

# Sodium ethylene glycolate 용액에 의한 PET 미세사 직물의 분해 특성

## The Characteristics of PET Micro Fiber Fabrics Decomposed by Sodium Ethylene glycol Solution

대구대학교 생활과학대학 의상디자인학과

교수 배정숙

대구효성카톨릭대학교 의류학과

교수 조용석

Dept. of Fashion Design, Daegu University

Prof. : Jung-Sook Bae

Dept. of Clothing and Textiles, Taegu Hyosung Catholic University

Prof. : Yong Suk Cho

### ● 목 차 ●

I. 서론

II. 실험재료 및 방법

III. 결과 및 고찰

IV. 결론

참고문헌

### <Abstract>

PET microfiber fabric dissociation reactions by ethylene glycol (EG) catalyzed by the corresponding EG anions were examined to provide an empirical basis for the improvement of a PET microfiber fabrics. The alkoxide ions, monosodium ethylene glycolate in ethylene glycol solution(MSEG-EG) are prepared by the reaction between NaH and the EG respectively.

The dissociation reactions were carried out until the sample PET microfiber fabrics dissociate up to 80%. Temperature used ranged 100~160°C.

The kinetic behaviors of the dissociated PET microfiber fabrics were examined.

The results are as follows :

1. In all cases, it was found that the PET-alkoxide dissociation rate constants increased exponentially with increasing temperature. The activation energies ( $E_a$ ) of the reactions were 23.31kcal/mol in PET-EG system respectively. The calculated enthalpies of the activated [PET-EG] complexes from the corresponding  $E_a$  values were 22.53 ~ 22.61 kcal/mol, and the entropies were -19.03 ~ -19.24 kcal/mol/K respectively.
2. The kinetic behavior of the PET-alkoxide dissociation reactions examined was explained by the transition state theory. PET-alkoxide transition state is believed to be formed during the ester interchange mechanism between PET and MSEG-EG in the course of the PET dissociation reactions.

## I. 서론

Poly Ethylene Terephthalate (PET)<sup>1)</sup>는 공업적으로 유용한 섬유형성성 고분자이기 때문에 나일론, 아크릴 등과 함께 3대 합성섬유로 발전해 왔다.

PET는 강도, 탄성회복 등 역학적 성질과 형상안정성 및 내열성, 내광성 등이 뛰어나기 때문에 여러 가지 용도에서 우수한 성능을 발휘해 왔다. PET섬유 또한 뛰어난 기계적 성질과 화학적 저항성, easy care성, 형태안정성 등의 특성을 지니고 있으나, PET섬유는 소수성이기 때문에 흡습성의 결여, 필링성, 정전기 발생, 이연소성, 낮은 염색성 등 나쁜 단점도 지니고 있으며 이들을 물리적 또는 화학적 방법으로 원사 제조 단계나 후가공 단계에서 개선하려는 노력으로 다양한 개질 PET섬유<sup>2),3)</sup>가 등장하게 되었다.

직물 후처리 가공에 의한 PET의 개질방법 중의 하나로서는 PET의 촉각개선을 위한 알칼리처리 가공이 영국에서 시작되었고, Dupont사에서도 특허를 획득한바 있으나, 1970년대 중반이후에 일본에서 공업화<sup>4)</sup>되었다.

Hashimoto<sup>5),6)</sup>는 PET가 알칼리에 의하여 분해될 때, 그 표면에서부터 순차적으로 분해되고, 이 때 분해되는 속도는 그 때의 표면적에 비례하며, 알칼리의 농도가 일정하면 미분해분의 증량분율의 평방근은 처리시간에 정비례한다는 실험식을 제안하여 분해속도 상수를 구하였다.

Kook<sup>7)</sup>등은 PET직물을 각종 유기용매와 물의 혼합액으로 전처리하여 팽윤시켜, 알칼리처리하면 PET와의 상호작용이 큰 용매일수록 가수분해속도는 증가한다고 하였다.

Sanders<sup>8)</sup>등은 PET섬유를 수산화나트륨 수용액으로 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, 결정 영역이나 비결정영역에 선택적으로 일어나지 않고, 표면에서 일어나며 분해반응의 초기 단계에서는 고

분자쇄가 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 수산화나트륨 수용액으로 처리하여 처리된 PET섬유의 히드록시말단기와 카복실말단기를 정량하고, 분해율이 증가할수록 카복실기 수는 증가하나 히드록시기 수는 감소한다고 보고한 바 있다.

