

四級 암모늄 化合物과 알칼리 混合液으로 處理된 PET織物의 水分特性 研究

金度希* · 全東源** · 金鍾俊***

梨花女子大學校 大學院 衣類織物學科 碩士*, 梨花女子大學校 衣類織物學專攻 教授**,
梨花女子大學校 衣類織物學專攻 副教授***

Moisture-Related Properties of PET Fabrics treated with Quaternary Ammonium Compound/Alkaline Solution

Kim, Do-Hee*, Jeon, Dong-Won** and Kim, Jong-Jun***

Master, Dept. of Clothing and Textiles, Graduate School, Ewha Womans University*

Prof., Dept. of Clothing and Textiles, Ewha Womans University**

Assoc. Prof., Dept. of Clothing and Textiles, Ewha Womans University***

Abstract

Among the various properties of textile fabrics, the moisture-related properties are important for the textile processes or the apparel comfort characteristics. Alkaline hydrolysis results in pitting on the surface of fibers and increases the amount of hydroxyl and carboxyl end groups of the PET molecules on the fiber surface. The purpose of this study is to investigate the moisture-related properties of PET fabrics treated with quaternary ammonium compound/alkaline solution. The wetting and wicking properties of the PET fabrics were measured using the following experiments: contact angle, surface free energy, work of adhesion, vertical wicking height, moisture regain, and frictional static voltage. It was concluded that by the alkaline hydrolysis process, surface hydrophilicity and reactivity were considerably improved especially at lower levels of weight loss% and that the pitting of the fiber surface resulted in at higher levels of weight loss% was disadvantageous in moisture-related properties of PET.

Key words: hydrolysis(가수분해), polyester(폴리에스테르), quaternary ammonium compound(4급 암모늄 화합물),

I. 서론

폴리에스테르섬유는 초기탄성회복률이 커서 구김의 발생이 적고, 열가소성에 의한 열고정성이 우수하여 신축, 구김, 형태의 틀어짐이 잘 일어나지 않는 등 천연섬유에서는 찾아보기 어려운 특성이 있다. 그러나 굵힘강성이 커서 뻣뻣한 편이며, 광택이 많고, 친수성이 부족하여 흡습성이 나쁘고 정전기가 발생하며 섬

유로부터 유성오염물질을 제거하기가 어려운 점 등의 문제를 해결하기 위하여 폴리에스테르 섬유를 개질하려는 연구가 많이 진행되어 왔다.¹⁾

폴리에스테르직물의 알칼리 처리는 1952년 ICI의 특허²⁾에 처음 등장하였고, 직물의 촉감과 광학적 성질을 개선하기 위한 “C—H—C공정 (Calendering—Heat set—Caustic hydrolysis)”³⁾으로 이어졌다. 1960년대에 들어와 폴리에스테르가 더욱 보편적으로 사용되면서, 그

소수성은 특히 의류의 방오성능 및 투습성능과 관련해서 더욱 문제시되었다. 친수성 단량체의 중합, 친수성 가공제의 도입, 화학적인 개질 및 다른 여러 방법들을 통해 폴리에스테르직물의 성질을 개선하려는 많은 연구가 보고되어 왔다. 그 중에서도 공정이 간단하고, 반응이 제조공정에 사용될 만큼 제어될 수 있고 재현성이 있으며, 큰 자본 지출이 없이도 제조에 도입될 수 있는 장점 때문에 알칼리 가수분해에 의한 개질이 진행되었다.⁴⁾ 이 때까지의 전형적인 직물의 가수분해에 의한 감량은 5%에서 12% 사이로 낮게 유지되었다. 그러나 1970년대, 일본에서는 미국에서 실용성이 떨어진다고 판단되었던 감량을 범위에 대해 실험을 시작하여, 견과 같은 촉감을 부여하기 위해 10%에서 20-25%로 폴리에스테르직물의 중량을 감소시켰다. 이러한 개념은 일본 소비자에 의해 큰 호응을 얻고 결국 미국으로까지 도입되어 미국의 시장, 특히 블라우스나 경량화 의복재료에 큰 영향을 주었다. 이와 같이 알칼리 감량에 의해 폴리에스테르직물에 부여되는 태의 변화를 부여하는 방법은 직물산업에서 중요한 위치를 차지하게 되었다.⁴⁾

폴리에스테르의 알칼리 처리를 통한 개질은 원하는 촉감과 강도를 얻기 위해 감량률을 조절하는 방향으로 연구가 상당히 진행되었고, 감량시에는 처리액의 조성(알칼리의 종류 및 농도, 조제의 종류 및 농도), 직물의 종류,^{5,6)} 열고정 온도⁷⁻⁹⁾ 및 시간, 처리방식, 처리조건^{10,11)} (감량온도, 감량시간 등) 등의 여러 요인에 따라 결과가 달라진다는 것이 여러 다른 연구자들에 의해 계속 증명되었다. 또한 감량촉진제로서 4급 암모늄 화합물^{13,14)}이나 유기용매¹⁵⁻¹⁹⁾ 등을 사용한 연구도 보고되었다. 4급 암모늄 화합물은 습식공정에 많이 사용되던 계면활성제로서, 알칼리욕에 첨가하였을 때 감량처리 시간을 단축시킨다는 보고 이후 많이 사용되고 있다.

폴리에스테르의 알칼리 가수분해 반응 메커니즘에 관해서는 Namboori¹⁹⁾와 Latta⁴⁾ 등에 의해 설명되었고, 이들의 이론을 인용하거나 기초로 한 연구들^{20,21)}도 보고되고 있다. 그 반응 메커니즘을 정리해보면 다음과 같다. 폴리에스테르 섬유는 대개 ethylene glycol(EG)과 terephthalic acid(TPA)로부터 중합되는 폴리에틸렌테레프탈레이트[poly(ethylene terephthalate), PET]로부터 중

합되어 만들어지며, 가수분해는 알칼리성에서 일어나고, 다음과 같이 진행된다. 가수분해는 OH⁻이온이 부분적으로 양하전을 띠는 에스테르 결합의 카르보닐 탄소(C=O)를 공격함으로써 개시된다. 하나의 OH⁻이온이 PET 주쇄를 공격할 경우엔 주쇄가 2개로 갈라지면서 갈라진 그 양 끝에 COOH⁻과 OH⁻기의 첨가로 인한 중량증가가 예상된다. 그러나 두 개의 OH⁻이온이 동일 주쇄를 어느 정도 거리를 두고 동시에 공격한다면, 주쇄의 분자량이 낮은 부분은 제거되어, 그 결과 중량감소가 일어난다. 이러한 두 가지 반응은 친수성인 알칼리용액(액상)과 소수성인 PET 섬유 표면(고상)의 계면에서 일어나므로 반응이 일어나는 순간에 고분자의 용매화는 극미량만 일어난다. 따라서 이러한 반응의 초기단계는 느리게 진행된다(Chain Cleavage).

