

감량촉진제의 구조에 따른 PET섬유의 감량가공효과

전 동 우 · 김 승 진 · 근 장 현 · 박 홍 수

명지대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 7월 15일 접수, 1993년 9월 22일 채택)

Effects of the Structure of Weight Loss Accelerating Agents on the Weight Loss in Alkaline Hydrolysis of PET Fibers

Dong-Woo Chun, Seung-Jin Kim, Jang-Hyoun Keun, and Hong-Soo Park

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Myong Ji Univ., Yongin 449-728, Korea
(Received July 15, 1993, Accepted September 22, 1993)

요 약 : n-Tetradecyldimethylbenzylammonium chloride(TDAC)와 n-tetradecyltrimethylammonium methyl sulfate(TTAM)를 합성하고 각각에 물을 가하여 감량촉진제 용액 TDACW와 TTAMW를 각각 제조하였다. 제조된 TDACW와 TTAMW 각각을 NaOH와 병용하여 PET섬유를 감량가공처리한 결과, 감량률은 TDACW가 TTAMW보다 훨씬 높게 나타났다. 적정 처리농도는 약 8g/l, 처리시간은 60~90분 및 처리액량비는 1:40~1:50이었다. 밀도와 결정화도는 감량률이 증가할수록 상승하였고, 인장강도는 역으로 감량률이 증가될수록 저하되었다. 또한 감량촉진제와 PET섬유와의 반응메카니즘을 고찰하여 감량촉진제가 촉매로서 작용함을 밝혔으며, SEM으로 감량가공된 PET섬유의 표면형태를 관찰하였다.

Abstract: Weight loss accelerating agents, TDACW and TTAMW were prepared by adding water to n-tetradecyldimethylbenzylammonium chloride(TDAC) and n-tetradecyltrimethylammonium methyl sulfate(TTAM) synthesized in our lab. On weight loss finishing of PET fiber with NaOH and TDACW or TTAMW, TDACW showed much more weight loss than TTAMW. Optimum concentration was about 8g/l, treatment time 60~90min and treatment bath ratio 1:40~1:50. Density and crystallinity increased with weight loss and tensile strength decreased with weight loss. From the reaction mechanism of weight loss accelerating agent and PET fiber, weight loss accelerating agent was proved to function as a catalyst and the surface structures of PET fibers treated with weight loss accelerating agent were characterized with SEM.

1. 서 론

Poly(ethylene terephthalate)(PET)섬유에 대한 감량가공의 주된 목적은 알칼리 약제로서 PET섬유의 외부층을 분해하여 그 직경을 감소시켜 견과 유사한 유연한 촉감을 얻는데 있다.

PET섬유의 촉감 개선을 위한 감량가공은 1949년 영국특허[1]에서 비롯되었지만, 1958년 일본의 Has-

himoto[2, 3]에 의하여 본격적인 학술적 연구가 시작되어 감량가공의 대략적인 메카니즘이 규명되었다.

그에 의하면 PET섬유를 알칼리로 가수분해하면 외부층은 sodium terephthalate와 ethylene glycol로 분해해서 물에 가용화되며 미반응 잔유 섬유부분의 중합도는 변화하지 않음을 밝혔다. PET섬유는 섬유 자체의 치밀한 구조와 소수성 때문에 예상되는 것보다 더 큰 내가수분해성을 갖고 있지만[4], 알칼리 용

액으로 처리하면 섬유표면에서부터 점차적으로 가수분해가 진행되어 용해되는 것이며[2, 3], 이와 같은 현상은 직포의 가공 등에도 이용된다.

PET섬유의 감량은 주로 NaOH 등의 알칼리 수용액으로 단독처리하여 소기의 목적을 달성하였으나[5~7], PET섬유에 견과 같은 촉감을 주기 위해서는 높은 감량률이 요구되는데 알칼리 단독처리로서는 처리농도와 시간의 증가 및 고온처리 등으로 비경제적 이므로, 저농도와 단시간 처리를 위해 감량촉진제를 사용하게 되었다.

감량촉진제는 직물 내부로의 침투속도가 알칼리 단독보다는 못하지만, 감량가공시 수용액 중의 수산이온의 친핵반응성을 현저히 증가시켜서 가수분해속도를 촉진시키는 역할을 하며, 이에 대한 연구는 1975년대에 주로 일본에서 시작되어 현재까지 다수의 보고가 있다[8-12]. 그러나 감량촉진제의 직접합성법을 소개한 예와 감량촉진제와 PET섬유와의 반응메카니즘 등을 상세히 규명한 예는 아직 없는 실정이다.

본 연구에서는 긴 사슬의 지방족 아민인 N,N-dimethyl-n-tetradecylamine을 benzyl chloride와 dimethyl sulfate로 양이온화시켜 수용성의 제4급 암모늄인 n-tetradecyldimethylbenzylammonium chloride (TDAC)와 n-tetradecyltrimethylammonium methyl sulfate(TTAM)를 각각 합성하고, 이들의 구조를 확인하였다.

