

<研究論文(學術)>

PET film의 알칼리 분해에 의한 구조변화에 관한 연구

박명수 · 허만우

경북산업대학교 섬유공학과

(1996년 5월 15일 접수)

A Study on the Crystal Structure of PET films by the Alkali Treatment

Myung Soo, Park and Man Woo, Huh

Dept. of Textile Eng., Kyungpook Sanup Univ., Kyungpook, Korea

(Received MAY 15, 1996)

Abstract—In order to know the change of weight loss, crystallinity, crystallite size(010) plane, and thermal properties of PET films which had before drawn and annealed at various temperature. It were treated in sodium triethylene glycolate-triethylene glycol(STEG-TEG) were prepared. The following results were obtain

The weight loss of PET films were increasing with increaing treated time in STEG-TEG solution and It showed a linear rlatioship to the treated time.

The crystallinity and crystallite size(010) plane of PET films decreased with increasing deco-
position ratio when PET films were treated with before annealed under 160°C.

The crystalline region on the surface of samples were decompose to thermal unstable crystal-
line structure

1. 서 론

PET 섬유는 뛰어난 기계적 성질과 화학적 저항성, easy care성, 형태안정성 등의 특성을 지니고 있으나, 소수성이기 때문에 흡습성의 결여, 필링성, 정전기 발생, 이연소성, 낮은 염색성 등 나쁜 단점도 지니고 있기 때문에 이들을 물리적 또는 화학적 방법으로 원사 제조 단계나 후가공 단계에서 개선하려는 노력으로 다양한 개질 PET 섬유가 등장하게 되었다.

직물 후처리가공에 의한 PET의 개질방법 중의

하나로서는 PET의 촉감개선을 위한 알칼리처리가 공이 영국에서 시작되었고, Dupont사에서도 특허를 획득한 바 있으나, 1970년대 중반 이후에 일본에서 공업화되었다.¹⁾ 최근 10여년 동안 polyester섬유제조 공정에서 새로운 원리에 의한 신기술의 개발은 별로 알려지지 않았으나 종래의 기술들을 총체적으로 구 사하여 천연섬유에서는 전혀 찾아볼 수 없는 합섬의 독특한 고질감, 고감성, 고기능성을 겸비한 고부가 가치의 polyester 衣料用 素材인 소위 신허섬이라 불리우는 polyester 섬유가 출현²⁻⁵⁾하게 되었다.

그러나 PET신합섬은 소재가 역시 PET이기 때문에 흡습성의 결여, pilling성, 정전기 발생, 이연소성, 낮은 염색성 등 나쁜 단점은 여전히 지니고 있기 때문에 이러한 단점들을 개선하기 위해서는 아직 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

특히, polyester 신합섬 직물의 가공 공정 중 신합섬의 특징인 고축감을 발현시키는 가장 중요한 공정이 알칼리 감량공정이고, 염색성에도 중요한 영향을 주는 공정이며, 이러한 신합섬직물(극세사 직물)에 대한 NaOH에 의한 알칼리 가수분해 연구^{6,7)}가 보고된 바 있다.

또한 알칼리 가수분해에 의한 구조변화에 관한 연구를 살펴보면 Kuriyama⁸⁾ 등은 가수분해 반응은 표면에서 일어나며 연신배율이나 열처리에 의한 구조변화에 따라 용해속도가 변한다고 하였으며, Sanders⁹⁾ 등은 알칼리 처리시간이 길어 질수록 표면요철의 크기가 증가 하면서 섬유 축방향으로 발달 한다고 하였다.

Hashimoto^{10,11)}에 따르면 수산화나트륨에 의한 Polyester의 가수분해 속도는 섬유 표면적에 비례하고 가수분해는 표면적부터 순차적으로 진행되어 감량전후의 포의수축, 염색성개선 및 흡습을 증가하는 없고 단지 softness만 증가한다고 하였으며, 또한 감량율의 증가는 고유점도분자량은 감소하나 밀도의 변화는 별로 변화는 없다는 보고도 있다. Toda¹²⁾는 표면부터 부식 되더라도 결정부분보다 비결정부분이 먼저 용해되어진다고 하였고, Dartye¹³⁾ 등은 PET의 알칼리처리에 있어서 결정과 비결정에 선택하여 용해하지 않는다고 하였으며, Dave¹⁴⁾ 등은 PET섬유의 알칼리 가수분해는 결정영역이나 비결정영역을 선택적으로 일어나지않고 표면에서 일어나며 PET섬유표면 고분자쇄가 random하게 절단되어 진다고 하였다. 이와 같이 많은 연구자들은 주로 알칼리 처리에 의한 고축감 부여 등 제반 물성 및 염색성에 영향을 미치는 고차구조 변화에 대한 연구로는 주로 밀도에 의한 결정화도 변화에 국한 되어왔으며 정량적인 구조변화 조사는 거의 찾아볼 수 없는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 PET신합섬(micro fiber) 직물에 섬유 고유의 물성 손실을 최소화하면서 부드러운 촉감을 부여함과 동시에 흡습성 및 염색성을