그러나 주쇄가 이미 분해되면 친수성기인 COOH⁻기 또는 OH⁻기가 도입되어 이 부분에서의 용매화가 용이해지고 용매화가 일어난 부분에서 terephthalate dianion과 ethylene glycol이 차례로 제거되는, 소위 "unzippering" 반응이 일어난다. 이 반응은 Chain Cleavage에 비해 빠르게 일어나므로 일단 주쇄가 분해되면, 반응은 우선적으로 unzippering type으로 진행된다 (Chain Scission).

알칼리 가수분해 메커니즘에 따르면, 가수분해에 의해 섬유표면에 친수성기와 pit의 발생이 예상되는데 이는 폴리에스테르의 수분특성에 중요한 영향을 미치므로 가수분해에 의해 수분과 관계된 특성이 변화할 것이라는 것을 짐작해 볼 수 있다. 직물의 수분과 관계된 특성은 직물공정, 특히 염색이나 다른 가공 및 의복의 편안함을 설명하는데 중요하나 이러한 관점에서 연구는 보고된 바가 별로 없다.

따라서, 본 연구에서는 PET직물을 4급 암모늄 화합물/알칼리 혼합욕으로 처리하여 나타나는 특성변화, 특히 수분과 관계된 성질 변화에 초점을 두었다. 처리욕의 농도와 처리온도를 고정하고 처리시간을 변경하면서 가수분해시킨 직물에 대해 제반 성질을 측정하였다. 수분특성을 알아보기 위하여 습윤성과 wicking 성질을 살펴보고, 이 외에도 수분율, 마찰대전압 등을 측정하였다. 또한 섬유 및 직물의 표면구조를 확인하기 위해 공기투과도 측정 및 SEM사진관찰 등을 수행하였다.

II. 실험

1. 시험포 및 시약

1) 시험포

본 연구에서는 사용된 KS K 09050에 규정된 100% 폴리에스테르 표준시험용 백포로써 한국의류시험검사소에서 제작한 것을 구입하여 감량가공 및 제반 성질 측정에 적합하도록 25×25cm로 재단하여 사용하였다. 이 직물의 특성은 <표 1>과 같다.

2) 시약

알칼리로서 사용한 Sodium Hydroxide(S.P.C GR Reagent)는 Special Grade를, 4급 암모늄 화합물로서 Hexadecyltrimethylammonium Chloride(Wako Pure Chemical Industries, Ltd: 和光一級)를 사용하였으며, 모든 용액을 제조할 때 초정수(Millipore Millq system)를 사용하였다.

2. 실험방법

1) 알칼리 처리

일정 농도의 처리액을 욕비 1:80 으로 하여 KS K 0430(세탁에 대한 염색 견뢰도 시험 방법)에 규정된 금속제 시험병에 넣고 시험병을 진탕수조에 장착하였다. 반응이 끝난 시료는 흐르는 물에서 각각 10분간 수세한 후 chemical balance로 무게를 0.001g까지 측정하였다.

중량 감소율은 알칼리(+4급 암모늄 화합물)처리 전 후의 무게 변화를 측정하여 다음 식에 의해 계산하였다.

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

W₁ : 알칼리(+4급 암모늄 화합물)처리 전의 시료의 무게

W₂ : 알칼리(+4급 암모늄 화합물)처리 후의 시료의 무게

먼저 PET 직물에 온도와 알칼리(NaOH) 농도를 각각 80°C, 4%로 고정하고 10, 20, 30, ..., 240min으로 처리시간을 변경하면서 알칼리욕에서 처리한 것과, 알칼리욕에 4급 암모늄 화합물을 첨가한 것의 효과를 확인하였다. 이후의 실험은 반응시간을 단축시키기 위해, 앞의 실험에서 효과가 확인된 혼합액으로 처리하여 가수분해 초기서부터 진행과정을 반영할 수 있도록 미처리포와 반응시간이 1, 3, 5, 10, 20, 30, 45, 60min인 8가지 처리포를 대상으로 실시하였다. 이 9가지 시료의 처리조건과 감량률을 <표 2>에 정리하였다.

2) 접촉각

미처리포와 처리포에 Micrometer syringe로 1μl의 증류수와 글리세린 방울을 떨어뜨려, 이 때 생기는 증류수/직물, 글리세린/직물의 접촉각(degree)을 ERMA Contact Angle Meter(goniometer type)를 사용해 실온에서 3회 측정하여, 그 평균 접촉각을 구하였다.

3) 수직이동높이(Vertical Wicking Height)

KS K 0815 527.1 의 B법에 의해 동일시료 20×25cm의 직물(경사방향)과 20cm의 경사를 시험편으로 하여 각각 5개씩 채취하여, 증류수가 담긴 용기의 수면에 한쪽 끝이 닿도록 하여 일정한 높이로 수평봉으로 정지시켜, 10분 경과 후의 물의 상승높이(mm)를 측정하여 그 평균값으로 정수자리까지 구하였다.

4) 수분율

KS K 02200에 따라 시료를 온도 20±2°C, 상대습도 50±2%의 항온 항습실에서 1주일 이상 방치하고

<표 1> 시험포 특성

Material	Yarn number	Weave	Fabric count (ends x picks/5cm)	Thickness (mm)	Fabric weight (g/m ²)
Polyester 100%	75d × 75d	Plain	210 × 191	0.11	72

chemical balance로 0.001g까지 무게를 측정하였다. 칭량이 끝난 시료를 105°C의 oven에서 1시간 30분간 절대건조 시킨 후, 다시 데시케이터에 옮겨 30분간 냉각 시키고 위와 같은 방법으로 항량이 되도록 3회 칭량하였다. 수분율은 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\text{수분율(\%)} = \frac{O - D}{D} \times 100$$

O : 건조 전 시험편의 무게

D : 건조 후 시험편의 무게

5) 마찰대전압

시료 및 마찰포를 온도 20±2°C, 상대습도 50±2%의 항온항습실에서 24시간 이상 방치한 후, Rotary Static Tester Rep-II를 사용하여 KS K 0555에 의해 경·위사 방향에 대해 KS K 0905에 규정된 면을 마찰포로 하여, 마찰 개시 60초 후의 대전압(V)을 측정하였다. 시험편과 마찰포를 바꾸고, 경·위사 방향 합계 6매의 시험편의 평균값을 구하였다.