다음 TDAC와 TTAM에 각각 물을 가하여 감량촉진제 용액들을 제조한 후 각 감량촉진제를 PET직물에 NaOH와 함께 병용처리하여 감량효과를 비교 검토하였으며, 감량가공시의 적정 사용농도, 적정 처리 시간 및 적정 액량비 등도 알아보았다. 또한 감량처리 전후의 밀도와 결정화도 및 인장강도 측정 등을 통하여 감량 전후의 PET직물의 물성변화를 살펴보았다.

한편 감량촉진제, NaOH 및 PET섬유와의 반응메카니즘을 고찰하여 감량촉진제가 어떤 경로를 통하여 촉매 혹은 촉진제 역할을 하는가를 규명하였으며, 미처리된 PET섬유와 감량촉진제로서 감량가공된 섬유의 표면구조를 SEM 사진으로 비교관찰하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

N,N-Dimethyl-n-tetradecylamine(DTA)은 Tokyo Kasei Kogyo사제, benzyl chloride(BC)와 sec-butyl

alcohol은 Junsei Chemical사제 및 dimethyl sulfate(DMS)는 Wako Pure Chemical사제 1급시약을 각각 그대로 사용하였다.

2.2. n-Tetradecyldimethylbenzylammonium chloride의 합성

200ml의 4구 플라스크에 DTA 12.07g(0.05mol), 내용물의 투명도 조절을 위하여 sec-butyl alcohol 3.5g 및 증류수 500ml를 가한 후 BC 6.33g(0.05mol)을 70℃에서 60분간 서서히 적하시키고 95℃에서 약 150분간 가열 숙성시켜 DTA를 양이온화시켰다.

물에 완전히 용해되는 것을 반응종말점으로 하여 반응을 중지시키고 노르말핵산으로 분리시켜 미반응 물질을 제거한 후 40℃, 2mmHg하에서 40시간 감압 건조시켜 흰색고상의 제4급 암모늄염인 n-tetradecyldimethylbenzylammonium chloride(TDAC)을 얻었다(yield 88%, mp 38℃).

2.3. n-Tetradecyltrimethylammonium methyl sulfate의 합성

200ml의 4구 플라스크에 DTA 12.07g(0.05mol), sec-butyl alcohol 3.5g 및 증류수 500ml를 가한 후 DMS 6.31g(0.05mol)을 80℃에서 60분간 서서히 적하시키고 98℃에서 4시간 가열 숙성시켜 DTA를 양이온화시켰다.

물에 완전히 용해되는 것을 반응종말점으로 하여 반응을 중지시키고 25℃로 냉각하여 내용물을 다량의 크실렌으로 분리시켜 2.2에서와 같은 조작으로 감압건조시켜 흰색고상의 제4급 암모늄염인 n-tetradecyltrimethylammonium methyl sulfate(TTAM)를 얻었다(yield 90%, mp 79℃).

2.4. 감량촉진제 용액의 제조

300ml의 비이커에 앞에서 합성된 TDAC와 TTAM 각 15g씩을 넣고 TDAC 경우는 50℃, TTAM은 80℃의 온수 45ml를 각각 30분 동안 서서히 가하여 내용물을 용해시켜서 투명한 무색의 액상인 수용성 감량촉진제 용액 TDACW와 TTAMW를 제조하였다.

2.5. 기기 및 측정

IR 분광분석은 일본 Japan Spectroscopic사의 Infrared Spectrophotometer(JASCO A-100형)를 사용

하여 시료는 KBr pellet로 하여 분석하였고, NMR 분광분석은 용매로서 CDCl₃/TMS를 사용하여 미국 Varian Gemini 300(300 MHz) ¹H-NMR Spectrometer로 분석하였다.

2. 6. 감량가공 시험

2. 6. 1. 시료 및 처리조건

시료는 100% PET직물(75D, 동국섬유)을 호발정련제인 Despol 300(세원화학공업, polyoxyethylene계, 비이온) 0.2%(owf: on the weight of fiber)로서 65~70℃에서 24시간 처리하여 깨끗이 세정한 것을 사용하였다.

감량공정은 처음에는 물 278ml에 NaOH 1% 수용액 90ml를 가하여 완전 용해시킨 후, PET직물 10g과 TDACW 혹은 TTAMW 10% 수용액 32ml의 순서로 가한 다음 90~130℃에서 60분간 감량가공을 하였다.

감량 후 온수세정은 90℃에서 10분간, soaping은 Dyedisper CD(일본 Ipposha Oil, polyoxyethylene계, 음이온) 2g/l로서 90℃에서 20분간 하였다.

그 후 50℃ 온수로 다시 세정한 후, 3ml/l의 아세트산 용액을 사용하여 60℃에서 20분간 산 세정을 하여 중화시켰다.

