

# Sodium propyleneglycolate/propyleneglycol 용액에 의한 Polyester 극세사직물의 분해에 관한 연구

배 정 숙

대구대학교 생활과학대학 의상디자인학과

## A Study on Decomposition of PET Microfiber Fabrics by Sodium Propyleneglycolate/Propyleneglycol

Jung-Sook Bae

Dept. of Fashion Design, Daegu University

(1998. 1. 16 접수)

### Abstract

Polyester microfiber fabrics were decomposed at 100, 110, 120 and 140 °C of temperature and 0.5, 1.0 and 1.5% of sodium propyleneglycolate/propyleneglycol solution(SPG-PG). Characteristic decomposition feature and physical and chemical properties of the decomposed PET microfiber fabrics were discussed. The activation energy was 18.77 kcal/mol and the dyeability of the decomposed PET microfiber fabrics was found to be improved as it was supported by the examined K/S values.

Up to the 20% of the weight loss of the PET microfiber fabrics, K/S values increased with increasing the weight loss. The melting temperature of PET microfiber fabrics decomposed by SPG-PG showed no fundamental change. Tensile strength of the decomposed PET microfiber fabrics decreased linearly in accordance with the increased the weight loss of the PET microfiber fabrics. The moisture regain and the tactilities increased in accordance with the increased the weight loss of the PET microfiber fabrics.

**Key words:** microfiber fabric, decomposition, weight loss, tactility; 극세사직물, 분해, 감량, 촉감

### I. 서 론

PET(Polyethylene Terephthalate)섬유는 뛰어난 기계적 성질과 화학적 저항성, easy care성, 형태안정성 등의 특성을 지니고 있으나, 소수성이기 때문에 흡습성의 결여, 필링성, 정전기 발생, 낮은 염색성 등 나

쁜 단점도 지니고 있다. 따라서 이러한 PET섬유의 단점을 보완하기 위한 방법의 하나로서 화학적 처리를 통한 PET섬유의 개질에 대한 연구<sup>1,2)</sup>가 계속되어 왔다.

직물 후처리기술에 의한 PET의 개질방법 중의 하나로서는 PET의 촉감 개선을 위한 알칼리처리가공이 1952년 ICI<sup>3)</sup>사 및 1958년 Dupont<sup>4)</sup>사에서도 특허를 취득한바 있으며, 1970년대 중반이후에 일본에서 공업

화<sup>5)</sup>되었다. PET섬유의 alkali처리가공은 가수분해되어 중량이 감소하고 견과 비슷한 우수한 촉감을 갖게 되는데 특히 NaOH 수용액의 처리가 공업적으로 많이 이용되고 있다. 알칼리 가수분해에 의한 구조 변화에 관한 연구를 살펴보면 Hashimoto<sup>6,7)</sup>는 PET가 알칼리에 의하여 분해될 때, 그 표면에서부터 순차적으로 분해되고, 이 때 분해되는 속도는 그 때의 표면적에 비례하며, 알칼리의 농도가 일정하면 미분해분의 중량분율의 평방근은 처리시간에 정비례한다는 실험식을 제안하여 분해속도상수를 구하였다.

Sanders<sup>8)</sup> 등은 PET섬유를 수산화나트륨수용액으로 처리할 경우, 표면의 roughness가 증대하며, 분자 절단에 기인한 섬유표면의 친수성기의 수는 증가하나 흡습성은 거의 변화하지 않는다고 보고한 바 있다. Dave<sup>9)</sup> 등은 PET섬유의 알칼리 가수분해는 결정영역이나 비결정영역에 선택적으로 일어나지 않고, 표면에서 일어나며 분해반응의 초기 단계에서는 고분자쇄가 random하게 절단되어 PET섬유의 표면에 친수성기를 생성시키지만, 후기단계에서는 주로 unzipping mechanism에 의하여 반응이 일어나기 때문에 표면의 친수성기 수는 더 이상 많이 증가하지 않는다고 보고한 바 있다.

Narita<sup>10)</sup> 등은 PET섬유를 수산화나트륨수용액으로 처리하여 처리된 PET섬유의 hydroxy말단기와 carboxyl말단기를 정량하고, 분해율이 증가할수록 carboxyl기 수는 증가하나 hydroxyl기 수는 감소한다고 보고한바 있다.

최근 10여년 동안 polyester섬유제조 공정에서 새로운 원리에 의한 신기술의 개발은 별로 알려지지 않으나 종래의 기술들을 총체적으로 구사하여 천연섬유에서는 전혀 찾아 볼 수 없는 합섬의 독특한 고질감, 고감성, 고기능성을 겸비한 고부가가치의 polyester 의류용 소재인 신합섬<sup>11,12)</sup>이 출현하게 되었다.

극세사직물도 일반적으로 alkali처리에 의해서직물의 soft성이나 drape성이 부여되나, 감량율의 영향은 대단히 민감하여 감량율의 정확한 조절이 요구된다. 뿐만 아니라 극세사직물은 표면적이 크기 때문에 염색속도가 빠르고 섬유사이에 공간이 작으므로 염료가 침투하기 어려운 단점도 있으며, 특히 이수축혼섬사 직물의 경우 염색속도, 염착도 등이 불균일 하게 될 가능성이 많으므로 균일하고 재현성이 양호하게 염색하는 기술이 요

구되고 또한 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구<sup>13,14)</sup>도 많이 보고되고 있다.

그러나 이러한 신합섬적질물 특히 극세사직물에 대한 alkali 가수분해에 관한 연구는 아직 미흡한 실정이며, alkali처리에 의한 고축감부여 및 염색성과 흡습성을 개선하는 연구는 거의 찾아볼 수 없는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 alkali처리에 의한 PET직물의 고축감부여 및 염색성과 흡습성을 개선하기 위한 연구의 일환으로 무수용액인 sodium propyleneglycolate의 propyleneglycol(SPG-PG)용액을 제조하여 PET 극세사 직물에 처리하고 그 분해속도상수와 활성화 에너지를 산출하였으며, 처리직물의 염색성 및 제물성을 연구 검토하였다.