개선하기 위한 연구의 일환으로 sodium triethylene glycolate의 triethylene glycol용액(STEG-TEG 용액이라 칭함)을 제조하였다. 그리고 연신 및 열처리 조건을 달리하여 상이한 구조를 갖는 PET film을 시료로 하였으며, 이들 시료를 STEG-TEG 용액에 분해 시킨후, 결정화도, 미결정크기, 및 열적성질 등을 측정하여 분해율에 따른 미세구조 변화를 정량적으로 연구 검토 하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

2.1.1. 시 료

시료는 두께 40 μ m, 폭 20mm, 길이 50mm인 무정형 polyethylene terephthalate(PET) film(한국 K社 제공)을 3.7배, 4.0배 연신한후 silicone oil욕조에서 소정의 온도(140 $^{\circ}$ C, 160 $^{\circ}$ C, 180 $^{\circ}$ C, 200 $^{\circ}$ C)로 각각 60min 정장 등온결정화한 것을 사용하였다. 이때 연신은 수동연신기로 70 $^{\circ}$ C의 수조내에서 연신하였으며 연신속도는 1mm/sec 로 하였다.

2.1.2. 시 약

Triethylene glycol(TEG)은, 일급 시약〔純正化學(株)〕을 통상법에 따라 탈수하여 사용하였고, NaH 및 acetic acid는 일급시약〔純正化學(株)〕을 그대로 사용하였으며, 세정제는 Sunmorl Bk-20T〔한국정밀화학(주)〕를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. Sodium triethylene glycolate(STEG)의 stock solution 제조

건조관 tube를 부착시킨 3구 플라스크에 건조된 N₂ gas를 계속 주입하면서 각각 소정량의 TEG를 넣고 반응기내의 온도를 40 $^{\circ}$ C 이하로 유지시키면서 소정량의 NaH를 넣어 반응시켜 stock solution을 제조하고 이 stock solution을 TEG로 희석하여 소정농도의 STEG-TEG용액을 제조하여 사용하였다.

2.2.2. STEG-TEG용액에 의한 PET film의 분해

STEG-TEG용액으로 소정의 조건(농도 : 2%,

온도 : 100°C, 시간 : 60min.)에서 욕비 1 : 150으로 각각 처리하였다.

처리한 시료를 증류수로 80°C에서 1차 세정하고 0.5% acetic acid 수용액으로 중화시킨 후, 다시 증류수로 2차 세정하고, 2cc/ℓ의 Sunmorl BK-20T 수용액(80°C)무한욕에서 씻은 다음, 또 다시 증류수로 충분히 세척하였다.

세척된 시료를 80°C의 열풍건조기 속에서 1시간 동안 건조시킨 다음, silica gel이 들어 있는 desiccator 속에서 48시간 방치하여 향량이 되게 한 후 칭량하여, 다음 식에 따라 분해율을 계산하였다.

$$\text{분해율}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

W₁ : 처리하기 전의 시료무게

W₂ : 처리 후의 시료무게

2.2.3. 밀도와 결정화도 측정

밀도는 사염화탄소와 ethylalcohol의 혼액을 이용하여 부침법으로 측정하였고 결정화도는 밀도법으로 다음식에 따라 계산하였으며 이때 결정영역의 밀도는 Bunn¹⁵⁾ 값인 1.455(g/cm³), 비결정영역의 밀도는 1.355(g/cm³)을 사용하였다.

$$X(\%) = \frac{d - d_a}{d_c - d_a} \times 100$$

X : 결정화도(%)

d_c : 결정영역의 밀도(g/cm³)

d_a : 비결정영역의 밀도(g/cm³)

d : 측정된 시료의 밀도(g/cm³)

2.2.4. 미결정크기 측정

(010)면의 미결정크기는 RIGAKU사 RU 200B(일)를 사용하여 회절강도 profile에서 적분폭을 구하여 결정크기프로그램인 Sherrer 식으로부터 계산하였으며 측정조건은 다음과 같다.