2. 6. 2. 감량률

실제 감량률은 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\text{실제감량률(wt\%)} = \frac{\text{처리 전의 중량} - \text{처리 후의 중량}}{\text{처리 전의 중량}} \times 100$$

이론 감량률[13]은 사용한 NaOH가 PET를 가수분해 하는데 전부 소비되었다고 생각했을 때의 감량률로 다음 식으로 표시된다.

$$\text{이론 감량률(wt\%)} = \frac{192 \times \text{NaOH사용\% (owf)}}{80}$$

단 192는 PET 구조단위의 분자량을, 80은 NaOH 2mol의 분자량을 각각 나타내었다.

2. 7. 물성측정

2. 7. 1. 밀도와 결정화도

밀도는 사염화탄소와 노르말헵탄 혼합용액(30℃)의 밀도구배관을 사용하여 측정하였고, 결정화도는

측정한 각 시료의 밀도로부터 다음식에 의하여 계산하였다.

$$X(\%) = \frac{d_c(d - d_a)}{d(d_c - d_a)} \times 100$$

여기에서 X; 결정화도(%)

d_c; PET 결정부분의 밀도(g/cm³)

d_a; PET 비결정부분의 밀도(g/cm³)

d; 측정된 시료의 밀도(g/cm³)

d_c 및 d_a는 Bunn 등[14]의 값 d_c=1.455(g/cm³), d_a=1.335(g/cm³)를 각각 사용하였다.

2. 7. 2. 인장강도

감량촉진제와 NaOH로 처리한 시료의 경사와 위사를 풀어내어 인장강도시험기(Tensilon UTM-III-500, Toyo Baldwin사제)를 사용하여 20℃, 65% 상대습도에서 경 위사 각각 20회씩 측정하여 평균하였고, 이 때의 측정조건은 파지거리 10cm, 인장속도 25cm/min 및 chart 속도는 20cm/min이었다.

2. 8. 전자현미경에 의한 관찰

TDACW 농도를 4~10g/l를 취하고 기타 처리조건을 2. 6. 1과 같이 한 다음 PET직물의 표면구조를 Scanning Electron Microscope(SEM)로 관찰하였다.

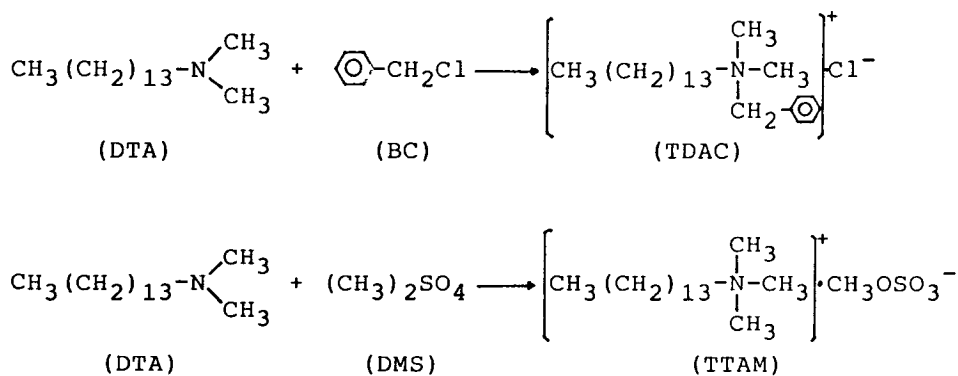
각종 직물의 표면을 일본 International Scientific Instruments사의 Ion Coater(Eiko IB-3형)을 사용해 금 피막을 입힌 뒤 International Scientific Instruments사의 SX-30E로 관찰하였으며, 주사시간은 85초로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. TDAC와 TTAM의 합성 확인

알킬아민과 염화물 혹은 황화물에 의한 제4급 암모늄염 합성에 관해서는 일찍이 Shelton 등[15]이 hexadecyl bromide와 trimethylamine을 반응시켜 cetyltrimethylammonium bromide를 합성하였고, Shapiro 등[16]은 제2급 아민과 염화메틸을 alkaline scavenger의 존재하에 dialkyl dimethylammonium chloride를 제조하였다. 또한 alkyl dimethylamine과 dimethyl sulfate에 의한 alkyl trimethylammonium methyl sulfate를 합성한 예도 보고[17]되었다.

TDAC와 TTAM의 합성은 위의 여러 문헌들을 기



Scheme 1. Syntheses of TDAC and TTAM.

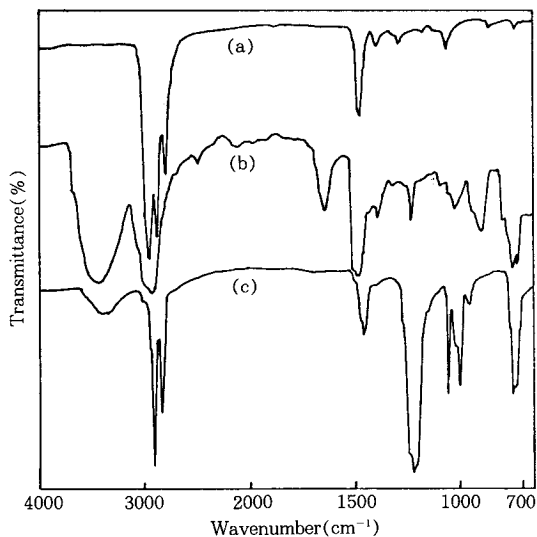


Fig. 1. IR spectra of (a) DTA, (b) TDAC, and (c) TTAM.