## II. 실 험

### 1. 시료 및 시약

#### 1) 시료

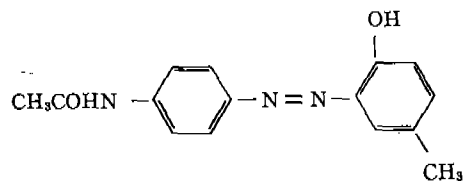
분할형 복합사로 제직된 PET 극세사 직물(Kolon, 경사: 75d/72f semi-dull, 위사: 150d/288f semi-dull, 경사밀도: 18본/cm, 위사밀도: 31본/cm, 조직: 1/2twill, PET: nylon의 성분비 약 7:3)을 상법에 따라 정련포백하여 사용하였다.

#### 2) 시약

Propylene glycol(PG)은 일급 시약[純正化學(株)]을 상법에 따라 탈수 후 증류하여 사용하였고, NaH 및 acetic acid는 일급시약을 그대로 사용하였으며, 세정제는 Sunmorl Bk-20T(한국정밀화학[주])를 사용하였다.

#### 3) 염료

염료는 시판 C.I. Disperse Yellow 3(I.C.I Co.)을 그대로 사용하였으며 사용한 염료의 화학구조는 다음과 같다. 분산제는 Sunsolt-340(한국정밀화학[주])을 사용하였다.



C.I. Disperse Yellow 3

2. 실험방법

1) Sodium propyleneglycolate (SPG) 의 stock solution 제조

건조 tube를 부착시킨 3구 플라스크에 건조된 N2 gas를 계속 주입하면서 PG 1872 ml를 넣고 반응기내의 온도를 20°C 이하로 유지시키면서 NaH 62.6g을 넣어 반응시켜 3%(w/w)의 stock solution을 제조하고 이 stock solution을 PG로 희석하여 각각 0.5%, 1.0%, 1.5%의 SPG-PG용액을 제조하여 사용하였다.

2) SPG-PG용액에 의한 PET 극세사 직물의 분해

PET 극세사 직물을 1)의 방법으로 제조한 처리용액으로 소정의 조건(농도: 0.5~1.5%, 온도: 100~160°C, 시간: 20~100 min, 욕비 1:150)으로 각각 처리하였다.

처리한 시료를 증류수로 80°C에서 1차 세정하고 0.5% 아세트산수용액으로 중화시킨후, 다시 증류수로 2차 세정하고, 2cc/l의 Sunmorl BK-20T 수용액(80°C)으로 충분히 씻은 다음, 또 다시 증류수로 충분히 세척하였다.

세척된 시료를 증류수로 80°C 열풍건조기 속에서 1시간 동안 건조시킨 다음, 실리카겔이 들어있는 데시케이터 속에서 48시간 방치하여 함량이 되게 한후 측량하여, 다음 식에 따라 분해율을 계산하였다.

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

W<sub>1</sub>: The sample weight before treatment

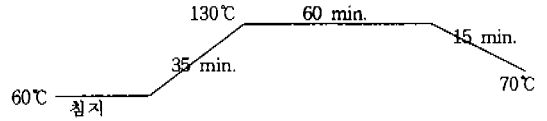
W<sub>2</sub>: The sample weight after treatment

3) SEM에 의한 표면 관찰

미처리 시료와 SPG-PG로 처리된 시료의 표면관찰을 위해 시료를 10<sup>-2</sup>mmHg 압력하에서 Au 증착하여 Scanning Electron Microscope[JSMT200, 日本電子(株)]으로 촬영하여 표면조사를 하였다.

4) 처리포의 염색

Mini color pot dyeing M/C(DAIEI KAGAKU SEIKI Co.)를 사용하여 염료 C.I Disperse Yellow 3은 농도 1% o.w.f로 분산제 3% o.w.f., 욕비 1:200, 승온속도 2°C/min.로 다음과 같이 염색한 후, Soaping제(음이온계 계면활성제)로 1g/l로 80°C에서 30분간 처리하였다.



5) 겉보기 농도 측정(K/S)

염색 후 Computer Color Matching System (Model: Match Scan 2, Diacono)을 사용하여 염료 C.I Disperse Yellow 3으로 염색한 시료는 최대흡수파장(λmax) 360 nm에서, 염료 C.I. Disperse Red 60으로 염색한 시료는 최대흡수파장(λmax) 520 nm에서 반사율을 5회 측정하여 평균값을 구한 후, 다음의 Kubelka-Munk식에 의해 겉보기 농도(K/S)값을 산출하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

K: The absorption coefficient of the material

S: The scattering coefficient of the material

R: The reflectance of monochromatic light

6) 용점측정

시차주사열량계 (Shimadzu Co. C-R4A)를 사용하여 질소기류 중에서 다음과 같은 조건으로 용점을 측정하였다.

Scan rate: 20°C/min. Scan range: 50~280°C

7) 인장강력 시험

인장강도 시험기(Tensilon UTM-III-500, TOYO BALDWIN Co.)를 사용하여 각각의 시료(경·위사 각각 1본)를 실온에서 황산 36.2%의 수용액을 사용하여 RH 65%로 조절된 데시케이터에서 컨디셔닝 한후 5회씩 측정하여 그 평균치를 구하였으며, 이 때의 측정조건은 다음과 같다.

Sample length: 50 mm

Crosshead speed: 100 mm/min.

Chart speed: 200 mm/min.

Load cell: 500 g

Full scale: 100 g

8) 수분율 측정

시료를 65%고, 15°C로 조절된 항온항습실(CONST T/H CHAMBER, LPH200-SD, NIPPON MEDICAL & CHEMICAL INSTRUMENTS Co., LTD)

내에서 48시간 방치하여 충분히 컨디셔닝하여 측량하고, 다음 식에 따라 수분율을 계산하였다.

