다. 비교적 간단한 무정형 고분자의 경우 용매는 아주 빠르게 침투하여 고분자-고분자 상호작용을 고분자-용매간의 상호작용으로 변화시켜 크든 작든 상당한 크기의 팽윤을 일으켜 마침내는 용매화를 일으킬 수 있으나 섬유와 같은 배향결정화된 고분자에 있어서는 시그먼트 운동성의 속박으로 인하여 사슬의 절단이 제한받기 때문에 섬유-용매간의 상호작용은 용매화보다는 흡착, 팽윤평형 관계가 있다고 보여진다. 섬유-유기용매간의 상호작용의 연구수단으로는 밀도변화나 팽윤도를 비롯하여 수축거동이 종종 이용되고 있으며 특히 무정형 및 배향결정화된 PET의 단일용매중에서의 팽윤거동에 관해서는 다수 보고^{4,5)}된 바 있으며, PET-용매간의 상호작용에 Hildebrand의 용해도 파라미터 개념적용이 가능하는 것이 보고되었다^{6,8)}. 그러나 2성분 혼합용매중에서의 PET의 팽윤을 전 흡착량과 각 성분이 관여된 부분흡착량과 결부시킨 연구는 무정형 PET를 기질로 한 경우⁹⁾외에는 그다지 보여지지 않고 있다.

일반적으로 염색성을 개선하기 위하여 PET에 대하여 가소화작용이 큰 디메틸포름아미드나 벤질알콜 등이 이용되고 있으며, 유기용매에 의한 용제염색시에는 비교적 값이 싸고 회수가 쉬우며 섬유제품에 대한 손상이 적은 반면 염색속도를 증대시킨다는 점에서 퍼클로로에틸렌이나 트리클로로에틸렌과 같은 할로젠화 탄화수소가 관심의 집중이 되고 있다¹⁰⁻¹¹⁾. 또한 퍼클로로에틸렌 용매염색시 보조용매로서 저급 알코올류의 효과가 있다고 알려져¹²⁾, 본 연구에서는 방향족 알콜의 벤질알콜과 지방족 알콜인 메탄올을 제1성분으로, PER과 같은 할로젠화 탄화수소를 제2성분으로 하여 2성분 혼합용매중에서 배향결정화된 PET의 처리시간에 따른 팽윤도 변화로부터 PET와 2성분 혼합용매간의 상호작용을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 및 시약

시료는 삼양사(주)에서 제공받은 75D/24F의 연

신사(원형단면 Bright사)를 길이 약 8cm의 타래로 만들어 유제의 제거와 구조안정화를 위해 에틸에테르 및 에탄올로 각각 10시간 속스레 추출하여 정제하였다. 실험에 사용한 용매는 벤질알콜(BA라 약기함), 메탄올(ME라 약기함), 퍼클로로에틸렌(PER이라 약기함), 트리클로로에틸렌(TRI라 약기함), 염화에틸렌(EC라 약기함) 및 1,1,1-트리클로로에탄(TCE라 약기함)의 특급 또는 시약 1급으로서의 그 종류, 성질 및 용해도 파라미터는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of solvents

Solvents	Molecular weight	Density(g/cc) at 25°C	Molar volume (cc) at 25°C	Solubility parameter (cal/cc) ^{1/2}
BA	108.14	1.043	103.7	12.10
MA	32.04	0.786	40.8	14.28
PER	165.83	1.612	102.9	9.35
EC	131.39	1.448	90.7	9.28
TRI	98.96	1.247	79.4	9.76
TCE	133.41	1.309	101.9	8.57

BA : benzyl alcohol, MA : methanol, PER : perchloroethylene, EC : ethylene chloride, TRI : trichloroethylene, TCE : 1,1,1-trichloroethane

2.2 팽윤도의 측정

미리 감압건조(60°C)하여 절대건조한 정제 PET 필라멘트 약 0.3g을 정확히 칭량하여 혼합비를 달리한 혼합용매 10ml을 파이렉스 캡 시험관에 넣어 이것을 소정온도의 oil bath에 투입하여 소정시간 처리후, 이어 시료를 유리구슬이 채워져 있는 유리시험관에 넣어 약 10분간 2000rpm으로 원심분리하여 표면에 묻은 용매를 제거시킨 즉시 칭량병에 넣어 무게를 측정하여 팽윤도 q(%)를 식(1)에 의해 구한 후,

$$q(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

팽윤도를 식(2)에 의해 moles/kg · fiber의 단위로 환산하였다.