최근 10여년 동안 폴리에스테르 섬유 제조 공정에서 새로운 원리에 의한 신기술의 개발은 별로 알려지지 않으나 종래의 기술들을 총체적으로 구사하여 천연섬유에서는 전혀 찾아볼 수 없는 합성의 독특한 고질감, 고감성, 고기능성을 겸비한 고부가가치의 폴리에스테르섬유<sup>11),12)</sup>가 출현하게 되었다.

신합섬들은 형상적으로는 극세섬유, 이형단면사, 이수축혼섬사 등을 복합 또는 조합에 의하여 구성되는 감성소재라고 말할 수 있으므로 소재의 주어진 특성을 염색, 가공공정에서 발현시키는 것이 관건이므로 고도의 염색 및 가공기술이 필요하다. 신합섬 직물도 일반적으로 알칼리처리에 의해서 직물의 유연성이나 드레이프성이 부여되나, 감량율의 영향은 대단히 민감하여 감량율의 정확한 조절이 요구된다. 뿐만 아니라 신합섬 직물은 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 요구되고 또한 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구<sup>13),14)</sup>도 많이 보고되고 있다.

그러나 PET극세사 직물은 역시 PET이기 때문에 흡습성의 결여, 필링성, 정전기발생, 이연소성, 낮은 염색성 등 나쁜 단점은 여전히 지니고 있기 때문에 이러한 단점들을 개선하기 위해서는 아직 많은 연구가 필요할 것이라 생각된다.

그러나 이러한 신합섬 직물 특히 극세사 직물에 대한 수산화나트륨에 의한 알칼리 가수분해에 관한

연구가 보고된 바 있으나, 알칼리 처리에 의한 고 촉감부여 및 염색성과 흡습성을 개선하는 연구는 거의 찾아볼 수 없는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 PET극세사 직물에 섬유 고유의 물성 손실을 최소화하면서 부드러운 촉감을 부여함과 동시에 흡습성 및 염색성 등과 같은 물성을 개선할 수 있는 실험적 증명과 그를 뒷받침할 이론을 확립하기 위해서, *mono-sodium ethylene glycolate*의 ethylene glycol (MSEG-EG)용액을 제조하여 PET 극세사 직물에 처리하여 직물의 분해율, 분해 메카니즘 및 분해반응 기구를 추정, 검토하였다.

## II. 실험

### 1. 시료 및 시약

#### 1) 시료

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

#### 2) 시약

Ethylene glycol(EG)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.

### 2. 실험방법

#### 1) Mono-sodium ethyleneglycolate(MSEG)의 stock solution 제조

건조관을 부착시킨 3구 플라스크에 건조된 N<sub>2</sub> gas를 계속 주입하면서 EG 1709ml를 넣고 반응기내의 온도를 20°C이하로 유지시키면서 소정량의 NaH 62.6g을 넣어 반응시켜 3%(W/W)의 stock solution을 제조하고 이 stock solution을 EG로 희석하여 각각 0.5%, 1.0%, 1.5%의 MSEG-EG용액을 제조하여 사

용하였다.

#### 2) MSEG-EG용액에 의한 PET 극세사 직물의 분해

PET 극세사 직물을 2-1의 방법으로 제조한 처리 용액으로 소정의 조건(농도 : 0.5~1.5%, 온도 : 100~160°C, 시간 : 20~100min.)에서 육비 1:150으로 각각 처리하였다.

처리한 시료를 증류수로 80°C에서 1차 세정하고 0.5% 아세트산 수용액으로 중화시킨 후, 다시 증류수로 2차 세정하고, 2cc/t의 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 항량이 되게 한 후 칭량하여, 다음 식에 따라 분해율을 계산하였다.

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

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

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

#### 3) 처리포의 표면조사

시료를 10<sup>-2</sup> mmHg 압력하에서 Au 증착하여 Scanning electron microscope[JSMT200, 日本電子(株)]으로 촬영하여 표면조사를 하였다.

