

폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 섬유의 알칼리 가수분해 및 아민 분해거동

김갑진, 이준열, 배준형*, 김소연, 김유결**, 윤철중**

경희대학교 섬유공학과, *경희대학교 재료과학기술연구센터, **한국원사직물시험연구원

1. 서론

최근 많은 관심을 모으고 있는 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)(PTMT) 섬유는 결정성 고분자이면서 강도가 강하며 특히 PET 섬유가 갖고 있지 않는 고신장에서의 고탄성 회복을 등, 여러 용도로 이용할 수 있는 좋은 물성을 가지고 있으나 이의 이용 가능성에 밀반침이 될 수 있는 학술적 문헌은 주로 결정구조 및 입체배좌 그리고 기계적 성질에 관한 것들 뿐이다. 본 연구에서는 일반 폴리에스테르 섬유의 대표적인 가공공정을 PTMT에 적용하여 PET 또는 PBT와 비교하였는데, 특히 PET의 NaOH에 의한 감량공이 PTMT 섬유에서도 가능한 지를 알아보기 위해 PTMT 섬유의 NaOH에 의한 알칼리 가수분해(alkaline hydrolysis) 거동을 조사하였으며 또 PET의 결정 모폴로지를 조사하는데 널리 사용되는 아민류에 의한 가아민분해(aminolysis)에 의한 감량거동을 열처리조건을 달리하는 PTMT 섬유에 적용하여 검토하였다.

2. 실험

PTMT as-spun사(UDY)를 연신배율 3으로 연신한 시료를 100, 120, 140, 160, 180, 200°C의 진공 오븐에서 각각 30분, 60분, 120분 동안 열처리하여 사용하였다. 이때 수축이 자유롭게 일어나도록 방치한 상태(free)와 수축을 강제로 억제한 상태(taut)로 구분하여 처리하였다. 40% 메틸 아민 수용액을 사용하여 열처리조건이 다른 시료를 12, 24, 72시간 분해 반응시켰다. 이때 반응온도를 변화하여 각 반응온도에서의 분해 정도를 확인하였으며 또한 같은 농도의 NaOH 수용액으로 반응시켜 가아민분해와 알칼리 가수분해 거동을 비교할 수 있도록 하였다. 아민 및 알칼리에 의한 분해후의 PTMT 분해 생성물들의 밀도를 측정하여 무게분율 결정화도(%)로 환산하였으며, 분해 후의 분자량 변화를 확인하기 위해 고유점도를 측정하였다. 그리고 분해 생성물들의 열적 거동을 DSC를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열처리조건에 따른 아민 분해의 변화

열처리온도와 열처리상태에 따른 분해정도의 변화를 측정하기 위하여 100, 140, 200°C에서 각각 120분간씩 열처리한 PTMT 시료들에 대한 반응온도 30°C에서의 아민 분해 결과를 Fig.1에 나타내었다. 여기에서 아민에 의한 분해시간이 증가할수록 반응시료의 중량감소가 커지고, 또 같은 분해시간에 대해 열처리온도가 낮을수록 즉, 결정화도가 낮은 시료일수록 중량감소가 큰 것으로 나타났다. PET나 PBT의 가아민분해에서와 같이 동일계 에스테르물인 PTMT에서도 아민분해 반응이 결정영역보다는 비결정영역에서 선택적으로 보다 빨리 일어

나기 때문에 비결정영역의 함량이 적은 시료일수록 무게 감소율이 낮아진다고 볼 수 있다. 비결정영역의 분해가 어느 정도 진행되고 나면 결정영역도 분해되기 시작하는데, 이 영역은 비결정영역보다는 구조가 치밀하기 때문에 처리시간이 증가하더라도 주로 비결정영역이 선택적으로 분해되는 반응초기와 같은 급격한 중량감소는 보이지 않는다.

3.2 분해 온도조건에 따른 아민 분해의 변화

분해반응의 온도에 따른 분해정도의 변화를 측정하기 위하여 40, 50, 60°C의 3가지 온도에서 각각 반응시킨 아민 분해의 결과를 Fig.2에 나타내었다. 이 결과에서 같은 열처리조건인 PTMT 시료에 있어 분해반응의 온도가 높을수록 반응시료의 중량감소가 큰 것으로 보아 아민에 의한 분해가 더 활발히 일어남을 알 수 있다. 또 동일 반응온도에 있어 분해시간의 경과에 따른 중량감소 역시 낮은 분해온도보다는 높은 분해온도에서 더 커지는 것은 알 수 있다.