$$Q(\text{moles/kg} \cdot \text{fiber}) = \frac{10 \times q}{W} \times 100 \quad (2)$$

또한 식(3)에 의해 부피팽윤도 Q(%)를 구하였다.

$$Q(\%) = \frac{\rho_1}{\rho_2} \times q \quad (3)$$

여기서, ρ_1, ρ_2 : PET 필라멘트 및 용매의 밀도(g/cc)

W_1, W_2 : 침지전후의 PET 필라멘트의 무게

W: 용매의 분자량

3. 결과 및 고찰

단일 또는 혼합용매와 PET와의 상호작용은 일반적으로 팽윤, 수축 및 SINC(Solvent Induced Crystallization) 등으로 연구되고 있으며, 특히 팽윤성에 대해서는 Hildebrand의 용해도 파라미터(δ)의 함수로서 PET의 방향족 잔기에 해당되는 $\delta=9.8$ 및 지방족 잔기에 해당되는 $\delta=12.1$ 부근에서 최대의 팽윤성을 나타내어 2중 피크로 특징지워진다⁴고 알려져 있으므로, 본 연구에서는 PET의 방향족 잔기의 δ 와 가까운 값을 가지는 할로젠화 탄화수소류를 선정하고, PET의 지방족 잔기의 δ 에 가까운 값을 가지는 알콜류를 택하여 각 잔기에 선택적으로 작용하리라 기대되는 혼합용매로 처리하였을 때 처리시간에 따른 변화가 어떻게 되는가를 알아보려고 하였다. 벤질알콜/퍼클로로에틸렌(이하 BA/PER이라 약기함), 벤질알콜/트리클로로에틸렌(이하 BA/TRI이라 약기함), 메탄올/퍼클로로에틸렌(이하 ME/PER이라 약기함), 메탄올/트리클로로에틸렌(이하 ME/TRI이라 약기함)의 2성분 혼합계 또는 단일계의 용매를 사용하여 PET에 대한 혼합용매의 팽윤거동을 확산의 입장으로 부터 검토하고자 단일용매중에서의 BA와 PER에 대하여 처리시간에 따른 부피팽윤도를 측정하였다. 처리시간 t에 있어서의 부피팽윤도 Q의 평형부피팽윤도 Q_x 에 대한 비 Q/Q_x 는 $t^{1/2}$ 에 대하여 직선관계가 성립될 것이 예상된다. Fig. 1은 PER에 대하여 여러가지 온도에서의 상대팽윤도 Q/Q_x 와 $t^{1/2}$

와의 관계를 나타낸 것이며, Fig. 2는 BA의 경우에 대한 결과를 플롯한 것이다.

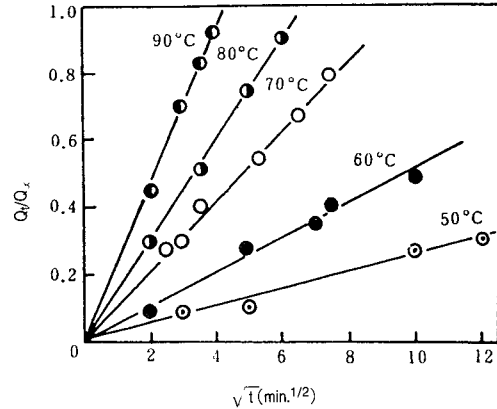


Fig. 1. Q/Q_x in PER vs root of immersion time.

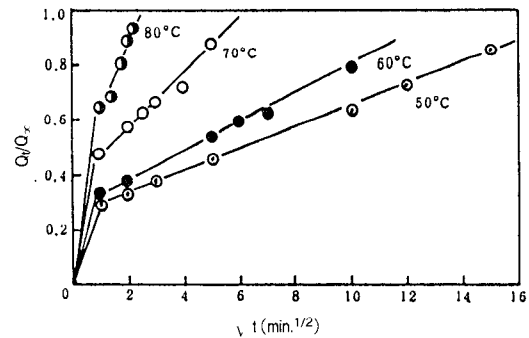


Fig. 2. Q/Q_x in BA vs root of immersion time.