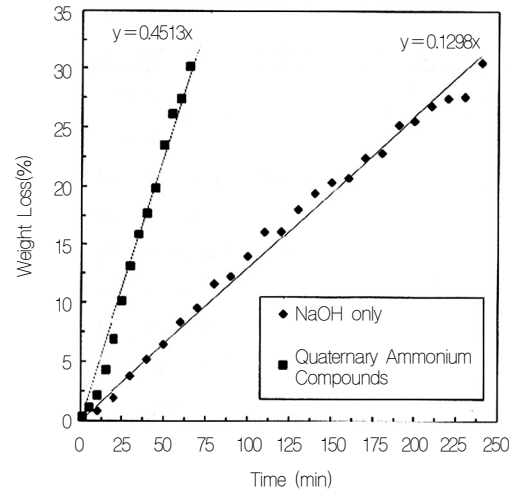
6) 기타

직물의 두께는 후도계를 사용하여 측정하였다. 공기 투과도는 KS K 0570에 의해 Air Permeability Tester (Textest FX 3300)를 사용하여 측정하였다. 직물의 공극은 화상분석기(Image analyzer, Hi Rok Co., Japan)를 사용하여 ×400로 확대하여 관찰하였다. 시료의 표면을 관찰하기 위하여 금코팅한 후 주사현미경(Philips XL - 30)을 사용하여 ×3000로 확대하여 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Alkaline Hydrolysis에 의한 PET 직물의 중량 감소 및 4급 암모늄 화합물의 첨가 효과

PET 직물에 온도와 알칼리(NaOH) 농도를 각각 80°C, 4%로 고정하고 10, 20, 30, ..., 240min으로 처리시간을 변경하면서 알칼리욕에서 처리한 것과, 알칼리욕에 4급 암모늄 화합물(Hexadecyltrimethylammonium Chloride)을 0.05% 첨가한 혼합욕에서 1, 3, 5, 10, 20,



〈그림 1〉 PET직물의 가수분해 처리시간에 따른 중량감소: 4% NaOH 단독처리와 (4% NaOH+0.05% Hexadecyltrimethylammonium Chloride)의 효과, 처리온도 80°C

..., 55, 60min 처리한 결과를 〈그림 1〉에 나타내었다.

〈그림 1〉을 보면 PET 직물의 알칼리 가수분해는 그 감량률을 측정해 볼 때, 일정한 농도와 온도에서 시간에 직선적으로 진행하였다. 이러한 감량률의 처리시간에의 직선적인 의존성은 그동안 다른 많은 연구자들에 의해 관찰되어온 것과 일치한다. Dave 등²¹⁾은 감량률과 처리시간의 관계를 다음과 같은 식으로 나타냈다.

$$W = b \cdot t$$

W : 감량률

b : 처리 온도와 알칼리 농도에 의존하는 상수

t : 처리 시간

또한 〈그림 1〉을 보면, 4급 암모늄 화합물의 첨가에 의해 동일 감량률일 경우, 그 반응속도가 약 4배정도 증가한 것을 알 수 있다. Carboxylic ester hydrolysis에 관한 4급 암모늄 화합물의 촉매효과는 상 이동촉매 또는 micelle catalysis²²⁻²⁴⁾와 관련해서 그동안 널리 연구되어 왔으나, PET와 같은 고분자의 4급 암모늄 화합물을 촉매로 한 가수분해에 관해서는 연구된 것이 드물다.²⁵⁾ Starks²⁶⁾는 carboxylic ester의 알칼리 가수분해

〈표 2〉 PET직물의 가수분해에 의한 중량감소율

Treatment	Weight Loss(%)
None	—
80°C, NaOH 4%, Acclator ^a , 1min	0.3
80°C, NaOH 4%, Acclator ^a , 3min	1.1
80°C, NaOH 4%, Acclator ^a , 5min	2.1
80°C, NaOH 4%, Acclator ^a , 10min	4.3
80°C, NaOH 4%, Acclator ^a , 20min	10.1
80°C, NaOH 4%, Acclator ^a , 30min	15.8
80°C, NaOH 4%, Acclator ^a , 45min	23.5
80°C, NaOH 4%, Acclator ^a , 60min	30.1

^a 0.05% Hexadecyltrimethylammonium Chloride.

에서, organic soluble phase transfer agent인 4급 암모늄 양이온이 OH⁻ 음이온을 aqueous phase에서 organic phase로 이동시켜 가수분해 반응이 일어날 수 있다고 제시하면서 1971년에 “상 이동 촉매”라는 용어를 제안하였다. PET의 알칼리 가수분해에서는 4급 암모늄 화합물의 촉매작용을 PET 기질을 상 이동 촉매계에서의 유기상으로 간주하여 설명하기도 한다. 또한 이 과정이 micellar system에서 일어나는 것과 유사하다고 보는 견해도 있다.²⁴⁾ 따라서 4급 암모늄 화합물이 OH⁻이온의 유효성을 높이는 것은 분명하다.

본 연구에서는 반응시간을 단축시키기 위하여 4급 암모늄 화합물/알칼리 혼합욕에서 PET 직물을 처리하여 〈표 2〉와 같은 조건과 감량률을 지닌 9가지 시료로 제 성질을 측정하였다. 시료의 선정은 가수분해 진행 과정을 반영하도록 이루어졌는데, 가수분해에 의해 친수성기가 많이 도입되는 시점을 확인하기 위해 가수분해 초기를 반영하는 비교적 낮은 감량률의 직물을 시료로 채택하였다.

2 수분과 관계된 특성

1) 흡윤 및 흡윤능력

고체표면의 흡윤은 특정 조건에서 특정 액체와의 접촉으로 기인한 상태로 이해되며 흡윤능력은 특정 성질을 지닌 액체와 상호작용하는, 표면의 잠재에너지

이다.²⁷⁾ 흡윤은 액체와 고체가 접촉할 때마다 일어나고 섬유 흡윤능력은 섬유표면의 화학적 성질과 섬유의 기하 구조, 특히 표면의 거칠기(roughness)에 의존한다.^{28,29)} 따라서 알칼리 처리에 의해 PET 직물의 흡윤과 흡윤능력이 어떻게 변하는지 접촉각, γ_{sv} , W_{SL} 에 대한 측정을 통해 알아보았다. 접촉각은 흡윤의 결과로서 주어지는 것으로 접촉각을 통해 어느 직물이 동일 액체에 대해 더 큰 인력을 갖는지, 즉 어느 것이 더 잘 젖는지 그 상대적인 차이를 알 수 있다. γ_{sv} 은 직물 표면의 화학적 요소의 결과물로서 흡윤 정도를 분명하게 정량화한다.

2) 접촉각

가수분해 진행에 따른 접촉각의 변화를 〈표 3〉에 나타냈다. 0.3%정도의 미량의 감량에서 증류수와 글리세린에 대한 접촉각은 급격히 감소하였고, 가수분해가 진행됨에 따라 가수분해 초기와 비슷한 접촉각을 보였다. 감량률과 다른 물성 변화로써 판단해 볼 때, 가수분해 초기에는 섬유표면에 친수성기가 도입되는 등의 주로 화학적인 변화가 일어나고, 가수분해가 점차 진행됨에 따라, 섬유 표면이 깎여나가 섬유 직경이 감소되므로, 친수성기의 도입과 같은 화학적 개질은 적어지고, 반면에 직물의 두께가 감소하며 공극이 커지므로 이러한 물리적 영향을 받는 것으로 예상된다.

