

〈研究論文(學術)〉

## Sodium Diethylene Glycolate (SDEG)에 의한 Polyester 신탐섬직물의 감량가공에 관한 연구

이주형, 김삼수, 허만우\*, 윤종호\*\*, 조용석\*\*\*

영남대학교 공과대학 섬유학부, \*경북산업대학교 공과대학 섬유공학과  
\*\*경북산업대학교 공과대학 공업화학과, \*\*\*효성가톨릭대학교 가정대학 의류학과  
(1996년 6월 11일 접수)

## A Study on the Weight Reduction of PET Microfibre Treated with Sodium Diethylene Glycolate (SDEG)

Joo-Hyoung Lee, Sam-Soo Kim, Man-Woo Huh\*, Jong-Ho Yoon\*\*, Yong-Suk Cho\*\*\*

*School of Textile Eng. Yeungnam University, Kyongsan, Korea*  
*\*Dept. of Textile Eng. Kyungbook Sanup University, Hayang, Korea*  
*\*\*Dept. of Industrial Chem. Kyungbook Sanup University, Hayang, Korea*  
*\*\*\*Dept. of Textiles and Clothing. Hyosung Catholic University, Hayang, Korea*  
(Received Jun 11, 1996)

**Abstract** : In order to investigate the degradation behavior of PET fabrics, sodium diethylene glycolate (SDEG)-diethylene glycol (DEG) solutions were prepared and PET fabrics were treated in the solution. The dissolution rate constant and apparent activation energy of the PET fabrics were calculated by Eyring's and Arrhenius's equation respectively and measured dyeing properties, moisture and antistatic properties. Then compared SDEG-treated fabrics with NaOH-treated.

The results were as follows ;

1. PET fabrics decreased their weight in SDEG-DEG solution, and the decreasing rate showed a linear relationship to the treating time at constant temperature and concentration of SDEG-DEG solution.
2. The dissolution rate constant showed a linear relationship to the concentration of SDEG-DEG solution and an exponential relationship to treating temperature.
3. Apparent activation energy of dissolution was 23.45 kcal/mol.
4. The K/S values and the  $\Delta L$  values of fabrics treated with SDEG-DEG solution are higher and lower respectively than fabrics treated with NaOH.
5. SDEG-DEG solution treatment improved fabric's moisture regain and it reached almost maximum at about 40% weight loss.
6. In the both reagent the light, wet and sublimation fastness of fabrics are similar.
7. SDEG-DEG solution gave more electrical discharge effect to the fabrics than that of NaOH.
8. NaOH treated PET microfibre have crater-like surface, while SDEG-DEG solution give bathochromic effect to the PET microfibre because which has wrinkles on the surface.

## 1. 서 론

Polyethylene terephthalate (PET)는 강도, 탄성회복 등의 역학적 성질과 형태안정성 및 내열성, 내광성 등이 뛰어나 여러가지 용도에서 우수한 성능을 발휘하고 있다. 그러나 PET 섬유는 염색성, 흡수성, 제전성, 연소성 등이 좋지 못하고 pilling 성의 단점도 가지고 있기 때문에 더 우수한 성질의 polyester 섬유를 만들기 위한 노력이 계속되어 왔다.<sup>1~4)</sup>

이러한 단점들을 개선하기 위한 PET 섬유의 개질방법중에서, PET 의 촉감개선을 위한 알칼리처리가공은 1952년 영국 ICI 社<sup>5)</sup> 및 1958년 Du Pont 社<sup>6)</sup>가 특허를 획득한 이래 감량반응을 제어하면서 비교적 저렴한 비용으로 대량 처리가 가능하며, 또한 후처리가공시 발생될 수 있는 여러가지 문제를 최소화할 수 있는 방법으로 1970년대부터 일본에서 공업화<sup>7)</sup>되어 현재 우리나라에서도 널리 실시되고 있다.

Hashimoto<sup>8~9)</sup>는 PET 가 알칼리에 의하여 분해될 때, 그 표면에서부터 순차적으로 분해되고, 이 때 분해되는 속도는 그 때의 표면적에 비례하며, 알칼리의 농도가 일정하면 미분해분의 중량분율의 평방근은 처리시간에 정비례한다는 실험식을 제안하여 분해속도상수 ( $k$ )를 구하였으며, 이 분해속도상수는 알칼리의 농도에 따라 변화하고, 처리온도와는 Arrhenius 식에 따른다고 하였다. 또 알칼리처리전후의 시료는 염색성과 흡수성에는 변화가 거의 없고 밀도도 습열 처리에 의한 효과를 제외하면 거의 변화가 없으며, 이 때의 반응기구는 먼저  $\cdot\text{OH}$ 가 ester 결합의 탄소를 공격하고, 이어서 carbonyl 과 산소의 결합을 끊는 가수분해 반응이라고 보고한 바 있다.

Namboori<sup>10)</sup>등은 PET 를 수산화나트륨 수용액, sodium methoxide의 methanol 용액, sodium isopropoxide의 isopropanol 용액, potassium t-butoxide의 butanol 용액으로 각각 처리하여  $\cdot\text{OH}$  와 각각의 alkoxide anion 의 반응성을 비교하여 그 반응기구를  $\cdot\text{OR}$ 이 ester 결합의 탄소를 공격해서 carbonyl과 산소의 결합을 끊는 친핵반응이라고 하였으며, PET의 분해는 표면에서 우선적으로 일어난다고 보고하였다. Adly<sup>7)</sup>등도 PET의 알칼리 가수분해시의 반응기구에 대해서는 역시 같은 해석을 한 바 있다.

Kuriyama<sup>11)</sup>등은  $\beta$ -hydroxyethoxy aromatic acid 의 polyester -PET 와의 공중합체와 PET를 알칼리 처리하여 분해속도상수를 비교하였으며, 이 때 어느 경우에서나 그 가수분해반응이 표면에서부터 일어나므로 표면분해 이론식을 적용할 수 있다고 하였다. 또 연신 배율이나 열처리와 같은 섬유 제조조건에 따라 분해속도상수가 변화하지만 이들 조건보다는 화학구조의 차이에 의한 변화가 더 크다고 하였다.

PET 섬유의 alkali 처리가공은 가수분해되어 중량이 감소되고 견과 비슷한 우수한 촉감을 갖게 되는데 특히 NaOH 수용액의 처리가 공업적으로 많이 이용되고 있다. 이 때의 반응은 역시 전술한 여러 연구에서 알수 있듯이 섬유표면에서부터 순차적으로 일어나며, 섬유내부에서는 일어나지 않는다는 보고<sup>8~9)</sup>가 있다.

이 연구는 非水 alkali 용액을 사용하여 PET 직물을 분해하고 그 분해거동과 분해속도를 고찰하기 위하여, diethylene glycolate에 금속 Na을 가하여 Sodium diethylene glycolate (SDEG)를 제조하고, 제조된 이 SDEG-DEG 용액으로 PET 직물을 처리하여 그 분해속도상수 ( $k$ )와 겉보기 활성화 energy를 산출하였으며, 피염물의 K/S값과 색차 등을 측정하고 흡수성, 제전성 및 표면관찰을 통해 NaOH로 처리된 직물과 염색성 및 물성을 비교 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

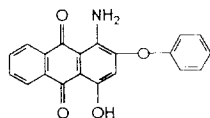
분할형 복합사로 제작된 PET극세사 직물 [Kolon (株), 경사: POY 80d/96f + P/F semi-dull 50d/36f 합연 (130 d/132 f), 위사: P/F 75d/36f, 2240T/M]을 상법에 따라 정련 표백하여 사용하였다.

### 2.2 염료 및 시약

#### 2.2.1 염료

염료의 계면이염성을 측정하여 계면이염성이 우수한 C. I. Disperse Red 60 (Miketon polyester Red FB, Japan)을 사용하였으며, 사용한 염료의 화학구

조는 다음과 같다.



C.I. Disperse Red 60

### 2.2.2 분산제

분산성 실험을 통해 분산성이 우수한 것으로 판정된 Disperse VGT(명성화학, 日本)를 사용하였다.

