

<研究論文(學術)>

Sodium glycerolate/Glycerol 용액에 의한 PET 신태섬직물의 분해특성

윤종호 · 허만우* · 배정숙** · 조용석***

경북산업대학교 공업화학과
*경북산업대학교 섬유공학과
**대구대학교 의류학과
***대구효성가톨릭대학교 의류학과
(1996년 2월 8일 접수)

The Characteristics of PET Microfiber Fabrics Decomposed by Sodium glycerolate/Glycerol Solution

Jong Ho Yoon, Man Woo Huh*, Jeong Sook Bae**
and Yong Suk Cho***

Dept. of Industrial Chem., Kyungpook Sanup Univ., Kyungsan, Korea
**Dept. of Textile Eng., Kyungpook Sanup Univ., Kyungsan, Korea*
***Dept. of Clothing and Textiles, Taegu Univ., Kyungsan, Korea*
****Dept. of Textile Eng., Taegu Hyosung Catholic Univ., Kyungsan, Korea*
(Received February 8, 1996)

Abstract—Polyester microfiber fabrics were alcoholysed at 120, 140, and 160°C in 0.5, 1.0, and 1.5% of sodiumglycerolate/glycerol solutions(NaGR) up to 80% and the characteristic decomposition features were compared and discussed with the results of the hydrolysis done by 5% sodium hydroxide solution(NaOH) at 80, 90, and 100°C. The resulting activation thermodynamic parameters calculated by the combined use of the Arrhenius equation and the Eyring equation were in NaOH case $\Delta H^* = -13.89$ kcal/mol, $\Delta S^* = -38.12$ cal/mol K, and $\Delta G^* = 25.25$ kcal/mol and in NaGR case $\Delta H^* = 29.81$ kcal/mol, $\Delta S^* = -2.29$ cal/mol K and $\Delta G^* = 30.49$ kcal/mol. Since in all cases NaGR-PET system has higher activation thermodynamic parameters, it was concluded that NaGR-PET reaction system is more favorable at high temperatures and occurs in a less selective fashion, in comparison to the NaOH-PET reaction system.

1. 서 론

Poly(ethylene terephthalate)(PET) 섬유는 강도, 탄성회복 등의 역학적 성질과 형상안정성, 내열 및 내광성, 각종 화학적 저항성 등이 뛰어나 여러 용도로 많이 사용되는 우수한 섬유로 인식되고 있다. 그러나 PET 섬유는 소수성물질로 구성되어있기 때문에 흡습성의 결여, 필링성, 정전기 발생, 이연

소성, 낮은 염색성 등의 단점도 지니고 있다. 따라서 이러한 PET 섬유의 단점을 보완하기 위한 방법의 하나로서 화학적 처리를 통한 PET 섬유의 개질에 대한 연구가 계속 되어왔다¹⁻³⁾. PET 섬유의 화학적 개질방법중 가장 널리 사용되는 방법 중의 하나로 PET 섬유의 촉감개선을 위한 알칼리처리 가공법이 있다⁴⁾. 이 방법은 1950년대 Dupon사에서 특허를 획득한 바 있으며, 공업화되어 널리 사용되기는

1970년대 중반 일본에 의해서 이다. 알칼리처리법에 의한 PET 섬유는 촉감개선은 NaOH 용액에 의한 PET의 분해반응을 이용한 것으로, PET 섬유는 알칼리 용액에 의해 그 표면부터 순차적으로 분해된다고 알려져 있다. 즉, NaOH 용액내의 OH^- 이온이 PET 주쇄 말단의 카르보닐 탄소를 공격하여 PET 주쇄 말단의 카르보닐기와 에스테르 산소의 결합을 끊는 가수분해반응이 PET 섬유의 표면에서 일어나고, 그 결과 생성되는 terephthalic acid는 과량의 OH^- 에 의해 중화되어 반응계에서 제외되므로 가수분해반응이 평형에 도달하지 않고 계속되어 순차적으로 섬유내부로 가수분해가 진행된다. 알칼리 처리 후의 PET섬유는 처리전과 비교하면 염색성과 흡습성 등의 일반적인 물성변화는 거의 없으나, 가수분해에 의해 섬유의 직경이 감소되어 촉감이 대단히 부드러워지는 효과가 나타난다고 알려져 있다⁵⁾.