〈표 3〉 미처리포 및 가수분해된 PET직물의 액체에 대한 접촉각

Weight loss (%)	Contact angles (degrees)	
	Water	Glycerine
0(Untreated)	92.3	90.7
0.3	35.3	51.0
1.1	30.6	55.0
2.1	27.6	54.0
4.3	31.3	58.3
10.1	25.0	45.3
15.8	24.3	40.0
23.5	21.3	35.7
30.1	30.0	37.7

3) 고체의 표면장력, γ_{sv}

액체에 의한 고체표면의 wetting을 위한 평형조건은 실제적으로 고체, 액체, 기체의 3상 평형이다. 고체-액체, 액체-기체, 고체-기체의 3상의 교차점에서의 힘의 균형을 설명하기 위해 표면장력(γ , mN/m)의 개념을 사용하면 편리하다. 표면장력은 계면에 있는 다른 것에 대해 하나의 단위로서의 인력으로 정의될 수 있다. 고체-기체 계면은 접촉선을 γ_{sv} 의 힘을 가지고 오른쪽으로 당기고, 고체-액면 계면은 γ_{sl} 의 힘으로 왼쪽으로 당길 것이다. 그러므로 평형조건은 Young-Dupre의 방정식 (1)으로 설명될 수 있다.²⁷⁾

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta \quad (1)$$

액체의 표면장력 γ_{lv} 는 직접 측정할 수 있지만, 고체의 표면장력 γ_{sv} 는 측정하는 직접적인 유용한 방법이 없기 때문에, 이 값에 비례하는 어떤 양을 얻기 위한 간접적인 방법을 알아내기 위해 많은 연구들이 수행되었다. Owens 등³⁰⁾은 표면장력 γ 가 분산력 성분(γ^d)와 극성력, 수소결합력 성분(γ^p)으로 구성되므로($\gamma = \gamma^d + \gamma^p$), 고체-액체의 계면장력 γ_{sl} 은 식 (2)와 같다고 하였다.

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2(\gamma_{lv}^d \gamma_{sv}^d)^{1/2} - 2(\gamma_{lv}^p \gamma_{sv}^p)^{1/2} \quad (2)$$

본 연구에서는 Young-Dupré의 식 (1)과 Owens의 식 (2)을 결합시켜서 γ_{sv} 를 구하였다.

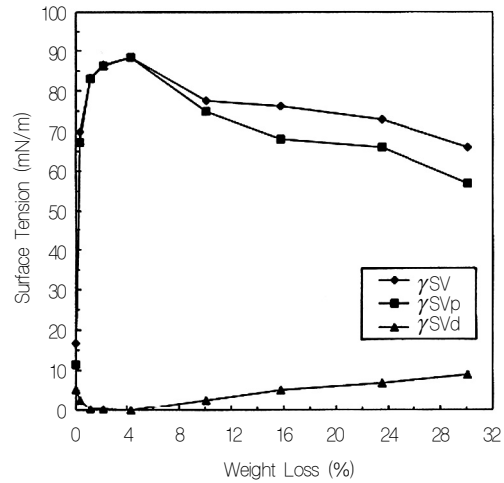
식 (1)을 식(2)에 대입시켜 식(3)을 얻었다.

$$(1 + \cos\theta)\gamma_{lv} = 2(\gamma_{lv}^d \gamma_{sv}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{lv}^p \gamma_{sv}^p)^{1/2} \quad (3)$$

식 (3)에 의하면, 두 종류 이상의 액체의 표면장력을 구하고, 고체와 이미 표면장력을 알고 두 종류 이상의 액체와의 접촉각을 구하여, γ_{sv}^d 와 γ_{sv}^p 를 구하는 것이 가능하다. 따라서, γ_{sv}^d 와 γ_{sv}^p 의 합인 γ_{sv} 를 구할 수 있다.

실험에 사용된 액체의 표면장력은 문헌값³¹⁾을 사용하였고, 아래와 같이 정리하였다. 이들 액체의 표면장력 값과 <표 3>의 접촉각 측정결과를 식 (3)에 대입하

Test Liquid	Surface Tension (mN/m)		
	γ_{LV}	γ_{LV}^p	γ_{LV}^d
Distilled water	72.8	51.0	21.8
Glycerine	64.4	25.9	37.5



<그림 2> 미처리포 및 가수분해 PET직물의 표면장력과 그 성분

여 알칼리 가수분해된 직물의 표면장력과 그 구성성분인 극성력과 분산력의 기여도의 변화를 <그림 2>에 표시하였다.

여기서 γ_{sv} 값을 보면, 가수분해에 의해 PET 직물의 표면장력이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 이러한 표면장력의 증가는 γ_{sv}^p 값을 볼 때, 주로 극성력의 증가로 인한 것임을 알 수 있는데, 이러한 극성력은 수소결합력과 쌍극자-쌍극자 상호작용으로 이루어지는 것이다. 따라서 가수분해에 의해 PET 직물의 극성력이 증가한 것은 섬유 표면에 친수성기가 도입되어 수소결합력이 증가했기 때문이라고 판단된다. 이러한 결과는 앞서 접촉각 실험에서 가수분해 초기에 화학적인 변화가 일어난 것이라는 판단을 뒷받침하고 있다.

또한 가수분해가 진행됨에 따라 가수분해 초기보다는 표면장력이 약간씩 감소하고 있고 이것은 극성력의 감소로 인한 것임을 볼 때, 가수분해가 진행됨에 따라 친수성기가 가수분해 초기 보다 약간씩 감소하는 것으로 판단된다. 이것은 가수분해가 진행됨에 따라 섬유표면이 벗겨져 나가면서 섬유직경이 감소하여 섬유의 표면적이 줄어들었고, 따라서 그만큼 친수성기의 감소효과를 가져온 것으로 판단된다.

4) 고체와 액체간의 부착일 W_{SL}

W_{SL} 는 보통 부착일(Work of adhesion)이라 부르는데 액체와 고체간의 상호작용을 기술하는 기본적인 에너지 매개변수로서 습윤 정도를 분명하게 정량화 할 수 있다. 이것은 두 가지 상간의 단위 면적당의 전체 인력으로서, 두 가지 화학적이고 물리적인 요소의 결과이다. 부착일 데이터는 습윤특성을 평가하는 상간의 차이에 대한 명확한 그림을 제시한다.

Dupré에 의해 개발된 표면장력과 부착일의 일반적인 관계는

$$W_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (4)$$

이다.

식 (2)에서 γ_{SL} 을 식 (4)에 대입하면,

$$W_{SL} = 2[(\gamma^d_{LV}\gamma^d_{SV})^{1/2} + (\gamma^p_{LV}\gamma^p_{SV})^{1/2}] \quad (5)$$

이다.

Young-Dupré의 방정식 (1)과 Dupré의 방정식 (4)을 결합시키면 두 가지 측정 가능한 양으로부터 부착일의 식을 도출할 수 있다.