PER에 있어서는 Q_x 가 10.8%로서 어느 온도의 경우에도 평형에 달하기 전까지의 확산과정을 통하여 원점을 지나는 직선을 나타내어 PET 섬유 구조변화를 수반하지 않고 확산이 진행되고 있으나, BA의 경우는 Q_x 의 온도의존성이 보여져 50°C, 60°C, 70°C 및 80°C에서는 각각 24.2%, 25.2%, 26.7% 및 28.4%로 나타났다. 또한 어느 온도의 경우에도 PET를 침지후 순간적인 흡착을 보이고 있어 전 확산과정을 통해 원점을 지나지 않는 이상확산을 보이고 있다. 따라서 이는 PET 섬유와 BA와의 강한 상호작용 효과라고 생각되어지며 평형팽윤 이후의 시간에서 처리한 시료의 밀도를 측정하여

그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Density of PET treated with benzyl alcohol at various temperature and time

Solvent	Temperature(°C)	Time(min)	Density(g/cc)
Untreated	—	—	1.3795
BA	60	120	1.3810
		400	1.3845
		840	1.3860
	70	30	1.3830
		400	1.3855
		840	1.3870
	80	15	1.3855
		100	1.3855
		840	1.3855
	90	4	1.3845
		100	1.3870
	100	120	1.3900

처리시간의 증가와 더불어 밀도가 증대하여 결정화가 일어나 팽윤이 억제되므로 더 이상의 용매의 흡착이 일어나지 않았다고 여겨진다. 이와 같이 혼합용매에서의 확산과정도 이상확산이 기대되므로 걸보기 팽윤속도로 부터 단일용매와 비교하는 것이 타당하리라 생각되어 60°C에서 PET 섬유를 처리하여 침지시간에 따른 전 부피팽윤도와 부분 부피팽윤도의 변화를 Fig. 3~Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 3은 BA/PER계에 있어서 용매의 혼합조성비를 부피분율로서 (2/8), (4/6), (6/4), (8/2)의 4종류로 하여 BA 및 PER 단일용매와 비교한 팽윤속도곡선을 나타낸 것으로서 단일용매와 혼합용매를 비교하면 처리시간 4분에서는 BA가 빠른 흡착을 보이고 있으며 혼합용매의 경우는 BA 성분이 많은 순서로 팽윤을 나타내지만 처리시간 25분에서의 팽윤도는 (6/4)>(4/6)>(8/2)>BA>(2/8)>PER의 순서를 보였다. 특히 (6/4)와 (4/6)의 경우는 이 시간에 이미 팽형팽윤에 도달하고 있어 이들 혼합 조성비에서는 높은 팽윤속도를 나타내었다.

혼합용매에서 4종류의 혼합조성비에 따른 각 용매성분에 있어서의 PET의 팽윤속도곡선을 Fig. 3-1에 나타내었다.

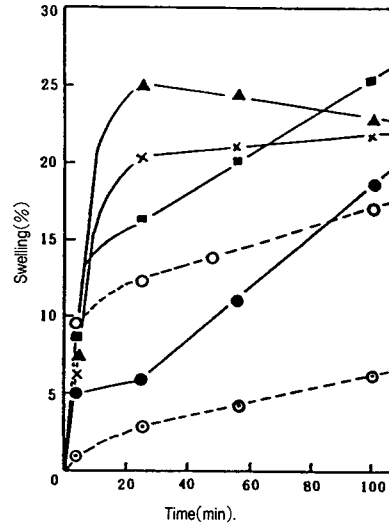


Fig. 3. Rate of swelling of PET in BA/PER mixture.

—○— 0/10 —●— 2/8 —×— 4/6
—▲— 6/4 —■— 8/2 —○— 10/0

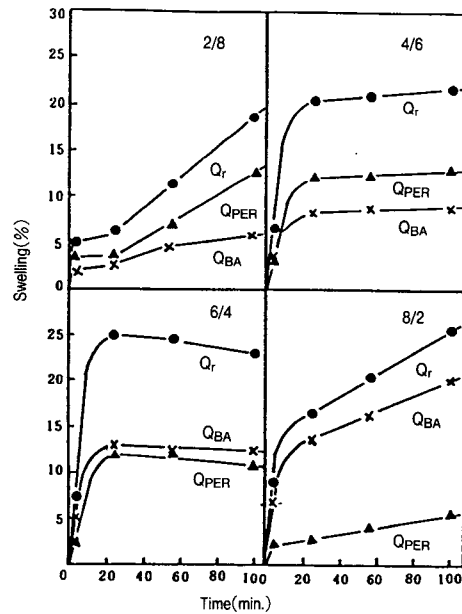


Fig. 3-1. Rate of swelling of PET in BA/PER (2/8), (4/6), (6/4) and (8/2) mixtures.

