

# Tensiometric법을 이용한 친수화 PET 섬유의 표면특성 분석

정 혜 원 · S. Kay Obendorf\*

인하대학교 가정대학 의류학과

\*Dept. Textiles and Apparel, College of Human Ecology, Cornell University, Ithaca, NY. 14853, U.S.A.

## The Analysis of Surface Characteristics of the Hydrophilic Chemicals Treated PET Fibers using Tensiometric Methods

Hae Won Chung · S. Kay Obendorf\*

Dept. Clothing and Textiles, College of Home Economics, Inha University

\*Dept. Textiles and Apparel, College of Human Ecology, Cornell Univerasity, Ithaca, NY. 14853, U.S.A.

(1991. 8. 13 접수)

### Abstract

The dispersion and polar force components of the surface free energy of PET fibers untreated and treated with hydrophilic chemicals, such as nonionic-soil release polymer (SRP), anionic, nonionic and hydrophilic silicone, were determined using harmonic-mean and geometric-mean methods. Contact angles of water and methylene iodide on the fibers were determined from the adhesion tensions using tensiometric method.

Fibers treated with hydrophilic chemicals have the increased polar force component and the decreased dispersion force component. The adhesion tensions of triolein for the hydrophilic treated fibers were smaller than that for untreated fiber.

### I. 서 론

합성섬유중 의복재료로 가장 널리 사용되는 polyethylene terephthalate (PET) 섬유는 소수성으로 흡습성이 작고, 염색성이 좋지 않으며, 정전기가 발생하는 등의 결점을 가져 친수화 처리를 행하고 있다. 그 방법으로는 친수기를 갖는 물질의 graft중합, 후처리와 섬유의 다공질화 등<sup>1-5)</sup>이 있으나, 본 연구에서는 일시에 다량의 처리가 가능한 후가공 및 후처리방법을 택하여 이에 의한 친수성의 변화를 섬유의 표면장력을 구하여 알아보고자 한다.

고체물질의 표면장력은 직접 측정할 수 없으나 간접적으로 liquid-homolog method, polymer method, equation of state method, critical surface tension, harmonic-mean method와 geometric-mean method 등에 의해 결정할 수 있다<sup>6)</sup>. 이 방법들은 대부분이 고체 표면에서 표면장력을 아는 액체의 접촉각을 측정하여야 한다. 고체표면에서 액체의 접촉각을 측정하는 방법에는 drop-bubble method, level-surface method, tensiometric (Wilhelmy plate) method등이 있다.

그러나 일정한 두께와 평평한 표면을 갖는 물질이나 필름과는 다른 가는 원통형의 섬유 한 올에서의 접촉각을 측정하기에는 sessile drop method나 level-surface

method가 용이하지 않다. 그러므로 본 연구에서는 tensiometric method를 이용하여 친수화 처리한 PET 섬유에서 액체들의 접촉각을 결정하였다. 또한 고체의 표면장력을 결정하기 위해서는 work of adhesion을 계산하여야 하는데, 여기서 중요한 것은 접촉각( $\theta$ )보다도  $\cos\theta$ 이다. 접촉각의 측정시에 1°의 오차는 접촉각이 90°에 가까우면  $\cos\theta$ 값에 큰 영향을 미치나 접촉각이 매우 크거나 또는 매우 작으면  $\cos\theta$ 값에 거의 영향을 미치지 않게 되어 접촉각의 측정시의 오차는 접촉각의 크기에 따라 미치는 영향이 크게 다르다. 그러므로 adhesion tension 또는 work of adhesion 등의 계산을 위해서는 접촉각을 직접 측정하는 것 보다 tensiometric method가 좋은 방법이라고 할 수 있다. 친수화 처리한 PET 섬유들의 표면장력은 harmonic-mean과 geometric-mean method로 극성성분과 비극성성분으로 나누어 결정하고자 한다.