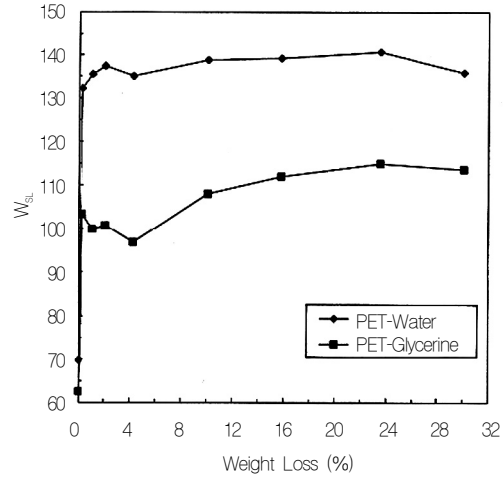
$$W_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{LV}\cos\theta \quad (6)$$

또는

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (6')$$

이다.

직물과 사용한 각각의 액체에 대한 상간의 전체인력, 즉 W_{SL} 을 식(5) 또는 식(6)을 통해 구하여 <그림 3>에 정리하였다. 여기서 볼 수 있듯이 가수분해에 의해 PET 직물과 액체간의 부착일이 전반적으로 증가했음을 알 수 있다. 부착일이 크면 계면의 인력이 큰 것이므로 가수분해에 의해 계면 인력이 높아졌다고 말할 수 있다. 가수분해가 진행됨에 따른 뚜렷한 차이는 보이지 않는다. 또 같은 그림에 증류수와 3가 알코올인 글리세린에 대한 PET 직물의 계면인력을 표시하였다. 사용액체에 대한 PET 직물의 계면인력을 비교해 보면, 글리세린보다는 증류수의 인력이 크게 나타났다. 따라서 증류수가 처리직물에 더 큰 인력을 가지므로 더 잘 젖는다고 할 수 있다.



<그림 3> Work of adhesions(s) of untreated and hydrolyzed PET fabrics to distilled water and glycerine

5) Wicking 성질

액체의 실이나 직물과 같은 섬유집합체로의 수송 (transport)은 외부의 힘에 의해서 또는 단지 모세관 힘에 의해서만도 유발될 수 있다. 모세관 힘에 의해 다공성 시스템으로 들어가는 액체의 자발적 수송을 "wicking"이라 하는데,³²⁾ wicking은 직물이 완전히, 또는 부분적으로 액체에 잠겼을 때, 또는 직물에 놓인 물방울과 같이 제한된 양의 액체에 닿았을 때 일어난다. 따라서 액체의 모세관 침투는 제한된, 또는 무제한의 저수조(reservoir)로부터 일어날 수 있다.

식 (7)을 통해 wicking에 영향을 미치는 요인을 짐작할 수 있다.

$$L = \left(\frac{r\gamma\cos\theta_A}{2\eta} \right)^{1/2} \quad (7)$$

r : 모세관 반지름

L : 액체면이 주어진 시간 t 동안 움직인 거리

t : 주어진 시간

η : 액체의 점도

θ_A : 움직이는 meniscus를 위한 전진접촉각

γ : 액체-기체간의 표면장력

동일한 액체에 대해 동일시간 동안 wicking이 일어

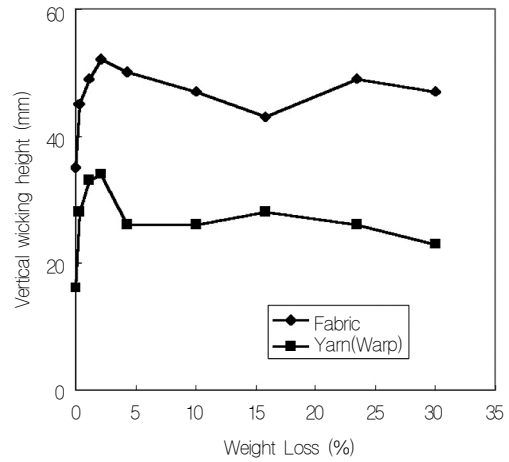
난다면, 수직이동높이는 모세관 반지름과 접촉각에 의존함을 알 수 있다. 모세관 반지름이 커질수록, 또한 접촉각이 작을수록 수직이동높이가 더 높아지리라 예상된다.

〈그림 4〉에 가수분해에 의한 PET 직물과 실의 수직이동높이의 변화를 나타냈다. 가수분해 진행 전반에 걸쳐 PET 직물과 실의 수직이동높이가 증가하였다. 이는 가수분해 초기에 도입된 친수성기와 가수분해가 진행되면서 섬유직경이 감소되어 모세공간이 확장된 결과로 판단된다.

특히, 가수분해 초기에 약간 더 높은 값을 보였는데, 이러한 결과는 습윤성에서 살펴본 바와 같이, 가수분해 전반에 걸쳐 친수성기가 증가하며, 특히 초기에 친수성기가 가장 많이 도입되기 때문으로 이해된다. 또한 가수분해가 많이 진행될수록 수직이동높이가 오히려 약간씩 감소하고 있음을 볼 수 있다. 실이나 직물과 같은 섬유집합체에서 섬유의 모양은 섬유간의 모세공간의 크기나 기하학에 영향을 주므로 wicking은 섬유표면의 형태와 섬유의 모양의 영향을 받는다. 또한 모세공간이 기하학적으로 불규칙하여, meniscus가 가장자리에 닿거나 평평해지면 모세관흐름은 멈춘다. 따라서 가수분해가 진행됨에 따라 섬유표면의 pit의 수가 많아지고, 그 크기가 커지며, 깊어지므로, pit이 모세공간의 크기와 기하학적 불규칙을 야기시켜 meniscus의 팽창과 수축기능에 장애를 일으킨 것으로 판단된다.

Dave 등²¹⁾은 알칼리 처리시간이 증가함에 따라 수직이동높이가 증가하다가 8%의 감량률 이후 다시 감소하는 경향을 보이며, 최대 수직이동높이는 4~8%의 감량된 직물에서 얻었다고 하였다. 여기서 알칼리 가수분해가 진행될수록 수직이동높이가 증가하다가 4~8% 감량 이후 다시 감소하는 이유는 가수분해가 어느 정도 진행될 때까지는 친수성기의 증가로 표면 장력이 증가하여 수직이동높이가 증가하다가, 가수분해가 진행될수록 친수성기의 증가보다는 표면 침식으로 인한 pit의 발생으로 wicking이 방해 받는 것으로 설명되고 있다.