전압 : 50kw

전류 : 180mA

Step/sampling : 0.02

Scanning speed(deg/min) : 2

Range : 10°~35°

slit : DS-1, RS-2, SS-2

2.2.5. 열적성질 측정

Differential Scanning Calorimeter(Perkin Elmer-DSC7)를 사용하여 승온속도 10°C/min, 시료 무게는 약 10mg으로 열적성질을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. STEG-TEG 용액에 의한 감량율

Fig. 1은 3.7배 연신, Fig. 2는 4.0배 연신후 열처리한 시료를 STEG-TEG 용액에서 처리시간 변화에 따른 감량율을 나타낸 것이다. Fig. 1과 Fig. 2에서 보면 처리시간이 길수록 감량율은 높게 나타나고 있으며 처리시간에 따른 분해율은 1차 함수적인 선형거동의 경향을 나타내고 있다. 또한 전열처리온도가 높은 시료보다 낮은 시료일수록 처리시간에 따른 감량율은 더욱 큰 값을 나타내고 있다.

Fig. 1의 3.7배 연신한 시료의 경우에서 보면 140°C에서 전열처리한 시료는 처리시간이 60분에서 180분으로 경과함에 따라 감량율은 13%에서 40% 정도로 나타나고 있으나 200°C에서 전열처리한 시료는 10%에서 30% 정도의 값을 나타내고 있어 처리시간이 길수록 전열처리 온도가 낮을수록 감량율의 증가폭은 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.

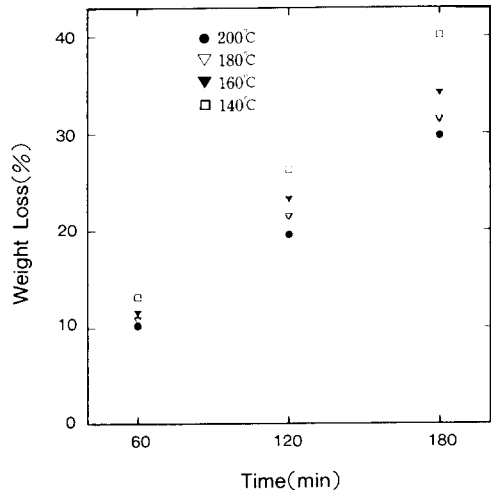


Fig. 1. Weight loss of PET film against time at various before annealed temperatures in 2% STEG-TEG solution(draw ratio 3.7)

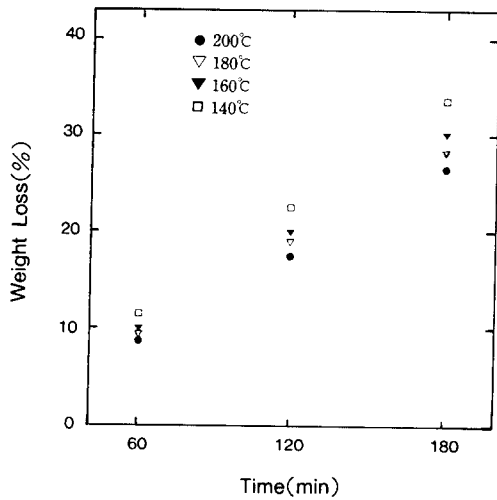


Fig. 2. Weight loss of PET film against time at various before annealed temperatures in 2% STEG-TEG solution (draw ratio 4.0)

Fig. 2는 Fig. 1과 비슷한 경향을 나타내고 있으나 시간경과에 따른 감량율은 140°C에서 전열처리한

시료는 처리시간 60분에서 180분사이에 10%에서 33% 정도, 200°C에서 전열처리한 시료는 8%에서 26% 정도의 감량을 나타내고 있음을 알수있다.