## III. 결과 및 고찰

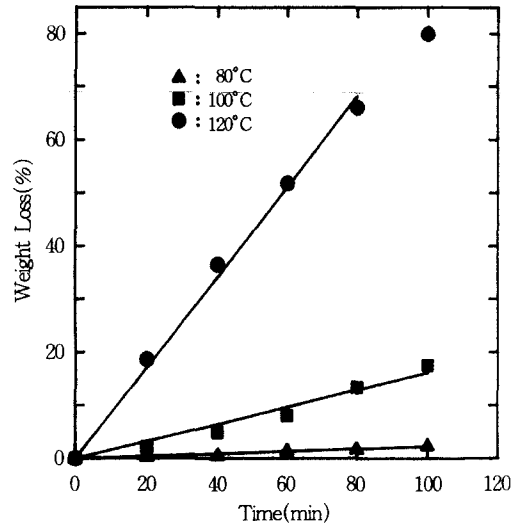
### 1. MSEG-EG 용액에 의한 PET 극세사 직물의 분해율

Monosodium ethylene glycolate의 농도가 0.5% (w/w), 1.0%, 1.5%가 되게 조정된 MSEG-EG 용액 중에서 처리온도를 80°C, 100°C, 120°C에서 처리시간을 20min, 40min, 60min, 80min, 100min으로 변화시켜 가면서 PET 극세사 직물을 분해처리 하였을 때의 분해율을 도시하여 Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3에 나타내

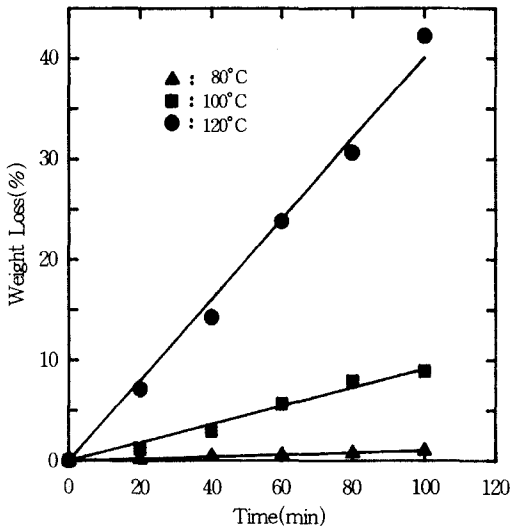
었다.

Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 처리시간이 길어질수록, 처리온도가 높아질수록 분해율은 거의 1차 함수적으로 증가하였다.

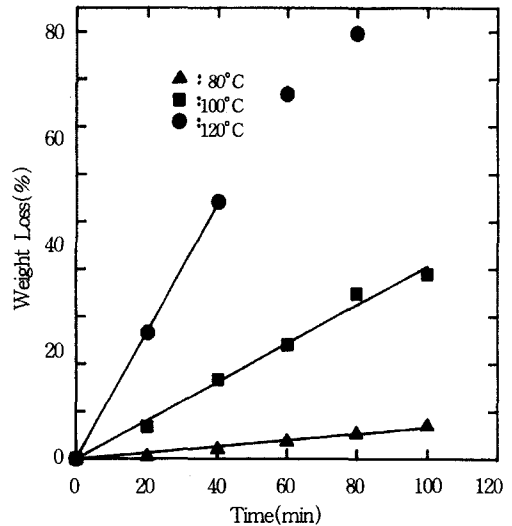
Hashimoto<sup>5),6)</sup>는 PET가 알칼리에 의하여 분해될 때, 그 표면에서부터 순차적으로 분해되고, 이때 분해되는 속도는 그 때의 표면적에 비례한다고 하였으며, Namboori<sup>15)</sup>등은 PET를 수산화나트륨 수용액, sodium methoxide의 methanol용액, sodium isopropoxide의 isopropanol용액, potassium t-butoxide의 butanol 용액으로 처리하여 히드록시기와 각각의 alkoxide anion의 반응성을 비교하고, 분해는 표면부터 우선적으로 일어난다고 보고한 바와 같이 MSEG-EG 용액으로 PET 극세사 직물을 분해하였을 때 처리시간이 길어질수록, 처리온도가 높아질수록 분해율은 1차 함수적으로 증가하는 것은 표면부터 순차분해가 일어나기 때문이라 생각되며, 처리온도가 상승함에 따라 치밀하고 강직한 PET의 분자쇄가 열에너지를 받아 유연하게 되어 MSEG에 의한 분해반



<Fig. 2> Weight loss of PET microfiber fabric with respect to time at various temperatures in 1.0% MSEG-EG solution.



<Fig. 1> Weight loss of PET microfiber fabric with respect to time at various temperatures in 0.5% MSEG-EG solution.



<Fig. 3> Weight loss of PET microfiber fabric with respect to time at various temperatures in 1.5% MSEG-EG solution.