초로 하여 합성하였는데, Scheme 1에 TDAC와 TTAM 합성의 화학구조식을 표시하였다.

Scheme 1의 DTA에서 지방족 알킬아민 중 C_{14} 의 알킬기를 택한 것은 C_{16} 과 C_{18} 의 알킬기를 도입한 감량촉진제들이 이미 합성되어 그 효능이 알려져 [18, 19] 있기 때문에, 따라서 본 실험에서는 이와 유사한 구조인 긴사슬의 C_{14} 의 알킬기를 택하게 된 것이다.

Fig. 1의 (b)에 TDAC의 IR 스펙트럼을 표시하였는데, 긴 사슬의 aliphatic residue의 흡수대 [20]가 2950cm^{-1} 와 1490cm^{-1} 에 나타나 n-tetradecyl기가 존재함을 알았고, Fig. 1의 (a)인 DTA에는 없는 피이크 즉, 1650cm^{-1} 에 방향족 C=C 고리 신축진동

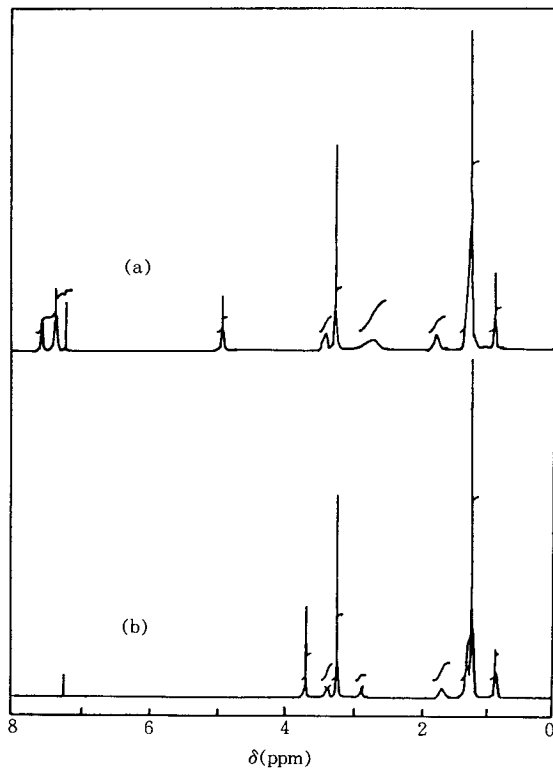


Fig. 2. NMR spectra of (a) TDAC and (b) TTAM.

[21]과 910cm^{-1} 부근에 제4급 암모늄의 C-N 신축 진동 [22]이 각각 나타남을 미루어 DTA가 TDAC로 양이온화되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에 TDAC의 NMR 스펙트럼을 나타내었다.

화학적 이동과 적분비로부터 $\delta 7.28\sim 7.69\text{ppm}$ (triplet, 5H, aromatic)에서 벤젠고리에 기인된 다중선

피이크, $\delta 4.96\text{ppm}$ (singlet, $2\text{H}, >\text{N}-\text{CH}_2-$ $\text{\textcircled{O}}$)의 메틸렌기 흡수피이크, $\delta 3.25\text{ppm}$ 과 $\delta 2.75\text{ppm}$ 부근 (singlet, $6\text{H}, \text{CH}_3-\text{N}<$; singlet, $4\text{H}, >\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}<$)의 알킬아민 피이크, $\delta 1.25\text{ppm}$ 부근 (singlet, $24\text{H}, >\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}<$)의 메틸렌기의 수소흡수 피이크 및 $\delta 0.85\text{ppm}$ (triplet $3\text{H}, \text{CH}_3-\text{C}$)에서 메틸기에 기인된 흡수피이크 등으로 제4급 암모늄염이 합성되었음을 알 수 있었다.

앞의 Fig. 1의 (c)에 TTAM의 IR 스펙트럼을 나타내었는데, 긴 사슬의 aliphatic residue의 흡수대 [20]가 2900cm^{-1} 와 1460cm^{-1} 에 각각 나타났으며, (a)의 DTA에서 없는 피이크 즉, 1220cm^{-1} 와 1000cm^{-1} 에 제4급 암모늄염의 methyl sulfate 이온의 강한 흡수대[22]가 새로이 나타난 점으로 보아 DTA도 TTAM으로 양이온화가 이루어졌음을 알았다.