실과 직물을 비교해 볼 때, 직물에서의 수분이동높이가 실에서의 경우보다 월등하게 높은 값으로 나타나고 있다. 이러한 결과는 Sanders²⁴⁾의 연구결과와도



〈그림 4〉 Vertical wicking height of untreated and hydrolyzed PET fabrics and yarns

일치하고 있는데, 그 이유는 직물에서 물이 흡수될 때, 물은 실들 사이의 공간(더 큰 모세공간)으로부터 섬유들 사이의 공간(더 작은 모세공간)으로 이동하므로, 직물은 물이 담긴 원래의 수조와 실들 사이의 공간이라는 2가지 가능한 물의 저장소를 갖게 되기 때문이라고 설명하였다.

〈그림 4〉에서 보면, 수직이동높이의 감량률에 따른 차이는 실과 직물에서 비슷한 패턴을 보이고 있는데, 이러한 결과는 주된 wicking은 실에서의 모세관에서 일어나고 있고 실의 모세공간의 크기와 형태적 특성이 wicking의 차이에 큰 영향을 준다는 사실을 반영한 것으로 판단된다.

6) 수분율과 마찰대전압

〈표 4〉에는 가수분해 진행에 따른 수분율과 마찰대전압의 변화를 나타냈다.

수분율의 경우 가수분해에 의해 의미있는 차이가 나타나고 있지 않다. 수분율 측정결과로부터는 감량으로 인한 친수성의 변화를 확인하기 어려웠는데, 이것은 실제로 친수성의 변동이 없다고 하기보다는 수분율 측정법이 처리포와 미처리포 간의 친수성의 차이를 설명해 줄만큼 민감하지 않거나 또는 알칼리에 의한 가수분해는 표면에 국한된 것이므로 직물전체의 수분율

〈표 4〉 미처리포 및 가수분해 PET직물의 수분율과 마찰대전압

Weight loss (%)	Moisture regain (%)	Frictional static voltage(V)
0(Untreated)	0.38	1300
0.3	0.29	152
1.1	0.38	378
2.1	0.36	382
4.3	0.42	523
10.1	0.30	552
15.8	0.31	511
23.5	0.29	714
30.1	0.26	944

을 변화시킬 정도는 아니기 때문²⁰⁾이라고 판단된다.

한편 마찰대전압의 발생을 보면, 미처리포에 비해 처리포의 마찰대전압이 낮음을 볼 수 있다. 그러나 처리포 중에서는 가수분해가 진행됨에 따라 마찰대전압이 증가하였다.

정전기는 전하의 축적에 의해 발생하는 현상으로 두 물체의 마찰이나 접촉에 의해 발생한다. 두 물질 표면의 접촉은 계면의 교차방향으로 계속적으로 전자를 흐를 수 있게 한다. 만일 물질이 도체이면 물체가 분리되는 순간에 전자가 순간적으로 되돌아감으로써 전자수가 같아지지만 물체가 비도체이면 전하는 축적 가능한 시간만큼 존재하게 되고 정전기가 발생하게 된다. 따라서 전도성이 떨어지는 물체일수록 정전기는 더욱 발생한다. PET는 소수성 합성섬유로 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 비저항을 가지고 있는 절연체로 이것은 순수한 물보다 10^8 배 크다. 물은 비교적 높은 전도도를 지니고 있기 때문에, 고분자 물질에 적은 양의 물이 수착되어도 현저하게 고분자 물질은 전도성이 커지게 된다. 면, 양모, 실크와 같은 천연섬유는 물분자와 같은 수소결합을 할 수 있는 능력이 큰 고분자로 구성되어 있기 때문에 친수성 성질을 지니고 있다.

따라서 4급 암모늄 화합물/알칼리 혼합액으로 처리된 PET직물의 친수성기가 미처리 PET직물에 비해 증가하여, 보다 많은 수분을 수소결합을 통해 흡착하게 됨으로써 대전압이 감소하는 것으로 생각할 수 있다.

처리포가 미처리포에 비해 전반적으로 대전압이 감소하는 현상은 위와 같이 설명하였다.

마찰은 전하발생의 필요조건은 아니지만 일반적으로 마찰이 크면 전하의 생성량은 커지게 된다. 마찰 메커니즘에 관한 여러 이론적 설명이 제안되어 왔는데 Coulomb에 의하여 발전된 표면요철이론에 따르면 마찰의 표면요철도에 대한 의존성은 매우 작다고 하였다. 섬유나 고분자 물질의 마찰메커니즘은 분자부착(adhesion), 또는 표면간의 응집(cohesion) 또는 부착에 의하여 마찰이 생긴다는 표면 교호작용 이론으로 설명된다. 따라서 가수분해가 진행됨에 따라 발생하는 pit에 의해 마찰이 더 커지는 않는다고 볼 수 있다. 그러므로 가수분해가 진행됨에 따라 대전압이 증가하는 이유도 pit의 영향보다는 앞서 습윤과 wicking 특성에서 살펴본 바와 같이 가수분해가 진행됨에 따라 친수성기가 감소된 결과라고 판단된다.

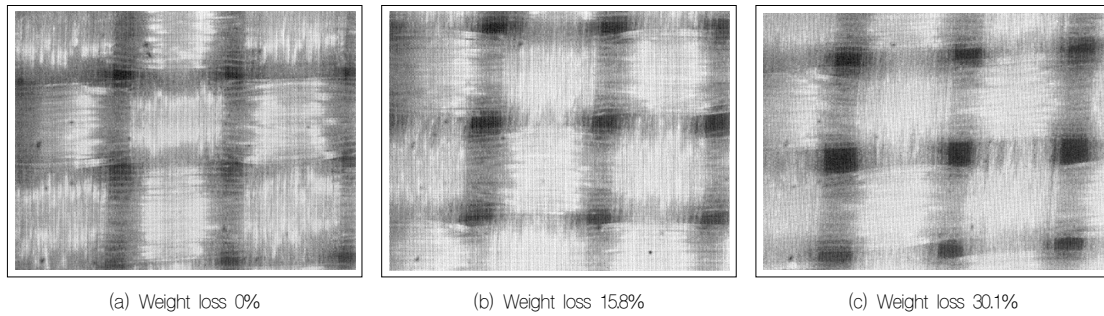
7) 물리적 성질

가수분해가 진행됨에 따라 변화하는 섬유직경, 직물 두께 및 직물의 공기투과도를 〈표 5〉에 정리하였다. 처리시간이 증가할수록 섬유직경과 두께가 감소하였으며, 시간에 따라 거의 직선적으로 감소하고 있음을 알 수 있다.