Fig. 1과 Fig. 2를 비교하여 보면 연신비가 3.7배인 시료보다 4.0배인 시료가 처리시간 변화에 따른 감량이 적게 나타나고 있다. 이와 같은 경향은 PET가 칼리에 의하여 표면부터 분해 되더라도 분자가 규칙적인 결정보다 무질서한 비결정부분이 먼저 용해된다는 Toda¹²⁾의 연구결과와 비교하여 볼때 연신비가 크면 결정화도 증가와 더불어 비결정부분의 질서가 높아지고¹⁷⁾ 또한 전열처리온도가 높을 수록 비정형의 감소로 인하여¹⁸⁾ 연신비가 큰 시료일수록 또한 전열처리온도가 높을 수록 알칼리에 의한 분해율이 적어진 결과라 생각된다.

3.2. 결정화도

Table. 1은 3.7배 Table.2는 4.0배 연신후 소정의 각 온도에서 60min 전열처리 시킨 PET film을 NaH에 의한 sodium triethyleneglycolate solution 농도가 2%가 되게 조정된 STEG-TEG 용액중에서

Table 1. Crystallinity and Crystallite size(010) treated in STEG-TEG solution (draw ratio 3.7)

Before annealed Temp(°C)	Untreated sample Crystllite nity(%)	treated time (min)					
		60		120		180	
		Crystllite nity(%)	Crystllite size(Å)	Crystllite nity(%)	Crystllite size(Å)	Crystllite nity(%)	Crystllite size(Å)
200	57.92	58.57	62	59.17	63	59.00	62
180	55.83	55.83	58	55.41	57	55.41	58
160	52.92	52.50	53	51.67	52	51.25	50
140	49.17	48.75	50	48.10	50	46.27	47

Table 2. Crystallinity and Crystallite size(010) treated in STEG-TEG solution (draw ratio 4.0)

Before annealed Temp(°C)	Untreated sample Crystllite nity(%)	treated time (min)					
		60		120		180	
		Crystllite nity(%)	Crystllite size(Å)	Crystllite nity(%)	Crystllite size(Å)	Crystllite nity(%)	Crystllite size(Å)
200	58.75	59.16	64	59.25	63	59.58	64
180	56.66	56.25	59	56.67	60	56.67	60
160	53.75	52.91	54	52.91	54	51.67	53
140	50.00	49.16	51	48.75	51	47.50	49

처리온도 100°C로 60, 120, 180분 감량처리한 시료의 밀도, 결정화도, (010)면의 미결정크기를 나타낸 것이다.

Fig. 3은 3.7배, Fig. 4는 4.0배 연신한 시료의 감량처리시간 변화에 따른 결정화도 변화를 나타낸 것이다.

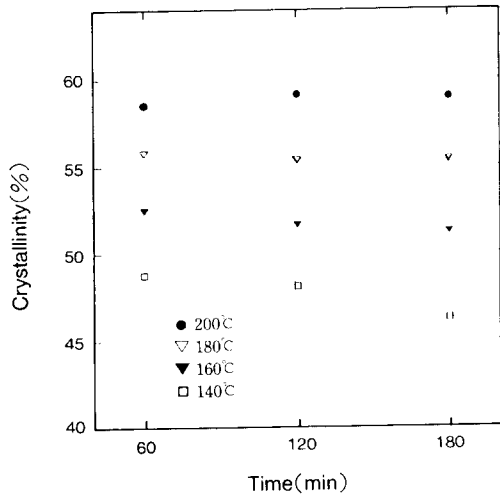


Fig. 3. Crystallinity of PET film against time at various before annealed temperatures in 2% STEG-TEG solution (draw ratio 3.7)

Fig. 3, Fig. 4에서 보면 전열처리온도가 180°C 이상에서는 감량처리 시간변화에 따른 결정화도 변화는 그다지 없으나 160°C 이하에서는 감량처리시간이 증가함에 따라 결정화도는 다소 감소하고 있으며 140°C에서 전열처리한 시료는 결정화도의 감소가 더욱 크게 나타나고 있으며, 또한 3.7배 연신한 시료가 4.0배 연신한 시료보다 감량시간이 길어질수록 결정화도의 감소폭도 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3과 Fig. 4를 비교하여 보면 본 실험조건에서는 결정화도가 55% 이상인 비교적 결정화도가 높은 경우에는 감량율의 증가에 따른 결정화도의 변화는 그다지 나타나지 않으나 결정화도가 50% 이하인 경우에는 감량율이 증가할수록 결정화도는 다소 감소하고 있음을 알 수 있다. 즉 알칼리 처리에 따라 감량이 일어남에도 불구하고 이러한 현상이 일어나는 이유는, 알칼리처리가 비결정영역뿐만 아

니라 결정영역의 분해에도 영향을 미치며 이러한 정도는 미처리 시료의 결정화도가 크게 작용하는 것으로 생각된다.