II. 실험

1. 시료와 시약

사용한 섬유는 polyester monofilament (Albany International)로 TiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 것이며 지름은 0.17 mm이다. 사용하기전에 섬유를 0.2% 비이온계면활성제와 0.08% NaOH용액에 80°C에서 30분간 침지하여 수세, 건조한 후 methanol로 8시간 soxhlet 추출하였다.

친수화 처리제는 Table 1과 같으며 처리방법은 후처리 방법의 경우에는 soil-release polymer (SRP)가 첨가된 45°C의 0.25% 용액에서 20분간 침지, 수세후 가정용 열풍 건조기에서 건조하는 과정을 3회 반복하였으며, 음이온계는 2%용액으로 80~90°C, 친수 실리콘은 3% 수용액으로 25°C, 비이온계는 20%의 고형성분을 함유하는 용액으로 25°C에서 섬유를 20분간 침지하고 여분

Table 1. Chemicals for hydrophilic treatment

nonionic soil-release polymer (SRP)	(Proctor & Garibic)
silicone	Ucrail EPS (Union Carbide)
anionic	FC-258 (3M)
nonionic	Milease T (ICI)

의 용액은 여과지로 제거한 후 110°C에서 5분간 건조, 160°C에서 3분간 curing하였다.

실험에 사용한 물은 증류후 deion화 하였다.

2. 섬유에서 액체의 접촉각

액체에 담겨진 섬유에 작용하는 힘은 Fig. 1에서

$$F_1 = F_a + P\gamma_L \cos \theta - F_b \tag{1}$$

단  $F_a$  = weight of the fiber in air

$P$  = Perimeter of the fiber

$\gamma_L$  = surface tension of the liquid

$\theta$  = contact angle

$F_b$  = buoyance force

또한  $F_b = dgAl$  (2)

단  $d$  = liquid density

$g$  = gravitational acceleration

$A$  = cross-sectional area of the fiber

$l$  = immersion-depth

$$\text{즉 } F = F_1 - F_a = P\gamma_L \cos \theta - dgAl \tag{3}$$

식(3)에서  $F$ 를  $l$ 의 변수로 하여 그래프를 그리면 절편  $P\gamma_L \cos\theta$ , 기울기  $dgA$ 가 되므로, 기울기로부터 섬유의 둘레를 계산할 수 있게된다. 또한 절편인  $P\gamma_L \cos\theta$ 는 부력이 0이 되는 때 즉 섬유가 액체와 닿는 순간에 액체가 섬유에 작용하는 힘으로 Wilhelmy는 이를 wetting force라 하였다. 이와같이 하여 adhesion tension에 섬유의 둘레를 곱한 값에 해당하는 wetting force를 측정

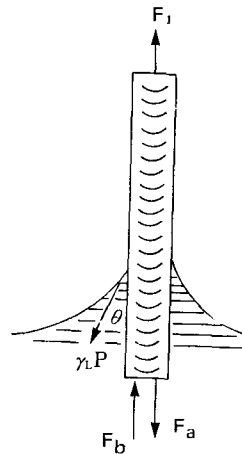


Fig. 1. Vertical forces on a partially immersed filament.

