

<研究論文(學術)>

Ethoxylated Alkylaminoanthraquinone에 의한 PET의 표면개질 - Spacer의 길이에 따른 흡착거동 -

최영주 · ¹윤남식

경북대학교 염색공학과
(2003. 4. 15. 접수/2003. 6. 12. 채택)

Surface Modification of PET with Ethoxylated Alkylaminoanthraquinone - Effect of Spacer on the Adsorption Behavior -

Yongzhu Cui and ¹Namsik Yoon

Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea
(Received April 15, 2003/Accepted June 12, 2003)

Abstract—Surface modification of poly(ethylene terephthalate) (PET) films by treatment with ethoxylated alkylaminoanthraquinones which was synthesized by the reaction of 1-aminoanthraquinone with poly(ethylene glycol) via a series of methylene spacer were investigated. The synthesized ethoxylated alkylaminoanthraquinones showed definite cloud point as in nonionic surfactants, and the adsorption of the compounds on PET increased near the cloud point. At same temperature the adsorption increased with the length of methylene spacer; hexyl-, octyl-, and decyl-. The adsorption was limited to the extreme surface of PET film, which made the surface of PET film hydrophilic by reducing water contact angle.

Keywords : Poly(ethylene terephthalate), Surface modification, Methylene spacer, Exhaustion, Cloud point, Water contact angle, XPS

1. 서 론

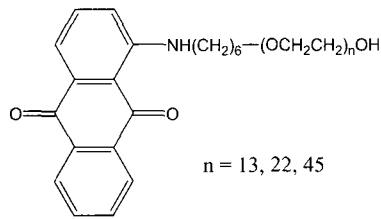
폴리에스테르섬유는 고강도, 고내열성 그리고 형태안정성과 속건성이 우수하다는 장점에도 불구하고 약품에 대한 반응성이 부족하기 때문에 일반 가공공정에서 가공제를 부여하는데 많은 제한을 받고 있다. 폴리에스테르섬유의 이러한 단점을 보완하기 위해 여러 가지 표면개질에 관한 연구가 많이 진행되어 있다. 용융 방사 시에 가공제를 첨가하거나^{1,2)} 혹은 수지를 병용하여 가공제를 부여하거나^{3,4)} 또는 물리적인 플라즈마가공⁵⁻⁸⁾, 알칼리 감량처리⁹⁻¹¹⁾ 및 그래프트화 가공방법^{12,13)} 등이 개

발되어 있다. 그러나 이러한 방법들에 의해 처리된 가공소재는 섬유자체의 물성 저하, 세탁 견뢰도 저하, 촉감불량 및 공정상의 복잡화 등 문제점들이 있어 이에 대해 아직도 많은 연구개발의 여지가 있다.

본 연구는 염색에서와 같은 흡진처리에 의해 폴리에스테르섬유에 가공제를 부여함을 목적으로 하여, 전보¹⁴⁾에서는 ethoxylated hexylaminoanthraquinone (scheme 1)을 합성하여 폴리에스테르섬유에 처리함으로써 친수화 처리가 가능함을 보고하였다.

Ethoxylated hexylaminoanthraquinone의 구조 중 소수성인 anthraquinone부분은 폴리에스테르와 친화력이 있어 화합물을 섬유에 고정하는 역할을 하며 polyethylene oxide 부분은 폴리에스테르 표면을 친수화 시키는 것으로 생각된다.

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-950-5642 ; Fax. : +82-53-950-6617 ; e-mail : nsyoon@kyungpook.ac.kr



Scheme 1. Structure of 1-(6-ethoxylated hexylamino) anthraquinone.

친수화의 정도는 polyethylene oxide의 길이와 관계가 있을 것으로 생각되지만 섬유에의 흡착에는 anthraquinone부분뿐만 아니라 anthraquinone과 polyethylene oxide를 연결하는 메틸렌 spacer의 길이도 크게 영향을 줄 것으로 생각된다¹⁵⁾.

따라서 본 연구에서는 전보에 이어 동일한 친수성 및 소수성기를 연결하는 메틸렌 spacer의 길이를 변화시켜 그에 따른 흡착거동 및 표면성질의 변화에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

사용한 필름은 두께 15.2 μm 의 PET필름(Kolon, FV64)으로서 적당한 크기로 절단하여 5시간 아세톤으로 세척한 후 건조하여 사용하였다.