3.3 아민 분해 및 알칼리 가수분해후의 결정화도 변화

Fig.3은 여러 온도에서 열처리한 PTMT 시료들의 아민 분해후의 밀도를 측정하여 구한 결정화도의 변화이다. 일정 시간까지의 분해초기에는 결정화도가 증가하고 그 증가폭도 큰 반면, 분해시간이 길어질수록 그 증가폭은 완만하게 둔화되거나 오히려 감소하는 듯한 경향을 보이고 있다. 이는 분해시간이 길어질수록 계속적인 결정화도의 증가경향을 보이는 PBT의 경우[1]와는 다른 현상인데, 결정화도의 증가 경향이 완만해지는 것은 선택적 분해의 결과로 인해 결정영역이 비결정영역보다는 분해되는 것이 어렵기 때문이며, 분해 초기에 일정 시간까지는 비결정영역에 존재하는 PTMT 분자쇄가 결정영역에 존재하는 것보다 훨씬 빠르게 분해되어 결정화도의 증가폭이 크게 되나 어느 정도의 일정 시간이 경과하고 나면 결정영역의 분자쇄 또한 아민이 침투하여 본격적으로 분해되기 시작함으로써 비결정영역의 분해와 함께 결정의 크기가 감소되거나 결정에 결함이 생기는 등의 이유로 결정화도의 증가가 둔화되거나 약간 감소하는 것으로 추정된다.

한편 NaOH 수용액에 의한 가수분해후의 결정화도는 분해시간이 계속 증가하더라도 거의 변화를 보이지 않는다. 이 사실에서 NaOH 수용액에 의한 가수분해는 섬유 내부에서는 일어나지 않고 표면에서부터 서서히 진행된다는 것을 알 수 있다. 이러한 가수분해는 비결정영역에서 선택적으로 일어나는 것이 아니라 결정영역과 비결정영역에서 가수분해될 확률이 거의 동일하다고 추정할 수 있다.

아민에 의한 분해반응의 온도를 달리했을 경우의 PTMT 시료의 결정화도 변화는 분해시간이 증가함에 따라 결정화도 역시 증가함을 잘 보여주며 동일한 분해시간의 조건에 있어 분해의 온도가 낮은 반응보다는 분해온도가 높은 반응에서 더 활발한 분해가 일어나 결정화도 역시 높은 값을 가짐을 잘 알 수 있다.

3.4 결정 및 비결정영역의 분해속도의 변화[2,3]

메틸아민 수용액에 의한 PTMT의 분해반응에서 초기의 PTMT 중량을 R_0 , 일정시간 t 시

간 처리후의 잔사중량을 R_t , 초기의 결정화도를 X_0 , t 시간 후의 결정화도를 X_t 라 하면 다음의 식(1)에서 결정영역의 아민 분해 속도상수 k_c 와 비결정영역의 아민 분해 속도상수 k_a 를 구할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{X_t}{X_0} \cdot \frac{R_t}{R_0}\right) = -k_c t, \quad \ln\left(\frac{1-X_t}{1-X_0} \cdot \frac{R_t}{R_0}\right) = -k_a t \quad (1)$$

아민 분해에 따른 결정화도의 변화와 중량변화의 데이터를 이용하여 (1)식으로 구한 결과, 비결정영역의 분해속도 상수가 결정영역의 분해속도 상수보다 약 2.6배정도 큰 것으로 나타났다. 이것으로 보아 PTMT 섬유의 아민 분해시 PET나 PBT에서와 같은 비결정영역이 우선적으로 분해된다는 것을 확인하였다.

한편 NaOH 수용액에 의한 가수분해시의 결정영역과 비결정영역의 분해속도 상수는 아민 분해에서와는 달리 상당히 유사한 값을 보이고 있다. 이로부터 NaOH에 의한 가수분해 반응은 비결정영역의 선택적 분해는 크지 않은 것으로 나타났다.

Fig.4는 시료의 열처리조건에 따른 결정영역과 비결정영역의 분해속도 상수의 변화를 나타낸 것이다. 열처리온도가 140°C 이하인 경우에는 비결정영역의 분해속도 상수가 약 2.4배에서 3.1배정도 크지만 200°C 열처리에서는 무려 11배에서 20배정도 큰 것으로 나타났다. 이는 열처리 온도가 낮은 100°C와 140°C에서보다는 200°C의 열처리에서 결함이 적고, 결정의 크기가 큰 결정이 형성되었기 때문으로 해석할 수 있다. 그리고 대체적으로 열처리온도가 높을수록 비결정영역과 결정영역의 분해속도 상수가 모두 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이것은 열처리온도가 높을수록 결함이 적고 결정의 크기가 큰 결정이 형성되고, 비결정영역도 그 구성이 좀 더 치밀해졌기 때문이다.

3.5 아민 분해후의 열적 거동

140°C에서 열처리한 PTMT 시료의 아민 분해후 분해 생성물의 DSC측정에 의한 용융점 (T_m)과 용해열(ΔH_f)의 변화를 Fig.5에 나타내었다.