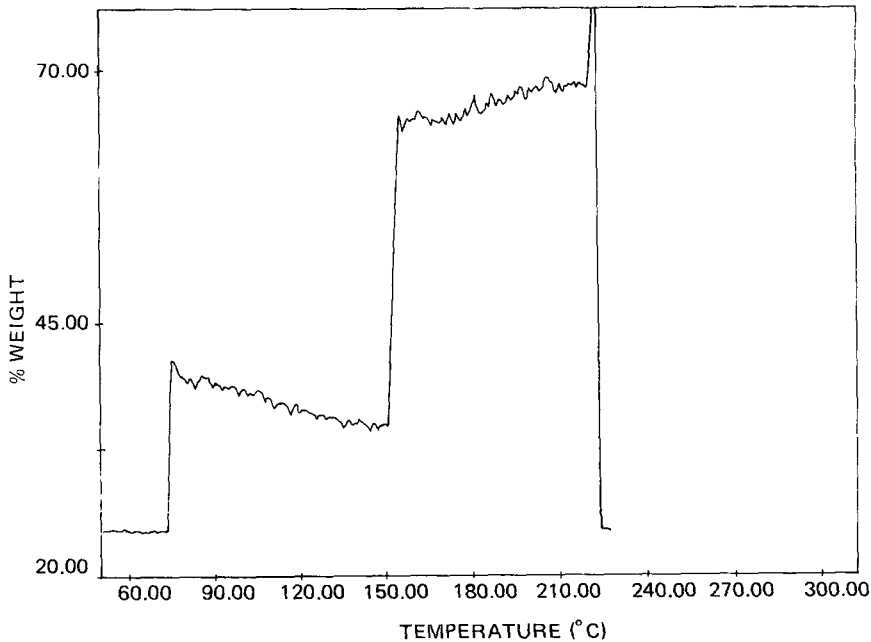


Fig. 2. Wetting force curve (advancing and receding) during immersion of a PET fiber.

하므로서 섬유에서 액체의 접촉각을 결정할 수 있다.

섬유가 액체에 담겨지는 동안 가해지는 wetting force를 계속적으로 기록하기 위해서는 micro balance 가 recorder와 연결되었으며, 일정한 속도로 상하로 움직이도록 장치된 액체에 섬유를 액면과 수직으로 고정시켰다. microelectronic balance는 TGA (Thermal Gravimetric Analyzer, Cahn)의 것을 사용하였으며, 액체의 표면은 Oriol motor mike control을 이용하여 0.02 mm/sec의 속도로 상승 또는 하강하도록 하였다. 이와 같은 방법으로 얻은 그래프의 예는 Fig. 2이다.

Wetting force는 각각 10회 측정하여 평균치와 표준 편차를 구하였다.

### 3. 섬유의 표면 장력

친수화 처리한 PET filament 섬유와 처리하지 않은 PET섬유의 표면장력을 구하기 위하여 물과 methylene iodide의 advancing과 receding wetting force를 측정하여 adhesion tension과 접촉각을 계산하였다. 섬유의 표면장력은 advancing adhesion tension을 가지고 harmonic-mean method와 geometric-mean method에 의해 구하였다. 물과 methylene iodide의

$\gamma^d$ ,  $\gamma^p$ ,  $\gamma_L$ 은 Owens<sup>7)</sup>의 값을 이용하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 섬유의 표면에너지

PET 섬유와 친수화 처리한 PET섬유의 표면에너지를 구하기 위하여 물과 methylene iodide의 advancing과 receding adhesion tension을 측정한 값은 Table 2와 같다. 친수화 처리시에 모든 경우에서 물의 adhesion tension이 증가하는 현상을 나타내나 nonionic에서 가장 뚜렷하였으며, SRP와 anionic인 경우에는 증가가 뚜렷하게 나타나지 않았다. 그러나 anionic의 처리시에는 receding adhesion tension이 크게 증가하여 advancing과 receding adhesion tension의 큰 차이를 보이는데 이는 표면에서 친수성기의 reorientation에 시간이 걸리는 것으로 생각된다. Methylene iodide와 섬유의 adhesion tension은 친수화 처리시 감소하는 경향을 나타내었으며 특히 silicone의 처리시에는 큰 감소를 나타내었다. Adhesion tension으로부터 구한 섬유로부터 물과 methylene iodide의 접촉각은 Table 3과 같다. PET섬유에서 물의 접촉각은 77.1°로 Owens<sup>7)</sup>에 의하

Table 2. Adhesion tensions of water and methylene iodide for fibers

(dyne/cm)