—●— total sorption of binary mixture (Q_T)
—×— partial sorption of BA (Q_{BA})
—▲— partial sorption of PER (Q_{PER})

그림에서 보면 초기는 혼합조성비 (2/8), (4/6) 및 (6/4)에서 BA의 선택적 흡착이 보여지고 있으며 시간의 경과와 더불어 (2/8)의 조성을 제외하고는 대체로 각 성분의 역할이 반영되고 있음을 볼 수 있다.

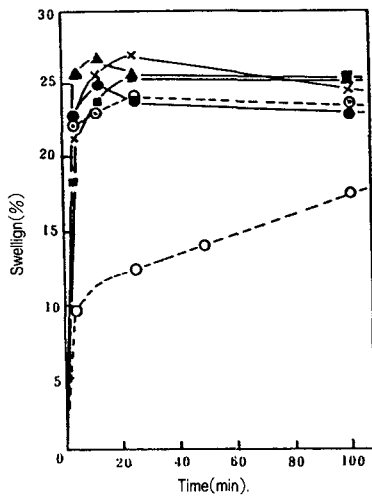


Fig. 4. Rate of swelling of PET in BA/EC mixture(for key see Fig. 3).

Fig. 4는 BA/EC계의 팽윤속도곡선을 나타낸 것으로서 그림에서 볼 수 있듯이 단일용매인 EC나 BA보다 혼합용매에서 대체로 빠른 평형팽윤에 도달하였으며 예측한 바와 같이 혼합조성비 (8/2)에서 가장 느린 팽윤을 나타내었다.

Fig. 4-1은 BA/EC계의 4종류의 혼합조성비에 따른 각 용매성분의 팽윤도곡선으로서 각 성분의 부피팽윤도는 (6/4) 조성비의 초기의 이상거동을 제외하고는 대체로 혼합조성비의 증가에 상응하는 값을 보이고 있다.

Fig. 5는 BA/TRI계의 팽윤속도곡선을 나타낸 것으로서 전 혼합조성비에 걸쳐 단일용매보다 혼합용매에서 빠른 팽윤을 나타내고 있다. 또한 BA/PER계의 경우와 마찬가지로 이 계에서도 앞서의 BA/PER계나 BA/EC계에 비해 보다 큰 팽윤의 상승효과가 보여졌다. 이러한 상승효과를 Fig. 5-1의 부분 팽윤도곡선에서 보면 초기확산이 빠른 BA가 큰 역할을 하고 있음을 혼합조성비 (2/8)이나 (4/

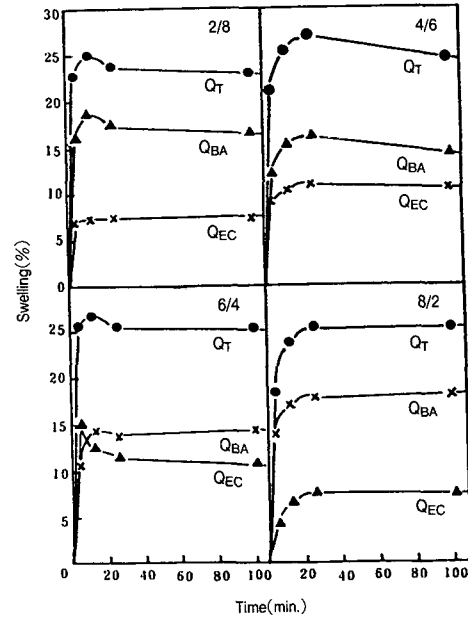


Fig. 4-1. Rate of swelling of PET in BA/EC (2/8), (4/6), (6/4) and (8/2) mixtures(for key see Fig. 3-1).