또한 앞의 Fig. 2에 TTAM의 NMR 스펙트럼을 표시하였는데, $\delta 3.25\text{ppm}$ (singlet, $9\text{H}, \text{CH}_3-\text{N}<$)의 알킬아민 피이크, $\delta 1.25\text{ppm}$ 부근 ($24\text{H}, >\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}<$)의 메틸렌기의 수소 흡수피이크 및 $\delta 0.85\text{ppm}$ (triplet, $3\text{H}, \text{CH}_3-\text{C}$)에서 메틸기에 기인된 흡수피이크가 나타났으며, Fig. 2의 TDAC의 벤젠고리의 수소 흡수피이크가 없어진 대신 $\delta 3.7\text{ppm}$ (singlet, $3\text{H}, \text{CH}_3-\text{O}-$)에서 methyl sulfate에 기인된 흡수피이크가 새로이 나타난 점으로 보아 DMS에 의한 제4급 암모늄염이 형성되었음을 확인할 수가 있었다.

3. 2. 감량촉진제의 적정 처리농도

Tanaka 등[13]은 NaOH로 처리한 PET섬유의 친수성이 증가한 이유를 밝혔으며, Latta[23]는 NaOH 처리로 인하여 분자사슬의 절단이 일어나면 수산이온이 생겨 중량감소에는 그다지 영향을 주지 않고서 친수성이 증가하며, NaOH로 처리한 PET의 말단기수는 미처리 섬유보다 증가한다고 하였다. 또한 이러한 현상은 NaOH의 농도 및 온도가 높아질수록 심하게 나타나며, 감량촉진제를 사용하면 말단기수가 현저히 증대된다고 하였다.

따라서 감량가공시에 NaOH와 감량촉진제를 병용하는데, NaOH의 양은 9%(owf)로 고정시키고 액량비 1:40, 처리온도 100°C 에서 60분간, 기타 처리는 2.6.1과 같은 방법으로 하였다. 이 조건하에 이론 감량률은 21.6wt%였으며, 감량촉진제들의 처리농도에 따른 감량률 변화를 살펴보았다.

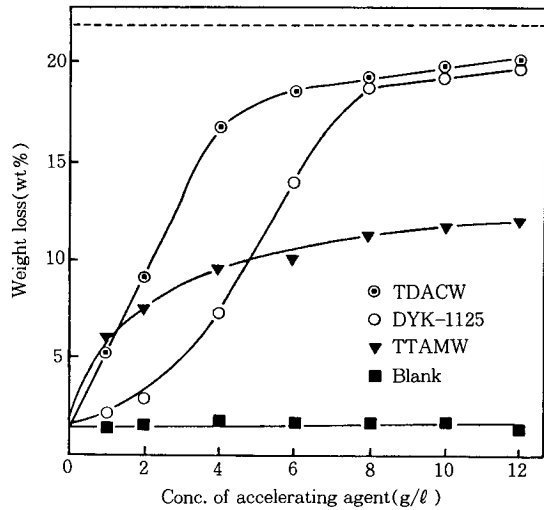


Fig. 3. Relations between weight loss and concentration of accelerating weight loss agents in NaOH solution at 100°C for 60 minutes [dotted line: theoretical weight loss of 9% (owf) NaOH solution].

여기서 이론 감량률을 약 20wt%에 맞춘 것은, 가령 예를 들어 감량률이 20wt%보다 적으면 소기목적의 견 촉감을 얻을 수 없으며, 감량률이 20wt%보다 크면 인장강도 등의 섬유물성치가 급격히 저하되고 또한 섬유의 중량 감소로 인한 경제적 손실이 크기 때문이다. 이러한 사정을 고려하여 감량가공의 실제 생산산업시의 적정 이론 감량률을 20wt% 전후로 맞추어 감량가공을 행하는 것이다.

Fig. 3은 제조된 감량촉진제 TDACW와 TTAMW 및 시판중인 감량촉진제 DYK-1125 (일본, Ipposha Oil, 제4급 암모늄염 형)의 처리농도에 따른 감량률을 나타낸 것인데, TDACW와 DYK-1125는 대체로 감량률이 양호하였으나 TTAMW는 감량률이 저하되었다.

즉 TTAMW를 사용시는 감량촉진제 $1\text{g}/\ell$ 의 저농도에서는 6wt% 정도의 빠른 감량효과를 나타냈으나 농도 증가에 따른 감량률의 증가가 현저하지 못하여 농도 $12\text{g}/\ell$ 의 고농도에서도 감량률 12wt% 정도로 이론 감량치보다 훨씬 떨어져 감량촉진제로서 적당치 못하였다.

시판중인 DYK-1125를 사용시는 $1\sim 6\text{g}/\ell$ 의 저농도에서는 감량률이 극히 저조하여 초기 감량률이 떨

어졌으나 농도 8~10g/l 에서는 19.0wt% 정도의 감량률을 나타내었다. 반면에 TDACW는 초기 감량률이 극히 높아서 농도 6g/l 에서도 18.5wt% 정도의 감량률을 보였으며 고농도에서는 DYK-1125와 거의 비슷한 감량률을 나타내었다.

여기서 TDACW와 TTAMW가 감량효과 면에서 현저한 차이를 나타낸 것은, 벤젠고리를 갖는 TDACW 쪽이 TTAMW보다 PET섬유와의 친화력이 큰 점과, 같은 지방족 아민을 도입하여도 양이온화물의 염의 종류에 따른 차이점 즉, 이 2가지 조건 때문인 것으로 추측되어진다.

