

초음파를 적용한 PET 직물의 알칼리 가수분해에 관한 연구(II)

- 기공특성과 잔류올리고머 -

서말용·박성우·김삼수*·이승구**

한국섬유개발연구원·영남대학교 섬유패션학부*·(주)몰코**

1. 서론

폴리에스테르 섬유는 촉감개선을 위하여 알칼리 가수분해를 시키는데, 가수분해후 섬유표면에凹凸형상을 보이면서 섬도가 작아진다. 이러한凹凸형상을 활용하여 빛의 굴절이나 반사율로 염색물의 겉보기 농도를 연구해왔다. 알칼리 감량, 저온 plasma, sputter etching 등에 의해 형성된 섬유표면의 미세기공의 분석에는 SEM을 활용해 왔으나, 극히 일부분만의 관찰·분석하기 때문에 시료전체의 상태를 평균적으로 설명하기에는 다소 무리가 있어, 최근 들어 이러한 미세기공의 크기나 분포 등을 해석하기 위하여 수은침투형 porosimeter나 질소 흡착형 porosimeter 등을 활용하고 있다.

한편 폴리에스테르 섬유는 1.5~3.0%의 올리고머를 함유하고 있으며, 감량처리된 폴리에스테르 섬유를 염색할 때 올리고머들이 용출되어 섬유표면이나 염색기의 벽면에 부착하는 등 여러 가지 트러블을 발생시키고 있다.

따라서 본 연구에서는 파일럿 액류감량기에 자기왜곡소자형 초음파 장치를 부착하여 폴리에스테르 직물을 알칼리 가수분해시켰으며, 초음파의 적용에 따른 섬유표면의 미세기공특성의 변화와 가수분해후 잔류 올리고머의 정성·정량분석을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

사용된 시료는 SD(semi dull) 폴리에스테르 직물($\rho=1.388$, (주)효성)로서, 경사 75d/72f, 100本/inch, 위사 75d/72f, 75本/inch의 평직(chiffon)이며, 시약으로서는 50%-NaOH(삼광상사), 유화제(OR 408, 경동유화공업사)를 사용하였다.

2.2 실험장치

초음파 진동자는 Diferal 자기왜곡소자(magnetostrictive)형 트랜듀서(USP-1000, 몰코(주))로서, 4set의 진동자를 파일럿 액류감량기 하부의 측면에 대칭으로 솔더링(soldering)하여 초음파를 적용한 알칼리 가수분해 장치로 사용하였다.

2.3 실험방법

초음파 트랜듀서 4set가 부착된 파일럿 액류감량기에서 욕비 1:143, 주행속도는 80m/min, 초음파의 최적 공진주파수 14.9kHz로 일정하게 하고, NaOH 농도 3, 4, 6, 7%, 처리온도 80, 90, 95, 99°C, 처리시간을 10, 30, 40, 50, 60min 조건으로 초음파를 적용하여 PET 직물을 알

칼리 가수분해시킨 다음, 60℃×10min간 제1수세를 하고, 50℃×10min간 제2수세를 한 뒤, 25℃×15min간 세탁기에서 수세, 탈수를 거쳐 48시간이상 자연건조하였으며, 알칼리 처리전 후 시료의 무게를 칭량하여 감량률을 구하였다.

2.3.1 표면의 기공도 분석

질소흡착형 미세기공분석기인 Accelerated Surface Area and Porosimetry System(ASAP 2010, Micrometrics Co., Ltd., USA)을 사용하여 기공도를 분석하였다.

2.3.2 올리고머 함량 및 특성 분석

[1] 고리 올리고머의 분취

PET 중에 존재하는 올리고머의 정성·정량분석을 위한 표준물질의 확보를 위하여 순환이 가능한 분취용 액체크로마토그래피(JAI LC-908, Japan Analytical Industry, Japan)를 사용하였다.