한편, 1960년대 말 Namboori와 Heith⁶⁾는 알콕사이드를 이용한 PET 분해반응에 대한 일련의 실험을 하였으며, PET의 분해는 알콕사이드 이온인 OR^- 가 PET 주쇄말단의 카르보닐 탄소를 공격하여 치환하는 ester interchange반응에 의해 일어난다고 보고한 바 있다. Ester interchange를 이용하여 PET를 처리하면 가수분해와 같이 분해에 의한 물리적 촉감개선의 효과 뿐만 아니라, ester interchange는 치환반응이기 때문에 PET 주쇄 말단에 PET의 화학적 물성을 개선시킬 수 있는 다른 기능기의 치환을 동시에 행할 수 있는 장점이 있다. 실제 1990년 Huh⁷⁾는 일련의 다가 알코올의 알콕사이드로 행한 PET 분해 실험을 통하여 PET 주쇄의 말단에 많은 친수성기를 포함하고 있는 다가 알콕사이드 이온을 치환시키면 PET의 흡습성이 최대 약 5배나 증가한다는 것을 보고한 바 있다.

본 논문에서는 이러한 ester interchange에 의한 PET섬유의 분해특성을 조사하기 위해 sodium hydroxide(NaOH) 용액과 sodium glycerate의 glycerine(NaGR)용액을 제조하여 PET 신합섬 섬유를 처리하였으며, 각각의 경우 그 분해속도, Arrhenius parameter, 활성화엔탈피, 활성화엔트로피, 활성화자유에너지 등을 계산하고, 그 결과 얻어진

각종 활성화 parameter들을 이용하여 NaGR로 처리한 PET 신합섬섬유의 분해특성을 NaOH의 경우와 비교하여 반응속도론적으로 고찰 하였다.

2. 실험

2.1 시료

시료는 분할형 복합사로 제직된 PET 극세사 직물(Kolon, 경사: 75d/72f semi-dull, 위사: 150d/288f semi-dull, 경사밀도: 18본/cm, 위사밀도: 31본/cm, 조직: 1/2 twill)을 정련표백하여 10cm×12cm의 크기로 잘라서 사용하였다.

2.2 시약

Glycerine(first grade, Junsei chemical co., Japan)은 탈수 후 증류하여 사용하였고, NaH(first grade, Junsei chemical co. Japan), acetic acid(first grade, Kanto, chemical co. Japan), NaOH(first grade, Junsei chemical co. Japan)는 시판품을 그대로 사용하였다. 세정제로는 Sunmorl BK-20T(공업용, 한국정밀화학(주))를 사용하였다.

2.3 NaGR 및 NaOH 용액의 제조

건조관을 부착시킨 3구 플라스크에 건조된 질소가스를 계속 주입하면서 glycerol 1535ml를 넣고 반응기내의 온도를 60°C이하로 유지하면서 NaH 62.6g을 소정량씩 투입 반응시켜 3%(w/w)의 NaGR stock solution을 제조하고 이를 glycerol로 희석하여 0.5, 1.0, 그리고 1.5% 용액으로 제조하였다. 비교실험을 위한 PET의 가수분해에 사용된 NaOH수용액은 NaOH를 증류수에 용해시켜 5% 용액을 만들어 사용하였다.

2.4 NaGR 및 NaOH용액에 의한 PET 극세사 직물의 분해

준비된 PET 시료는 탈포한 후, 위 2-3의 방법으로 제조한 처리용액에 욕비 1:200으로 하여 온도범위 80~160°C, 시간 20~100min의 조건으로 각각 처리하였다. 처리한 시료는 80°C 증류수로 1차 세척

하고 0.5% acetic acid로 중화한 후 증류수로 2차 세척한 다음 Sunmorl BK-20T 세정액과 증류수로 3차 세척하였다. 이렇게 세척된 시료는 열풍건조기로 80℃에서 1시간 건조한 다음 부수 silicagel이 들어있는 desiccator에서 48시간 방치하여 향량이 되게한 후 칭량하여 그 분해율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응속도식의 유도

NaOH용액에 의한 PET의 가수분해와 alkoxide의 alcohol용액에 의한 ester interchange에 의한 PET의 분해 반응은 반응속도론적으로 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다⁶⁾. Fig. 1에 보여준 것과 같이 PET의 가수분해 반응이나 ester interchange 반응은 모두 fast pre-equilibrium 단계에서 활성화 착물(activated complex)을 형성한 후 전체 PET 분해반응속도를 결정하는 율속단계를 거쳐 반응이 완료된다. 일반적으로 이러한 형태의 반응은 식 (1)과 같은 반응속도식으로 나타낸다.