Fig. 3의 결과를 미루어 PET섬유에 대한 감량촉진제의 적정 처리농도는 약 8g/l 선이었다.

3. 3. 처리온도 및 시간에 따른 감량효과

감량촉진제의 양을 8g/l 로 고정시키고 처리온도 및 시간에 따른 감량효과를 살펴보았다.

Fig. 4는 TTAMW, TDACW 및 DYK-1125의 처리온도에 따른 감량률을 나타낸 것인데, 3종류의 감량촉진제 모두 처리온도 90~100℃ 범위에서 감량률에 큰 변화가 있었으나 100℃ 이상에서는 거의 변화가 없었으며, TTAMW는 Fig. 3에서와 같이 TDACW 및 DYK-1125와 비교하여 감량효과가 훨씬 떨어짐을 알 수 있었다.

Fig. 5는 처리시간에 따른 감량률을 나타낸 것인데, 3종류의 감량촉진제 모두 60~90분이 적정 처리

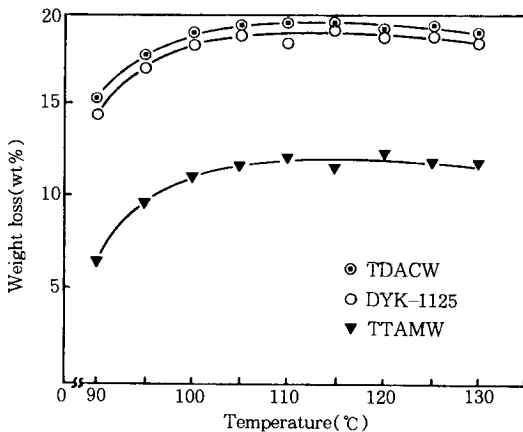


Fig. 4. Relations between weight loss and treating temperature of accelerating weight loss agents in NaOH solution; bath ratio, 1:40; treating time, 60 minutes.

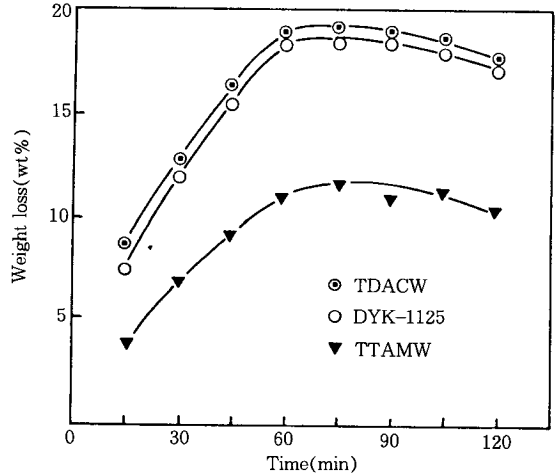


Fig. 5. Relations between weight loss and treating time of accelerating weight loss agents in NaOH solution; bath ratio, 1:40; treating temperature, 100℃.

시간이었고 120분 이상에서는 오히려 감량률이 조금씩 저하됨을 알 수 있었다.

이러한 현상은 장시간 감량가공을 하면 가수분해로 떨어져 나온 ethylene glycol, sodium terephthalate 혹은 oligomer 등이 PET섬유에 재오염[24]되어 감량률을 저하시키는 것으로 사료되어진다.

3. 4. 액량비 변화에 따른 감량효과

NaOH 9%(owf)와 감량촉진제 각 8g/l 씩 취하고 100℃에서 60분간 감량처리했을 때의 액량비에 따른 감량률과의 관계를 Fig. 6에 나타내었다.

감량촉진제 모두 액량비 1:40~50에서 최고의 감량률을 나타내었고, 1:50~60 범위에서 다소 급격한 감량률 저하현상을 보였으며, 액량비 1:100에서는 상당한 감량률 감소를 나타내었다.

액량비 1:40 이하의 영역에서 감량률이 저하되는 것은 제4급 암모늄염인 감량촉진제가 양이온 계면활성제로서 적정 수용액 내에서 계면활성제 특유의 cmc(critical micelle concentration)를 가져 습윤침투 효과를 지니게 되는데[25], 고농도에서는 cmc 범위에서 벗어남으로써 습윤침투작용이 활발히 진행되지 못하여 결국 감량률이 저하된다고 생각된다.

또한 액량비 1:50 이상에서 액량비가 증가할수록 감량률이 저하되는 현상은 액량비가 증가할수록 저농

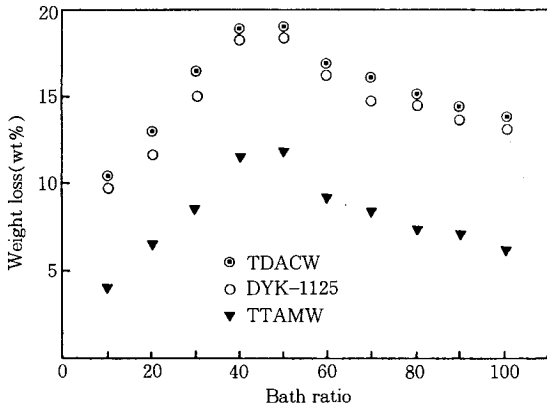


Fig. 6. Relations between weight loss and treating bath ratio of accelerating weight loss agents in NaOH solution at 100°C for 60 minutes.