합성에 사용된 1-aminoanthraquinone(Aldrich, 1급)은 ethanol(덕산, 99.5%, 1급)을 사용하여 재결정한 후 사용하였고, polyethyleneglycol(PEG) (평균분자량 1000 g/mole, Aldrich, 1급)은 toluene과 공비 증류하여 수분을 완전히 제거한 후 사용하였으며, 1,6-dibromohexane, 1,8-dibromooctane, 1,10-dibromodecane(Aldrich, 1급)은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

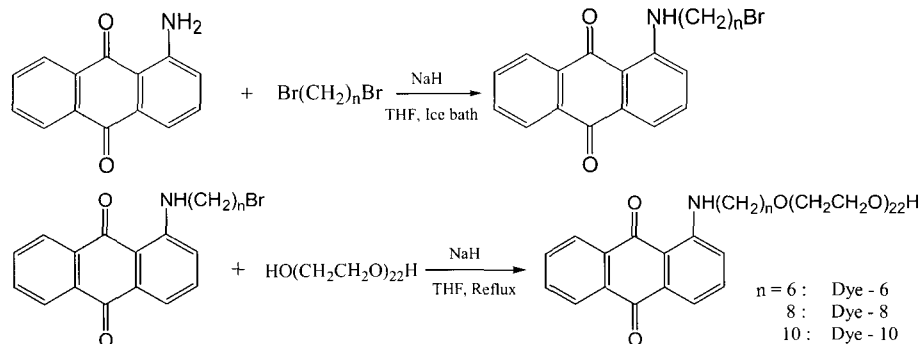
용매로 사용한 tetrahydrofuran(THF)(덕산, 1급)은 sodium상에서 건조한 후 증류하여 사용하였다. Sodium hydride (Kanto chemical, 1급, 일본)는 hexane을 사용하여 과라핀을 충분히 제거한 후 사용하였다.

2.2 기기

¹H-NMR은 Bruker Avance Digital 400 spectrometer(400 MHz), UV/Visible spectra는 Shimadzu UV-2100 spectrophotometer, mass spectra는 HP 6890 GC-Mass spectrometer를 사용하였다. 염색기는 고압 pot형의 Auto Textile Dyeing Machine(대림, 한국), 접촉각측정기는 Erma Contact Angle Meter Model G-1, 표면분석용 XPS는 VG ESCALAB 250을 사용하였다.

2.3 Ethoxylated Alkylaminoanthraquinone합성 (Scheme 2)

정제된 1-aminoanthraquinone 10.0g(44.80mmol)을 200 ml의 THF에 충분히 용해시킨 후, 질소기류 하에서 1.29g(53.80mmol)의 sodium hydride를 용해시킨 ice bath로 냉각된 THF용액에 서서히 주입하여 2시간 동안 deprotonation시켰다. Deprotonation이 끝난 후 43.72g(180mmol)의 1,6-dibromohexane을 투입하여 10시간동안 환류시켰다. 반응물을 여과한 후 여액을 증류하여 용매를 제거하고, n-hexane으로 추출하여 미반응의 고체 1-aminoanthraquinone을 제거하였다. n-Hexane을 증류하여 얻어진 농축액을 silica column(n-hexane)을 통과시켜 잔류 1,6-dibromohexane 등을 제거하고 dichloromethane/n-hexane 혼합물로 용출시킴으로서 1-(6-bromohexylamino)anthraquinone을 분리하였다. 1,8-Dibromooctane 및 1,10-dibromodecane을 사용한 경우에도 해당하는 당량을



Scheme 2. Synthesis of 1-(6-ethoxylated alkylamino) anthraquinone.

사용하여 같은 방법으로 합성하였다.

공비증류에 의해 건조된 PEG(평균분자량 : 1000 g/mole, 약 22 ethylene oxide 반복단위에 상당) 10.36mmol을 20ml의 THF에 용해시킨 후, 이것을 소량의 THF에 용해시킨 0.32g(13.3mmol)의 sodium hydride가 들어있는 반응기에 넣어서 상온에서 약 2시간동안 deprotonation시킨다. 반응이 종료되면 위에서 합성된 bromoalkylamino anthraquinone 10.36 mmol을 60ml의 THF에 용해시켜 첨가한 후 환류 조건에서 15시간 반응시켰다. 반응물을 여과한 후 여액을 증류하여 용매를 제거하고, n-hexane으로 추출한 후 건조함으로서 최종 생성물인 1-(6-ethoxylated alkylamino)anthraquinone을 얻었다.