### 2.2.3 기타 약제

Diethyleneglycol (DEG)의 일급시약 [純正化學(株)(日)]은 탈수 후 사용하였다. NaH, acetic acid,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  및 NaOH는 일급시약 [和光純藥工業(株)製(日)]을 그대로 사용하였으며, 세정제로는 Sunmori BK-20T [한국정밀화학(주)(韓國)]를 사용하였다.

## 2.3 실험 장치

### 2.3.1 감량처리장치

자동온도조절장치가 부착된 오일베스에 2ℓ용량의 반응조를 넣고 시료를 샘플홀드에 고정시켜 소정의 조건으로 감량처리하였다.

### 2.3.2 염색기

염색온도 및 시간조절이 가능한 고온(130℃) 염색기인 Mathis Labomat Beaker Dyer type BFA-8/16 (Werner Mathis AG Co., Ltd. Switzerland) 고온고압염색기와 염색과정중 분광광도계로 염액의 농도변화를 측정할 수 있는 Colortec 1T Machine (Roaches Engineering Ltd. England) 염색기 2종을 사용하였다.

### 2.3.3 색차측정장치 및 분광광도계

피염물의 겉보기 농도를 측정하기 위하여 색차측정장치는 Spectraflash 500 (Datacolor Co., Ltd. U.S.A.)을 사용하였으며, 염색진행중 흡광도의 측정은 flow-cell을 부착한 Spectronic Genesys 5 (Milton Roy Co., U.S.A) Spectrophotometer를 사용하였다.

## 2.4 실험 방법

### 2.4.1 NaH에 의한 sodium diethyleneglycolate(SDEG)의 stock solution 제조

냉각기를 부착시킨 반응기에 건조된 질소 가스를 계속 주입하면서, 소정량의 diethylene glycol(DEG)을 넣고 반응기내의 온도를 40℃이하로 유지하면서 NaH 소정량을 용액에 넣어 반응시켜 3% (w/w)의 stock solution을 제조하고 이 stock solution을 DEG로 희석하여 0.5%, 1.0%의 SDEG-DEG 용액을 제조하여 사용하였다.

### 2.4.2 SDEG-DEG 용액에 의한 PET 극세사 직물의 분해

PET 극세사 직물을 2.4.1의 방법으로 제조한 처리용액으로 2.3.1의 실험장치에서 소정의 조건(농도: 0.5~1.0%, 온도: 80~100℃, 시간: 10~100 옥비 1:150)으로 처리하였다. 처리한 시료를 증류수로 80℃에서 1차 세정하고 0.5% 아세트산 수용액으로 중화시킨 후, 다시 증류수로 2차 세정하고, 2ml/ℓ의 Sunmori BK-20T 수용액(80℃)으로 충분히 씻은 다음, 또 다시 증류수로 충분히 세척하였다. 세척된 시료를 80℃의 열풍건조기 속에서 1시간 동안 건조시킨 다음, 실리카겔이 들어 있는 데시케이터 속에서 48시간 방치하여 향량이 되게 한 후 칭량하여, 다음 식에 따라 분해율을 계산하였다.

$$\text{Weigh loss} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

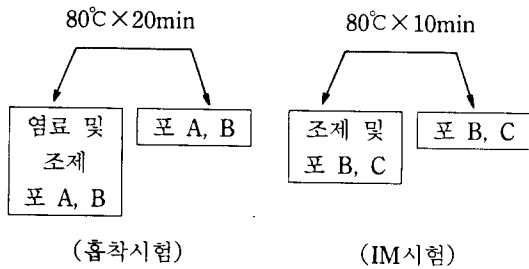
$W_1$ : The sample weight before treatment.

$W_2$ : The sample weight after treatment.

### 2.4.3 염료의 계면이염성 측정

우수한 계면이염성을 갖는 분산염료를 선정하기 위하여, 분산염료 2종의 계면이염성(IM)의 측정<sup>13)</sup>은 분산제(Disperse VGT 1g/ℓ)와 80% 초산 0.5mℓ/ℓ를 옥비 30:1로 하여 다음과 같은 조건<sup>14)</sup>으로 시험하여 C.I. Disperse Red 60의 분산염료가 우수한 계면이염성을 갖고 있음을 확인하였다.

〈염색온도와 시간〉



2.4.4 분산제의 분산성 측정

2.4.4.1 육안판정에 의한 분산성 측정

실험에 사용한 염료 C. I. Disperse Red 60(Mike-ton polyester Red FB) 2.0% o.w.f. 농도에 대해, 분산제 1.0g/l와 80% 초산 0.5ml/l를 넣어 육비 30 : 1로 하여 시료를 홀더에 감고, 원형고무로써 양단을 묶은 후, 115°C까지 승온하고 즉시 냉각하여 다음의 기준으로 육안판정하였다.

〈판정기준〉

- ◎ : 염료 spot가 전혀 보이지 않는 것.
- : 염료 spot가 시료의 1/4 정도 밖에 없음.
- △ : 염료 spot가 시료의 1/2 정도 보임.
- × : 염료 spot가 시료의 3/4 이상 보임.

2.4.4.2 광학기기에 의한 분산성 측정

Colortec 1T Machine (Roaches Engineering Ltd, England) 염색기와 Spectronic Genesys 5(Milton Roy Co., U.S.A) Spectrophotometer를 사용하여 분산제와 염료만을 넣고 36°C에서 염액의 흡광도를 측정하였다. 그 결과 Table 1과 같은 결과를 얻었다.

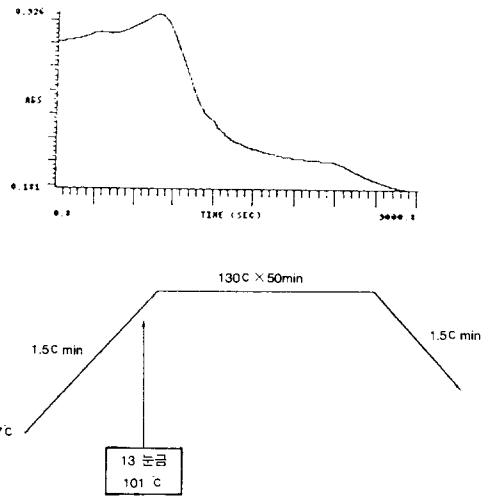
Table 1. Measurement of dispersity for dispersing agent

NO	Condition	Dispersing agent	Abs.
1	Only Dye	-	0.668
2	Dye + Dispersing agent	Dispersing agent A	0.920
		Dispersing agent B	0.805
3	Rotation Max.	Dispersing agent A	0.950
		Dispersing agent B	0.846
4	Rotation Min.	Dispersing agent A	0.939
		Dispersing agent B	0.842

상기 2 가지 방법으로 분산제의 분산성을 측정 한 결과 분산제 A (Disperse VGT, 明成化學, 日本)가 각 조건에서 우수한 결과를 나타내어, Disperse VGT를 실험에 사용하였다.

2.4.5 승온곡선의 결정

Colortec 1T Machine(Roaches Engineering Ltd, England)염색기와 Spectronic Genesys 5(Milton Roy Co., U.S.A) Spectrophotometer를 사용하여 매 6초마다 흡광도를 측정하여 염욕중의 염료가 섬유로의 흡착거동을 흡광도로 측정하여 Scheme 1에 나타내었다. 측정 한 흡광도의 결과는 염색성실험에서 최적염색조건확립을 위한 자료로 활용하였다.



Scheme 1. Variation of absorbance of dye bath according to the dyeing time.

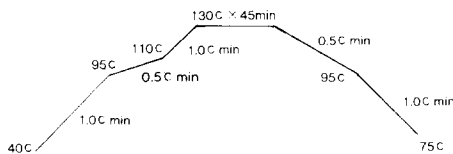
시간에 따른 흡광도의 변화를 보여주고 있는 그래프의 x축의 한 눈금은 4.95°C(약 3.3min.)에 해당하며 실험에 사용한 임의의 승온곡선과 대조해 보면 약 101°C정도부터 급격한 흡광도의 저하가 일어남을 알 수 있는데, 이는 염색온도 101°C정도에서 염료의 섬유로의 급격한 흡착이 일어남을 간접적으로 알 수 있기 때문에 이러한 결과를 염색과정중 승온곡선의 결정에 반영하였다.