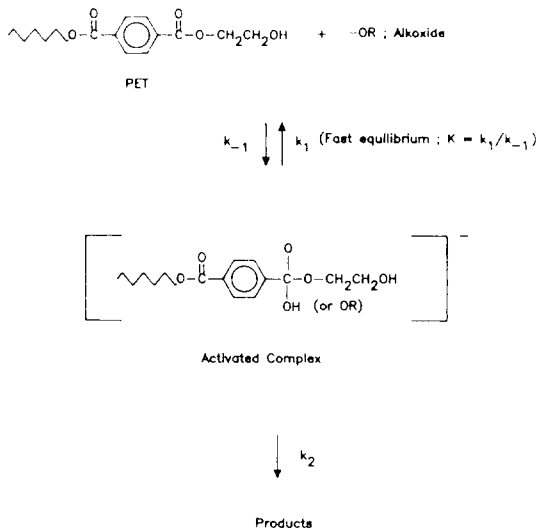


Fig. 1. The kinetic scheme of PET dissociation reaction.

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{d[PET]}{dt} = k[PET][S] \dots\dots (1)$$

식 (1)에서 P, t, k는 생성물, 반응시간, 전체반응속도 상수를 나타내며 S는 OH나 OR과 같은 음이온을 나타낸다. PET 분해 반응속도식인 식 (1)은 이미 Hashimoto⁸⁾나 Kuriyama⁹⁾ 등에 의해 실험을 통해 그 해가 알려져 있으나, 본 논문에서는 보다 일반적이라 할 수 있는 수학적 전개에 의한 방법으로 그 해를 얻었다.

본 PET 분해실험조건에서 처리액의 용비 1 : 200은 [S]가 반응전반에 걸쳐 거의 변화가 없는 무한용비의 근사치라고 할 수 있으므로 [S]는 초기 처리액의 농도인 [S]₀로 하여 상수로 가정하여 식 (1)을 풀면 식 (2)와 같은 해를 얻을 수 있다.

$$[PET]_t = [PET]_0 \exp(-k [S]_0 t) \dots\dots (2)$$

식 (2)의 지수함수를 전개하면 식 (3)과 같이 된다.

$$[PET]_t = [PET]_0 - [PET]_0 k [S]_0 t + 1/2 [PET]_0 (k [S]_0 t)^2 \dots\dots (3)$$

식 (3)에서 첫번째 항은 반응시간과 무관한 PET의 초기 농도를 나타내며, 두번째항은 S와의 정반응에 의해 t 시간 동안 분해된 PET의 양을 나타내며, 세번째 항은 S에 의해 분해되었던 PET이 다시 원래의 PET으로 되돌아가는 역반응을 나타낸다고 할 수 있다. 그러나, Fig. 1의 반응속도 scheme에서 보여준 것과 같이 반응속도를 결정해주는 율속단계에서 생성물이 다시 반응물로 되돌아 가는 역반응은 거의 없다고 가정하였으므로 식 (3)에서 역반응이 포함된 3번째 항 및 그 보다 고차항들은 무시하였다. 이렇게 식 (3)에서 고차항들을 무시하고 재배열하면 식 (4)와 같이 반응속도는 PET의 농도비로 나타낼 수 있다.

$$\frac{[PET]_0 - [PET]_t}{[PET]_0} = k [S]_0 t \dots\dots (4)$$

한편, 전체 부피가 변하지 않는 반응계내에서 한 물질의 농도비는 그 물질의 무게비와 같으므로 식 (4)는 Hashimoto나 Kuriyama에 의해 유도된 식 (5)와 같이 PET의 감량율로 나타낸다.

$$\frac{W_0 - W_t}{W_0} = k [S]_0 t \dots\dots (5)$$

식 (5)에서 W_0 와 W_t 는 각각 반응시작 직전의 PET시료의 무게와 반응시작 후 t 시간이 지난 후의 PET시료 무게를 나타낸다.

3.2 반응속도 상수의 계산

Fig. 2, 3에 80, 90, 100°C의 5% NaOH 수용액과 120, 140, 160°C의 0.5, 1, 1.5% NaGR용액에 의한 PET microfiber 시료의 반응시간에 따른 분해율을 도시하였다. Fig. 2, 3을 조사해보면 모든 경우 PET의 감량율은 반응시간에 대해 선형으로 증가하는 경향을 나타내고 있어서 비선형 감량율의 원인이되는 식 (3)의 전개과정에서 나타난 고차항들은 실제로 반응시간에 따른 감량율에 거의 영향을 끼치지 않고 있음을 알 수 있다. 처리용액의 농도를 정확히 알고 있으므로 반응속도상수는 식 (5)에 따라 Fig. 2, 3의 반응시간에 따른 감량율 증가 기울기를 구하면 계산할 수 있다. 본 논문에서는 최소자승법을 이용하여 그 기울기를 구하여 반응속도상수를 계산하였다. 그 결과는 Table 1에 나타내었다. Table 1의 반응속도상수들을 조사해보면 특히 NaGR용액의 경우 NaGR의 농도변화

에 따른 반응속도상수변화는 거의 없으나 반응온도가 높아지면 반응속도 상수역시 증가한다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 반응속도상수는 온도에 의존하며 반응물의 농도와는 무관하다는 반응속도상수 이론과 일치하고 있다¹⁰⁾.