응이 용이해지기 때문이라고 생각된다.

뿐만아니라 동일한 온도에서는 처리액의 농도가 높아질수록 분해율이 1차 함수적으로 증가하므로 동일한 분해율인 경우 처리액의 농도가 높으면 처리시간이 단축됨을 알 수 있다.

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

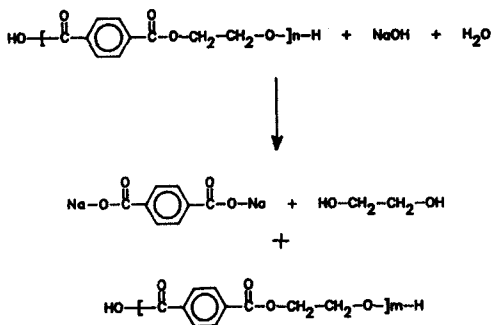
2. PET 분해 반응

PET 섬유는 수산화나트륨에 의해서는 Scheme 1과 같이 부분 가수분해하여 disodium terephthalate와 ethylene glycol을 생성하는 것으로 알려져 있다.

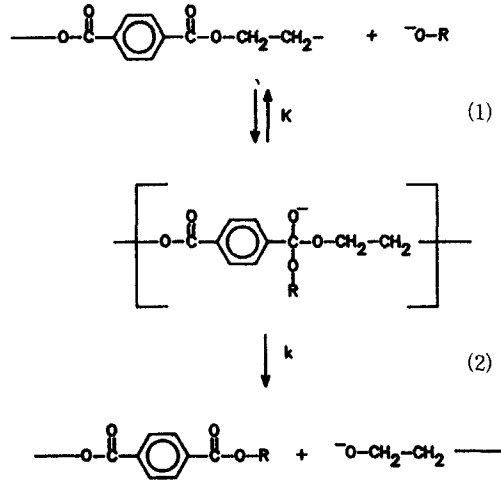
그러나, alkoxide anions을 함유하고 있는 알코올용액 중에서 PET의 분해는 Scheme 2와 같이 염기의 존재 하에서 에스테르 교환반응 메카니즘<sup>16)</sup>을 거쳐 진행된다.

Hashimoto<sup>6)</sup>와 Kuriyama<sup>17)</sup>등에 의한 실험을 통해 PET 분해반응속도를 시간에 따른 표면적 감소율로 측정하여 계산한 바 있으며, Le Châtelier의 원리<sup>18)</sup>에 의해 표면적 감소에 따라 감소하는 PET 말단 반응기의 감소에 의해 발생하는 반응속도치는 극부평형 상태에서 자동보상(auto-regulation)되어 전체 반응속도에는 아무런 영향을 끼치지 않는다.

이러한 원리에 의해 고체상 PET 섬유의 기하학



<Scheme 1> Hydrolysis reaction mechanism of PET.



<Scheme 2> Ester interchange reaction mechanism of PET

적인 형태는 반응 속도와는 무관하다. 따라서 식 (1)과 같이 시료의 표면적과 무관한 실험적으로 측정이 가능한 weight loss(%) ratio로 직접 전환할 수 있다.

$$\frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100 = k(S)_0 \cdot t - (1/2)(k(S)_0 \cdot t)^2 + (1/6)(k(S)_0 \cdot t)^3 \dots \tag{1}$$

$$\frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100 = \text{Weight Loss}(\%) = k(S)_0 \cdot t \tag{2}$$

식 (2)에 의하면 alkoxide에 의한 PET 시료의 Weight Loss(%)는 시간에 대해 일차 함수적으로 증가하게 된다. 실제 앞에서 보여준 처리시간에 따른 Weight Loss(%)를 일차 함수적인 선형증가 경향을 보여주고 있다.

Fig. 1~Fig. 3에 나타난 바와 같이 처리온도별로 시간에 따른 분해율의 기울기들을 최소자승법(least square fit)으로 PET-alkoxide 분해 반응속도상수를 구할 수 있다. Table 1, Table 2에 이렇게 구한 MSEG-EG에 대한 PET 분해 반응속도상수를 온도 및 농도에 따라 나타내었다.