[2] 고리 올리고머의 구조

1) 핵자기공명 분석

분취용 LC를 이용하여 분리·분취한 고리 올리고머의 구조분석을 위해 NMR Spectrometer(AVANCE DRX-300, Bruker, Germany)로 ¹H 및 ¹³C 스펙트럼을 얻었다.

2) 질량 분석

분리·분취된 고리 올리고머의 분자량은 Tandem Mass Spectrometer(HX 110, Jeol, Japan)를 이용하여 분석하였다.

[3] 고리 올리고머의 추출 및 시료의 전처리

초음파를 응용한 감량시료의 고리 올리고머의 추출에는 용해-재침전법을 주로 이용하였는데, 양용매로 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol(HFIP)(99.5%, Acros Organics)나 TFA(99%, Acros Organics)와 올리고머를 잘 용해시키는 클로로포름(HPLC grade, Fisher Scientific/J. T. Baker/Burdick & Jackson)이 혼합된 용매를, 부용매로 메탄올(HPLC grade, Fisher Scientific/Burdick & Jackson)를 사용하였다.

[4] 고리 올리고머의 HPLC 분석

고리 올리고머의 정성 및 정량 분석은 HPLC (HP-1100, Hewlett -Packard, USA)를 이용하여 분석하였으며, 칼럼은 순상 칼럼(μ -porasil, 5 μ m, 100×4.6mm)을 사용하였고, 칼럼의 온도는 25℃를 유지했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 처리적물의 표면기공 특성

Fig. 1은 초음파를 적용하여 알칼리 감량한 시료표면의 미세기공분포를 나타낸 것이다. 전 범위에 걸쳐 미처리 시료에 비해 감량률이 증가할수록 기공의 부피가 증가함을 알 수 있다.

곡선의 모양이 mesopore(20~200 Å)나 macropore (200 Å 이상)에 비해 micropore(20 Å 이하)쪽이 더 높게 나타나는 것은, 하나의 micropore가 하나의 mesopore나 macropore에 비해 부피는 아주 작음에도 불구하고 그 수가 극도로 많기 때문인 것으로 고찰된다.

미처리 시료의 경우 약 15 Å 정도 크기의 기공이 가장 많은 부피를 차지하는데 비해, 감량률이 증가함에 따라 최대 기공부피를 나타내는 기공은 5~6 Å 정도로 변화되었음을 알 수 있다.

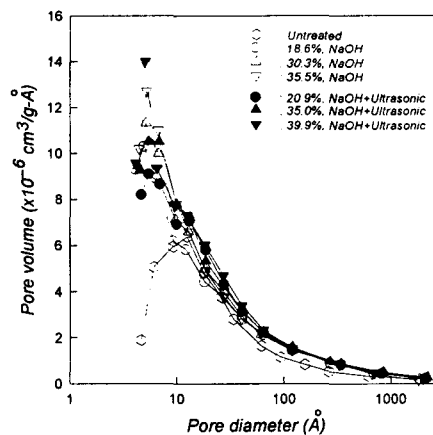


Fig. 1 Pore volume of PET fabrics with respect to pore diameter with or without ultrasonic application.

Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 감량 미처리 시료의 비표면적은 약 $0.32\text{m}^2/\text{g}$ 였으며, 초음파 적용에 관계없이 감량률이 증가함에 따라 비표면적은 선형적으로 증가하였으며, 감량률 약 43%에서는 비표면적이 $0.51\text{m}^2/\text{g}$ 정도였다. 이는 알칼리 감량에 의해 상대적으로 평활하던 폴리에스테르 섬유의 표면이 알칼리 가수분해되면서 미세 기공이 많이 형성되었기 때문인 것으로 고찰된다.

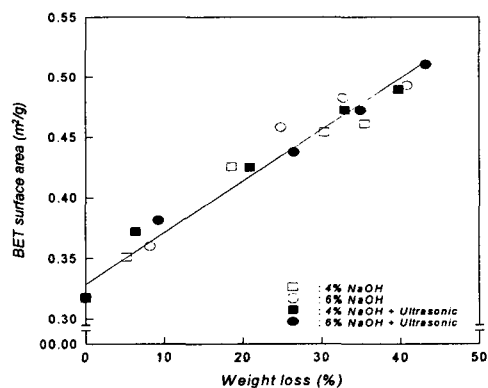


Fig. 2. BET surface area of PET fabrics with respect to weight loss with or without ultrasonic application at 99°C.