2.4 운점(cloud point) 측정

1% 수용액을 시험관에 넣고 서서히 승온시켜 용액이 탁해질 때의 온도와 다시 서서히 냉각하여 투명하게 될 때의 온도를 측정하였다. 3회 측정치의 평균치를 운점으로 하였다.

2.5 염색성 및 흡착등온선

합성된 염료의 온도에 따른 PET에의 염착성을 알아보기 위해 용비 250:1, 합성된 염료를 5% o.w.f.로 하여 70°C에서 30분간에 걸쳐 각각 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 130°C 까지 승온시키고, 각 온도에서 60분간 염색하였다. 염색이 끝난 PET 필름은 아세톤으로 3회 세척한 후 진공 건조하였다. 건조된 PET 필름을 적당량 평량하여 DMF로 90°C에서 염료를 완전히 추출하고, 분광광도계를 사용하여 흡광도를 측정한 후 미리 작성한 검량선 으로부터 흡착량을 구하였다.

2.6 흡착등온선

2.5%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% o.w.f.의 농도를 사용하여 용비 1:5000의 무한 염욕 조건으로 130°C에서 평형에 도달할 때까지 처리하였다.

2.7 물점촉각 측정

시료 필름 위에 약 0.6ml의 증류수를 떨군 다음 이 물방울의 접촉각을 측정하였다. 각 시료마다 세 군데에서 측정된 값의 평균치를 취했으며 측정 오차는 1°내외였다.

2.8 XPS 분석

처리된 시료의 표면과 그 내부의 화학적 조성변

화를 알아보기 위해 에칭에 의해 원소조성을 분석하는 방법으로 C_{1s}와 O_{1s}의 조성비율을 측정한 후 그들의 피크 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염료의 합성

합성된 1-(6-bromohexylamino)anthraquinone의 경우 68.3%의 수율로 얻어졌으며 1-(8-bromooctylamino)anthraquinone은 64.8%, 1-(10-bromodecylamino)anthraquinone은 65.5%의 수율로 합성되었다.

Fig. 1은 1-(6-bromohexylamino)anthraquinone의 ¹H-NMR spectrum 으로 데이터를 요약하면 다음과 같다.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ 1.53-1.93(-(CH₂)₂-, m, 8H), 3.32-3.37(-(CH₂Br)-, m, 2H), 3.40-3.45(-(NHCH₂)-, m, 2H), 7.04-8.28(aromatic protons, m, 7H), 9.75(-NH-, s, 1H)

1-(8-bromooctylamino)anthraquinone과 1-(10-bromodecylamino)anthraquinone의 경우에도 유사한 spectrum이 얻어졌으나 δ 1.53-1.93의 메틸렌 수소의 숫자가 해당하는 수소의 숫자만큼 많이 나타나는 것을 확인하였다.

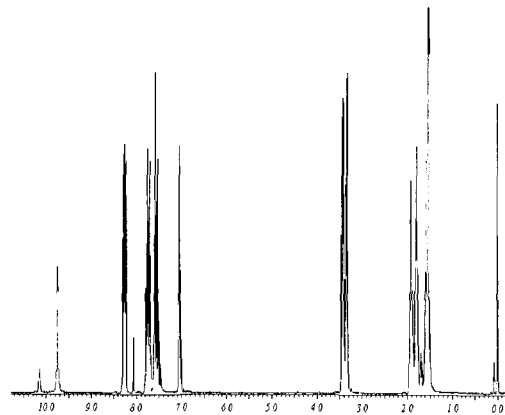


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of 1-(6-bromo hexylamino)anthraquinone.

Fig. 2는 합성된 1-(6-bromohexylamino)anthraquinone의 mass spectrum으로 질량/하전 비(m/z) 387에서 분자피크가 나타나 1-(6-bromohexylamino)anthraquinone의 실제 분자량 387과 일치하며 브롬의 동위원소 피크까지 확인할 수 있어 목적물질이 정확히 합성되었음을 알 수 있다.