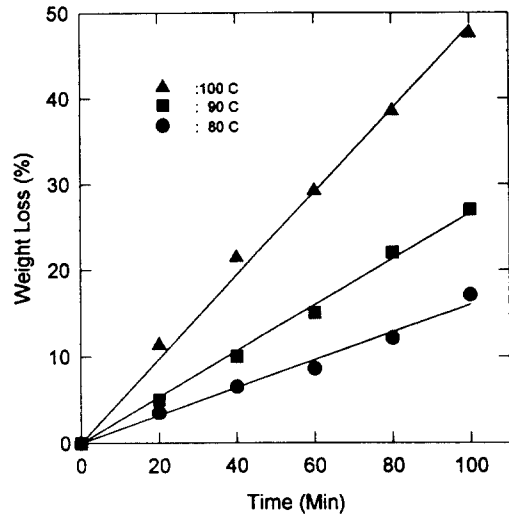


Fig. 2. Weight loss ratio of PET microfiber with respect to time by 5.0% NaOH at various temperatures.

Table 1. The reaction rates of the PET dissociation reactions

Reactant	Temperature (°C)	Reaction rate (/M sec)
NaOH(5.0%)	80	0.0021
	90	0.0036
	100	0.0065
NaGR(0.5%)	120	0.0021
	140	0.0122
	160	0.0749
NaGR(1.0%)	120	0.0021
	140	0.0135
	160	0.0774
NaGR(1.5%)	10	0.0021
	140	0.0146
	160	0.0737
NaGR(Average)	120	0.0021
	140	0.0134
	160	0.0753

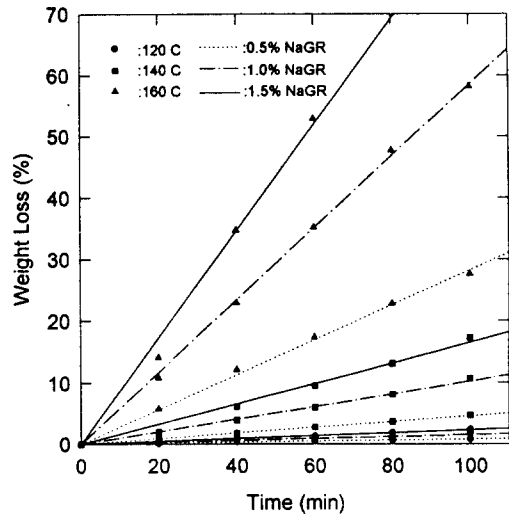


Fig. 3. Weight loss ratio of PET microfiber with respect to time by NaGR at various temperatures and concentrations.

3.3 활성화 에너지의 계산

일반적으로 반응속도상수는 온도가 증가할수록 증가하는 것으로 알려져 있으며, 반응속도상수의 온도 의존성은 Arrhenius에 의해 경험적으로 얻어진 다음의 Arrhenius식으로 나타낸다¹⁰⁾.

$$k = A \exp(-E_a/RT) \text{ or } \ln k = \ln A - E_a/RT \dots\dots\dots (6)$$

식 (6)에서 A, E_a, R, T는 각각 순서대로 pre-exponential factor, 활성화 에너지, 기체상수, 절대온도를 나타낸다. 식 (6)에 따라 각 PET 분해반응의 활성화 에너지는 Table 1에 나타난 반응속도 상수에 log를 취하고 그 값을 1/T 변화에 따라 도시하여 그 기울기를 구하면 계산이 가능하다. Fig. 4과 5에 NaOH와 NaGR에 의한 PET 분해반응의 Arrhenius 그래프를 나타내었다. 최소자승법으로 Fig. 4, 5의 Arrhenius 그래프의 기울기와 절편을 구하여 계산한 NaOH-PET 반응과 NaGR-PET 반응의 A값과 활성화 에너지 Table 2에 나타내었다. 본 논문에서 계산된 NaOH-PET 반응의 활성화 에너지 14.48 kcal/mol은 다른 문헌에 나타난 값 약 15~19 kcal/mol과 거의 일치하고 있으나^{6,11)}, NaGR-PET 반응의 활성화 에너지 30.4kcal/mol은 Cho 등¹²⁾이 행한 PET film 실험에서 얻은 NaGR-GR 반응의 활성화 에너지 값인 19.4kcal/mol과 비교하면 상당히 높은 것으로 나타났다. 본 논문에서 얻어진 NaGR-PET 반응의 활성화 에너지가 Cho et. al.의 결과와 차이가 큰 이유에 대해서는 아직 알려진 것이 없으나, 몇 차례 반복된 실험에서도 같은 결과를 나타내었으므로 본 논문에서는 30.4kcal/mol을 NaGR-PET 반응의 활성화 에너지로 사용하였다. 명백한 사실은 NaOH-PET 반응의 활성화 에너지가 NaGR-PET 반응의 활성화 에너지 보다

낮기 때문에, 낮은 온도에서는 NaOH에 의한 PET의 분해반응이 NaGR에 의한 PET 분해반응보다 더욱 용이하게 일어난다는 것이다.