〈그림 5〉는 가수분해가 진행됨에 따라 변화하는 직물에 존재하는 공극의 크기를 나타냈다. 가수분해가 진행됨에 따라 공극이 커지고 있음을 볼 수 있다. 또

〈표 5〉 미처리포 및 가수분해 PET직물의 물리적 성질

Weight loss (%)	Fiber diameter (μm)	Thickness (mm)	Air Permeability ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$)
0(Untreated)	18.04	0.110	17.12
0.3	17.05	0.109	20.10
1.1	16.55	0.105	21.38
2.1	16.35	0.102	22.66
4.3	16.06	0.098	23.28
10.1	15.65	0.092	29.52
15.8	14.82	0.088	32.26
23.5	14.27	0.081	39.68
30.1	13.88	0.078	53.64



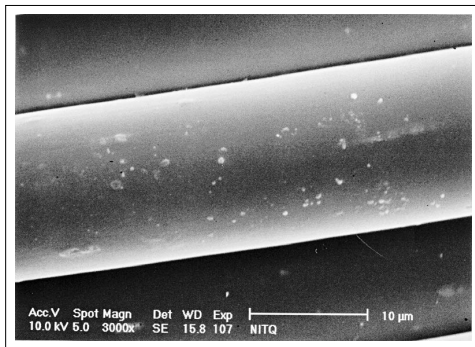
<그림 5> PET직물 기공의 변화 (광학현미경, 관찰배율 x400)

한 공기투과도는 가수분해가 진행됨에 따라 거의 직 선적으로 증가하였다. 이것은 가수분해가 진행됨에 따 라 섬유표면이 공격을 받아 점차적으로 깎여져 나간 결과이다. 따라서 섬유가 가늘어지게 되고 직물의 두께가 감소하며 공극이 커지게 되므로 직물의 공기투

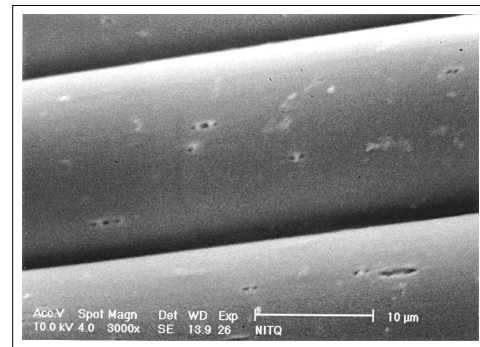
과도가 증가하게 된다.

8) 주사전자현미경(SEM)에 의한 섬유표면 형태 관찰

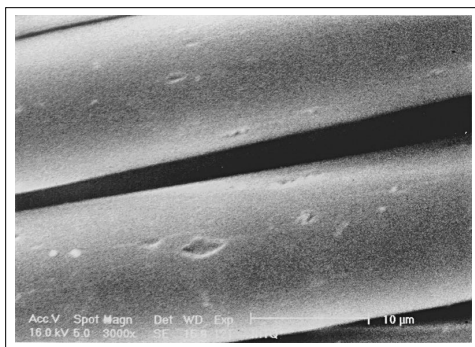
<그림 6>은 처리포를 주사전자현미경으로 관찰한



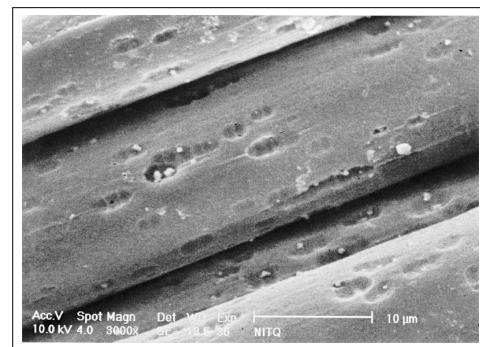
(a) weight loss 0%



(b) weight loss 1.1%



(c) weight loss 4.3%



(d) weight loss 30.1%

<그림 6> PET직물 표면의 변화 (SEM)

사진이다. 가수분해가 진행됨에 따라 매끈하던 섬유표면에 pit이 발생하고 섬유직경이 감소한 것을 볼 수 있다. 섬유에 발생한 pit은 알칼리의 공격이 용이한 부분에서 형성되는 듯하다. 발생한 pit은 섬유축 방향으로 발생하였고 가수분해가 진행됨에 따라 pit은 더욱 길어지고 깊어짐을 볼 수 있다. 이러한 pit의 발생은 알칼리욕의 OH기가 비결정영역을 우선적으로 공격하여 표면을 침식시키고, 이 부분이 계속적으로 공격을 받은 것으로 설명하기도 하고,⁷⁾ 섬유내부에 포함되어 있는 기포가 핵이 되어 감량이 진행됨에 따라 점점 커져 표면적이 확대되어 가수분해가 더욱 활발하게 이루어져 생긴 것이라고 설명하기도 하고, 결정영역과 비결정영역의 어느 한 부분에 우선적으로 발생하지 않는다는 견해²¹⁾도 있다.

이러한 pit의 발생이 실(yarn)내의 모세관을 불규칙하게 만들어 wicking을 방해하는 요소로 작용하는 것으로 판단된다.

IV. 결론

직물에 있어서 섬유표면특성과 공극(pore)의 구조는 수분특성의 중요한 요소이므로 직물에서 가수분해에 의해 섬유 표면이 물리·화학적으로 변하여 수분과 관계된 특성이 변화할 것이라는 것을 짐작해 볼 수 있다. 직물의 수분과 관계된 특성은 직물공정, 특히 염색이나 다른 가공 및 의복의 편안함을 설명하는데 중요하다. 따라서 본 연구에서는 4차 암모늄 화합물을 첨가한 알칼리 욕에서 처리한 직물의 특성변화, 특히 수분과 관계된 성질 변화에 초점을 두었다.

본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. PET 직물의 가수분해는 일정한 알칼리 농도와 처리온도에서 처리시간에 대해 직선적으로 증가하였고, 4급 암모늄 화합물인 Hexadecyltrimethylammonium Chloride의 첨가에 의한 반응 속도가 약 4배 정도 증가하였다.

2. 습윤성을 살펴보기 위해 접촉각, γ_{sv} , W_{st} 을 차례로 검토하였다.

① 증류수와 글리세린에 대한 접촉각은 4급 암모늄

화합물/알칼리욕 처리에 의해 급격히 감소하였고 가수분해가 진행됨에 따라 비슷하거나 약간씩 감소하였다. 또한 글리세린보다는 증류수와의 접촉각이 크게 나타났다.

② 고체의 표면장력 γ_{sv} 는 4급 암모늄 화합물/알칼리욕 처리에 의해 증가하였다. 이것은 수소결합과 쌍극자-쌍극자 상호작용으로 이루어지는 극성력의 증가로 인한 것인데, 이러한 극성력의 증가는 가수분해에 의해 친수성기가 도입된 결과라고 판단된다. 특히 가수분해 초기(1-4% 감량)에 극성력이 가장 크게 나타났고 가수분해가 진행됨에 따라 표면장력이 감소하였다. 이것은 가수분해가 진행됨에 따라 섬유표면이 벗겨져 나가면서 직경이 감소하여 표면적이 줄어들고 결과적으로 친수성기가 감소한 결과로 판단된다.

③ 고체와 액체간의 부착일 W_{st} 은 4급 암모늄 화합물/알칼리욕 처리에 의해 전반적으로 증가하였는데, 이것은 계면인력의 증가를 의미한다. 가수분해가 진행함에 따른 뚜렷한 차이는 보이지 않는다. 또한 글리세린보다는 증류수와의 인력이 크게 나타났는데 이는 증류수가 처리직물에 더 친화적임을 의미하고 이러한 결과는 앞서 접촉각에서 확인한 바와 같다.