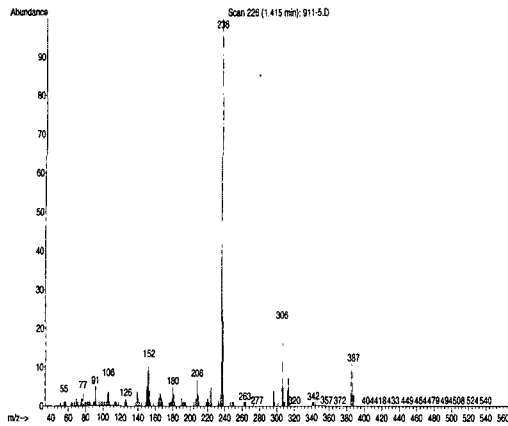


Fig. 2. Mass spectrum of 1-(6-bromo hexylamino) anthraquinone.

한편 최종 합성물인 Dye-6, Dye-8 및 Dye-10의 경우 각각 51.9%, 50.1%, 51.3%의 수율로 합성이 되었으며, 3종 모두 최대흡광 파장이 506nm로 오렌지색을 나타내었다. 본 실험은 PET섬유에 친수성을 부여하기 위한 것으로 합성된 물질이 무색인 것이 바람직하지만 본 연구에서는 정량적인 편의를 위해 오렌지색인 3종의 화합물을 그대로 사용하였다. 합성된 3종의 화합물의 몰 흡광계수는 각각 3.9×10^3 , 5.3×10^3 및 6.8×10^3 L/mole · cm로 나타났다.

최종 생성물인 Dye-6의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 Fig. 3에 나타내었으며 데이터를 요약하면 다음과 같다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1.44-1.78(- CH_2)-, m, 8H), 3.33-3.45(- NHCH_2)-, m, 2H), 3.65(- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)-, t), 7.05-8.29(aromatic protons, m, 7H), 9.75(-NH-, s, 1H)

Dye-8 및 Dye-10의 NMR spectra도 spacer 메틸렌의 수소의 숫자가 증가한 것을 제외하고는 Dye-6과 동일하였다.

3.2 합성된 염료의 PET의 흡착거동

합성된 염료들은 소수성의 anthraquinone기와 친수성의 polyoxyethylene기를 동시에 가지고 있어 일반적인 비이온계 계면활성제와 매우 유사한 형태를 하고 있다. 일반적으로 polyoxyethylene계 비이온 계면활성제의 경우 수용액 중에서 특정온도 이상에서 수소결합에 의해 수화된 물이 떨어져 용해도가 감소하게 되어 운점(cloud point)을 나타낸다. 본 실험에서 합성된 3종의 화합물에 대해 운점을 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. 표에서

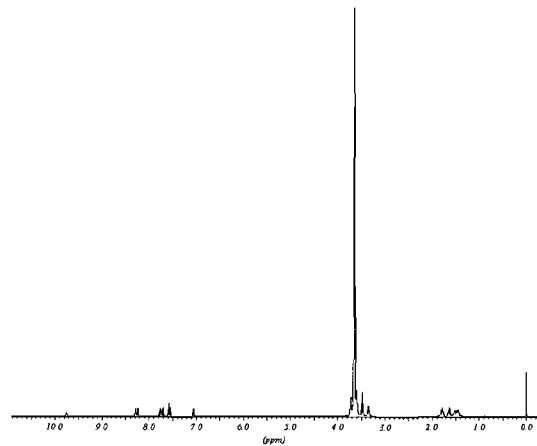


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of Dye-6.

와 같이 3종의 화합물 모두 운점을 나타내고 있으며, spacer의 methylene 개수가 6, 8, 10으로 증가함에 따라 운점은 약간 저하되는 것으로 나타났다. 이는 일정한 친수성기에 대해 소수성인 메틸렌기가 증가하기 때문으로 생각된다.

Table 1. Cloud points of dyes

	Cloud point(°C)
Dye-6	90 ~ 95
Dye-8	88 ~ 93
Dye-10	85 ~ 90

5% o.w.f.의 합성된 염료를 사용하여 1시간 동안 PET 필름을 염색하였을 때 온도에 따른 흡착량을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서와 같이 온도에 따라 흡착량은 증가하고 있으며, spacer의 메틸렌기가 길어질수록 흡착량은 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 methylene기의 길이가 길어짐에 따라 염료의 소수성이 커지게 되어 소수성인 PET에의 흡착이 용이하기 때문으로 생각된다. 또한 온도에 따른 흡착량은 90°C 근처에서 급격히 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 앞에서 측정된 염료들의 운점과 관계가 있는 것으로 보인다. 즉 3종의 염료는 약간의 차이는 있으나 모두 90°C 근처에서 운점을 나타내고 있어, 90°C 이하에서는 물에 대한 용해도가 비교적 높지만 90°C 이상에서는 용해도가 급격히 떨어지면서 염료의 분배가 소수성인 PET쪽으로 커지게 되어 흡착량이 증가하는 것으로 생각된다.