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

$W_1$ : The weight of dried sample

$W_2$ : The weight of wetted sample

### 9) 강연도 측정

강연도는 Cantilever 법(KS K 0539)에 의거하여 강연도 측정기[DAIEI KAGAGU SEIKI Co.]로 측정하고, 다음과 같이 강연도를 계산하였다.

$$C = \frac{D}{2}$$

C: Drape stiffness(mm)

D: The protrude length of the sample to the contacting point in the inclination face(mm)

## III. 결과 및 고찰

### 1. SPG-PG 용액에 의한 PET 극세사직물의 감량을

Sodium propyleneglycolate의 농도가 0.5%(w/w), 1.0%가 되게 조정한 SPG-PG 용액중에서 처리온도를 100°C, 120°C, 140°C로 조정하여 처리시간을 20 min, 40 min, 60 min, 80 min, 100 min으로 변화시켜 가면서

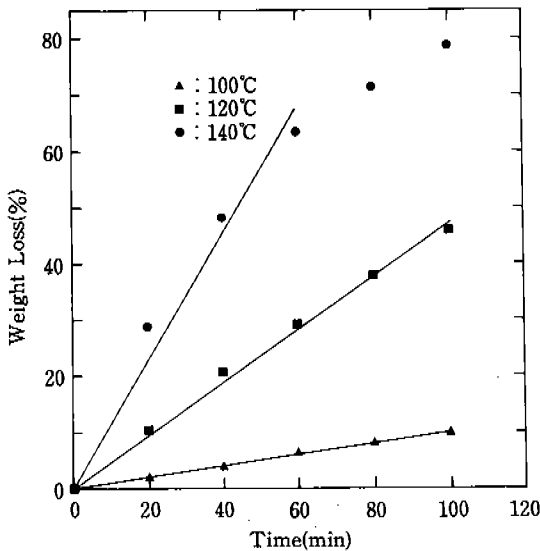


Fig. 1. Weight loss of PET microfiber fabric with respect to time at various temperatures in 0.5% SPG-PG solution

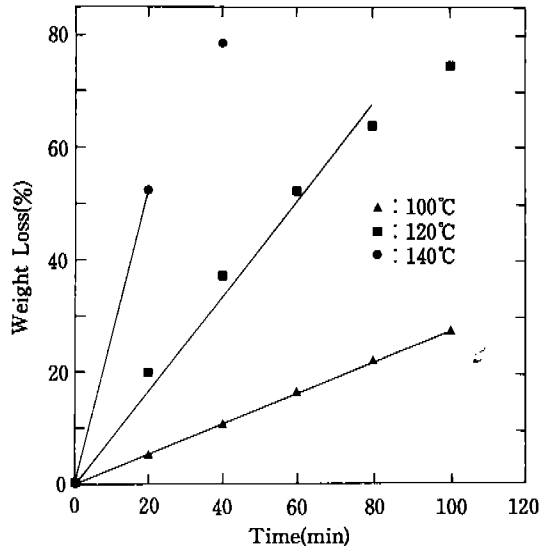


Fig. 2. Weight loss of PET microfiber fabric with respect to time at various temperatures in 1% SPG-PG solution

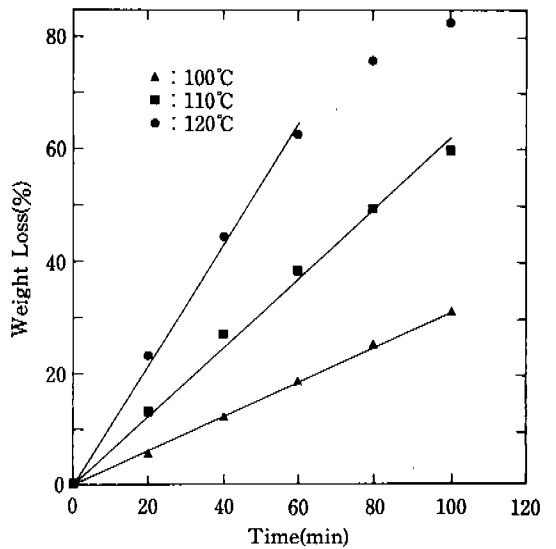


Fig. 3. Weight loss of PET microfiber fabric with respect to time at various temperatures in 1.5% SPG-PG solution

PET 극세사 직물을 분해처리 하였을 때의 감량을 도시하여 Fig. 1, Fig. 2에 나타내었고 Fig. 3은 Sodium propyleneglycolate의 농도를 1.5%로 조정한 SPG-PG 용액 중에서 처리온도를 100°C, 110°C,

120°C로 조정하여 처리시간을 20 min, 40 min, 60min, 80min, 100 min으로 변화시켜 가면서 PET극세사 직물을 분해처리 하였을 때의 감량율을 도기한 것이다.

Fig. 1~3에서 알수 있는 바와 같이 처리시간이 길어질수록, 처리온도가 높아질수록 분해율은 거의 1차 함수적으로 증가하였다.

Hashimoto<sup>8,7)</sup>는 PET가 알칼리에 의하여 분해될 때, 그 표면에서부터 순차적으로 분해되고, 이때 분해되는 속도는 그 때의 표면적에 비례한다고 하였으며, Namboori<sup>15)</sup> 등은 PET를 수산화나트륨 수용액, sodium methoxide의 methanol용액, sodium isopropoxide의 isopropanol용액, potassium t-butoxide의 butanol 용액으로 처리하여 히드록시기와 각각의 alkoxide anion의 반응성을 비교하고, 분해는 표면부터 우선적으로 일어난다고 보고한 바와 같이 SPG-PG 용액으로 PET 극세사 직물을 분해하였을 때 처리시간이 길어질수록, 처리온도가 높아질수록 분해율은 1차 함수적으로 증가하는 것은 표면부터 순차적으로 분해가 일어나기 때문이라 생각되며, 처리온도가 상승함에 따라 치밀하고 강직한 PET의 분자쇄가 열에너지를 받아 유연하게 되어 SPG에 의한 분해반응이 용이해지기 때문이라고 생각된다.