Treatments	Water		Methylene iodide	
	advance	recede	advance	recede
Untreated	16.4 (2.7)	58.7 (1.2)	47.4 (0.7)	54.8 (1.4)
S R P	18.9 (1.3)	60.8 (1.6)	41.3 (1.2)	50.9 (0.8)
Silicone	28.3 (1.9)	51.5 (2.0)	35.2 (0.7)	43.5 (5.7)
Anionic	19.9 (5.3)	78.9 (1.1)	47.2 (0.7)	53.4 (0.8)
Nonionic	62.1 (1.0)	74.8 (3.0)	51.1 (2.0)	54.6 (2.3)

Standard deviations are given in parentheses

Table 3. Contact angles of water and methylene iodide on fibers

(degree)

Treatments	Water		Methylene iodide	
	advance	recede	advance	recede
Untreated	77.1 (2.2)	36.4 (1.6)	21.0 (2.0)	0
S R P	75.1 (1.2)	33.5 (2.4)	35.5 (1.4)	0
Silicone	67.2 (1.6)	45.1 (2.2)	45.6 (7.9)	0
Anionic	74.2 (4.4)	0	21.6 (2.0)	0
Nonionic	31.6 (1.3)	0	6.0 (5.3)	0

Standard deviations are given in parentheses

Table 4. Surface energies of PET fibers (erg/cm<sup>2</sup>)

Treatments	Geometric-mean			Harmonic-mean		
	$\gamma_d$	$\gamma_p$	$\gamma_s$	$\gamma_d$	$\gamma_p$	$\gamma_s$
Untreated	44.5	3.5	48.0	38.7	9.8	48.5
S R P	37.9	5.7	43.6	32.7	11.5	44.2
Silicone	31.1	11.8	42.9	27.0	17.8	44.8
Anionic	43.7	4.7	48.4	37.6	11.4	49.0
Nonionic	40.2	28.0	68.2	35.7	33.2	68.9

 $\gamma_d$  = dispersion force component of surface free energy $\gamma_p$  = polar force component of surface free energy $\gamma_s$  = surface free energy

면 Zisman등이 발표한 film에서의 접촉각 81°와 Owens가 측정한 76°, 정<sup>8)</sup>의 74°등의 sessile-drop방법으로 측정한 값과 유사함을 보인다. 또한 methylene iodide의 접촉각은 Zisman의 38°, Owens의 24°, 정<sup>9)</sup>의 29°등 보다는 약간 작은 21°를 나타내고 있으나, 물과 methylene iodide에서 Owens의 값과는 근사하게 나타났다.

Geometric-mean과 harmonic-mean에 의해 PET 섬유와 친수화 처리한 PET섬유의 표면에너지를 구한

결과는 Table 4와 같다. 이 표에 의하면 harmonic-mean에 의한 방법이 geometric-mean에 의한 방법보다 비극성성분의 값은 작으나 극성성분의 값은 큰 값을 보여 총 표면에너지는 큰 값을 나타내었다. PET섬유의 표면에너지는 48.0 erg/cm<sup>2</sup>과 48.5 erg/cm<sup>2</sup>를 나타내어 Kaelble<sup>10)</sup>은 39.48 dyne/cm, Owens 등<sup>11)</sup>은 47.3 erg/cm<sup>2</sup>, 정<sup>8)</sup>은 41.4 erg/cm<sup>2</sup>로 다른 보고치에 비해 약간 큰값이나 특히 Owens와는 비슷한 값을 나타내고 있다. 친수화 처리로 표면에너지의 극성성분값은 증가하고, 비극성성분값은 감소하였으며 극성성분과 비극성성분의 크기는 서로 반대로 순서를 보이며, 총 표면에너지는 nonionic으로 처리시에는 크게 증가하였으나 SRP와 silicone으로 처리시에는 감소한 것으로 나타났는데 이는 후처리시 생긴 섬유의 물리적인 구조가 변화한 것에 기인한 것으로 생각된다.