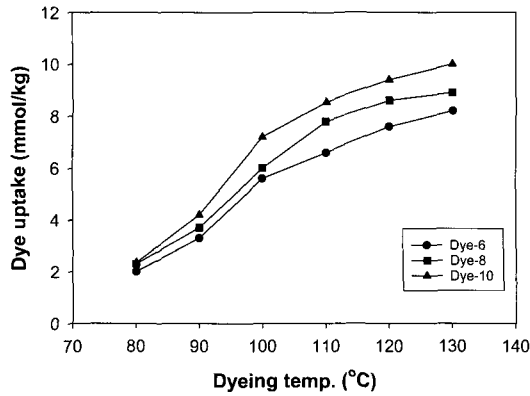


Fig. 4. Dye uptakes of PET films dyed for 60 minutes under the condition of 5% owf of dyes at liquor to fiber ratio of 250:1.

Fig. 5는 130°C에서 합성된 염료들의 PET에의 흡착등온선을 나타낸 것이다. Fig. 4에서와 마찬가지로 소수성이 큰 Dye-10의 흡착량이 가장 높게 나타났으며 소수성이 낮은 Dye-6는 비교적 낮은 흡착량을 나타내고 있다. 그러나 Dye-6의 경우에도 10mmol/kg 이상의 흡착량을 나타내고 있는데 이는 염료가 수용성인 것을 고려하면 매우 높은 흡착량이다. 이는 앞에서와 마찬가지로 실온에서는 물에 쉽게 용해되지만 130°C는 합성된 염료의 운점 이상의 온도이기 때문에 용해도가 크게 저하하여 소수성인 PET에도 흡착이 가능하기 때문으로 예상할 수도 있다. 그러나 용해도가 저하된다고 해서 polyoxyethylene기를 가진 합성된 염료들이 소수성인 PET의 내부로 확산해 들어간다고 보는 것은 상당한 무리가 있다. 따라서 PET에 흡착된 염료들의 분포에 대한 고찰이 필요하다.

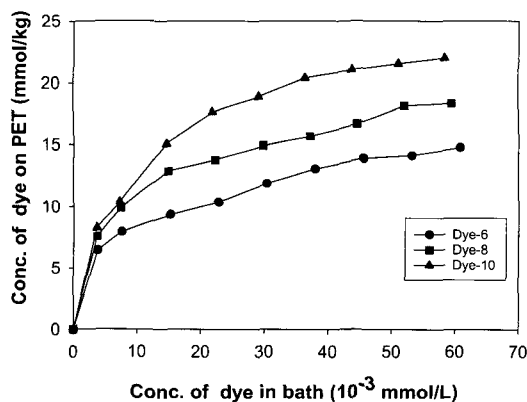


Fig. 5. Adsorption isotherms of dyes on PET films at 130°C.

Fig. 6은 Dye-6로 평형시간 이상 염색하여 11.83 mmol/kg으로 염색된 PET 필름을 0.93 Å/sec의 속도로 sputtering하면서 얻은 XPS spectra를 요약한 것으로, 미처리 PET 필름은 sputtering 시간에 따라 탄소와 산소의 농도에 변화가 없으나 Dye-6로 염색된 필름은 미처리에 비해 탄소의 농도는 낮고 산소의 농도는 높게 나타나며 약 250초간 sputtering한 후에 미처리 PET 필름의 조성과 같아짐을 알 수 있다. 이처럼 탄소의 농도가 낮고 산소의 농도가 높게 나타나는 것은 흡착된 Dye-6 때문으로, Dye-6에 붙어있는 polyoxyethylene기의 산소농도가 높기 때문이다. 한편 미처리 PET 필름의 조성과 같아지는 250초의 sputtering 시간은 sputtering 속도로부터 계산하면 약 230 Å의 깊이에 해당한다. 따라서 대부분의 흡착된 염료는 표면으로부터 약 230 Å의 깊이 이내에 존재하는 결과가 되며, 분자 모델로부터 계산한 Dye-6의 분자길이가 91.59 Å인 것을 감안하면 흡착된 대부분의 염료는 PET의 극히 표면에 흡착된 상태로 존재하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과를 종합해 보면 합성된 염료들은 소수성이고 PET와 친화력이 큰 anthraquinone에 의해 PET에 흡착을 하지만 polyoxyethylene기의 친수성에 의해 PET 내부로 확산은 이루어지지 않는 것으로 생각된다. 또한 염색된 PET 필름을 수세하여도 염료의 탈착이 거의 일어나지 않는 것으로 미루어 볼 때 (필름의 흡광도를 측정하여 확인이 가능함) 염료의 anthraquinone부분은 PET에 뿌리를 내려 염료를 필름에 고정시키고 polyoxyethylene기는 필름의 바깥쪽으로 배향하는 흡착형태를 취하는 것으로 생각된다.