Fig. 4는 처리온도를 100°C로 조정한 SPG-PG 용액 중에서 농도를 0.5%, 1.0%, 1.5%로 하여 처리시간을 20 min, 40 min, 60 min, 80 min, 100 min으로 변화시켜 가면서 PET 극세사 직물을 분해처리 하였을 때의 분해율을 도기한 것이다. Fig. 4에서 알수 있는 바와 같이 동일한 온도에서는 처리액의 농도가 높아질수록 분해율이 1차 함수적으로 증가함으로 동일한 분해율인 경우 처리액의 농도가 높으면 처리시간이 단축됨을 알 수 있다.

이와 같은 경향은 처리액의 농도가 높을수록 용매인 PG 속에 존재하는 염기인  $-O-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ 의 수가 증가하여 PET 분자쇄의 에스테르부분을 활발하게 공격해서 분해율이 높아지기 때문이다.

**2. SPG-PG용액에 의한 PET의 분해 반응속도상수 및 활성화 에너지의 계산**

alkoxide anions을 함유하고 있는 alcohol용액 중에서 PET의 분해는 Scheme 1과 같이 염기의 존재 하에서 에스테르 교환반응 메커니즘을 거쳐 진행된다.

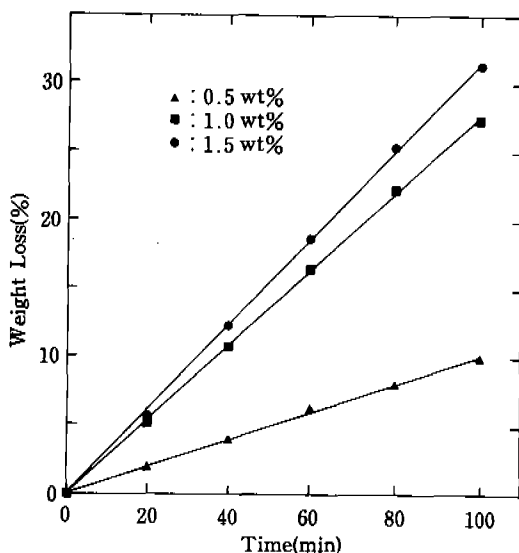
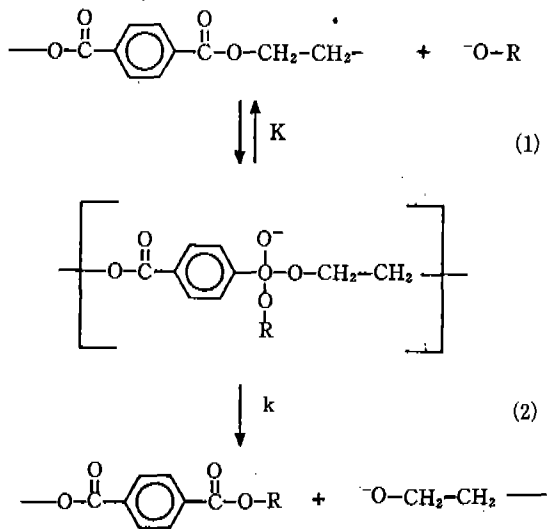


Fig. 4. Weight loss of PET microfiber fabric with respect to time at various SPG-PG concentrations at 100°C.



Scheme 1. Ester interchange reaction mechanism of PET

Hashimoto<sup>8)</sup>와 Kuriyama<sup>16)</sup> 등에 의한 실험을 통해 PET 분해반응속도를 시간에 따른 표면적 감소율로 측정하여 계산한 바 있으며, Le Châtelier의 원리에 의해 표면적 감소에 따라 감소하는 PET 말단 반응기의 감소에 의해 발생하는 반응속도치는 극부평형상태에서 자동보상(auto-regulation)되어 전체 반응속도에는 아무

런 영향을 끼치지 않는다. 이러한 원리에 의해 고체상 PET 섬유는 기하학적인 형태는 반응속도와는 무관하다. 따라서 식 (1)과 같이 시료의 표면적과 무관한 실험적으로 측정이 가능한 weight loss(%) ratio로 직접 전환할 수 있다.

$$\frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100 = \text{Weight Loss}(\%) = k(S)_0 t \quad (1)$$

식 (1)에 의하면 alkoxide에 의한 PET 시료의 Weight Loss(%)는 시간에 대해 일차함수적으로 증가하게 된다. 실제 앞에서 보여준 처리시간에 따른 Weight Loss(%)를 일차 함수적인 선형증가 경향을 보여주고 있기 때문에 이들의 기울기(slope)들은 식(2)와 같이 쓸 수 있다.

$$\text{Slope} = k(S)_0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 1~3에 나타난 바와 같이 처리온도별로 시간에 따른 분해율의 기울기들을 최소자승법(least square fit)으로 구하여 식(2)에 대입하여 PET-alkoxide분해 반응속도상수를 계산하여 Table 1에 나타내었고, 같은 온도에서 측정된 속도상수들의 평균값을 구하여 Table 2에 나타내었다.