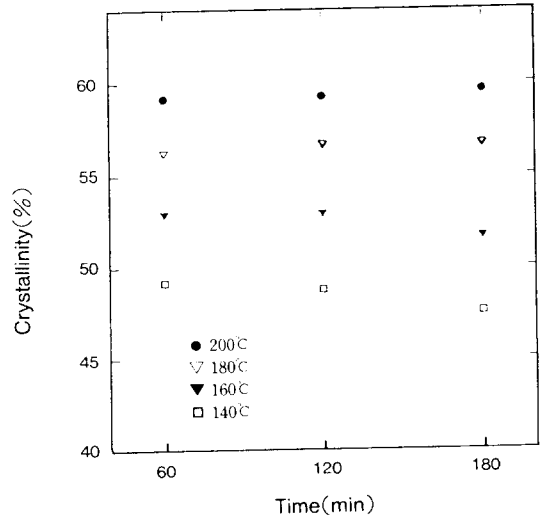


Fig. 4. Crystallinity of PET film against time at various before annealed temperatures in 2% STEG-TEG solution (draw ratio 4.0)

3.3. 미결정크기

Fig. 5는 3.7배 연신한 시료의 (010)면의 미결정크기를 Fig. 6은 4.0배 연신한 시료의 (010)면의 미결정크기를 X-선 회절 profile에서 계산한 값을 나타낸 것이다.

Fig. 5, Fig. 6에서 보면 결정화도 변화와 비슷한 경향으로 180°C 이상 전열처리한 시료인 경우 미결정크기의 변화가 나타나지 않으나 160°C 이하에서의 전열처리한 시료에서는 감량처리 시간이 길어질수록 미결정의 크기는 작아지고 있음을 알 수 있고 이러한 경향은 연신비가 적고 전처리온도가 낮을수록 더욱 크게 나타나고 있다. 이것은 결정화도 변화의 결과와 생각하여 볼 때 결정화도가 적고 미결정크기가 작은 저온전열처리 시료일수록 결정화도가 높은 시료보다 결정영역의 분해확율이 높아진 결과라 생각된다. 따라서 알칼리분해에 의하여 비결정뿐 아니라 결정영역도 분해되어 미결정크기는 작아지고 있음을 알 수 있다.

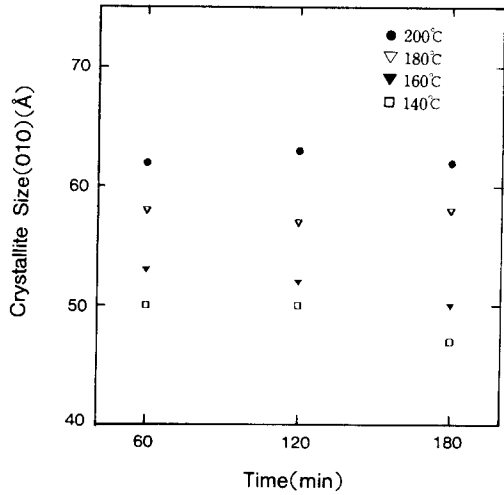


Fig. 5. Crystallinity size(010) plane of PET film against time at various before annealed temperatures in 2% STEG-EGT solution(draw ratio 3.7)

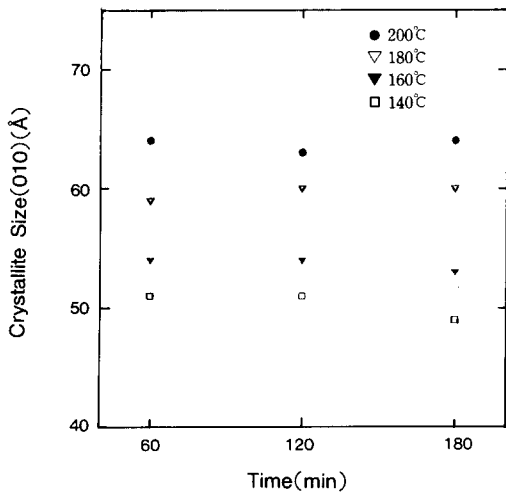


Fig. 6. Crystallinity size(010) plane of PET film against time at various before annealed temperatures in 2% STEG-EGT solution(draw ratio 4.0)

3.4. 열적특성

Fig. 7은 3.7배 연신한 시료를 140°C에서 전열처

리한 시료를 Fig. 8은 4.0배연신한후 160°C에서 전열처리한후 STEG-TEG 용액에서 분해시킨 시료의 DSC곡선을 나타낸 것이다.