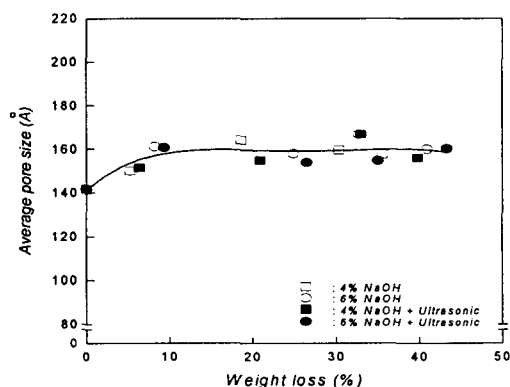


Fig. 3. Average pore size of PET fabrics with respect to weight loss with or without ultrasonic application at 99°C.

한편 Fig. 3은 시료의 표면에 형성된 미세기공들의 평균크기를 감량률에 따라 나타낸 것으로, 미처리시료의 평균 기공크기가 약 141 Å 이었으며, 감량초기 감량률 약 10%일때까지는 평균미세기공이 160 Å 까지 증가하다가 그 이상의 감량률에서는 거의 변화가 없었다. 감량초기 감량률 약 10%까지 평균미세기공이 증가하는 것은, 감량률이 증가함에 따라 크기가 작은 micropore가 상대적으로 크게 증가하는데도 불구하고 평균 기공크기가 증가하는 것은, 작은 기공에 비해 큰 기공이 평균크기에 더욱 크게 기여했기 때문인 것으로 생각된다.

3.2 고리 3량체 분리·분취 및 구조분석

초음파를 적용하여 알칼리 가수분해시킨 폴리에스테르에 존재하는 올리고머의 정량분석을 위해서는, 분석하고자 하는 올리고머와 같은 특성을 가진 올리고머 표준물질을 필요로 한다. 올리고머 정량분석용 표준물질로 사용할 고리 3량체를 분리·분취하고자 알칼리 가수분해된 폴리에스테르 사를 냉동분쇄하여 혼합용매로 용해-재침전시켜 분리한 올리고머들의 HPLC 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 추출한 올리고머 내에는 여러 가지 성분들이 포함되어 있는데, 사용한 HPLC 분석조건에서는 고리 올리고머들의 고리크기(ring size) 순서에 따라 분리된다. 또한 고리구조상 고리 2량체의 형성은 많은 장애를 받기 때문에 HPLC 크로마토그램에서 두번째 피크(retention time : 4.4 min)가 고리 3량체임을 예측할 수 있다.

여러 종류의 올리고머 중에서 목적성분만 얻기 위하여 분취용 LC를 이용 재분리(recycle separation)를 반복·실시하여 고리 3량체 표준물질만 분리·분취하였다. 분리·분취한 고리 3량체의 구조, 성분, 순도 등을 조사하기 위하여 NMR, Mass, DSC 및 HPLC 분석을 실시하였다. Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 HPLC 크로마토그램상 순수한 고리 3량체만 존재함을 확인할 수 있었다. 분취용 LC를 이용하여 분별-채취한 고리 3량체의 ¹H-NMR

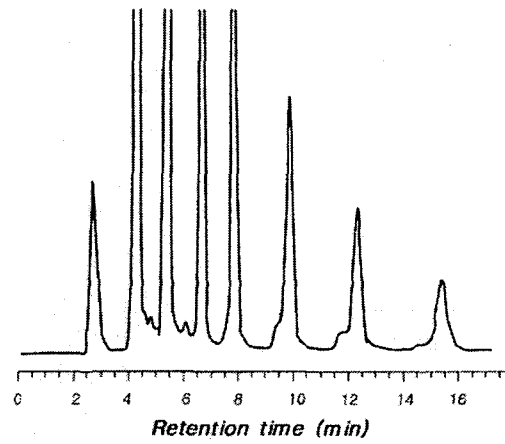


Fig. 4. HPLC spectrum of PET oligomers.