2.4.6 최적 염색방법확립

하기 처방으로 제조된 염액에 소정농도의 SDEG-

DEG 용액으로 처리된 polyester 직물을 투입하여 최적 염색조건에서 염색한 후, 환원세정하여 실온에서 자연 건조하였다.

실험에 사용한 승온곡선은 진술한 바와 같이 염료의 섬유로의 흡착거동을 조사하여 결정된 것으로 염색온도 약 101°C 정도에서부터 급격한 염료의 흡착이 일어나기 시작하므로 실험에 사용한 승온곡선은 101°C부근의 승온 속도를 낮게 설정하였다. 승온곡선결정을 위한 2.4.3의 결과는 101°C~130°C 정도에서 급격한 염착이 일어남을 확인할 수 있었으나, 실험에 이용한 승온속도가 1.0°C/min.으로 완만한 승온속도로 설정하였기 때문에, 101°C~130°C 구간 전체의 승온속도를 낮추지 않고 급격한 흡착이 일어나기 시작하는 온도인 101°C부근인 95°C~110°C 사이의 승온 속도를 낮게 설정하여 Scheme 2에 나타내었다.



Scheme 2. Optimum dyeing process of C.I. Disperse Red 60.

(Preparation of dye bath)

- Dye : C. I. Disperse Red 60(C. I. No : 60756)
- Dye conc. : 1%, 2%, 3% o.w.f.
- Conc. of Dispersing agent : 1g/ℓ
- pH : 4.5~5

(Reduction cleaning)

- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 2g/ℓ
- NaOH : 2g/ℓ
- Conc. of detergent : 2g/ℓ
- 80°C × 20min.

2.4.7 겉보기 농도(K/S) 측정

Computer Color Matching 을 이용하여 시료의 반사율을 측정한 후, 아래의 Kubelka-Munk식에 따라 겉보기 농도(K/S)를 산출하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

K=The coefficient of absorption of the dye at λ<sub>max</sub>.

S=The coefficient of scattering at λ<sub>max</sub>.

R=The reflected light at wavelength λ<sub>max</sub>.

2.4.8 건뢰도 측정장치 및 방법

염색물의 일광건뢰도의 측정은 M 25/18 ft(Atlas 社, U.S.A.)를 사용하여 KS K 0700 법, 세탁건뢰도의 측정은 M LAS/EF(Atlas 社, U.S.A.)를 사용하여 KS K 0430 시험방법으로 측정하였다. 그리고 염색물의 승화 건뢰도 측정은 WFO-600ND(Eyela 社, 日本)를 사용하여 KS K 0651의 방법으로 측정하였다.

2.4.9 수분율측정

SDEG-DEG 처리직물의 흡습성은 Tenney Environmental T10RS-1.5 (U.S.A)를 사용하여 KS K 0220법으로 측정하였으며, 수분율의 계산은 다음과 같다.

$$\text{Moisture Regain \%} = \frac{\text{weight of absorbed fiber} - \text{weight of dry fiber}}{\text{weight of dry fiber}} \times 100$$

2.4.10 대전압 측정

STATIC HONESTMETER(SHISHIDO Electrostatic, LTD, 日本)를 이용하여 6.5 KV, 8.0A의 세기로 처리직물에 3KV로 대전시킨 후 시료의 대전압이 1.5KV까지 떨어지는 반감 시간을 측정하였다.

2.4.11 SEM 에 의한 표면관찰

미처리시료와 SDEG-DEG로 처리된 시료의 표면관찰을 위해, 10<sup>-4</sup>mmHg 압력하에서 Au증착하여 Scanning Electron Microscope(HITACHI S-450, 日本)으로 촬영하여 표면조사를 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SDEG-DEG 용액에 의한 PET 신탄섬 직물의 감량율

Sodium diethylene gcolate의 농도가 0.5%, 1.0%, 1.5% 인 SDEG-DEG 용액중에서 처리온도 80, 90, 100°C,

처리시간 10, 20, 30, 40, 50분으로 처리한 PET 신탐섬직물의 분해율을 Fig. 1~Fig. 3에 나타내었다.

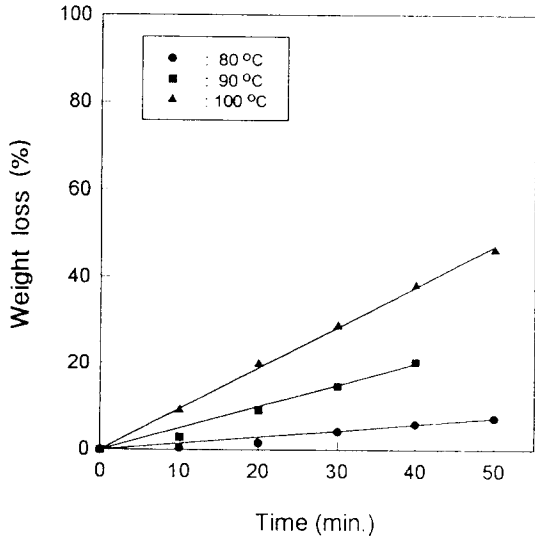


Fig. 1. Weight loss PET microfiber with respect to treatment time at various temperatures in 0.5% SDEG-DEG solution.

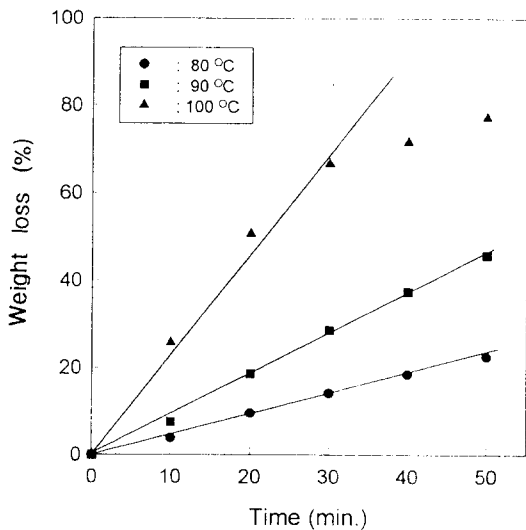


Fig. 2. Weight loss PET microfiber with respect to treatment time at various temperatures in 1.0% SDEG-DEG solution.

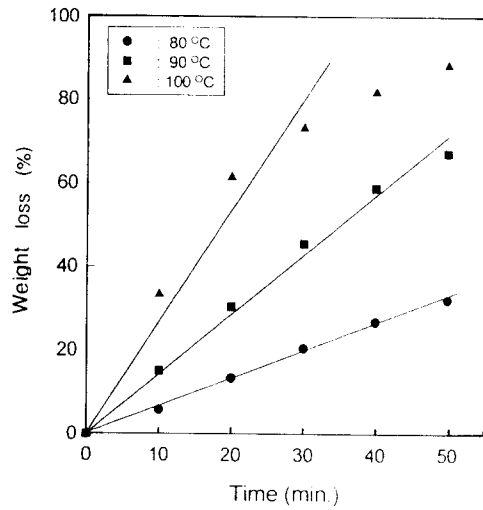


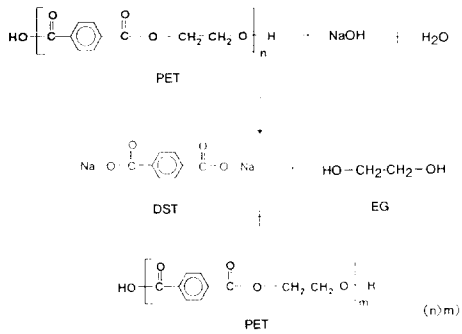
Fig. 3. Weight loss PET microfiber with respect to treatment time at various temperatures in 1.5% SDEG-DEG solution.

Fig. 1~Fig. 3에서 알 수 있는 바와같이 PET 신탐섬 직물의 감량은 처리용액의 농도 및 온도가 일정하게 고정되어 있을 때는 처리시간에 따라 선형증가의 경향을 보여주고 있음을 알 수 있다. 한편, 일정 온도 및 일정 처리시간에서의 분해율을 Fig. 1~Fig. 3의 그림에서 구한 값으로 농도 0.5% 증가에 따른 분해율의 증가는 평균하면 SDEG-DEG 의 경우는 약 2.5w%/min.가 된다는 것을 알 수 있다.