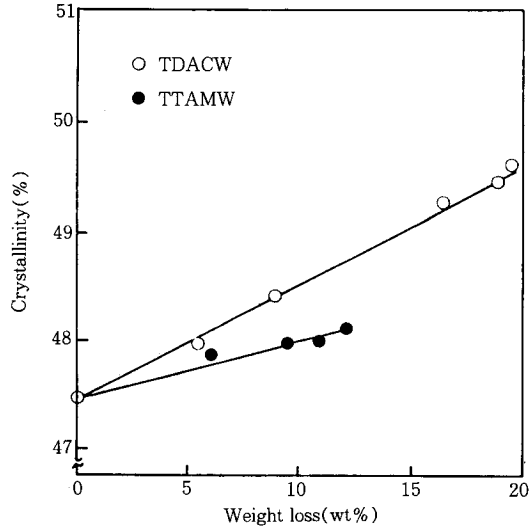


Fig. 8. Relations between crystallinity and weight loss of PET textiles.

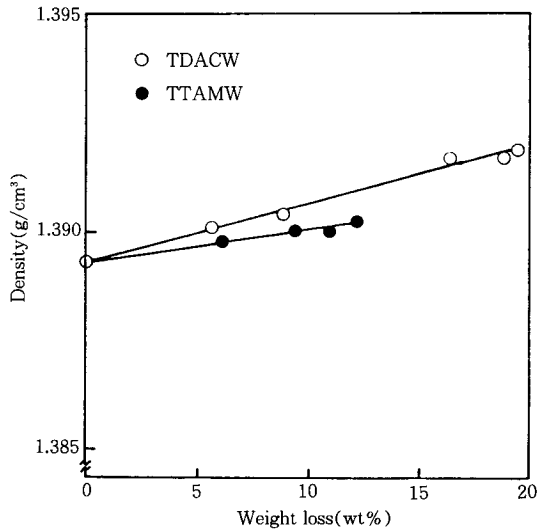


Fig. 7. Relations between density and weight loss of PET textiles.

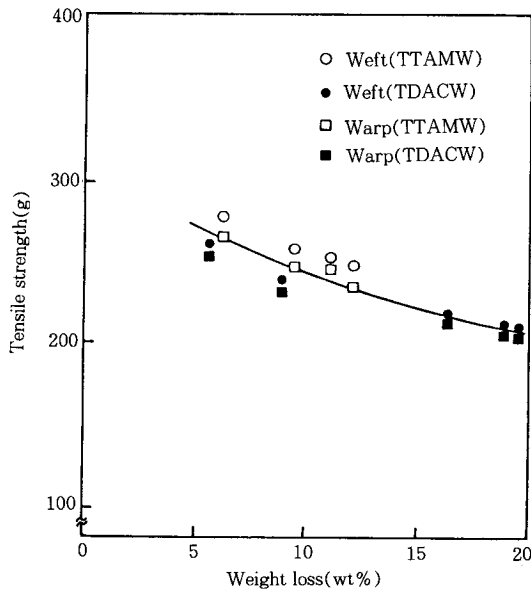


Fig. 9. Relations between tensile strength and weight loss of PET filament.

도를 나타냄으로써 저농도에서는 감량촉진제가 PET 직물에서의 침투가 잘 안되어 결과적으로 감량률이 저하되는 것으로 추측된다.

따라서 적정 액량비는 1:40~1:50 범위임을 알 수 있었다.

3.5. 밀도와 결정화도

Fig. 7은 감량률에 대한 밀도의 변화를 나타낸 것인데, 감량률이 증가함에 따라 근소하게 밀도가 증가

하였다. 감량률과 밀도의 관계에 대하여 일찍이 Hashimoto[2]는 밀도가 증가하는 것은 단지 습열처리의 annealing효과에 의한 결정화도의 변화일 뿐이며 알칼리 처리에 의한 변화는 없다고 주장하였다. 반면에 Toda[6] 및 Cho 등[26]은 PET섬유가 알칼리에 의하여 표면으로부터 침식되더라도 결정부분 보다는 비결정

부분이 먼저 용해되어 결국 결정화도의 변화가 알칼리에 의한 가수분해에 그 원인이 있다고 강조하였다.

Fig. 7에서 TTAMW 보다 감량률이 많은 TDACW로서 처리한 PET직물의 밀도가 오히려 더 컸으며, 감량률이 증가할수록 그 격차는 더욱 크게 나타났다.