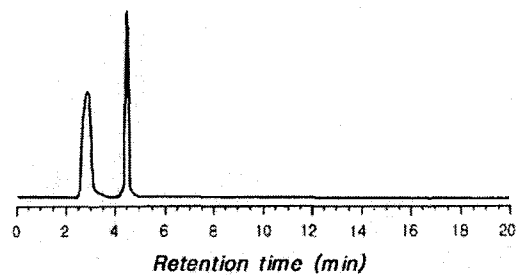


Fig. 5. HPLC spectrum of PET cyclic trimer.

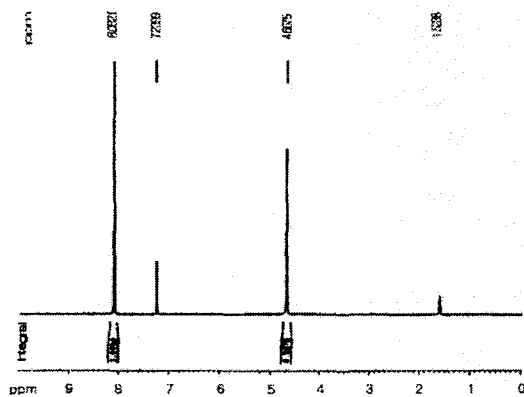


Fig. 6 ¹H NMR spectrum of PET cyclic trimer.

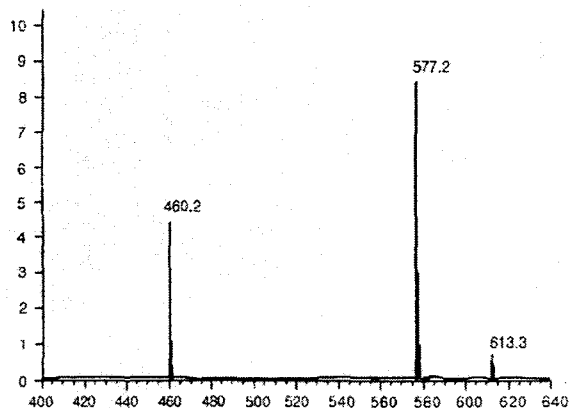


Fig. 7. Mass spectrum of PET cyclic trimer.

스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. 고리 3량체의 구조에서 벤젠의 4개 프로톤은 8.08ppm에서 검출되었고, 에틸렌 글리콜의 4개 프로톤은 4.67ppm에서 검출되었다.

또한 7.24ppm에서 검출되는 피크는 용매로 사용한 CHCl_3 의 피크이며, 1.52ppm에서 검출되는 피크는 H_2O 피크이다. 8.08ppm에서 검출되는 벤젠의 4개 프로톤과 4.67ppm에서 검출되는 에틸렌 글리콜의 4개 프로톤의 피크 적분비를 비교해본 결과 이들 두 피크의 면적비가 일치하였으며 기타 다른 피크는 존재하지 않았다.

분취한 고리 3량체의 구조확인을 위하여 Mass spectrometer를 이용하여 분자량을 분석한 결과를 나타낸 것이 Fig. 7이다. Fig. 7에서 577.2m/e에서 검출되는 피크는 고리 3량체의 M+1 피크로 분자량이 576임을 확인하였고 이론상 고리 3량체의 분자량과 일치하였다. 한편, 460.2m/e와 613.3m/e에서 검출되는 피크는 매트릭스로 사용한 NBA(m-nitrobenzyl alcohol)의 피크이다.

일반적으로 고리 3량체와 4량체의 경우 고리 올리고머 중에서 분자량이 작기 때문에 제품의 가공시에 쉽게 고분자 물질로부터 외부로 추출되는 경향이 있고, 고융점의 물질로 여러 가지 문제를 유발시키기 때문에 이들 두 가지 함량에 주목할 필요가 있다.