이러한 흡착형태를 가정하면 흡착등온선의 형태도 관련하여 설명이 될 수 있다. 즉 일반적으로 PET는 분산염료에 대해 농도와 염착량이 비례하는 분배형 흡착등온선을 나타내지만, 본 실험에서 사용된 수용성의 염료는 Fig. 5에서와 같이 Langmuir형과 유사하게 고농도의 염욕에서는 포화 염착량을 가지는 것으로 나타난다. 이는 사용된 염료가 PET 내부로 확산이 일어나지 않기 때문에 표면흡착이 완료되면 그 이상의 염료가 있어도 더 이상 흡착이 일어나지 않기 때문으로 해석할 수 있다.

위에서와 같은 형태로 흡착이 일어나 필름의 표면에 polyoxyethylene기가 배향할 경우 PET 필름의 표면친수화가 예상된다. Fig. 7에 합성된 각 염료로 염색한 PET 필름상에서의 물방울의 접촉각을

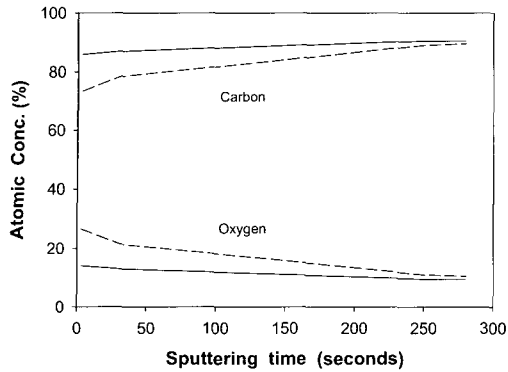


Fig. 6. Depth profile for the concentration of carbon and oxygen in the untreated(solid line) and Dye-6-treated(dashed line) PET films.

나타내었다. 흡착된 염료의 양이 많을수록 접촉각이 감소하여 PET 필름표면이 친수화 됨을 알 수 있다. 같은 흡착량에서는 큰 차이는 아니지만 Dye-6이 친수화 정도가 가장 높은 것으로 나타났다.

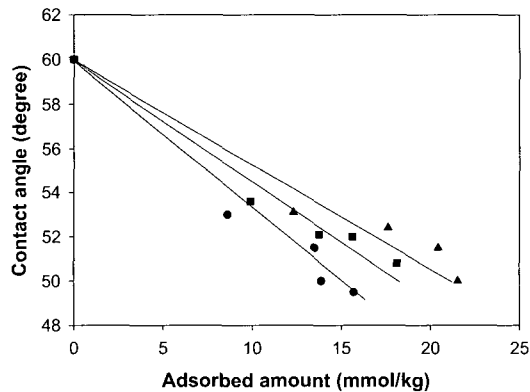


Fig. 7. Water contact angle on PET films treated with Dye-6(●), Dye-8(■), and Dye-10(▲).

4. 결 론

Anthraquinone과 polyethyleneoxide의 연결부역할을 하는 메틸렌 spacer의 길이를 변화시켜 3종의 ethoxylated alkylaminoanthraquinone를 합성하고, 이에 의해 PET 필름을 염색한 결과 다음의 결과를 얻었다.