- total sorption of binary mixture (Q_T)
- ×—partial sorption of BA(Q_{BA})
- ▲—partial sorption of EC(Q_{EC})

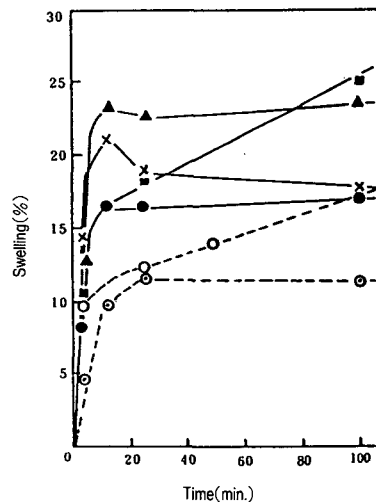


Fig. 5. Rate of swelling of PET in BA/TRI mixture(for key see Fig. 3).

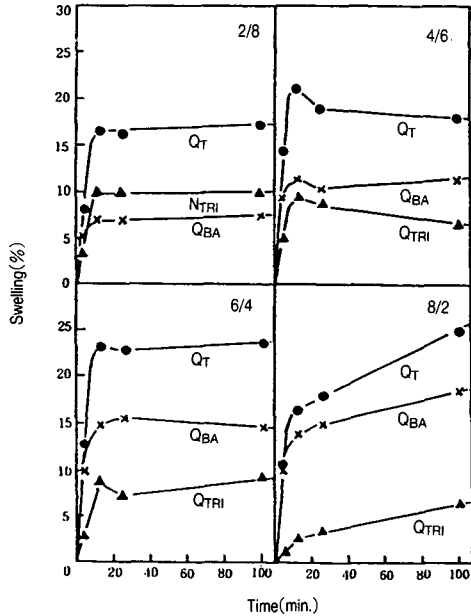


Fig. 5-1. Rate of swelling of PET in BA/TRI (2/8), (4/6), (6/4) and (8/2) mixtures (for key see Fig. 3-1).
 -●- total sorption of binary mixture (Q_T)
 -×- partial sorption of BA (Q_{BA})
 -▲- partial sorption of TRI (Q_{TRI})

6)의 경우에서 엇볼 수 있다. 혼합조성비 (8/2)의 경우는 단일용매와 마찬가지로 처리시간이 경과함에 따라 BA의 팽윤도 증가와 비슷한 경향을 나타내고 있다.

Fig. 6은 ME/PER계의 팽윤도곡선으로 이 용매계에서는 BA함유 혼합용매계와는 달리 두 성분 사이에 팽윤속도차가 큰 용매계임에도 불구하고 전 혼합조성비에 걸쳐 단일용매보다 모두 큰 팽윤을 보이고 있으며, 이 계에서도 마찬가지로 혼합조성비 (4/6)과 (6/4)의 부근에서 최대의 팽윤을 나타내고 있어 비교적 큰 상승효과가 보여졌다. 또한 Fig. 4-1의 부분 팽윤속도곡선을 보면 이 계는 앞서 논한 혼합용매계에 비해 시간의 경과에 따른 팽윤의 이상성이 현저히 나타나고 있다. 이는 평형팽윤의 composition diagram¹³⁾에서 보는 바와 같이 ME성분이 낮은 쪽에서는 ME의 선택적

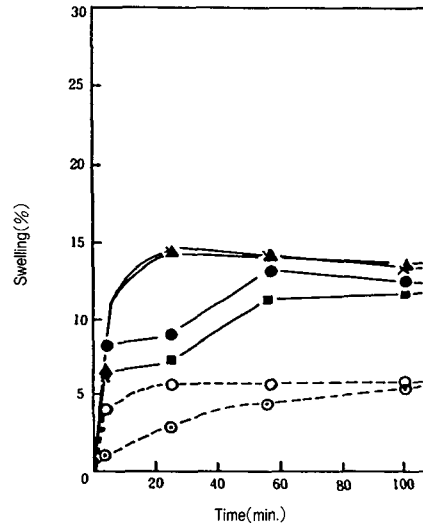


Fig. 6. Rate of swelling of PET in ME/PER mixture (for key see Fig. 3).