초음파를 적용하여 폴리에스테르 직물을 알칼리 가수분해 시켰을 때, 감량후 폴리에스테르에 잔류하고 있는 올리고머의 함량을 정량분석한 결과는 Table 1과 같다. 감량 미처리시료의 총 올리고머 함량은 1.70wt%이었으며, 이 중에서 고리 3량체와 고리 4량체의 함량은 0.86wt%, 0.29wt%로서 전체 올리고머의 67.7%를 차지함을 알 수 있었으며, 초음파를 적용/미적용한 감량시료의 고리 3량체와 고리 4량체의 올리고머 함량은 전체 함량의 68~69% 차지함을 알 수 있었다.

Table 1. Oligomer contents of alkali hydrolyzed PET fabrics with or without ultrasonic

Hydrolyzing method	weight loss(%)	Content(wt%) (ratio(%))			
		Total oligomer	Cyclic trimer	Cyclic tetramer	etc.
Untreated		1.70 (100)	0.86 (50.6)	0.29 (17.1)	0.55 (32.3)
NaOH	26.9	1.78 (100)	0.92 (51.7)	0.29 (16.3)	0.57 (32.0)
	48.0	1.79 (100)	0.93 (52.0)	0.30 (16.7)	0.56 (31.3)
NaOH+ Ultrasonic	27.7	1.74 (100)	0.90 (51.7)	0.29 (16.7)	0.55 (31.6)
	48.2	1.74 (100)	0.91 (52.3)	0.29 (16.7)	0.54 (31.0)

또한 초음파를 미적용한 알칼리 감량시료는 감량률이 증가할수록 총올리고머 함량은 감량 미처리시료에 비하여 0.08wt%, 0.09wt% 포인트 증가하였으며, 초음파를 적용한 감량시료의

총올리고머 함량은 1.74wt%로서 감량률이 증가하더라도 거의 변화가 없었고, 미처리시료에 비해 0.04wt% 포인트 증가함을 알 수 있었다.

감량시료가 미감량시료에 비해서 총올리고머 함량이 높은 것은, 감량시 비중이 큰 무기미립자(소광제)가 PET 표면으로부터 용출되기 때문에 중량분율이 높아진 것으로 생각된다.

한편 고리 3량체와 고리 4량체의 경우 고리 올리고머 중에서 분자량이 작기 때문에 가공공정시에 쉽게 고분자 물질로부터 외부로 추출되는데, 초음파를 적용하지 않은 감량시료의 총올리고머 함량이 각각 1.78wt%, 1.79wt%인데 비하여, 초음파를 적용한 감량시료의 총올리고머 함량은 모두 1.74wt%로서 총올리고머 함량이 0.04~0.05wt% 포인트 낮았다. 이는 초음파의 캐비테이션으로 감량시료의 표면에 부착되어 있던 올리고머나 무기미립자들이 더 제거되었기 때문인 것으로 고찰된다.

4. 결론

1) PET 섬유표면의 기공특성은 감량률에 의존하였고 초음파 적용과는 무관하였다. 최대 기공부피를 나타내는 기공직경은 미처리 시료가 15Å 이나 감량시료는 5~6Å 이었으며, 미세 기공의 평균크기는 미처리 시료가 141Å 이었으나 감량시료(15% 이상)는 160Å 이었다.

2) 감량 미처리시료의 올리고머 총함량은 1.70wt%였으며, 이 중에서 고리 3량체와 고리 4량체 올리고머가 전체 올리고머의 67.7%를 차지하였으며, 초음파를 적용하지 않은 감량률 26.9%, 48.0%인 시료의 총올리고머 함량은 각각 1.78wt%, 1.79wt%이었고, 초음파를 적용한 감량률 27.7%, 48.2%인 시료의 총올리고머 함량은 모두 1.74wt%로서, 초음파를 감량공정에 적용시 올리고머의 제거율이 높았다.