한편, 분해 반응속도상수는 반응물의 농도에는 무

&lt;Table 1&gt; The rate constant

Reactant	Temperature (°C)	Slope(/min)	k(Wt%/min)
0.5 wt% MSEG-EG	80	0.01027	0.02054
	100	0.09117	0.18234
	120	0.40091	0.80182
1.0 wt% MSEG-EG	80	0.02273	0.02273
	100	0.16167	0.16167
	120	0.85245	0.85245
1.5 wt% MSEG-EG	80	0.06604	0.04402
	100	0.40514	0.27009
	120	1.35023	0.90015

&lt;Table 2&gt; Averaged Reaction Rate Constant

Reactant	Temperature (°C)	Slope(/min)	k(Wt%/min)
k(Wt%/min)	0.02910	0.20470	0.85147

관한 온도 의존 함수이므로 온도가 같을 때 반응물의 분해 반응속도상수는 같아야 한다. Table 1에 보여준 바와 같이 동일한 온도에서 측정된 속도상수들을 살펴보면 80°C에서 0.5 wt% MSEG-EG 용액 속에서의 분해 반응속도상수는 0.02054(/wt%min), 1.0 wt% MSEG-EG 용액 속에서의 분해 반응속도상수는 0.02273(/wt%min), 1.5wt% MSEG-EG 용액 속에서의 분해 반응속도상수는 0.04402(/wt%min)를 나타내고 있다.

일반적으로 화학반응 속도상수는 온도가 높을수록 커지는 것으로 알려져 있으며 속도상수는 모든 경우 온도가 높을수록 커지며, 농도의 변화에 따른 반응속도 상수변화는 거의 없음을 알 수 있다. 이는 반응속도 상수로 온도에만 의존하며 농도와는 무관하다는 반응속도 이론에 의한 결과라 할 수 있다. 이러한 반응속도상수의 온도 의존성은 Arrhenius에 의해 경험적으로 얻어진 다음의 Arrhenius식으로 나타난다.

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

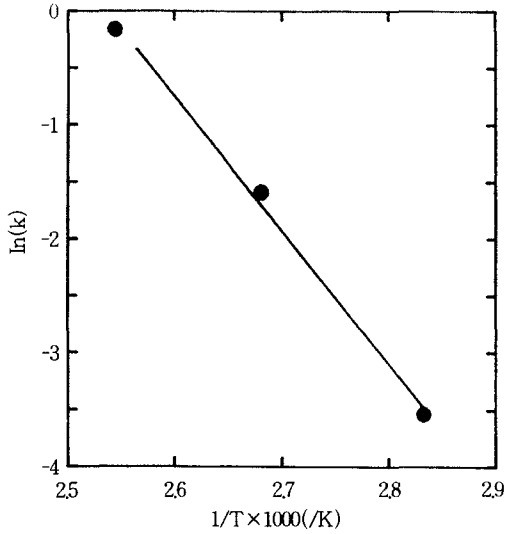
여기서 A, E<sub>a</sub>, R, T는 각각 순서대로 preexponential factor, activation energy, 기체상수, 절대온도이

며 A는 PET와 alkoxide ion간의 충돌빈도를 나타내며 exp(-E<sub>a</sub>/RT)는 PET-alkoxide 착물의 형성확률을 나타낸다.

따라서 alkoxide 종류에 따른 PET 섬유의 분해반응속도를 활성화 에너지들을 계산하여 비교해 보는 것은 alkoxide 종류에 따른 PET-alkoxide 분해속도 변화를 이해하기 위한 필수적인 단계라고 믿어진다. 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 그때의 선형감소 기울기는 E<sub>a</sub>/R이 되고 절편은 ln A가 된다. Table 2의 평균값을 이용하여 구한 PET-alkoxide ion 분해반응들의 ln k를 1/T에 따라서 도시한 것이 Fig. 4이다. 이 그림들을 살펴보면 예측했던 바와 같이 모든 경우 좋은 ln k와 1/T의 선형관계식이 성립한다는 것을 알 수 있다. 각종 PET-alkoxide ion계의 활성화 에너지와 ln A값은 Fig. 4의 기울기와 절편을 최소자승법으로 구하여 계산하였다. 그 결과는 Table 3에 나타내었다.



<Fig. 4> Arrhenius plot for dissociation reaction of PET microfiber fabric by MSEG-EG solution.