일반적으로 화학반응 속도상수는 온도가 높을수록 커지는 것으로 알려져 있는데, Table 1과 Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 SPG-PG용액에 의한 PET의 반응속도 상수도 모든 경우 온도가 높을수록 커지며, 농

도의 변화에 따른 반응속도 상수변화는 거의 없음을 알 수 있다. 이는 반응속도 상수로 온도에만 의존하며 농도와는 무관하다는 반응속도 이론에 의한 결과라 할 수 있다. 이러한 반응속도 상수의 온도 의존성은 Arrhenius에 의해 경험적으로 얻어진 다음의 Arrhenius식으로 나타난다.

$$k = A \exp(-E_a/RT) \dots\dots\dots (3)$$

여기서 A, E<sub>a</sub>, R, T는 각각 순서대로 pre-exponential factor, activation energy, 기체상수, 절대온도이며 A는 PET와 alkoxide ion간의 충돌빈도를 나타내며 exp(-E<sub>a</sub>/RT)는 PET-alkoxide 착물의 형성 확률을 나타낸다. 활성화 에너지를 보다 쉽게 계산하기 위해 식 (3)의 양변에 log를 취하면 다음과 같이 된다.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \dots\dots\dots (4)$$

식 (4)에 따르면 ln k값을 1/T에 대하여 도시하면 ln k값은 1/T이 증가함에 따라 선형감소하며 그 때의 선형감소 기울기는 E<sub>a</sub>/R이 되고 절편은 ln A가 된다. Table 1의 평균값을 이용하여 구한 PET-alkoxide ion 분해반응들의 ln k를 1/T에 따라서 도시한 것이 Fig. 5이다. 이 그림들을 살펴보면 예측했던 바와 같이 모든 경우 좋은 ln k와 1/T의 선형관계식이 성립한다는 것을 알 수 있다. PET-propyleneglycolate ion계의 활성화 에너지와 ln A 값은 Fig. 5의 기울기와 절

Table 1. The rate constant

Reactant	Temperature (°C)	Slope (/min)	k (Wt%/min)
0.5 wt% SPG-PG	100	0.10033	0.20066
	120	0.47229	0.94458
	140	1.27400	2.54800
1.0 wt% SPG-PG	100	0.27408	0.27408
	120	0.84428	0.84428
	140	2.62108	2.62108
1.5 wt% SPG-PG	100	0.31269	0.20846
	110	0.61830	0.41220
	120	1.07340	0.71560

Table 2. Averaged Reaction Rate Constant

Treated Temp(°C)	Rate Constant[k(wt%/min)]
100	0.22773
110	0.41220
120	0.83482
140	2.58454

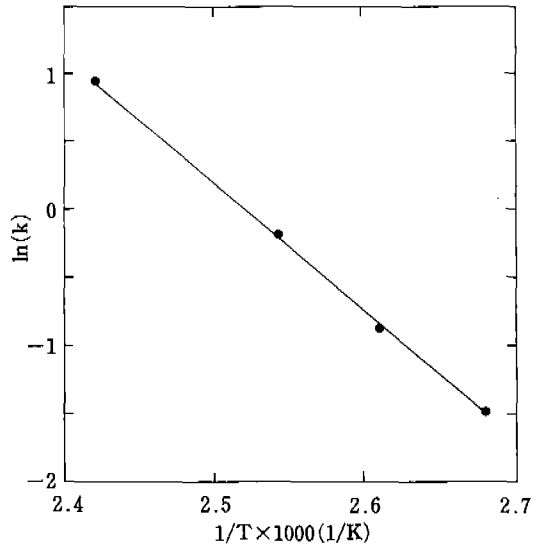


Fig. 5. Arrhenius plot for decomposition reaction of PET microfiber fabric by SPG-PG solution.

**Table 3.** Activation Energy

Complex	Ea (kcal/mol)	A (/wt%/min)
PET-SPG	18.77	$2.220 \times 10^{10}$

편을 최소자승법으로 구하여 계산하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 나타낸 바와 같이 SPG-PG용액에 의한 PET의 분해반응에서 계산된 활성화에너지는 18.77 kcal/mol로서 문헌에 나타난 NaOH에 의한 PET의 분해반응시의 활성화에너지 약 15~19 kcal/mol과 거의 비슷한 값을 가진 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 NaOH에 의한 PET의 분해반응과 SPG-PG에 의한 PET의 분해반응의 온도 의존성이 거의 유사하다고 추정된다.

### 3. SEM에 의한 SPG-PG 처리직물의 표면조사

Fig. 6은 SPG-PG 용액으로 처리한 PET 극세사 직물의 표면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)으로 촬영한 사진을 감량율별로 나타내었다. 이들 사진에서 보는 바와 같이, 미처리시료는 표면이 평활함에 비하여, 처리한 시료는 요철을 이루고 있고, 처리시간이 길어질수록 즉 분해율이 증가함에 따라서 표면 요철이 증가함을 알 수 있다. 이는 PET 극세사직물 표면에 포함되어 있는 소염제인  $TiO_2$ 가 분해 반응이 진행됨에 따라 빠져나가서 생긴 부분이다. Toda<sup>17)</sup> 등은 PET가 NaOH에 의해서 가수분해될 때 표면부터 분해되지만, 표면 중에서도 비결정영역 부분이  $-OH$ 의 공격을 먼저 받아 분해되고, 이 때문

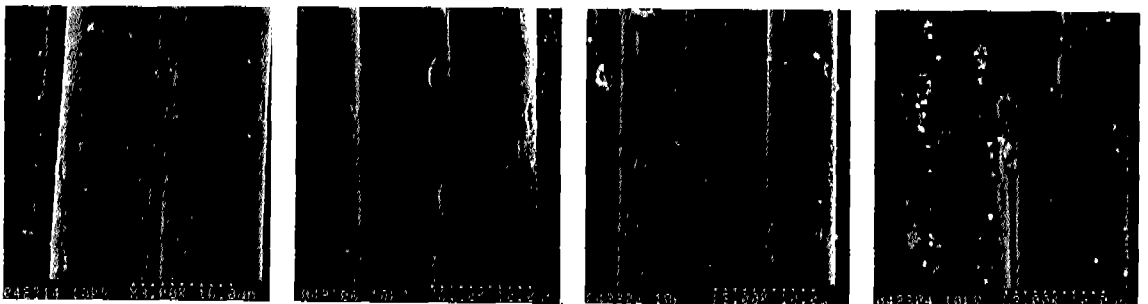
에 비결정부분에서 가수분해된 표면적이 증대되며, 거기서 점점 내부로 분해가 진행이 되어간다고 하였다. 또한 森坂<sup>18)</sup> 등은 섬유내부에 포함되어 있는 void가 이핵이 되어, 분해가 진행됨에 따라 void가 점점 커져 표면적이 증대되어, 가수분해가 활발하게 이루어져 생긴 것이며, 특히 dull 섬유의 공극은 소염제인  $TiO_2$ 에 함유되어 있는 공기에 의하여 방사 중에 생긴 것이 대부분이라고 하였다.