## 2. triolein의 adhesion tesnion

섬유에서 지용성 물질과의 친화력 그리고 친수화 처리한 섬유에서의 지용성물질의 오염성을 알아보기 위하여 상온에서 액체인 triolein의 adhesion tension을 측정한다

Table 5. Adhesion tensions of triolein for fibers  
(dyne/cm)

Treatments	Adhesion tension
Untreated	31.9 (0.6)
S R P	30.0 (0.8)
Silicone	22.3 (0.7)
Anionic	30.5 (0.5)
Nonionic	23.5 (1.3)

Standard deviation are given in parentheses

결과는 Table 5와 같다. 친수화 처리시에는 triolein의 adhesion tesnion이 감소하였으며 특히 silicone과 nonionic의 처리시 크게 감소하였다. adhesion tension의 감소는 섬유와 액체간의 장력이 증가한 것이므로 섬유와 액체의 친화력이 감소한 것이다. 그러므로 친수화 처리로 인하여 지용성 물질의 오염성이 감소한다고 하겠다. triolein의 adhesion tension은 섬유의 표면에너지의 비극성성분과 비슷한 순서를 보였다.

#### IV. 결 론

친수화 처리한 PET섬유의 친수성의 변화를 알아보기 위하여 섬유의 표면에너지를 구하였다. 섬유의 표면에너지를 결정하기 위해서는 섬유에서 액체의 접촉각을 측정하여야 하는데 여러가지 방법중에서 tensiometric방법을 이용하여 물과 methylene iodide의 adhesion tension을 측정하였다. 섬유의 표면에너지는 harmonic-mean과 geometric-mean에 의해 극성성분, 비극성성분으로 나누어 결정하였다. PET monofilament의 친수화를 위해서는 anionic, nonionic, silicone 가공제와 nonionic polymer로 처리하였다.

친수화 처리시 지용성 액체물질의 오염성을 알아보기 위해서 triolein의 adhesion tesnion을 측정하였다. 친수화 처리는 물의 adhesion tension을 증가하였으며,

처리제의 종류에 따라서 advancing과 receding adhesion tension의 차가 매우 다르게 나타났다.

PET섬유에서 물의 advancing contact angle은 77.1°로 다른 방법에 의한 값과 유사하였으나 receding contact angle은 36.4°로 작게 나타났다.

친수화 처리로 PET섬유의 표면에너지의 극성성분은 증가하였으나 비극성성분은 감소하였으며, triolein의 adhesion tension은 감소하여 지용성 오염과 친화력이 감소함을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Ferguson, C.A., Hydrophilic Finishes for Polyester: Durability and Processing Advantages, *American Dyestuff Rep.* **71**, 6, 43 (1982)
- 2) Zeronian, S. H. and Collins M. J., Improving the Comfort of Polyester Fabrics, *Textile Chem. Colorist*, **20**, 4, 23 (1988)
- 3) Osipenko, I. F. and Martinovioz V. I., Grafting of the Acrylic Acid on Poly (ethylene Terephthalate), *J. Applied Polymer Sci.*, **39**, 935 (1990)
- 4) Tomasino, C. and Seastrunk C., Soil-Release Finishes, *American Dyestuff Rep.*, **71**, 8, 22 (1982)
- 5) Gorrafa, A. A. M., Caustic Tretmeat of Polyester Filament Fabrics, *Textile Chem. Colorist*, **12**, 83 (1980)
- 6) Wu, S., Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker, P169 (1982)
- 7) Owens, D. K., Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, *J. Applied Polymer Sci.*, **13**, 1741 (1969)
- 8) 정해원, 김성련, Polyethylene terephthalate 필름의 표면에너지 변화에 따른 세척성 (제1보), Methacrylic acid 그래프트 PET필름의 표면장력, *한국의류학회지*, **12**, 217(1988)
- 9) Kaelble, D. H., Physical Chemistry of Adhesion, Wiley, P164 (1971)