<Table 3> Activation Energy

Complex	Ea(kcal/mol)	A(/wt%/min)
PET-EG	23,31	8,322 × 10 <sup>12</sup>

PET-alkoxide ion complex 형성시의 활성화 에너지를 구했으므로 이를 이용하여 intermediate state에서의 엔탈피(ΔH\*)와 엔트로피(ΔS\*) 값의 변화를 Eyring식<sup>19)</sup>을 이용하여 계산하였다.

$$k \approx \frac{rT}{h} \cdot \frac{RT}{P^\circ} \exp(-\Delta G^*/RT) \equiv B \exp(-\Delta G^*/RT) \dots (5)$$

식(5)에서 k, R, h, P°, ΔG\*는 각각 순서대로

Boltzmann constant, gas constant, Plank constant, 표준상태의 압력 및 표준상태의 활성화 착물형성 Gibbs 자유 에너지를 나타낸다. ΔG\*는 다시 식(6)과 같이 표준상태의 활성화 착물형성 엔트로피(ΔS\*)와 엔탈피(ΔH\*)로 나타낼 수 있다.

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \dots (6)$$

한편, 용액 반응에서

$$\Delta H^* = E_a - RT \dots (7)$$

의 관계가 성립하므로, 식(6), (7)를 식(5)에 대입하여 앞절의 Arrhenius식과 비교하면,

$$\Delta S^* = R \left( \ln \frac{A}{B} - 1 \right) \dots (8)$$

이들 관계식에 의해 계산된 PET-alkoxide ion transition state ΔH\*, ΔS\*, ΔG\* 값들은 Table 4에 나타냈다.

Table 4에 나타난 ΔH\*의 값의 평균치를 조사해 보면 PET - EG는 ≈ 22.6 Kcal/mol로서 열역학의 정의에 의하면 엔탈피 값의 변화는 압력이 일정할 때 반응계에 유입하는 열량을 나타내는 것이므로 PET-alkoxide 착물 형성을 위해 가해 주어야 할 열량이다.

한편 엔트로피의 열역학적인 정의는 반응계의 어떤 주어진 온도 하에서 가해 준 열량의 분산정도를 나타내는 것으로 반응계내의 통계역학적으로 정의된 반응계의 무질서도와 똑같은 물리적인 뜻을 가진다.

Table 4의 주어진 결과를 보면 착물을 형성할 때 PET-EG는 약 -19.1 cal/mol/K로써 엔트로피가 감소함을 보여 같은 엔트로피 감소 현상은 착물의 형성을 위해 자연스럽게 나타나는 현상으로써 가해준

<Table. 4> Activation Parameters

Complex	Temperature (°C)	k (/wt%/min)	ΔH* (kcal/mol)	ΔS* (cal/mol/K)	ΔG* (kcal/mol/K)
PET-EG	80	0.02910	22.61	-19.03	29.33
	100	0.20470	22.57	-19.14	28.37
	120	0.85147	22.53	-19.24	30.09

열량 즉  $\Delta H^*$ 의 일부가 PET-alkoxide 착물결합의 형성을 위해 분산되지 않고 축적되어 있음을 나타낸다고 할 수 있다.

이에 따르면 계산된 PET-alkoxide의  $\Delta G^*$ 의 값이 PET-EG는  $\approx 29$  Kcal/mol이며  $\Delta G^*$ 는 형성된 착물의 안정도를 나타낸다고 볼 수 있으므로, 온도가 증가할수록  $\Delta G^*$ 가 증가하는 경향은 형성된 활성화 착물이 고온으로 갈수록 불안정하여 PET분해반응의 반응속도를 결정해 주는 유효 단계의 반응속도가 온도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타낸다고 할 수 있다.

### 3. 분해 메카니즘

MSEG-EG 용액에 의한 PET 극세사 직물의 분해시, 동일한 온도에서는 처리시간이 길어질수록 분해율이 증가하고, 동일한 분해율인 경우는 처리액의 농도가 높아질수록 처리시간이 단축된다.

분해속도상수(k)는 온도가 상승함에 따라 급격하게 증가하는 지수 함수적인 관계를 나타내고, MSEG-EG 용액에 의한 PET 극세사 직물의 분해시 활성화 에너지( $E_a$ )는 23.31kcal/mol로서 비교적 큰값을 가지는 것으로 보아서 온도 의존성이 크다. 이는 치밀하고 강직한 PET의 분자쇄가 열에너지를 받아서 유연하게 되어야만 MSEG에 의한 분해반응

이 용이하게 되어 활성화 착물을 만들 확률이 커지기 때문이다.