용융점은 아민 분해 초기에는 급격히 감소하다가 처리시간이 길어질수록 그 감소 폭은 매우 완만한 형태로, 반응초기에는 비결정영역이 빠르게 아민 분해됨과 동시에 결정영역 또한 아민 분해가 같이 일어남으로써 결정의 크기가 감소되어 결정의 side surface보다 표면 자유에너지가 큰 end surface의 기여가 더 커지기 때문이다.

용융열의 경우는 일정 시간까지는 증가하나 그 이상의 시간에서는 감소하는데 이런 현상은 비결정영역의 분해가 결정영역보다 훨씬 빠르게 진행되므로 반응 초기에는 상대적으로 결정영역이 증가하는 데서 기인하는 것이다. 그런데, 3.3에서 아민 분해가 장시간 진행됨에 따라 결정화도가 오히려 감소하는 경향을 보였었는데, 이는 결정의 분해과정에서 아민의 일부가 결정내부로 침투함으로 인해 결정내부에도 어느 정도의 결함을 생성시킬 수 있다는 것을 의미한다. 그러므로 장시간의 아민 분해에 따른 용융열 감소의 한 원인으로 아민 분해로 인한 결정의 결함생성을 들 수 있다. 이 결과는 3.3의 결정화도의 결과와 정확히 일치한다.

한편 NaOH 수용액에 의해 분해시간을 달리하며 분해시킨 분해 생성물의 DSC 측정에 의

한 용융열과 용융점의 변화는 앞의 다른 결과와 마찬가지로 거의 변화가 없다.

3.6 고유점도의 변화

200°C에서 열처리한 PTMT 시료를 시간을 달리하여 아민 분해한 후 측정된 분해 생성물의 고유점도변화를 Fig.6에 나타내었다. 분해 초기에는 고유점도가 급속히 감소하지만 분해 시간이 길어질수록 감소폭이 매우 둔화되어 거의 일정한 수준을 보여준다. 이와 같은 결과에서 아민에 의한 분해는 섬유표면뿐 아니라 섬유 내부에서도 진행됨을 알 수 있고, 이것은 PET의 아민 분해는 섬유표면뿐 아니라 내부에서도 진행된다는 Yamazaki 등[4,5]의 실험 결과와 일치한다. 그러나 NaOH 수용액에 의한 PTMT의 가수분해는 분해시간에 상관없이 고유 점도에 거의 변화가 없다. 이는 가수분해가 섬유 내부에서는 일어나지 않고 표면에서부터 서서히 진행됨을 알 수 있다. 이상의 결과에서 PET와 PBT에 대해 선택적 분해 능력을 가지고 있는 아민이 PTMT에서도 유사한 작용을 함을 알 수 있으며 PTMT의 알칼리에 의한 가수분해는 PET와 PBT에서와 마찬가지로 결정영역과 비결정영역이 동시에 분해됨을 알 수 있다.

감사의 글

이 연구는 한국 원사 직물 시험 연구원의 1997년도 연구비 지원에 의하여 행하여진 것임을 알립니다.

참고 문헌

1. 김갑진, 김유겸, *한국섬유공학회지*, **26**, 1(1989).
2. N.Yamazaki and H.Tonami, *Sen'i Gakkaishi*, **31**, 395(1975).
3. 김갑진, *한국섬유공학회지*, **17**, 151(1980).
4. N.Yamazaki and H.Tonami, *Sen'i Gakkaishi*, **37**, 317(1976).
5. N.Yamazaki and H.Tonami, *Sen'i Gakkaishi*, **31**, 241(1975).

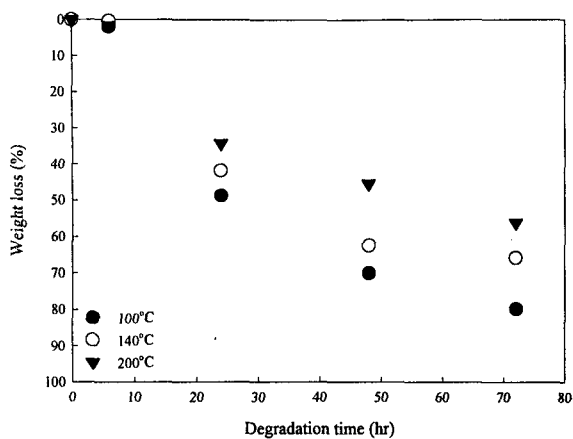


Fig. 1. Weight loss as a function of degradation time of PTMT annealed freely at various temperatures for 120min. when treated with 40% aq. methylamine solution.