3. Wicking성질은 Longitudinal wicking height를 검토하였는데 4급 암모늄 화합물/알칼리욕 처리에 의해 처리된 직물, 실 모두에서 전반적으로 물의 수직이동 높이가 증가하였으며, 특히 가수분해 초기(1-4% 감량)에 약간 더 높게 나타났다. 또한 직물에서의 수분이동 높이가 실에서의 경우보다 월등하게 높은 값으로 나타났고 수직이동높이의 가수분해 진행에 따른 차이는 실과 직물에서 비슷한 패턴을 보이고 있는데, 이러한 결과는 주된 wicking은 실에서의 모세관에서 일어나고 있고, 실의 모세공간의 크기와 형태가 wicking거동에 큰 영향을 준다는 사실을 반영한 것으로 판단된다.

4. 수분을 측정 결과로부터는 4급 암모늄 화합물/알칼리욕 처리에 의해 감소하였고 처리에 의한 친수성의 변화를 확인하기 어려웠다.

5. 마찰대전압은 4급 암모늄/알칼리욕 처리에 의해 감소하였고, 처리시간이 증가할수록 마찰대전압이 증가하였고, 가수분해가 진행됨에 따라 마찰대전압이 증가하였다.

6. 4급 암모늄 화합물/알칼리옥 처리에 의해 섬유직경과 직물두께가 감소하였고 공극과 공기투과도는 저하하였다. 이것은 가수분해가 진행됨에 따라 섬유표면이 깎여져 나가므로 섬유가 가늘어지기 때문이다.

7. 주사전자현미경에 의한 표면형태 관찰 결과 가수분해가 진행됨에 따라 매끈하던 섬유표면에 pit이 발생하고 섬유직경이 감소하였다. pit은 섬유축 방향으로 발생하였고 가수분해가 진행됨에 따라 pit은 더욱 길어지고 깊어졌다.

요약하면, 4급 암모늄 화합물/알칼리옥 처리에 의해 직물의 습윤과 wicking을 주로 한 수분특성은 알칼리 농도와 반응온도를 일정하게 할 경우, 가수분해에 의해 전반적으로 향상된다. 가수분해에 의해 섬유가 물리·화학적으로 개질되는데, 가수분해 초기에는 친수성 반응기의 도입과 같은 화학적 개질에 의해 수분특성이 증가되며, 특히 초기(1-4% 감량)에 친수성기가 가장 많이 도입되므로 염색 및 다른 가공시의 반응성이 향상될 것이 기대된다. 가수분해가 진행됨에 따라서는 주로 물리적 개질에 의한 수분특성이 향상되면, 가수분해에 의해 섬유표면에 발생한 pit은 수분이동특성에 부정적인 영향을 미치는 것으로 나타났다.

참고문헌

- 1) 한국섬유공학회, 인조섬유, 서울: 형설출판사, 1994, pp. 335-339.
- 2) J. D. H. Hall and J. R. Whinfield, U.S. Pat. 2,590,042, Mar. 25, 1952.
- 3) A. A. M. Gorrafa, Text. Chem. & Colorist, 12(4), 1980, p. 83.
- 4) B. M. Latta, Text. Res. J., 54(1), 1984, p. 766.
- 5) 우종범, 유해형, 김우섭, 최수명, 박주철, 박영환, 한국섬유공학회지, 30(2), 1993, p. 171.
- 6) 유해형, 우종범, 김우섭, 최수명, 박주철, 박영환, 한국섬유공학회지, 30(3), 1993, p. 224.
- 7) S. Niu, T. Wakida, H. Ogasawara, H. Fujimatsu, and S. Takekoshi, Text. Res. J., 65(12), 1995, p. 771.
- 8) S. Niu, T. Wakida, and M. Ueda, Text. Res. J., 62(10), 1992, p. 575.
- 9) S. Niu and T. Wakida, Text. Res. J., 63(6), 1993, p. 346.
- 10) 유혜자, 최종명, 이혜자, 한국의류학회지, 20(4), 1996, p. 609.
- 11) A. Demaria, American Dyestuff. Rep., 68(10), 1979, p. 30.
- 12) 조수복, 한국염색가공학회지, 1(1), 1989, p. 87.
- 13) 오수민, 조승식, 한국의류학회지, 18(3), 1994, p. 287.
- 14) 유효선, 대한가정학회지, 25(4), 1987, p. 9.
- 15) 조환, 허만우, 조인술, 이광우, 조규민, 한국염색가공학회지, 2(4), 1990, p. 1.
- 16) 조환, 장두상, 이석영, 김영범, 한국섬유공학회지, 23(6), 1986, p. 36.
- 17) 국윤환, 최창남, 한국섬유공학회지, 21(2), 1984, p. 13.
- 18) 김애순, 김공주, 한국섬유공학회지, 27(2), 1990, p. 23.
- 19) C. G. G. Namboori, Text. Chem. Color., 1, 1969, p. 50.
- 20) M. C. Yang and H. Y. Tsai, Text. Res. J., 67(10), 1997, p. 760.
- 21) J. Dave, R. Kumar, and H. C. Srivastava, J. Appl. Polymer Sci., 33, 1987, p. 455.
- 22) E. V. Dehmlow and S. S. Dehmlow, Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, 1983.
- 23) C. M. Starks, Phase Transfer Catalysis, Academic Press, NY, 1971.
- 24) J. H. Fendler and E. J. Fendler, Catalysis in Micellar and Macromolecular System, Academic Press, NY, 1975.

- 25) R. Betschewa and P. Wangelov, *Melliand Textilber.*, 70, 1989, p. 599.
- 26) C. M. Starks, *J. American Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 195.
- 27) B. Miller, *The wetting of fibers in Surface Characteristics of Fibers and Textiles*, ed. by M. J. Schick, Marcel Dekker, NY, 1975, p. 417.
- 28) A. M. Cazabat and M. A. C. Stuart, *J. Phys. Chem.*, 90, 1986, p. 5845.
- 29) R. H. Dettre and R. E. Johnson, *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, American Chem. Soc., Washington, D.C., 1964, p. 112.
- 30) D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polymer Sci.*, 13, 1969, p. 1741.
- 31) G. E. Hammer and L. T. Drzal, *Appl. Surf. Sci.*, 4, 1980, p. 430.
- 32) J. J. DeBoer, *Text. Res. J.*, 50, 1980, p. 624.
- 33) E. Kissa, *Text. Res. J.*, 66(10), 1996, p. 660.
- 34) E. M. Sanders and H. Zeronian, *J. Appl. Polymer Sci.*, 27, 1982, p. 4477.
-
- (2003년 2월 14일 접수, 2003년 5월 24일 채택)