1. 3종의 화합물 모두 비이온계 계면활성제와 같은 운점을 나타내고 있으며, spacer의 메틸렌 개수가 6, 8, 10으로 증가함에 따라 운점은 약간 저하되는 것으로 나타났다

2. 온도에 따른 흡착실험결과 운점인 90℃ 근처에서 염착량이 급격히 상승하였으며, 같은 온도에서는 spacer의 메틸렌기가 길어질수록 흡착량은 증가하였다.
3. 합성된 염료가 수용성임에도 PET에 상당량 흡착이 일어났으며, 흡착은 PET 필름의 극히 표면에 한정되어 일어났다.
4. 합성된 염료의 흡착에 따라 물방울의 접촉각이 작아져서 PET 표면이 친수화되었다.
5. 이상의 결과로부터 합성된 염료는 anthraquinone부분에 의해 PET에 고정되고, polyoxyethylene기는 PET의 바깥쪽으로 배향하는 형태의 흡착을 하는 것으로 생각된다.

참고문헌

1. S. Yoshiyuki, CW. Lee, K. Yoshiharu, and S. Takeo, A facile antistatic modification of polyester fibers based on ion-exchange reaction of sulfonate-modified polyester and various cationic surfactants, *Angewandte Makromolekulare Chemie*. **246**, 109~123(1997).
2. Z. Yaoming, Z. Huiqing, H. Ziguo, and K. Yoshiharu, Antistatic modification of polyester fiber with poly(ester-ether) as blending agent, *Sen'i Gakkaishi*. **44(12)**, 613~19(1988).
3. Q. Hongjin, S. Kunyan, M. Zhaoli, W. Dong, S. Xiquan, and L. Jianjun, Polymeric fluorocarbon-coated polyester substrates for waterproof breathable fabrics, *Textile Res J.* **72(2)**, 93~97(2002).
4. J. Irene, A. Hans-Jurgen, H. Gisela, and F. Hilmar, Water-dilutable coatings derived from polyesters for textile use, *J Coated Fabrics*. **29(2)**, 139~150(1999).
5. NV. Bhat and YN. Benjamin, Surface resistivity behavior of plasma treated and plasma grafted cotton and polyester fabrics, *Textile Res J.* **69(1)**, 38~42(1999).
6. T. Wakida, T. Goto, H. Li, T. Sato, muncheul Lee, and Chen Jierong, Effect of washing and subsequent heat treatment on the water repellency of poly(ethylene terephthalate) fabric and film treated with carbon tetrafluoride and trifluoromethane low-temperature plasmas, *Sen'i Gakkaishi*. **50(11)**, 533~7(1994).

7. T. Wakida, S. Tokino, S. Niu, H. Kawamura, Y. Sato, Muncheul Lee, H. Uchiyama, and H. Inagaki, Surface characteristics of wool and poly(ethylene terephthalate)fabrics and film treated with low-teperature plasma under atmosheric pressure, *Textile Res J.* **63(8)**, 433~8(1993).
8. T. Goto, T. Wakita, and Koo Kang, Effect of temperature during low-temperature plasma treatment on durability of hydrophilic property of polyester fabrics, *Sen'i Gakkaishi.* **47(3)**, 136~40(1991).
9. M-C. Yang and H-Y. Tsai, Ethylene glycol and glycerin as the solvent for alkaline treatment of poly(ethylene terephthlate) fabers, *Textile Res J.* **67(10)**, 760~766(1997).
10. S. Niu, T. Wakida, M. Ueda, S. Ogasawara, and H. Fujimatsu, Dependence of alkaline treatment of poly(ethylene terephthlate) fabers on temperature of heat setting in the unstressed state, *Sen'i Gakkaishi.* **49(11)**, 594~600(1993).
11. HL. Needles, S. Holmes, and MJ. Park , The dyeing and color characteristics of alkali-treated polyester fibers dyed with disperse dyes, *J Soc Dyers Colour.* **106(12)**, 385~8(1990).
12. J. Buchenska, Modification of polyester fibers by grafting with poly(acrylic acid), *J Appl Polym Sci.* **65(5)**, 967~977(1997).
13. E.M. Abdel-Bary, A.A. Sarhan, and H.H. Abdel-Razik, Effect of graft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate on the properties of polyester fibers and fabric, *J Appl Polym Sci.* **35(2)**, 439~48(1988).
14. Yongzhu Cui and Namsik Yoon, Surface modification of PET with ethoxylated hexylaminoanthraquinones by exhaustion method, *Dyes and Pigments*, **58(2)**, 121~125(2003) *in press*.
15. 北原文雄 外 3名, "界面活性劑 - 物性, 應用, 化學生態學", 講談社, 日本, pp.24~27(1986).