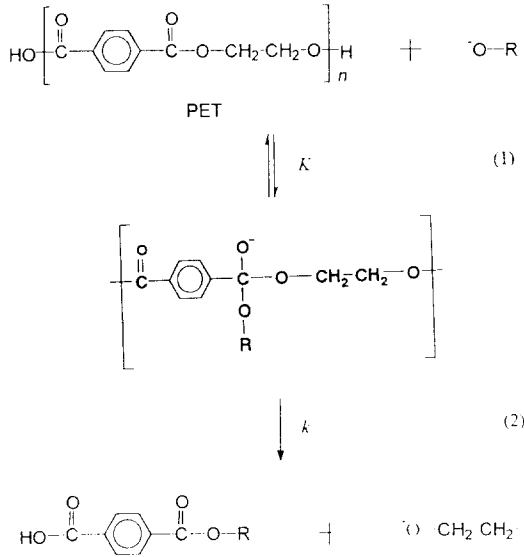
### 3.2 알카리에 의한 PET 감량반응기구

PET섬유는 NaOH에 의해서는 Scheme 3과 같이 부분 가수분해하여 disodium terephthalate와 ethylene glycol을 생성하는 것으로 알려져 있다.<sup>7)</sup>

그러나, alkoxide anions을 함유하고 있는 alcohol용액 중에서 PET의 분해는 Scheme 4와 같이 염기의 존재하에서 에스테르 교환반응 메커니즘을 거쳐 진행된다.<sup>10)</sup>



Scheme 3. Hydrolysis reaction mechanism of PET fibre with NaOH aqueous solution.



Scheme 4. Ester interchange reaction mechanism of PET fibre with alkoxide anion.

Scheme 4에서 (1)의 단계는 [PET-OR]-활성화 착물을 형성하는 intermediate state 이며 반응 전체의 반응속도를 결정해 주는 속도결정단계(rate determining step, RDS)가 된다. Eyring에 의해 완성된 이론<sup>15)</sup>에 의하면 활성화 착물의 형성속도는 반응물의 각각의 농도에 1차인 2차 반응으로 진행된다고 알려져 있다. 이에 따라 alkoxide ion과 PET의 반응에서 활성화 착물의 생성속도 R은 다

음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R = -\frac{d[PET]}{dt} = \frac{d[PET-S]}{dt} = k[PET][S] \quad (1)$$

S : concentration of alkoxide ion  
 t : time  
 k : rate constant

위 (1)식을 수학적 전개에 의한 방법<sup>16)</sup>으로 다음과 같은 식을 얻었다.

$$\frac{W_u - W_t}{W_u} \times 100 = \text{Weight Loss}(\%) = k[S]_0 t \quad (2)$$

식 (2)에 의하면 alkoxide에 의한 PET시료의 weight loss(%)는 시간에 대해 일차함수적으로 증가하게 된다. 실제, 앞에서 보여준 처리시간에 따른 weight loss(%)를 도시한 그림들(Fig. 1~Fig. 3)에서 PET의 weight loss(%)는 모두 시간에 대해 일차함수적인 선형증가의 경향을 보여주고 있다.

Fig. 4~Fig. 6는 SDEG-DEG 용액의 농도 0.5%, 1.0%, 1.5%에서 SDEG-DEG 용액의 온도변화에 따른 PET 직물의 k[S]<sub>0</sub>를 나타낸 것이다. 이에 따르면 온도증가에 따른 PET 직물의 분해율은 지수함수적으로 증가한다는 것을 알 수 있다.

### 3.3 반응속도상수의 계산

식 (2)에 의해 alkoxide ion에 의한 PET 분해반응은 처리시간에 따른 PET의 weight loss(%)로 나타낸다는 것을 알 수 있다. 따라서, 각 감량가공제에 의한 PET 분해반응속도상수는 처리시간에 따른 weight loss(%)를 도시한 Fig. 1~3로부터 얻은 기울기들을 구함으로써 얻을 수 있다. 즉,

$$\text{Slope} = k[S]_0 \quad (3)$$

Fig. 1~Fig. 3의 기울기들은 최소자승법으로 구하였으며, Table 2에 알카리 감량가공제에 의한 PET분해 반응속도상수를 온도 및 농도에 따라 나타내었다.

Table 2의 결과를 살펴보면 모든 경우 감량가공제의 농도가 증가할수록 그리고 온도가 증가할수록 기울기(감량속도)가 증가함을 알 수 있다.

Table 2. Slopes of weight loss reactions.

Reactant conc.	Temp.(°C)	Slope(/min.)
0.5% SDEG-DEG	80	0.144
	90	0.496
	100	0.942
1.0% SDEG-DEG	80	0.461
	90	0.926
	100	2.543
1.5 % SDEG-DEG	80	0.659
	90	1.377
	100	3.069

3.4 활성화 에너지의 계산

이 실험에서 사용된 알칼리 감량제인 SDEG-DEG 와 PET 간에 일어나는 분해 즉 감량반응의 활성화 에너지를 알면, 감량제의 농도, 감량처리 시간 및 감량처리 온도에 따라 PET시료의 감량을 예측할 수 있을 뿐만 아니라 감량제의 PET 감량특성에 대한 예측이 가능해지리라 여겨진다.

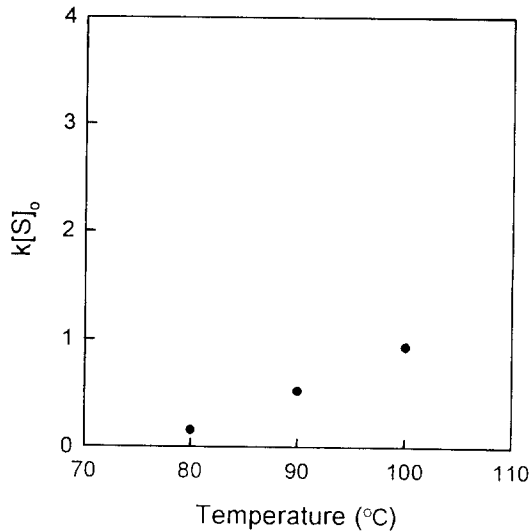


Fig. 4. Weight loss rate of PET microfiber by 0.5% SDEG-DEG with respect to temperature.

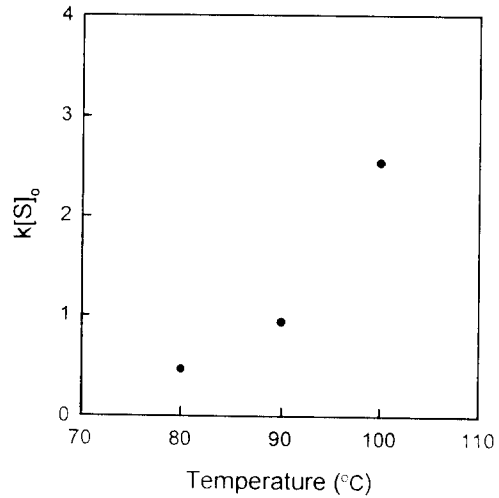


Fig. 5. Weight loss rate of PET microfiber by 1.0% SDEG-DEG with respect to temperature.

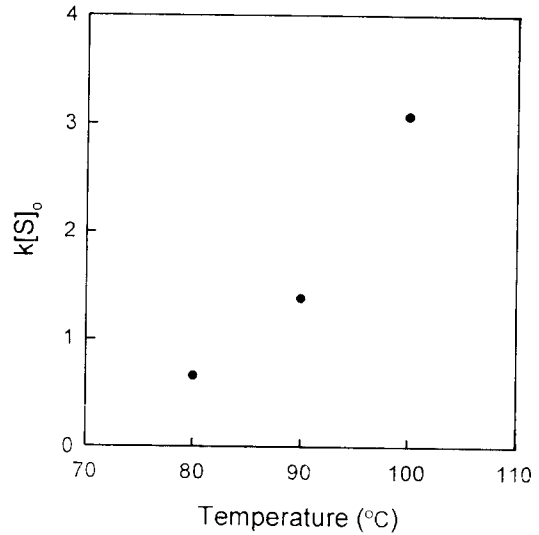


Fig. 6. Weight loss rate of PET microfiber by 1.5% SDEG-DEG with respect to temperature.