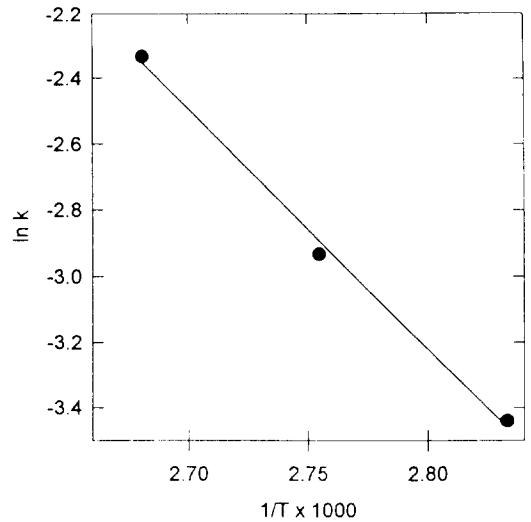


Fig. 4. Arrhenius plot of PET-NaOH decomposition reaction.

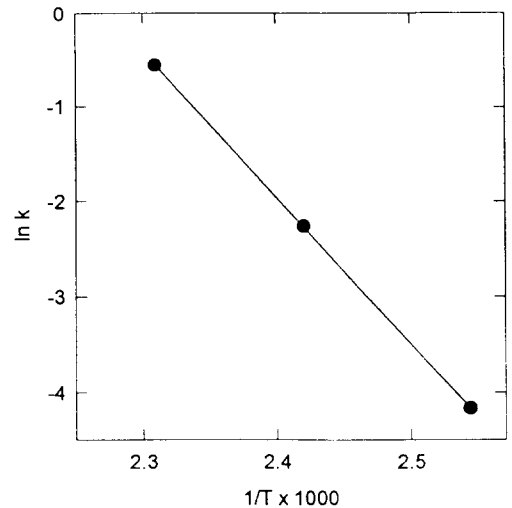


Fig. 5. Arrhenius plot of PET-NaGR decomposition reaction.

Table 2. The Arrhenius parameters

System	E _a (kcal/mol)	A(M sec)
NaOH-PET	14.48	1.947 × 10 ⁶
NaGR-PET	30.40	1.324 × 10 ¹¹

3.4 활성화 열역학 Parameter의 계산

Fig. 1에 보여준 것과 같이 PET의 가수분해 반응이나 ester interchange 반응은 모두 활성화 착물을 형성하는 중간단계를 거쳐 진행되므로 그 반응속도 상수들은 Eyring식을 이용하면 식 (6)의 Arrhenius식을 식 (7)과 같이 활성화 열역학 parameter들로 나타낼 수 있고 이를 이용해 각종 열역학 parameter들을 다음과 같이 계산할 수 있다¹⁰⁾.

$$k \approx \frac{kT}{h} \cdot \frac{RT}{P^0} \exp(-\Delta G^*/RT) \\ \equiv B \exp(-\Delta G^*/RT) \dots\dots\dots (7)$$

식 (7)에서 k , R , h , P^0 , ΔG^* 는 각각 순서대로 Boltzmann constant, gas constant, Plank constant, 표준상태의 압력 및 표준상태의 활성화 착물 형성 Gibbs free energy를 나타낸다. ΔG^* 는 다시 식 (8)과 같이 표준상태의 활성화 착물형성 entropy (ΔS^*)와 enthalpy(ΔH^*)로 나타낼 수 있다.

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \dots\dots\dots (8)$$

한편, 용액 반응에서

$$\Delta H^* = E_a - RT \dots\dots\dots (9)$$

의 관계가 성립하므로, 식 (8), (9)를 식 (7)에

대입하여 앞절의 식 (6)의 Arrhenius식과 비교하면, ΔS^* 와 Arrhenius pre-exponential factor A 와의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\Delta S^* = R \left(\ln \frac{A}{B} - 1 \right) \dots\dots\dots (10)$$