Fig. 7, 8에서 나타난 바와 같이 용점은 감량처리시간에 따라 변화는 거의 나타나지 않고 있으나 Zachmann¹⁶⁾ 등이 보고한 바와 같이 용점 외에 저온에서 비교적 낮은 온도에서 전열처리한 결과로 생각되는 열역학적으로 불안정한 결정체의 용해인 또 다른 흡열peak(T'm)가 나타나 있음을 알 수 있다.

Fig. 7에서 보면 이 T'm은 감량처리시간이 길어질수록 165°C에서 160°C의 저온으로 낮아지고 있고 Fig. 8의 경우는 T'm이 174°C에서 173°C로 낮아지고 있다. 이러한 T'm의 변화는 감량처리 시간이 길어질수록 결정영역에서 알칼리분해가 진행됨에 따라 결정체내의 말단기가 알칼리에 의해 분해되어 lamella표면에 무질서한 분자쇄들이 증가되고 이 결과 free energy가 증가하므로써 열적으로 더욱 불안정한 결정체가 점차적으로 형성되고 있음을 알 수 있다.

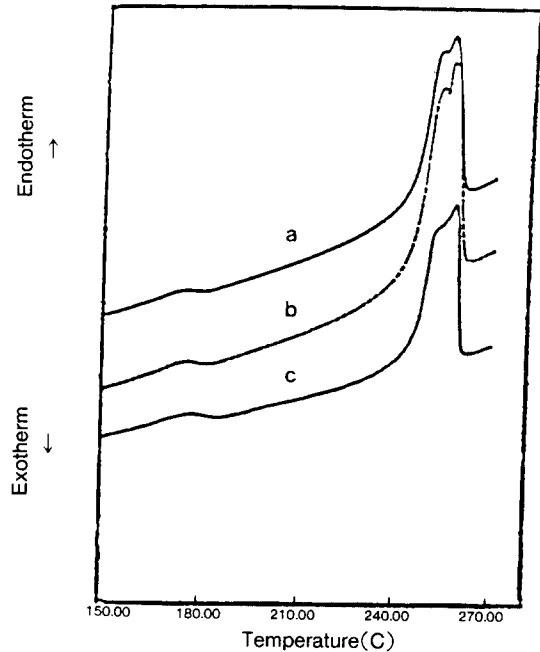


Fig. 7. DSC thermogram of PET film various treated time in STEG-EGT solution before annealed temperature at 140°C (draw ratio 3.7)
a : 180min, b : 120min, c : 60min

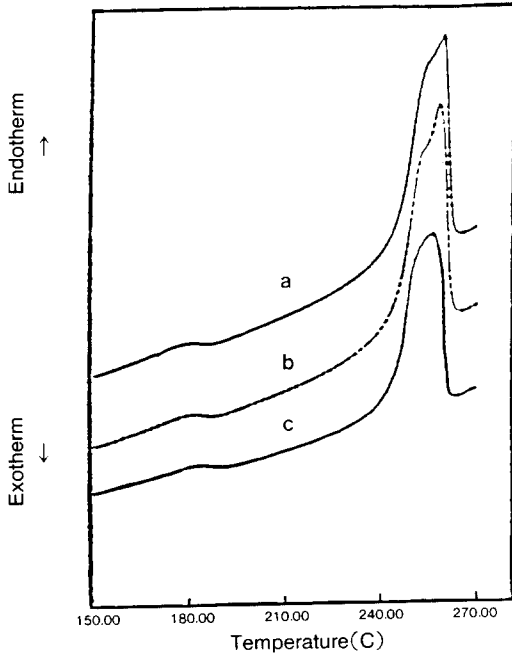


Fig. 8. DSC thermogram of PET film various treated time in STEG-EGT solution before annealed temperature at 160°C (draw ratio 4.0)
a : 180min, b : 120min, c : 60min