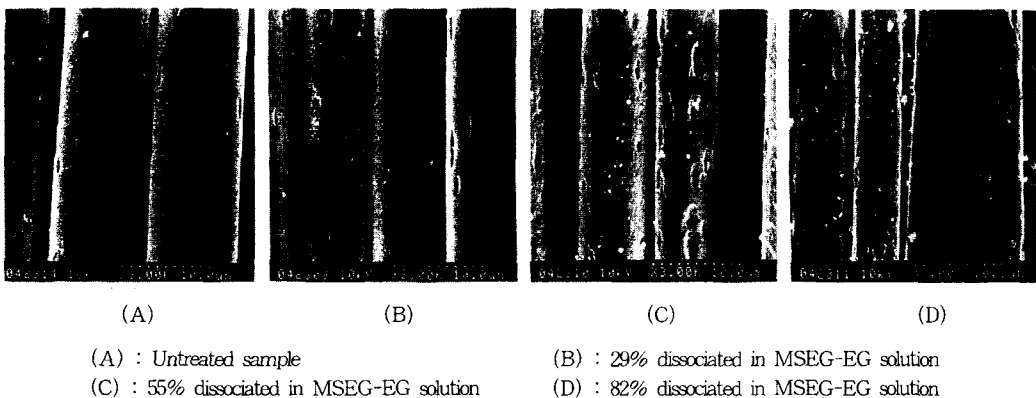
또한  $\Delta H^*$ 가 22Kcal/mol 이상의 비교적 큰 값을 나타내었고,  $\Delta S^*$ 는 비교적 작은 최대 19cal/mol/K의 음의 값을 나타내고 있으므로 친핵성 에스테르 교환반응 메카니즘에 의한 PET-alkoxide ion 착물은 불안정하여 일단 착물을 형성하면 빠른 속도로 반응이 진행되는 것으로 추정할 수 있다.

한편  $\Delta G^*$ 가 약 29kcal/mol 정도의 비교적 큰 값을 나타내는 것은 형성되는 complex의 양은 반응물의 양에 비해 매우 적다는 것을 나타내고, 이는 이 반응 메카니즘의 처음 평형단계가 RDS임을 나타내는 전형적인 intermediate state에 의해 전체 반응속도가 제어되는 경우에 자주 발견되는 현상이다.

이와 같은 결과들을 토대로 해서 MSEG-EG 용액에 의한 PET 극세사 직물의 분해도 역시 Scheme 2에서와 같은 intermediate state에 의한 반응속도가 결정되는 친핵성 에스테르 교환반응을 거쳐서 일어나는 것으로 추정된다.

### 4. PET 극세사 직물의 표면조사

Fig. 5는 MSEG-EG 용액으로 처리한 PET 극세사 직물의 표면을 주사 전자현미경으로 촬영한 사진이다. 미처리 시료는 표면이 평활함에 비하여, 처



<Fig. 5> Scanning electron microscope of various dissociated PET microfibrer fabric



리한 시료는 요철을 이루고 있고, 처리시간이 길어 질수록 즉 분해 비율이 증가함에 따라서 요철을 이루는 홈이 점차 커짐을 볼 수 있다. Toda<sup>20)</sup> 등은 PET가 수산화나트륨에 의해서 가수분해 될 때 표면부터 분해되지만, 표면 중에서도 비결정영역 부분이  $^{-}OH$ 의 공격을 먼저 받아 분해되고, 이 때문에 비결정 부분에서 가수분해 된 표면적이 증대되며, 거기서 점점 내부로 분해가 진행이 되어간다고 하였다. 또한 森坂<sup>21)</sup> 등은 섬유내부에 포함되어 있는 void가 이 핵이 되어, 분해가 진행됨에 따라 void가 점점 커져 표면적이 증대되어, 가수분해가 활발하게 이루어져 생긴 것이며, 특히 dull 섬유의 공격은 소염제인 산화티탄에 함유되어 있는 공기에 의하여 방사 중에 생긴 것이 대부분이라고 하였다.

PET 극세사 직물이 MSEG-EG액에 의해서 분해 될 때, 표면요철이 생성되는 것은 표면 중에서 비결정부분이  $^{-}O-CH_2-CH_2-OH$ 의 공격을 먼저 받아 요철이 생성되고, 거기서 점차 내부로 분해가 진행되어 생긴 것이라고 추정된다.