Fig. 4~Fig. 6에 보인 것과 같이 각종 감량제들에 의한 PET감량은 온도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가한다. 이러한 반응속도상수의 온도 의존성은 일반적으로 반응 속도상수 식인 다음의 Arrhenius식으로 묘사될 수 있다.



$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

or

$$k[S]_0 = A[S]_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

여기서 A, E<sub>a</sub>, R, T는 각각 순시대로 pre-exponential factor, activation energy, 기체 상수 및 절대온도이며 A는 PET와 alkoxide ion간의 충돌빈도를 나타내며 exp(-E<sub>a</sub>/RT)는 PET-alkoxide 착물의 형성확률을 나타낸다.

Scheme 4의 에스테르교환 반응메카니즘에 보여준 것과 같이 PET-alkoxide ion 분해반응의 속도결정 단계(rate determining step, RDS)는 활성화 착물 형성 단계이다. 따라서 이 분해반응의 속도는 전적으로 활성화 착물형성 속도에 의존하게되고 그 속도는 다시 활성화 에너지의 크기에 의존한다. 식 (4)의 Arrhenius식에 의하면 온도가 일정할 경우 반응속도는 활성화 에너지가 감소함에 따라 지수함수적으로 증가한다. 활성화 에너지를 보다 쉽게 계산하기 위해 식 (4)의 양변에 log를 취하면 다음과 같이 된다.

$$\ln k[S]_0 = \ln(A[S]_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

식 (5)에 따라 ln k 값을 1/T에 대하여 도시하면 ln k 값은 1/T이 증가함에 따라 선형감소하며 그때의 선형감소 기울기값은 E<sub>a</sub>/R이 되고 절편은 ln(A[S]₀)가 된다. Table 2에 계산된 각 분해반응의 기울기들을 이용하여 감량제 PET 간 분해반응들의 ln k를 1/T에 따라서 도시한 것이 Fig. 7~Fig. 9에 나타나 있다.

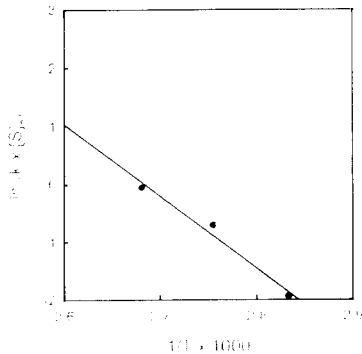


Fig. 7. Arrhenius plot for the dissociation of PET microfiber by 0.5% SDEG-DEG solution.

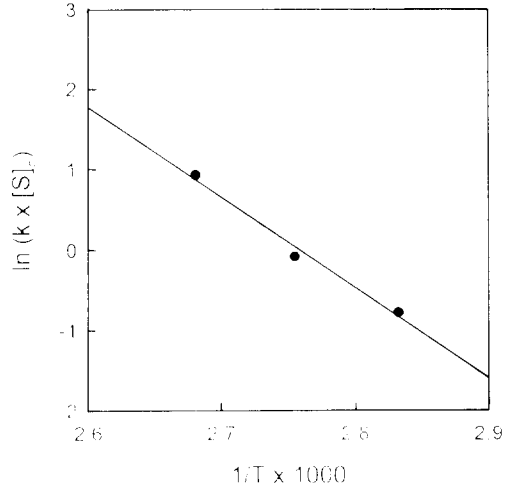


Fig. 8. Arrhenius plot for the dissociation of PET microfiber by 1.0% SDEG-DEG solution.

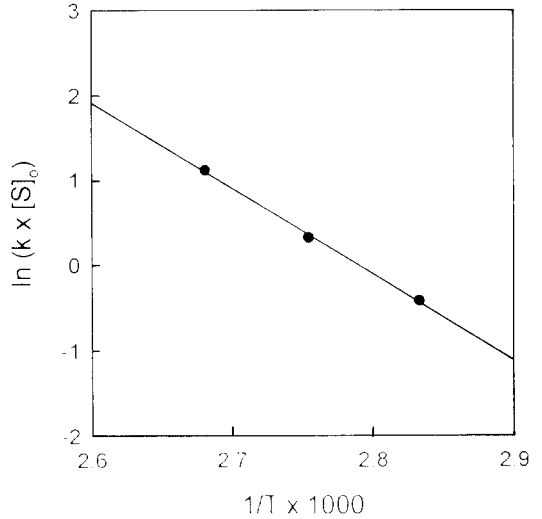


Fig. 9. Arrhenius plot for the dissociation of PET microfiber by 1.5% SDEG-DEG solution.

이 그림들을 살펴보면 예측했던 바와같이 모든 경우 ln k와 1/T이 식 (5)에 나타난 것과 같이 선형관계식이 성립한다는 것을 알 수 있다. SDEG-DEG와 PET감량제의 활성화 에너지 값은 Fig. 7~Fig. 9의 기울기와 절편을 최소자승법으로 구하여

계산하였다. 그 결과 23.45kcal/mol을 나타내었다.

이 결과를 놓고 볼 때 SDEG-DEG와 PET의 활성화 에너지는 NaOH-PET 감량반응계의 활성화 에너지 값인 15~17kcal/mol<sup>17)</sup>과 비교해 볼 때 약간 높은 값을 가진다. 일반적으로 활성화에너지가 낮을수록 반응속도는 증가하므로 같은 실험조건에서는 PET를 감량분해할때에는 NaOH에 의한 처리가 감량속도가 더욱 빠를 것으로 예측된다. 하지만 NaOH용액의 경우에는 물을 사용해야하므로 물의 비점보다 높일 수 없어, 온도에 따른 지수함수적으로 반응하는 감량속도를 증가시킬 수 없지만, SDEG-DEG는 물의 비점보다 훨씬 높은 온도에서도 감량속도를 증가시킬 수 있다. 뿐만 아니라 100°C이상의 고온의 처리온도의 사용은 감량에 직접적으로 참여하는 alkoxide이온의 운동에너지를 증대시켜 PET 표면 전반에 걸쳐 감량반응이 보다 균일하게 일어나게 되어 NaOH의 경우보다 PET표면 전반에 걸쳐 많은 수의 micro crater의 형성이 가능해진다. 이러한 micro crater수의 증가는 PET의 심색화, 흡습성 등을 향상시킬 수 있는 직접적인 변수로 작용하는 것으로 알려져 있다.

### 3.5 SDEG-DEG 및 NaOH 처리직물의 염색성

Fig. 10~Fig. 12는 SDEG-DEG 용액으로 PET직물을 분해하여 그 분해율을 10%, 25%, 35%, 45% 정도로 감량시킨 후, C. I. Disperse Red 60의 염료농도 1%, 2%, 3% o.w.f로 각각 염색하여, NaOH 처리직물과 SDEG-DEG 처리직물간의 염색성의 변화를 염색된 직물의 반사율을 측정하여 K/S값으로 나타낸 것이다.

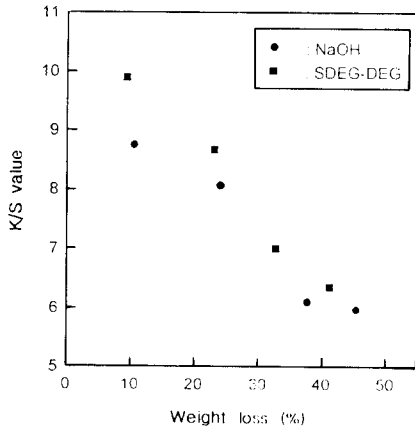


Fig. 10. K/S values of dyed PET microfiber with respect to weight loss at 1.0% dye concentration.