PET 극세사 직물이 SPG-PG액에 의해서 분해될 때, 표면요철이 생성되는 것은 표면중에서 비결정부분이  $-O-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ 의 공격을 먼저 받아 요철이 생성되고, 거기서 점차 내부로 분해가 진행되어 생긴 것이라고 추정된다.

사진에서 보는 바와 같이 미처리 시료는 표면이 평활한 반면 SPG-PG로 처리된 시료는 분해율이 증가함에 따라 표면 요철이 증가함을 알 수 있다. 감량율이 27%, 52%, 75%로 증가할수록 그 분해반응이 완전한 반응으로 진행되어 균일한 감량이 일어나면서 섬유 전체에 고르게 분해되어 빛의 난반사가 증대되어 PET염색포의 심색화 효과가 부여될 것으로 추정할 수 있다.

### 4. 처리포의 염색성

Fig. 7은 SPG-PG 용액으로 처리한 PET 극세사 직물을 C.I. Disperse Yellow 3로 염색하여 분해율에 따른 반사율의 값을 K/S값으로 환산하여 나타낸 것이다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 분해율이 20% 미만일 경우는 대체로 미처리 포 보다 높은 K/S값을 가지며, 그 이상의 경우에는 분해율이 증가할수록 K/S값



(A) : Untreated sample  
 (B) : 27% dissociated in SPG-PG solution  
 (C) : 52% dissociated in SPG-PG solution  
 (D) : 75% dissociated in SPG-PG solution

**Fig. 6.** Scanning electron microscope of various decomposed PET microfibril fabric.

이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과는 감량율이 증가함에 따라 직물의 섬도가 가늘어지기 때문에 빛의 반사율로 계산하는 K/S값이 낮아진다. 이것은 저분해율(분해율 20%미만)일 경우 농색효과를 나타내고 있음을 의미하며, 또한 분해율이 증가함에 따라 K/S값이 감소하고 있는 것은 PET극세사 직물이 분해되어 섬유직경이 가늘어지고 섬유표면에 요철이 많이 생성되어 섬유표면에서의 빛의 산란현상이 증대되므로 색상이 약화되어졌기 때문이라고 생각된다<sup>19)</sup>. SPG-PG 용액으로 처리한 PET 극세사 직물은 PET 말단에 에스테르 교환반응에 의해서 히드록시가 많이 생성되어 염료와의 친화력이 증대하여 농색효과가 나타난 것이라 추정된다.

분해속도가 비교적 완만하고 또한 섬유표면 전체에 균일하게 분해가 일어나기 때문에 분해된 PET 극세사 직물의 섬유표면은 균일한 분해가 생성되어 빛이 표면 반사가 상대적으로 감소되어 감량율이 증가할수록 K/S값이 더욱 낮아지는 현상을 볼 수 있다.

5. 응점측정

Table 4는 각각의 용액으로 처리한 PET 극세사 직물의 DSC thermogram에서 읽은 Tm값을 나타내었고, Fig. 8은 SPG-PG용액으로 처리한 PET 극세사

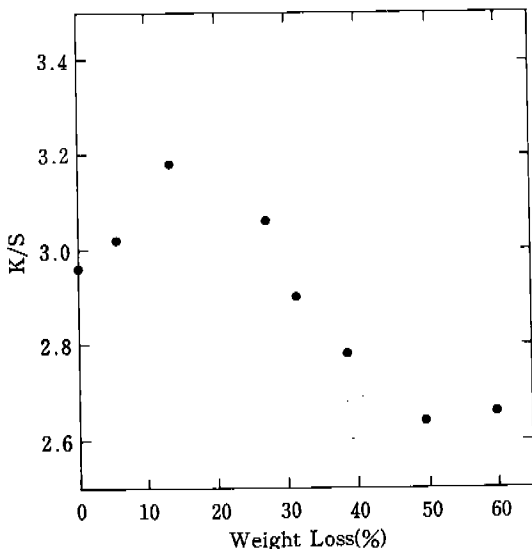


Fig. 7. K/S Value of SPG-PG treated PET microfiber fabric with respect to weight loss.

Table 4. Tm of PET microfiber fabrics with SPG-PG solution

Sample	Weight Loss (%)	Temp (°C)	Time (min)	Tm (°C)
Untreated	-	-	-	258.1
SPG-PG Fabrics	28.85	140	20	258.2
	63.49	140	60	259.2
	78.65	140	100	257.6

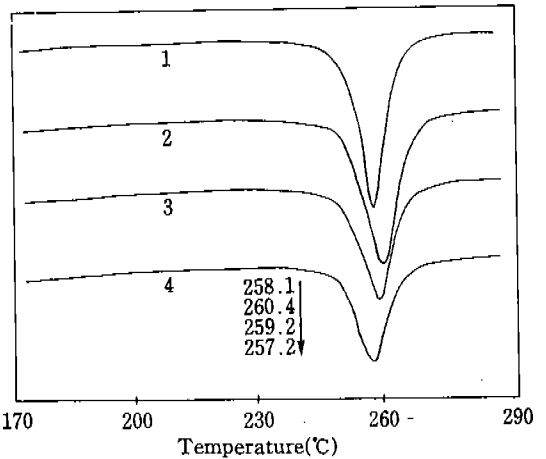


Fig. 8. DSC thermograms of PET microfiber fabrics treated with SPG-PG solution.

- 1 : Untreated
- 2 : 28.85% dissociated
- 3 : 63.49% dissociated
- 4 : 78.65% dissociated

직물의 DSC thermogram을 나타내었다. Table 4와 Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이, 분해율이 증가하여도 Tm의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 본 실험의 조건(처리시간 20~100 min, 처리온도 80°C~160°C)에서 PET 극세사 직물의 PET 분자쇄가 알칼리 분해 및 annealing 효과에 의한 미결정 크기 및 결정화도의 변화가 거의 없다는 것을 시사하고 있다.