#### IV. 결 론

PET 극세사 직물에 부드러운 촉감을 부여함과 동시에 흡습성 및 염색성을 개선할 수 있는 실험적 증명과 이를 뒷받침할 이론을 확립하기 위한 기초적인 연구로서, monosodium ethylene glycolate의 ethylene glycol(MSEG-EG)용액을 제조하여 PET 극세사 직물에 처리하고 그 분해속도 상수, 활성화 에너지를 산출하여 직물의 분해율, 분해 메카니즘 및 분해반응기구를 추정하고 연구 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MSEG-EG 용액에 의한 PET 극세사 직물의 분해시, 처리시간이 길어질수록, 처리온도가 높을수록 지수 함수적인 관계를 가지며, 이는 치밀하고 강직한 PET분자쇄가 열에너지를 받아 유연하게되어 직물의 표면부터 순차적으로 분해가 일어나는 것으로 추정된다.
2. MSEG-EG 용액에 의한 PET 극세사 직물의 분해 거동은 에스테르 interchange reaction에

의한 [PET-alkoxide ion] transition state의 형성속도에 따라 제어되는 것으로 추정된다.

#### ■ 參考文獻

- 1) H. F. Mark and N. M. Bikales, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley-Interscience, Suppl., 1, (1976), 444.
- 2) J. G. Smith, C. J. Kibler, and B. J. Sublett, "Preparation of Poly(methylene terephthalate)", J. Polym. Sci. Part A-1, 4, (1966), 1851.
- 3) L. H. Buxbaum, "Solid-state Polycondensation of poly (butylene Terephthalate)", J. Appl. Polym. Sci., 35, (1979), 59.
- 4) A. Adly and M. Gorrafa, "Caustic Treatment of Polyester Filament Fabrics", Textile Chemist and Colorist, 12, (1980), 83.
- 5) T. Hashimoto, "Alkali Treatment of Tetonon (Polyethylene Terephthalate Fiber)(II). Some Observations on the Mechanism of Solubility of Tetonon In Aqueous or Alcoholic Alkaline Solution", Sen-I Gakkaishi, 15, (1959), 794.
- 6) T. Hashimoto, "Alkali Treatment of Tetonon (Polyethylene Terephthalate Fiber)(I). Treatment with Aqueous Caustic Soda Solution", Sen-I Gakkaishi, 14, (1958), 510.
- 7) Y. H. Kook, and C. N. Choi, "A Study on the Weight Loss of Polyester Fabric in Caustic Soda Solution of Organic Solvent/Water", J. Kor. Soc. Text. Eng. Chem, 21, (1984), 13.
- 8) E. M. Sanders, and S. H. Zeronina, "An Analysis of the Moisture-Related Properties of Hydrolyzed Polyester", J. Appl. Polym. Sci, 27, (1982), 4477.
- 9) J. Dave, R. Kumar, and H. C. Srivastava, "Studies on Modification of Polyester Fabrics I: Alkaline Hydrolysis", J. Appl. Polym. Sci., 33, (1987), 455.
- 10) H. Narita, and Y. Okuda, "The Change of End Groups of Polyester Fiber by caustic Treatment", Sen- I Gakkaishi, 44, (1988), 137.

- 11) 小田文治, “多様化する新合織” エアフル 質感素材『オーデイ』, 加工技術 26, (1991), 301.
- 12) 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, (1991), 311.
- 13) 鈴木孝三, “新合織と染色加工, ニュポリエステルと染色加工技術の對應”, 加工技術, 25, (1990), 243.
- 14) 中尾新平, “新合織の染色・捺染における問題点について”, 繊維加工 43, (1991), 646.
- 15) C.G.G. Namboori and M.S Haith, “Steric Effects in the Basic Hydrolysis of Poly(ethylene. Terephthalate)”, J.Appl. Polym.sci., 12, (1968), 1999.
- 16) J. Milgrom, *Plastics Recycling*, Hanser Publisher, N.Y. (1992), 59.
- 17) S. Kuriyama, and M. Korematsu, “Alkali Treatment of Polyester Fibers,” *Sen-I Gakkaishi*, 16, (1959), 110.
- 18) D. H. Andrews, *Introductory Physical Chemistry*, McGraw-Hill, N.Y. (1970), 241.
- 19) H. Eyring, S. H. Lin, and S. N. Lin, *Basic Chemical Kinetics*, Chap. 4, John Willy & Sons, N. Y. (1980), 123.
- 20) T. Toda, “Changes of Tensile Strength and Dyeing Properties of Polyester Films Caused by Alkaline Hydrolysis”, *Jap. Res. Assen. Text. Ind. Uses*, 21, (1980), 473.
- 21) 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, (1979), 129.