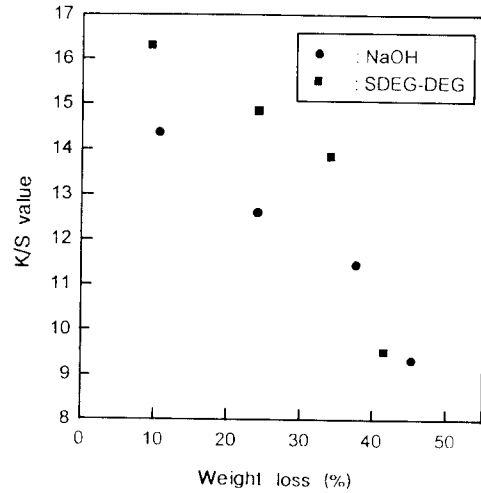


Fig. 11. K/S values of dyed PET microfiber with respect to weight loss at 2.0% dye concentration.

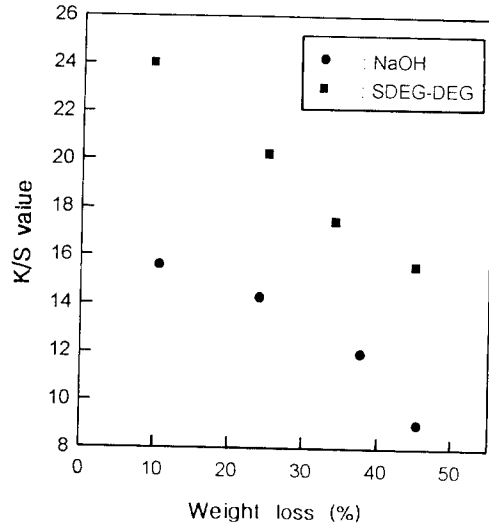


Fig. 12. K/S values of dyed PET microfiber with respect to weight loss at 3.0% dye concentration.

어느 경우에서나 감량율이 증가함에 따라 NaOH와 SDEG-DEG로 처리된 직물의 염색포는 모두 K/S값이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과는 감량율이 증가함에 따라 직물의 섬유가 가늘어지기 때문에 빛의 반사율로 계산하는 K/S값이 낮아진다고 생각된다.

NaOH와 SDEG-DEG용액으로 처리된 직물을 비교해 보면, SDEG-DEG용액으로 처리된 직물이 어느 경우에 있어서나 K/S값이 더 높게 나타났으며 감량율이 증가함에 따라 그 차이는 감소하고 있다. 한편, SDEG-DEG용액으로 처리된 염색직물의 K/S값이 NaOH로 처리한 염색직물에 비해 높게 나타나는 것은 SDEG-DEG 용액으로 처리한 경우 NaOH로 처리할 경우보다 PET섬유의 분해속도가 비교적 완만하고 또한 섬유표면 전체에 균일하게 분해가 일어나기 때문에 분해된 PET직물의 섬유표면은 균일한 분해가 생성되어 빛의 표면 난반사가 상대적으로 감소되어 NaOH로 처리한 직물의 경우보다 K/S값이 더 높게 나타난 것이라 생각된다. 그리고 SDEG-DEG 및 NaOH 처리직물이 감량율이 증가함에 따라 K/S 값의 차이가 점차 감소되는 표면분해가 증가함에 따라 생성되는 섬유표면상의 미세잔주름 효과가 감소되기 때문이라 생각된다.

한편 염료농도 증가에 따른 K/S값의 변화에 대해서는 NaOH감량 처리된 염색포보다 SDEG-DEG로 처리된 직물의 겉보기 농도가 높음을 알 수 있다. 다시말해 감량율이 약 10% 정도인 NaOH 및 SDEG-DEG 처리포에 대해 염료농도 1%로 염색한 경우 NaOH로 처리한 염색한 포의 K/S값은 8.75인데 비해, SDEG-DEG 용액으로 처리된 직물의 K/S값은 9.89로 1.14정도 높은 값을 나타내었다. 마찬가지로 염료농도 3%로 염색한 경우에도 NaOH로 처리하여 염색한 포의 K/S값은 15.61인데 비해 SDEG-DEG 용액으로 처리된 직물의 K/S값은 24.03으로 8.42정도 높은 값을 나타내었다. 그외의 감량율에 대해서도 SDEG-DEG 처리직물이 NaOH 처리직물보다 높은 K/S값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 염료농도가 증가함에 따라 이 연구에서 제조된 SDEG-DEG 용액이 NaOH보다 점점 큰 차이를 나타내며 높은 K/S값을 나타내고 있어, 기존의 NaOH에 의한 처리보다 같은 농도로 polyester섬유를 염색할 경우 농색 염색효과를 나타내는 데는 SDEG-DEG가 우수함을 확인 할 수 있다.

SDEG-DEG 용액으로 처리된 PET직물의 심색효과를 알아보기 위하여, 감량율이 10~45% 정도인

PET처리직물에 대해 염료농도에 따라 NaOH처리한 염색포를 기준으로  $\Delta L$ 값을 측정하여 Fig. 13에 나타내었다.

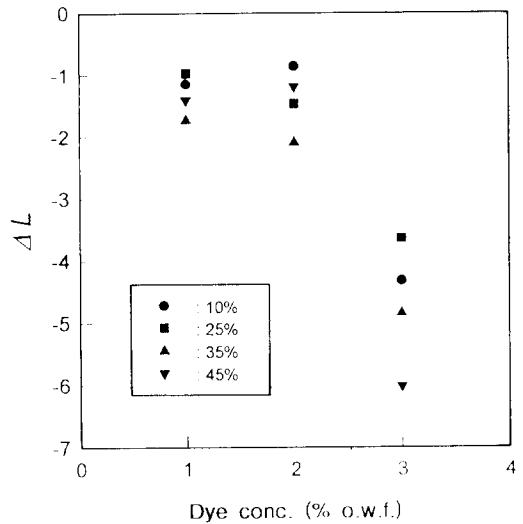


Fig. 13.  $\Delta L$  of dyed PET microfiber with respect to dye concentration. (Standard : Treated with NaOH)

비슷한 감량율을 가지는 SDEG-DEG 및 NaOH 처리 직물을 1%, 2%, 3% o.w.f.로 염색했을 경우 비슷한 감량율을 갖는 직물의 경우에 대해서 NaOH 처리한 직물보다 SDEG-DEG 처리직물이 전체적으로  $\Delta L$ 값의 저하경향이 크게 나타나고 있다. 그리고 염료농도를 증가하여 염색할 경우  $\Delta L$ 값의 저하경향은 더 크게 나타남을 알 수 있다. 예컨대 SDEG-DEG로 처리된 polyester 직물을 1% o.w.f.로 염색했을 경우의  $\Delta L$ 는 -1.734~-0.976 정도이나 염료농도가 2%일 경우  $\Delta L$ 을 보면 -2.089~-0.857로  $\Delta L$ 값의 저하경향은 크게 증가하며 염료농도가 3% o.w.f.에서는  $\Delta L$ 값은 -6.008~-3.636으로 크게 증가되고 있다. 이러한 결과로 부터 polyester 직물의 알칼리분해시 NaOH로 처리한 경우보다 SDEG-DEG 용액으로 처리한 경우가 동일 분해율에서는 농색효과가 훨씬 크게 나타남을 알 수 있다. 또한 이러한 차이는 염료농도가 증가할수록 증가 된다.

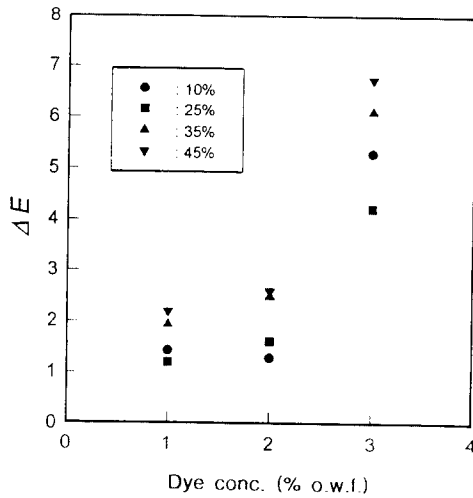


Fig. 14.  $\Delta E$  of dyed PET microfiber with respect to dye concentration. (Standard : Treated with NaOH)

Fig. 14는 Fig. 13의 조건으로 염색한 염색포의  $\Delta E$  을 나타낸 것으로 전술한 염색포의 K/S값과  $\Delta L$ 값에서 나타난 결과와 마찬가지로 염료농도가 증가할수록 NaOH 처리직물과 SDEG-DEG 처리직물 사이에  $\Delta E$ 가 커짐을 확인할 수 있다.