6. 인장강력

SPG-PG용액으로 처리한 PET 극세사 직물의 경위사의 인장강력을 측정하여 plot한 것이 Fig. 9, Fig. 10이다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이, PET 극세사 직물의 분해율이 증가할수록 인장강력은 저하하고 있으며, 인장강력의 이와같은 저하는 PET 극세사 직물의 표면이 심한 요철상으로 침식되어 가늘어진 부분이



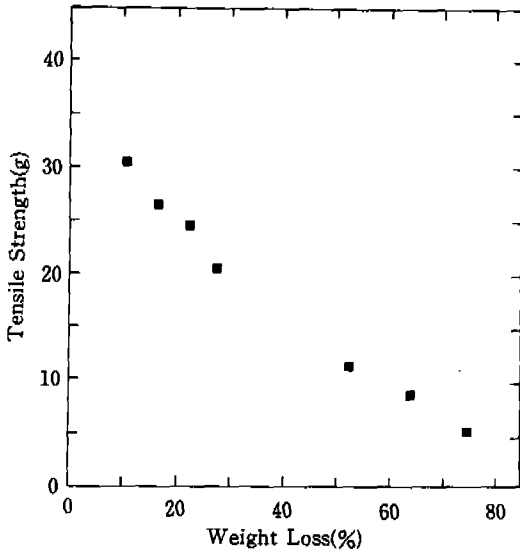


Fig. 9. Warp direction tensile strength PET micro-fiber fabrics treated with SPG-PG solution with respect to weight loss

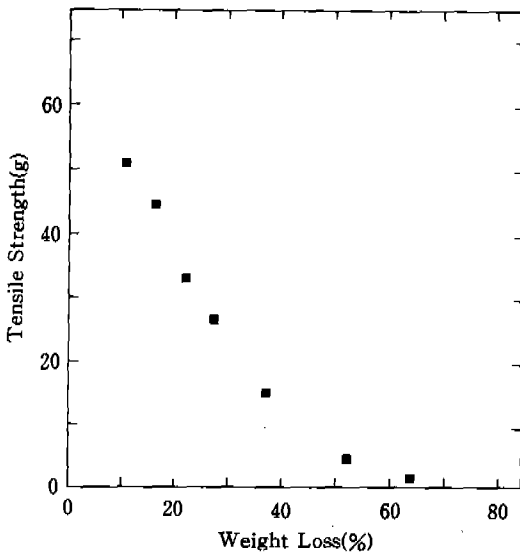


Fig. 10. Weft direction tensile strength PET micro-fiber fabrics treated with SPG-PG solution with respect to weight loss

많아진 결과라고 생각된다.

또 SPG-PG용액으로 처리한 시료의 인장강력의저하가 높게 나타났으며 이러한 것도 역시 소수성인 PET에 대해서, 친핵성이 크고, 소수성이 큰 SPG-PG에 의한 분해가 쉽기 때문인 것으로 추정된다.

7. 흡습성 측정

Fig. 11은 SPG-PG 용액으로 처리한 PET 극세사 직물의 분해율에 따른 수분율을 나타낸 것으로서, 수분율은 원시료의 0.20%에 비해 전반적으로 증가하고 있으나 분해율에 따른 특징은 보이지 않고 있다. 처리직물의 감량율이 증가할수록 수분율이 증가하지만 감량율 42%정도에서는 거의 최대 수분율에 도달하여 더 이상의 수분율 증가는 나타나지 않음을 알 수 있다. 이러한 현상은 분해된 PET film의 표면요철 증대<sup>8,17)</sup>와 분해가 진행됨에 따라 말단기 수<sup>10,20)</sup>가 증가하기 때문이라고 추정되며, 특히 ester interchange 반응에 의해 친수성기인 하이드록시기가 증가하기 때문인 것으로 추정된다. 그러나 고분해율일 경우 nylon성분만 남게되므로 수분율의 증가현상은 더 이상 보이지는 않는다. 이와 같은 수분율 증대는 PET를 NaOH 수용액으로 분해한 Sanders<sup>9)</sup> 등의 연구결과와는 상반된 결과로서, 본 연구에서 수산기를 두개 이상 가진 -diol 및 -triol 류의 sodium alkoxide로서 PET를 처리한 독특한 처리방법에 기인한 결과로서, PET의 유연화와 동시에 친수화를 가능케 할 수 있다는 이론적 근거를 마련한 실험적 증명이라고 생각된다.

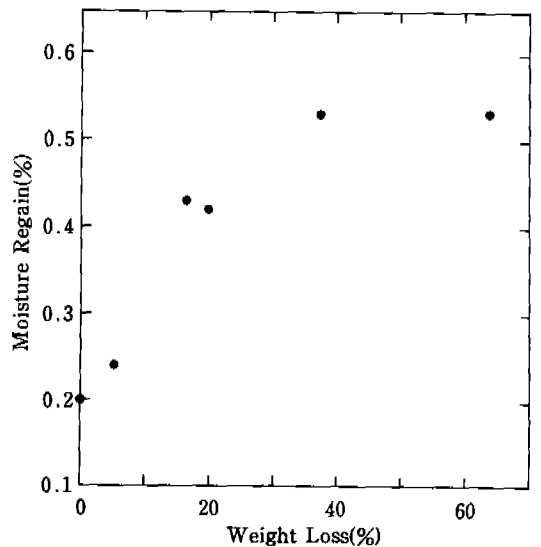


Fig. 11. Moisture regain of PET microfiber fabrics treated SPG-PG solution with respect to weight loss

## 8. 강연도

Fig. 12는 SPG-PG용액으로 처리한 PET 극세사 직물의 분해율에 따른 강연도를 나타낸 것이다. Fig. 12에서 알 수 있는 바와같이 분해율이 증가할수록 강연도가 저하하고 있다. 이것은 감량에 따른 단섬유의 직경이 작아지고 섬유간 및 실간의 마찰이 감소하기 때문이라 생각되며, SPG-PG 용액으로 처리한 시료가 강연도의 저하가 심한 것은 분해시 분해속도가 가장 빨라서 균일하게 반응하지 못하였기 때문이라 추정된다.