식 (8), (9), (10)에 Table 2에 나타난 E_a 와 A 값을 대입하여 계산한 NaOH-PET 및 NaGR-PET 반응의 활성화 parameter들을 Table 3에 나타내었다. Table 3의 결과를 전체적으로 조사해 보면 NaOH-PET와 NaGR-PET 반응의 경우 모두 ΔH^* 와 ΔS^* 는 온도가 증가할수록 감소하며 ΔG^* 는 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. ΔH^* 의 이러한 온도에 따른 경향은 활성화 착물 형성반응이 흡열반응이기 때문에 식 (9)에 의해 당연히 나타나는 현상으로 생각되며, ΔS^* 가 온도가 높아질수록 감소한다는 것은 온도가 높아질수록 착물형성 빈도가 높아지는 것을 반영하고 있다고 생각된다. 또한, ΔG^* 는 형성된 착물의 안정도를 나타낸다고 볼 수 있으므로, 온도가 증가할수록 ΔG^* 가 증가하는 경향은 형성된 활성화 착물이 고온으로 갈수록 불안정하여 PET 분해반응의 반응속도를 결정해 주는 율속단계의 반응속도가 온도가 증가 할 수록 증가하는 경향을 나타낸다고 할 수 있다. 한편, NaOH-PET 반응과 NaGR-PET 반응의 표준상태(25°C, 1 bar) 활성화 열역학 parameter들을 비교해 보면 ΔH^* 는 NaGR-

Table 3. The activation thermodynamic parameters

Temperature (°C)	NaOH-PET		
	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal/mol K)	ΔG^* (kcal/mol)
25	13.89	-38.12	25.25
80	13.78	-38.79	27.47
90	13.76	-38.91	27.88
100	13.74	-39.01	28.29
Temperature (°C)	NaGR-PET		
	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal/mol K)	ΔG^* (kcal/mol)
25	29.81	-2.29	30.49
120	29.62	-3.39	30.95
140	29.58	-3.58	31.06
160	29.54	-3.77	31.17