### 3.6 SDEG-DEG 및 NaOH 처리직물의 염색 견뢰도

SDEG-DEG로 처리한 PET직물중에서 염료농도 3% o.w.f.로 염색한 시료들의 일광견뢰도, 세탁견뢰도, 승화견뢰도를 한국공업규격에 따라 측정하여 NaOH 처리포와 SDEG-DEG처리포간에 견뢰도차이 유무를 확인하고자 하였다.

Table 3, Table 4는 PET microfiber 직물을 NaOH 및 SDEG-DEG로 처리한 후 M 2f/18 ft (Atlas社, U.S.A)를 사용하여 KS K 0700에 의해 일광견뢰도를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 감량가공제 처리종류에 관계없이 일광견뢰도는 4등급 수준으로 NaOH 처리포와 SDEG-DEG 처리포간에 일광견뢰도의 차이는 확인할 수 없었다.

Table 3. Light-fastness of PET microfiber teated with NaOH.

Weight loss(%)	10.6	24.1	37.7	45.4
Light-fastness	4	4	4	4
Degree	4	4	4	4

Table 4. Light-fastness of PET microfiber teated with SDEG-DEG solution.

Weight loss(%)	9.5	25.0	34.1	45.0
Light-fastness	4	4	4	4
Degree	4	4	4	4

Table 5, Table 6는 NaOH 및 SDEG-DEG용액으로 처리된 PET microfiber 직물들을 M LAS/EF (Atlas社, U.S.A)를 사용하여 KS K 0430에 의해 세탁견뢰도를 측정된 결과를 나타내었다. NaOH 및 제조된 SDEG-DEG용액 모두 4급 수준을 유지하였으며, 감량가공제의 종류에 관계없이 비교적 좋은 세탁견뢰성을 나타내었다.

Table 5. Wet-fastness of PET microfiber treated with NaOH.

Weight loss(%)	10.6	24.1	37.7	45.4
Wet-fastness	4	4	4	4
Color Change	4	4	4	4
Stain	P	4	4	4
	C	4	4	4

Table 6. Wet-fastness of PET microfiber treated with SDEG-DEG solution.

Weight loss(%)	9.5	25.0	34.1	45.0
Wet-fastness	4	4	4	4
Color Change	4	4	4	4
Stain	P	4	4	4
	C	4	4	4

Table 7, Table 8은 PET microfiber 직물을 NaOH 및 SDEG-DEG 용액으로 처리된 직물을 WFO-600 ND(Eyela社, 日)를 사용하여 KS K 0651에 의해 승화견뢰도를 측정된 결과이다. NaOH 처리 직물이나 SDEG-DEG 처리 직물 모두 비슷한 결과를 나타내어 두 감량제 사이에 승화견뢰도의 차이는 확인할 수 없었다.

Table 7. Sublimation-fastness of PET microfiber treated with NaOH.

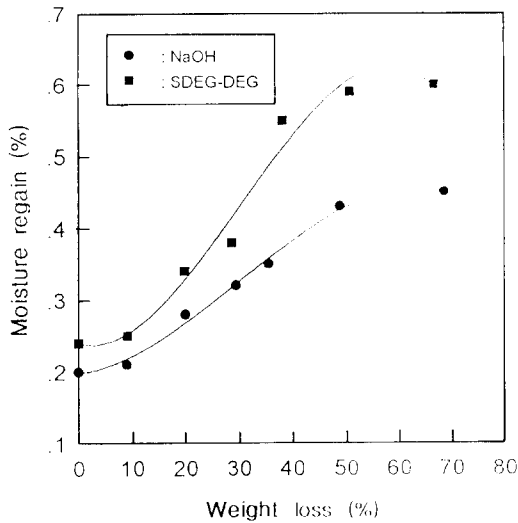
Weight loss(%)	10.6	24.1	37.7	45.4
Wet-fastness	4	3-4	4	4
Color Change	4	3-4	4	4
Stain	3-4	4	3	4

**Table 8. Sublimation-fastness of PET microfiber treated with SDEG-DEG solution.**

Weight loss(%)	9.5	25.0	34.1	45.0
Wet-fastness				
Color Change	3-4	4	4	4-5
Stain	3-4	3-4	3-4	3-4

**3.7 흡습성 측정**

SDEG-DEG 및 NaOH 처리한 직물의 흡습성을 Tenney Environmental T10RS-1.5(U.S.A)를 사용하여 KS K 0220법으로 측정하여 Fig. 15에 수분율을 나타내었다.



**Fig. 15. Moisture regain of PET microfiber treated with NaOH & SDEG-DEG solution with respect to weight loss.**

이는 경우나 감량율이 증가하면 수분율이 증가하나 동일 감량율에 대해서는 NaOH로 처리된 직물보다 SDEG-DEG 용액으로 처리한 직물의 수분율이 약간 높음을 알 수 있다. 그리고 감량율이 증가할수록 수분율이 증가하지만 감량율 40% 정도에서는 거의 최대 수분율에 도달하여 더 이상의 수분율 증가는 나타나지 않음을 알 수 있다.

이로써 SDEG-DEG 처리에 의하여 PET 섬유율의 친수성이 크게 증가되었음을 확인할 수 있다.

**3.8 SDEG-DEG 및 NaOH 처리직물의 대전압 측정**

SDEG-DEG 및 NaOH 처리된 직물의 대전압측정을 위해 6.5Kv, 8.0A의 세기로 처리직물에 3KV로 대전시킨후 처리포의 대전압이 1.5Kv까지 떨어지는 반감시간을 측정하여 Table 9에 나타내었다.

NaOH와 SDEG-DEG 용액으로 처리한 두 경우 모두 감량율이 증가함에 따라 PET 섬유율의 대전된 전압이 반으로 떨어지는 반감시간은 짧아졌다. 특히 SDEG-DEG 용액으로 처리한 경우에는 그 반감시간이 NaOH처리 직물에 비해 매우 짧았다. 이러한 결과는 SDEG-DEG용액으로 PET섬유를 분해했을 때 PET섬유에 diethylene glycolate가 도입됨으로써 친수성이 증가되었기 때문이라고 생각된다. 또한 대전압 측정실험에서 SDEG-DEG로 처리한 시료의 경우에는 측정시간 0에서 3KV 전압을 대전시키고 반감시간을 측정하고자 하였으나 Table 9에서처럼 분해율 9% 정도에서도 대전압이 3KV로 대전되지 않아 SDEG-DEG에 의한 친수성도입이 크게 증가되었음을 예측할 수 있다.

**Table 9. Time of half-electrical discharge of PET microfiber treated with NaOH&SDEG-DEG solution(21.7℃, 16.2%).**

Weight Loss (NaOH)	Electrostatic Voltage (KV)	1/2 Time (sec)	Weight Loss (SDEG-DEG)	Electrostatic Voltage (KV)	1/2 Time (sec)
( 9.00%)	3KV	301	( 9.08%)	2.73KV	8.273
(20.02%)	3KV	297	(19.84%)	1.79KV	5.176
(29.45%)	3KV	101.2	(28.65%)	1.73KV	3.886
(35.62%)	3KV	35.45	(38.08%)	1.18KV	3.231
(48.88%)	2.25KV	1.947	(50.69%)	1.09KV	1.146
(68.63%)	1.78KV	2.690	(66.70%)	1.09KV	1.002

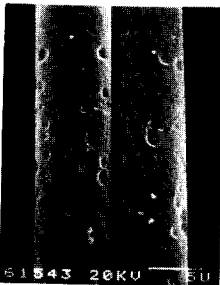
### 3.9 SEM에 의한 SDEG-DEG 처리직물의 표면조사

PET직물의 alkali처리에 의한 분해기구는 전술한 분해반응기구에서 설명되었지만 처리직물의 표면에 대한 연구는 NaOH 처리에 따른 섬유표면조사가 많이 보고되어 있다. Toda<sup>18)</sup> 등은 PET가 NaOH에 의해서 가수분해될 때 표면부터 분해되지만, 표면 중에서도 PET 섬유의 비결정영역이 alkali의 OH<sup>-</sup> 공격을 먼저 받아 분해되고, 이 때문에 비결정부분에서 가수분해된 표면적이 증대되며, 거기서 점점 내부로 분해가 진행되어 간다고 보고하였다. 또한 森坂<sup>19)</sup>은 섬유내부에 포함되어 있는 void가 분해 중심이 되어, 분해가 진행됨에 따라 void가 점점 커져 표면적이 증대되고 따라서 가수분해가 활발하게 이루어진다. 특히, dull PET 섬유의 alkali처리에 의한 공격은 소염제인 TiO<sub>2</sub>에 함유되어 있는 공기에 의하여 방사중에 생긴 것이 대부분이라고 하였다.