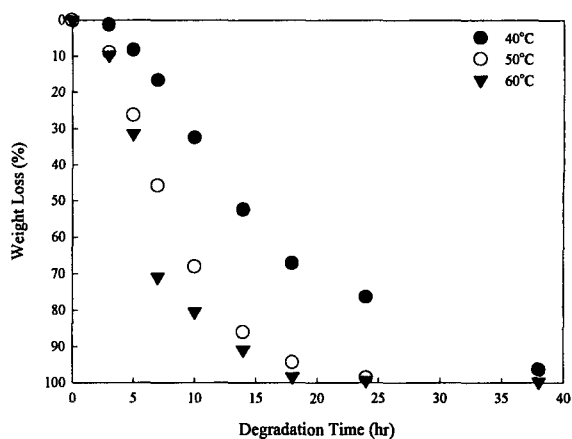


Fig. 2. Weight loss as a function of degradation time of PTMT degraded with 40% methylamine solution at various degradation temperatures.

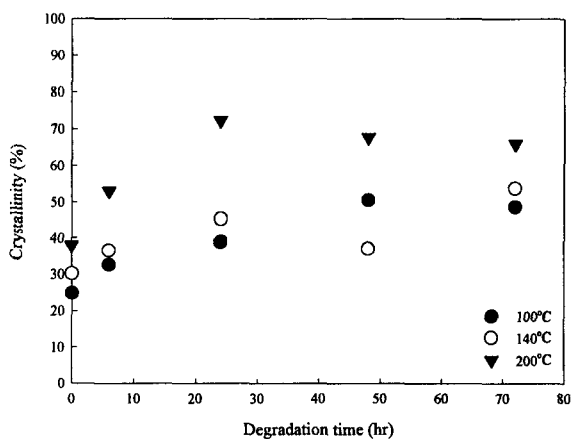


Fig. 3. Crystallinity as a function of degradation time of PTMT annealed freely at various temperatures for 120min. when treated with 40% aq. methylamine solution.

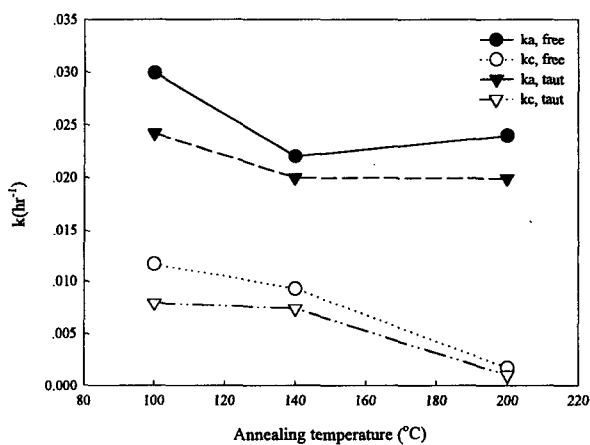


Fig. 4. Dependence of aminolysis rate constant for amorphous and crystalline regions of PTMT on annealing conditions.

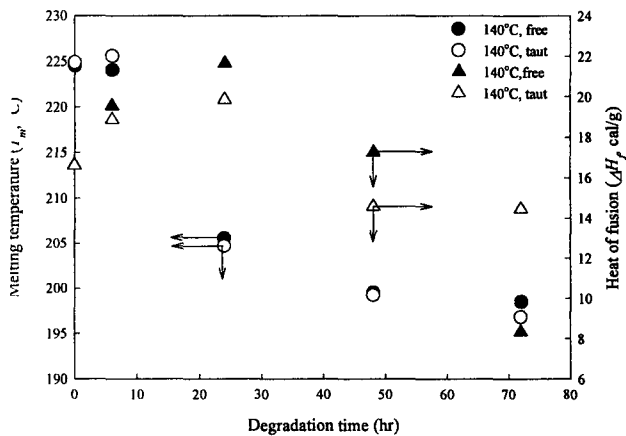


Fig. 5. Melting temperature and heat of fusion vs. degradation time of annealed PTMT treated with 40% aq. methylamine solution.

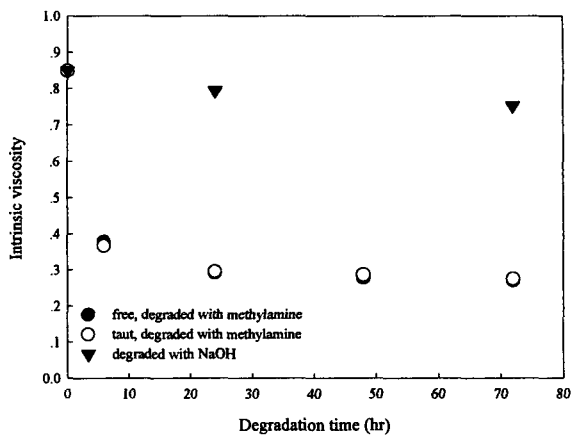


Fig. 6. Degradation time vs. intrinsic viscosity of PTMT degraded with 40% aq. methylamine and 11.6N NaOH solution.