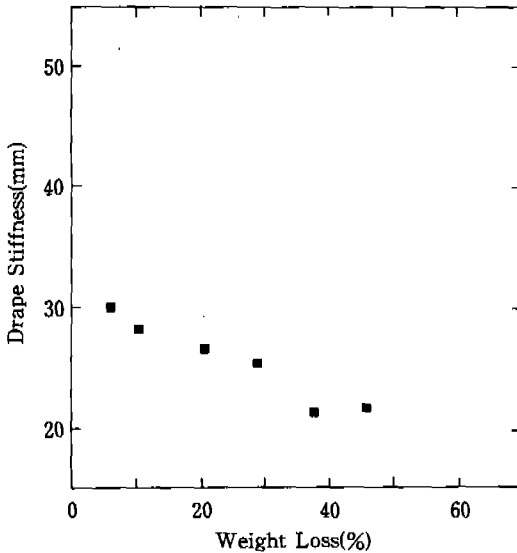


Fig. 12. Drape stiffness of PET microfiber fabrics treated SPG-PG solution with respect to weight loss

## IV. 결 론

무수 alkali용액에 의한 PET 극세사 직물의 분해특성 및 물성변화를 고찰하기 위하여 sodium propylene glycolate의 propyleneglycol(SPG-PG)용액을 제조하여 PET 극세사 직물에 처리하고 그 분해속도상수와 활성화 energy를 산출하였으며, 처리한 시료의 염색성, 수분율, 인장강도, 강연도 등 여러 가지 물성을 연구 검토한 결과 SPG-PG 용액에 의한 PET 극세사 직물의 분해시, 처리시간이 길어질수록, 처리온도가 높을

수록 지수함수적인 관계를 가지며, 활성화에너지는 18.77kcal/mol이다. 또한 SPG-PG 용액으로 처리한 PET 극세사 직물의 염색성은 저분해율(20%미만)일 경우 K/S치가 증가하므로 염색성이 개선되었고 PET 극세사 직물의 분해율이 증가하여도 Tm은 변화가 없다.

SPG-PG 용액으로 처리한 PET 극세사 직물의 분해율이 증가할수록 인장강력은 저하하였고 수분율은 증가하였으며 강연도는 감소함으로써 여러 가지의 물성이 개선되었다.

## 참 고 문 헌

- 1) J.G. Smith, C.J. Kibler, and B.J. Subelle, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 4, 1851(1966)
- 2) L.H. Buxbaum, "Solid-state Polycondensation of poly(butylene Terephthalate)", *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 59(1979).
- 3) J.D. Hall and J.R. Winfield, U.S. Pat., 2590402 (1952).
- 4) N.J. Gajjar, U.S. Pat., 2828528 (1958).
- 5) A. Adly and M. Gorrafa, "Caustic Treatment of Polyester Filament Fabrics", *Textile Chemist and Colorist*, 12, 83(1980).
- 6) T. Hashimoto, "Alkali Treatment of Tetoron (Polyethylene Terephthalate Fiber)(I). Treatment with Aqueous Caustic Soda Solution", *Sen-I Gakkaishi*, 14, 510(1958).
- 7) T. Hashimoto, "Alkali Treatment of Tetoron (Polyethylene Terephthalate Fiber)(II). Some Observations on the Mechanism of Solubility of Tetoron In Aqueous or Alcoholic Alkaline Solution", *Sen-I Gakkaishi*, 15, 794(1959).
- 8) E. M. Sanders, and S. H. Zeronina, "An Analysis of the Moisture-Related Properties of Hydrolyzed Polyester", *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 4477(1982).
- 9) J. Dave, R. Kumar, and H. C. Srivastava, "Studies on Modification of Polyester Fabrics I: Alkaline Hydrolysis", *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 455(1987).
- 10) H. Narita, and Y. Okuda, "The Change of End Groups of Polyester Fiber by caustic Treatment", *Sen-I Gakkaishi*, 44, 137(1988).
- 11) 黒木敏雄, "多様化する新合織" 北陸産地の現と課題-ポリエステル(長)織を中心に-, 加工技術, 26, 311 (1991).

- 12) 釜本健太郎, “多様化する新合繊” ニュチカの新合繊, 加工技術, **26**, 304(1991).
- 13) 鈴木孝三, “新合繊と染色加工, ニュポリエステルと染色加工技術の対応”, 加工技術, **25**, 243(1990).
- 14) 三吉明人, 永田秀夫, 特許公報, 昭58-46593(1993)
- 15) C.G.G. Namboori, and M.S Haith, “Steric Effects in the Basic Hydrolysis of Poly(ethylene Terephthalate)”, *J. Appl. Polym. sci.*, **12**, 1999(1968).
- 16) S. Kuriyama, and M. Korematsu, “Alkali Treatment of Polyester Fibers.” *Sen-I Gakkaishi*, **16**, 110 (1959).
- 17) T. Tota, “Changes of Tensile Strength and Dyeing Properties of Polyester Films Caused by Alkaline Hydrolysis”, *Jap. Res. Assen. Text. End. Uses*, **21**, 473 (1980).
- 18) 森坂鶴江, “ポリエステル繊維のアルカリ処理における二, 三の検討”, 加工技術, **14**, 129(1979).
- 19) Mitsubishi Chemical Industries Limited “Dyeing Property of Fine Denier Polyester Fibre”, JTN, 67 (1980).
- 20) B. M. Latta, “Improved Tactile and Sorption Properties of Polyester Fabrics through Caustic Treatment”, *Text. Res. J.*, **54**, 766(1984).