Table. 3은 각시료들의 DSC측정에 의한 용해열의 결과를 나타낸 것이다. 여기서 보면 고온전열처리의

Table 3. Heat of fusion of treated in STEG-TEG solution(draw ratio 3.7, 4.0)

Drawing ratio	Before annealed TEMP(°C)	Heat of fusion ¼cal/g¼		
		Treated time(min)		
		60	120	180
3.7	200	53.68	53.60	53.72
	180	53.88	53.51	53.80
	160	52.75	52.50	52.50
	140	52.50	52.65	51.81
4.0	200	53.72	53.85	53.85
	180	53.05	53.18	53.00
	160	52.25	52.15	52.01
	140	51.90	51.70	51.72

경우는 변화가 없으나 저온전열처리의 경우 감량처리시간이 길수록 연신비가 적을수록 용해열은 점차적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 T_m과 결정화도와 비교하여 보면 저온 전열 처리한 시료의 경우 감량율이 클수록 결정화도의 감소와 더불어 열적으로 불안정한 결정체가 발생하여 용해열이 감소한다고 생각된다.

4. 결 론

감량가공제인 STEG-TEG를 제조한 후, 연신비와 열처리온도 조건을 달리하여 상이한 구조를 가진 PET film을 일정 농도(2%)로 분해시켜 감량을 변화와, 감량시 일어나는 결정화도, 미결정크기, DSC에 의한 열적성질 변화 등을 조사 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PET film은 일정 농도의 STEG-TEG용액 속에서 처리시간이 길수록 감량율은 높게 나타나고 있으며 처리시간에 따른 분해율은 1차 함수적인 선형거동의 경향을 나타내고 있다.
2. STEG-TEG에 의한 PET film의 분해는 시료의 연신배율과 전열처리 온도가 낮을수록 분해가 잘 일어남을 알 수가 있다.
3. 본 실험 조건범위 내에서는 160°C 이하에서 전열처리한 시료의 경우 감량율이 증가할수록 결정화도와 (010)면의 미결정크기가 감소하고 있음을 알 수 있다.
4. 알칼리에 의하여 시료표면의 결정영역은 열적으로 불안정한 결정체로 분해되어감을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. K. Suzuki, I. Kido, and K. Nanbu, *Sen-I Gakkai-shi*, **29**, T-419(1973)
2. N. Yamazaaki and H. Tonami, *Sen-I Gakkaishi*, **30**, 485(1974)
3. T. Sekine, Y. Yamamoto, Y. Saito, and S. Kinoshita, *Sen-I Gakkaishi*, **31**, 202(1975)
4. N. Yamazaaki and H. Tonami, *Sen-I Gakkaishi*, **31**, 241(1975)

5. N. Yamazaaki and H. Tonami, *Sen-I Gakkaishi*, **31**, 395(1975)
6. L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, p183(1975)
7. G. Heidemann, G. Stein, and G. Valk, *Melliand Textilberichte*, **60**, 350(1979)
8. S. Kuriyama and M. Korematsu, *J. Soc. Fifer. Sci. Tchnol. Japan*, **16**. 110(1960)
9. E. M. Sanders and S. H. Zeronion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**. 4477(1982)
10. T. Hashimoto, *Sen-I Gakkaishi*, **14**. 510(1958)
11. T. Hashimoto, *Sen-I Gakkaishi*, **15**. 794(1959)
12. T. Toda, *Jpn. Res. Assm. Text. End-Uses*, **21**. 473(1980)
13. K. V. Datye and B. h. Palan, *J. Appl. polym. Sci.*, **38**. 1447(1989)
14. J. Dave, R.Mumar, and H. C. Srivastava, *J. Appl. Polym Sci.*, **33**. 455(1987)
15. C. W. Bunn, P. Danbeny, and C. J. Brown, *Proc. Roy. Soc.*, **A226**. 513(1954)
16. H. G. Zachmann, H. A. Stuart, *Makromal chem*, **41**. 148(1960)
17. K. K. Mocherla and J. P. *Poly. sci., polym physics Ed.*, **11**. 1779(1978)
18. G. P. Andarianova, B. A. Aratyunov, *J. Poly. sci. polym. physics Ed.*, **16**. 1139(1978)