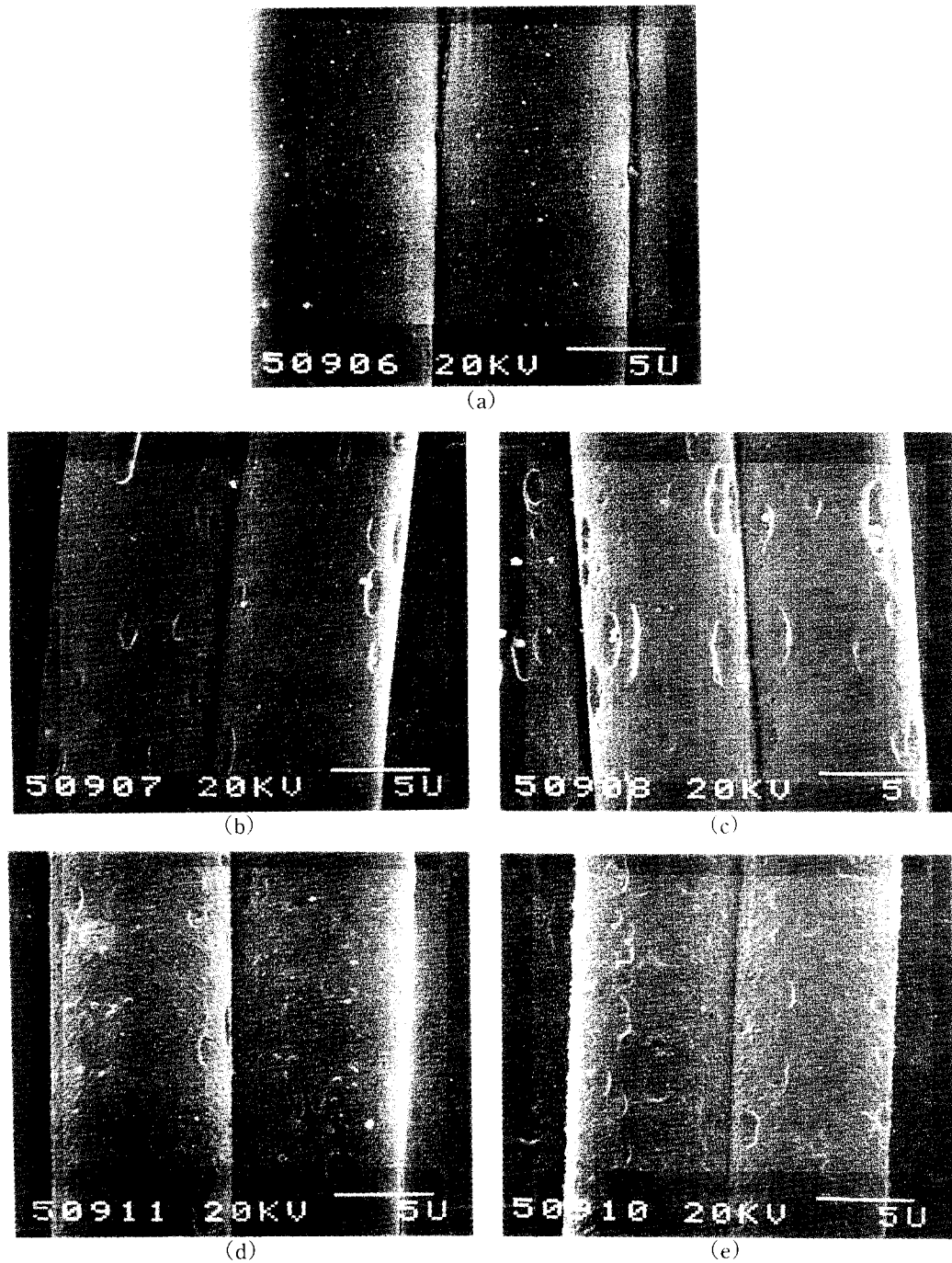


Fig. 6. SEM microphotographs of NaOH and NaGR treated PET microfiber : (a) untreated, (b) 29.2% weight loss treated by NaOH, (c) 47.6% weight loss treated by NaOH, (d) 34.3% weight loss treated by NaGR, (e) 47.7% weight loss treated by NaGR.

PET의 경우 29.81kcal/mol로써 NaOH-PET의 13.89 kcal/mol 보다 2배 이상 높다. 이는 NaGR-PET 반응을 일으키기 위해서는 2배 이상의 많은 열을 가해야 한다는 것을 뜻하므로, NaGR-PET 반응이 NaOH-PET 반응보다 훨씬 높은 반응온도를 요구하기 때문이라고 사료된다. 또한, 계산된 표준상태의 ΔS^* 값을 조사해보면 NaGR-PET 반응계는 -2.29 cal/mol K 로써 NaOH-PET 반응계의 -38.12cal/mol K 보다 훨씬 크다. 이것을 ΔS^* 에 대한 정의중의 하나인 무질서도의 개념으로 해석하면 NaGR-PET 반응계의 무질서도가 NaOH-PET 반응계보다 훨씬 크다고 할 수 있다. 이렇게 NaGR-PET 반응계의 무질서도가 훨씬 크다는 사실은 NaOH 보다 NaGR에 의한 PET의 분해가 시료의 표면 전반에 걸쳐 더욱 균일하게 진행된다는 것과 같다. 한편, 표준상태의 ΔG^* 값을 비교해 보면, NaGR-PET의 경우는 30.49kcal/mol이며 NaOH-PET의 경우는 25.25kcal/mol이다. 이러한 사실은 NaGR-PET의 활성화 착물이 NaOH-PET의 착물보다 불안정하다는 것을 나타내므로, 일단 충분한 열이 NaGR-PET 반응계에 공급이 되면 Table 1에 나타난 것과 같이 그 반응속도가 NaOH-PET 반응보다 빨리 진행될 수 있다는 것을 나타낸다.

3.5 PET 극세사 직물의 표면조사

Fig. 6에 NaOH 및 NaGR용액으로 처리한 PET 극세사 직물의 표면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope ; SEM)으로 촬영한 사진을 감량을 별로 나타내었다. 이들 사진에서 보는 바와 같이 미처리시료의 표면은 매끈함에 비해 처리한 시료는 그 감량이 증가함에 따라 둥근 조그마한 홈(circular crater)의 수가 점차 증가함을 알 수 있고 이러한 circular crater의 밀도는 NaGR로 처리한 시료표면이 NaOH의 경우보다 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 또 한가지 주의해서 살펴보아야 할 부분은, 작은도량과 같이 깊이 패인 홈(dich)으로써, 이는 PET 극세사 표면에 포함되어 있는 소염제인 TiO_2 가 분해반응이 진행됨에 따라 빠져나가서 생긴 부분이다⁵⁾. 이러한 dich부분을 잘 관찰해 보면 NaOH로 처리한 시료의 표면에서 더욱 분명하게 나타난다. 즉, NaOH로 처리했을 경우의

dich가 더욱 깊이 패였음을 알 수 있다. 이러한 사실은 PET 분해반응에서 ^-OH 가 ^-GR 보다 더욱 지역적인 선택성이 크다는 것을 나타내고 있다. 이온의 크기를 생각해 볼 때 ^-GR 이 ^-OH 보다 훨씬 크므로 이는 입체장애에 의한 반응의 선택성차이에 의한 효과라고 추정된다. 이러한 견해는 Table 3의 ΔS^* 값과 잘 일치하고 있다. 즉 ΔS^* 가 더 큰 NaGR-PET 반응이 무질서도가 더 커서 ^-GR 에 의한 분해반응이 더욱 비선택적으로 일어난다는 것이다.