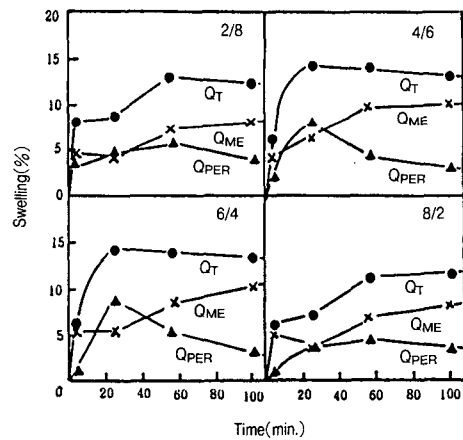


Fig. 6-1. Rate of swelling of PET in ME/PER (2/8), (4/6), (6/4) and (8/2) mixtures (for key see Fig. 3-1).
 -●- total sorption of binary mixture (Q_T)
 -×- partial sorption of ME (Q_{ME})
 -▲- partial sorption of PER (Q_{PER})

흡착이 보여지는 반면 ME의 성분비율이 큰 경우는 오히려 PER의 선택흡착이 뚜렷이 나타나고 있는데, 특히 처리시간 25분, 56분에서 이러한 현상

이 보여졌다. 이러한 결과로 ME와 PER의 상호작용 효과가 팽윤속도에 큰 영향을 미치고 있다고 생각되어진다.

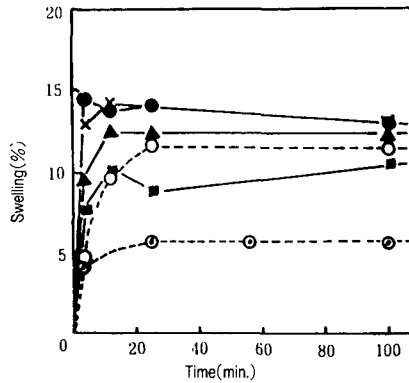


Fig. 7. Rate of swelling of PET in ME/TRI mixture(for key see Fig. 3).

Fig. 7은 ME/TRI계의 팽윤도곡선으로서 어느 혼합조성비의 경우도 단일용매보다 큰 팽윤성을 보이고 있으며, 혼합조성비 (2/8)의 경우는 TRI 성분이 많은 용매계로서 ME에 비해 TRI의 흡착량이 적음에도 불구하고 높은 팽윤을 나타내고 있다.

4. 결 론

시판의 배향결정화된 PET 섬유를 벤질알콜(BA), 메탄올(ME)을 제1성분으로 하고, 퍼클로에틸렌(PER), 염화에틸렌(EC), 트리클로로에틸렌(TRI)의 할로젠화 탄화수소류를 제2성분으로 하는 2성분 혼합용매계중에 처리하여 혼합용매의 전 흡착량과 각 성분의 부분 흡착량을 측정하여 PET 섬유의 팽윤도 곡선을 검토하였다. PET섬유에 대

한 혼합용매의 팽윤속도는 혼합용매의 중간조성 부근에서 빠르게 나타났다. 처리시간의 변화에 따른 혼합용매의 전 부피팽윤도에 대한 각 용매성분의 부피팽윤도의 기여는 팽윤도의 크기에 관계없이 대체로 각 성분의 혼합조성비에 비례하여 나타났으며, 알콜함량이 적은 혼합조성비에서는 BA, ME가 보다 크게 기여하였다.

참 고 문 헌

1. H. D Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnik, and L. Rebenfeld, *Text. Res. J.*, **46**, 574(1976).
2. T. Watanabe, M. Miyoshi, T. Takahashi, and I. Tsujimoto, *Sen-i Gakkaishi*, **33**, T-185(1977).
3. T. Takagishi, T. Wakida, and N. Kuroki, *Sen-i Gakkaishi*, **34**, T-536(1978).
4. M. R. Moor and R. P. Sheldon, *Polymer*, **2**, 315(1961).
5. E. L. Lawton and D. M. Cates, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 899(1969).
6. B. H. Knox, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 225(1977).
7. B. H. Knox, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 249(1977).
8. B. H. Knox, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 267(1977).
9. G. L. Starobinets, V. V. Levanskaya, E. M. Rakhmanko, and V. S. Karabanovich, *J. Appl. Chem.*, **51**, 886(1978).
10. K. V. Datye, S. C. Pitkar, and U. M. Purao, *Textilveredlung*, **6**, 593(1971).
11. K. Gebert, *J. Soc. Dyers Colour.*, **87**, 509(1971).
12. S. Kuwabara, *Sen-i Gakkaishi*, **2**, 315(1961).
13. M. C. Lee, P. K. Pak, and H. H. Cho *unpublished*.