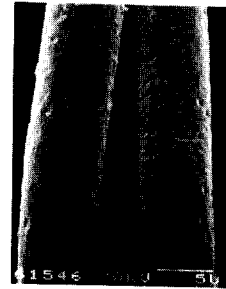
미처리시료와 SDEG-DEG로 처리된 PET 신합섬 직물의 표면을 주사전자현미경으로 3,500배 확대하여 촬영한 사진을 Photo 1에 나타내었다.



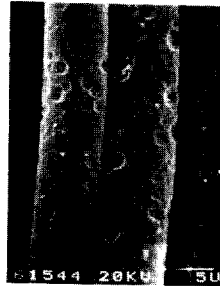
a) Untreated



b) Treated with NaOH(Wt.loss : 20/02%)



c) Treated with SDEG-DEG(Wt.loss : 19.84%)



d) Treated with NaOH(Wt.loss : 35.62%)



e) Treated with SDEG-DEG(Wt.loss : 38.08%)

Photo 1. SEM microphotograph of PET microfiber( $\times 3,500$ ) treated with NaOH or SDEG-DEG.

사진에서 보는 바와같이, 미처리 시료는 표면이 평활한 반면 NaOH와 SDEG-DEG로 처리된 시료는 분해율이 증가함에 따라 표면요철이 증가함을 알 수 있다. NaOH와 SDEG-DEG로 처리된 시료의 감량율이 20% 정도인 PET 직물의 사진을 비교해 보면, NaOH 처리된 직물의 경우는 감량시 활성화에너지가 낮아 반응이 SDEG-DEG에 비해 빠르게 진행되기 때문에 섬유의 표면이 불규칙하게 분해가 진행된

반면 SDEG-DEG로 처리한 직물의 경우에는 NaOH보다 활성화에너지가 높아 그 분해반응이 보다 완만한 반응으로 진행되는 점을 미루어 볼 때 섬유 전체에 대해 균일하게 감량이 일어나면서 void형태라기 보다는 잔주름과 같은 표면이 형성됨을 확인할 수 있다. 또한, 감량을 40% 정도인 시료의 SEM 사진을 비교해 보면, 두 경우 모두 실의 섬도가 보다 가늘어져 있으나 감량을 20% 정도일 때와 마찬가지로 NaOH 처리한 직물의 경우는 PET 섬유표면에 불규칙한 분해가 격렬하게 진행된 것에 반해 SDEG-DEG로 처리된 직물의 경우는 비록 감량을 40% 정도에서도 섬유전체에 대해 고르게 분해가 일어나는 것을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 SDEG-DEG로 처리된 직물의 표면은 잔주름과같은 균일한 분해상태를 유지함으로써 NaOH로 처리한 직물보다 빛의 난반사가 증대되어 PET 염색포의 심색화 효과가 부여될 것으로 추정 추측할 수 있다.

#### 4. 결 론

기존의 NaOH에 의한 알칼리분해결과의 이점을 유지하면서 폴리에스테르직물의 흡습성, 제진성 및 염색성을 개선하기 위해 새로운 가공약제인 sodium diethylene glycolate (SDEG)를 제조하고, 제조한 SDEG-DEG 용액으로 소정조건에서 폴리에스테르 섬유에 처리하여, SDEG에 의한 분해반응시 감량반응기구의 예측과 반응속도상수, 활성화에너지 등에 대한 분해속도론적인 검토와 염색성, 흡습성, 대전방지성 및 처리직물의 표면관찰을 통해 기존의 NaOH 처리와 비교검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SDEG-DEG용액에 의한 PET감량은 일정온도 및 농도의 조건에서는 처리시간이 증가할수록 일차함수적인 선형증가의 경향을 나타낸다.
2. 분해속도상수( $k$ )는 SDEG-DEG용액의 농도와는 정비례하고 온도와는 지수함수적인 관계를 갖는다.
3. 겉보기 활성화 energy는 NaOH-H<sub>2</sub>O용액을 이

용한 감량반응의 활성화에너지 15~17kcal/mol보다 높은 23.45kcal/mol로 나타났다.

4. NaOH로 감량처리된 직물의 경우보다 SDEG-DEG 용액으로 처리한 PET 염색포의 K/S값은 높게  $\Delta L$ 값은 낮게 나타났다.
5. 직물을 SDEG-DEG 용액으로 처리한 경우 NaOH 처리된 직물보다 흡습성이 향상되었으며, 감량을 40% 정도에서 최대 흡습성을 나타내었다.
6. SDEG-DEG 용액으로 처리한 직물의 일광, 세탁, 승화 견뢰도는 NaOH로 처리한 직물과 거의 비슷한 결과를 나타내었다.
7. SDEG-DEG 용액으로 처리한 직물은 NaOH로 처리한 직물보다 대전방지효과가 훨씬 우수하였다.
8. 처리직물의 SEM 사진으로부터 PET섬유를 SDEG-DEG 용액으로 처리할 경우, NaOH로 처리한 경우에 비해 섬유전체에 고르게 분해가 일어나며 심색효과를 나타낼 수 있는 표면형태를 가지게 됨을 알 수 있다.

감사의 글 : 이 연구는 1995년 통상산업부 공업기반기술과제에 의해 수행되었음을 밝혀두며, 참여기업인 한국정밀화학(주)와 (주)남흥에 감사드립니다.

#### 參 考 文 獻

1. J. G. Smith, et al., *J. Polym. Sci.*, part A-1, J, 1851-1859(1966).
2. L. H. Buxbaum, *J. Appl. polym. Sci., Appl. Polym. Sym.*, 35, 59~66(1979).
3. C. J. Kibler, A. Bell and J. G. Simth, *J. Polym. Sci.*, Part A, 2, 2115~2125(1964).
4. F. L. Hamb, *J. Polym. sci., Polym. Chem. Ed.*, 10, 3217~3234(1972).
5. J. D. Hall and J. R. Winfield, *U.S. Pat.*, 2590402 (1952).
6. N. J. Gajjar, *U.S. Pat.*, 2828528(1958).
7. A. Adly and M. Gorrafa, *Text. Chem. and colorist*, 12, 83(1980).

8. T. Hashimoto, *J. Soc. fiber Sci. Technol. Japan*, **14** 510(1958).
9. T. Hashimoto, *J. Soc. Fiber Sci. Technol. Japan*, **15** 794(1959).
10. C. G. G. Namboori and M. S. Haith, *J. appl. Polym. Sci.*, **12**, 1999(1968).
11. S. Kuriyama and M. Korematsu, *Sen-I Gakkai-shi*, **16**, 110(1960).
12. 조 환, 이석영, 장두상, 최상화, *한국섬유공학회지*, **19**, 16, 11(1982).
13. 井上, 小林 : *加工技術(日)*, **12**, 3(1977).
14. 한국섬유개발연구원, *섬유기술논집(I)*, 115~121(1994).
15. H. Eyring, S. H. Lin and S. N. Lin, "*Basic Chemical Kinetics*", Chap. 4, John Willy&Sons, N. Y. 123(1980).
16. 윤종호, 허만우, 배정숙, 조용석, *한국염색가공학회지*, **8**, 2, 16~24(1996).
17. 허만우, 김영진, 조 환, *연구보고*, 제15권, 제2호, 63~73(1987).
18. T. Toda, *J. Jap. Res. Assn., Text. End. Uses*, **21**, 473(1980).
19. 森板鶴江, *加工技術(日)*, **14**, 129(1979).