4. 결 론

본 논문에서는 NaOH 용액과 NaGR 용액에 의한 PET 신합섬 직물의 분해특성을 화학반응론적으로 접근하여 활성화 착물 형성에 필요한 각종 활성화 열역학 parameter들(ΔH^* , ΔS^* , ΔG^*)을 구하여 비교 조사하였다. 이러한 조사를 통해 본 논문에서는 NaOH 보다 NaGR에 의한 PET의 분해반응이 더욱 비선택적으로 일어나기 때문에, NaGR로 PET 섬유를 처리하면 그 표면 전반에 걸쳐 많은 수의 circular crater를 형성시킬 수 있을 뿐만 아니라 그 분포 또한 매우 균일하다는 것을 알 수 있었다.

NaGR 용액으로 처리하여 많은 수의 circular crater를 PET 표면 전반에 걸쳐 균일하게 분포시킬 수 있다는 것은, PET 섬유를 균일하게 분해할 수 있다는 것을 뜻한다. 따라서, NaGR용액을 사용하면 NaOH 용액 보다 더욱 균일한 PET 섬유의 감량 가공이 가능해져서 현재의 NaOH에 의한 PET 섬유의 감량을 한계(약 30~40%)를 더욱 확장시킬 수 있다고 믿어진다. 특히 PET 신합섬 섬유의 경우, 섬유의 직경이 가늘어서(0.1 d 이하) 이러한 균일 감량가공법의 필요성이 절실히 요구되고 있다. 뿐만 아니라, NaGR 용액으로 처리한 PET 섬유의 표면에 많은 수의 circular crater가 균일하게 분포되어 있다는 것은 섬유표면에서의 빛의 난반사가 증가한다는 것을 뜻하므로 염색시 심색화의 효과도 함께 기대된다. 또 한가지 중요한 점은, NaGR에 의한 것과 같은 알콕사이드에 의한 PET 분해반응은 NaOH에 의한 단순한 가수분해와는 달리 ester interchange 반응기구를 거쳐 일어나므로 분해되는

PET 분자쇄의 말단에 사용하는 알코올의 종류에 따라 여러 가지 기능기를 도입시켜 PET 섬유를 개질할 수 있는 효과도 있다. 실제로, NaGR의 경우만 하더라도 GR을 PET의 말단에 도입시켜 PET 표면의 OH기의 수를 증가시킬 수 있어서 PET 섬유의 가장 큰 단점 중의 하나인 흡습성을 약 5배나 증가시킬 수 있다는 것이 Huh¹⁾ 및 Cho²⁾에 의해 확인된 바 있다.

본 논문에서는 NaGR-PET 반응계를 하나의 모델로 하여 반응속도론적인 방법으로 PET의 분해 특성에 대한 여러 가지 분해 특성을 해석 및 예측할 수 있었으며, 가수분해가 아닌 ester interchange 법을 PET 섬유의 감량가공에 이용하면 보다 좋은 물성을 가진 PET 섬유로 가공할 수 있다는 것을 제시하였다. 현재 본 연구진에서는 몇가지 다른 알코올류와 금속염들을 사용해 NaOH 보다 경제적이며 저공해성의 PET 감량가공체들을 제조하여 PET의 분해특성을 조사하는 연구가 진행중에 있음을 밝혀둔다.

감사의 글

본 논문은 1995년도 경북산업대학교의 연구비 지원으로 이루어진 논문으로서 경북산업대학교 기 확실에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J.G. Smith, C.J. Kibler, and B.J. Sublell, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **4**, 1851(1966).
2. F.L. Hamb, *J. Poly. Sci.*, **10**, 3217(1972).
3. L.H. Buxbaum, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 59 (1979).
4. J.D. Halb, B.P. Ridge, and J.R. Weinfield, *U.S. Pat.*, **2**, 590,402(1952).
5. A.A.M. Gorrafa, *Text. Chem., Color*, **12**, 33 (1980).
6. C.G.G. Namboori and M.S. Haith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1999(1968).
7. M.W. Huh, *Ph.D. Dissertation*, Youngnam University, Korea(1990).
8. T. Hashimoto, *Sen-i Gakkaishi*, **14**, 510(1958).
9. S. Kuriyama and M. Korematsu, *Sen-i Gakkaishi*, **16**, 110(1959).
10. P.W. Atkin, "Physical Chemistry", pp. 777, 813, Oxford University Press, Oxford(1990).
11. G. Heideman, G. Stein, and G. Valk, *Melliand Textiber*, **10**, 360(1979).
12. H. Cho, M. W. Huh, K. Furuhata, and M. Sakamoto, *Sen-i Gakkaishi*, **48**, 610(1992).
13. Y. Hirano, *Sen-i Gakkaish*, **37**, 131(1984).