이러한 현상은 TTAMW보다 TDACW쪽이 3.4의 이론을 통하여 PET섬유의 비결정부분을 주로 많이 용해시킴으로써 상대적으로 결정부분이 많이 남게 되어 밀도가 증가한 것으로 생각할 수 있으며, Hashimoto 보다는 Toda 및 Cho 등의 이론이 적합하다고 생각된다.

Fig. 8은 Fig. 7에 제시된 밀도로부터 2.7.1에서와 같이 결정화도를 계산하여 도시한 것인데, TDACW쪽이 TTAMW보다 결정화도가 증가되었고 감량률 증가에 비례하여 더 큰 격차를 나타내었다. 이는 강력한 감량촉진제 처리로 PET섬유 내의 비결정부분이 NaOH에 의해 용출되어 밀도가 증가하면서 결정화도가 커지기 때문이라고 생각된다.

3.6. 인장강도

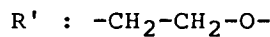
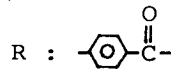
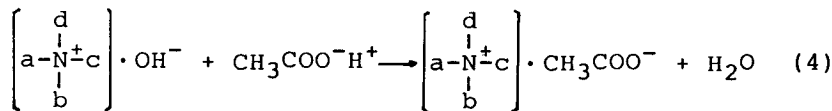
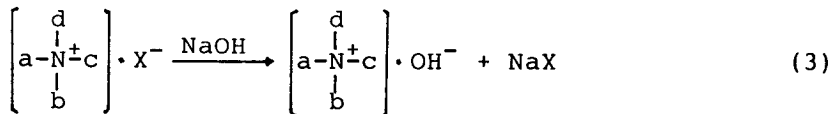
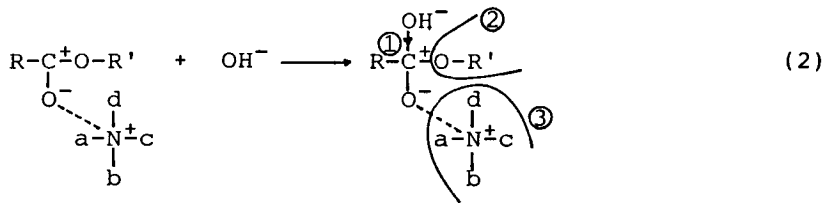
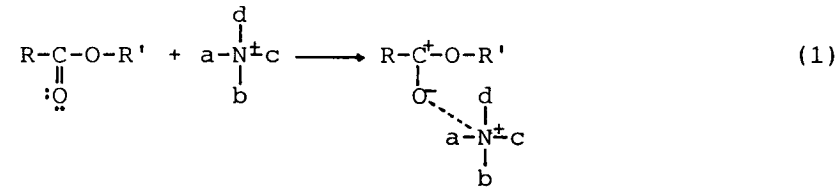
감량촉진제로서 처리한 PET필라멘트 시료의 경위사의 인장강도를 감량률에 따라 도시한 것을 Fig. 9에 나타내었다.

필라멘트의 인장강도는 감량률이 증가함에 따라 감소하였으며, 감량효과가 큰 TDACW로서 처리된 쪽이 TTAMW보다 인장강도가 조금 더 저하되었다. 인장강도의 저하요인은 NaOH 및 감량촉진제의 영향으로 섬유 중량 감소가 일어나 촉감과 유연성은 좋아지지만 그 반면 섬유표면에 심한 요철이 생기고 섬유자체가 가늘어지기 때문인 것으로 생각된다.

또한 같은 조건하에서 경사보다 위사가 인장강도가 높은 것은 제작시에 경사가 받는 장력과 마찰 때문이라고 추측된다.

3.7. 감량촉진제, NaOH 및 PET섬유와의 반응메카니즘 고찰

PET섬유는 terephthalic acid와 ethylene glycol로



Scheme 2. The mechanism for the reaction of accelerating weight loss agent, NaOH, and PET fiber.

서 합성된 폴리에스테르이다.

감량촉진제는 이 폴리에스테르 화합물이 알칼리액 중에서 쉽게 가수분해되는 성질을 이용해서 PET섬유의 외피를 일부 가수분해시켜 oligomer, sodium terephthalate 및 ethylene glycol로서 분해한 다음 물에 분산 내지 가용화시켜 이들을 제거해서 PET섬유의 표면층을 silky-touch화 시키는 가공을 촉진시키는 촉진제이다.

감량촉진제, NaOH 및 PET섬유와의 반응메카니즘을 Scheme 2에 나타내었다.

제4급 암모늄염 형태인 TDACW 등의 감량가공제로 NaOH 용액과 함께 병용하여 PET섬유에 감량가공 처리를 하면 식(1)의 형태가 되기 쉽고 또한 안정화시키면 아울러 탄소의 양이온화도 강해진다.

즉 카르보닐기의 탄소의 전자를 암모늄양이온이 끌어내어 탄소가 이온을 발생하기 쉽게 고정화되어 식(1)의 생성물이 얻어지고 육 중의 알칼리인 OH⁻이 식(2)에서와 같이 탄소양이온과 결합하고 이것과 동시에 O-R'가 끊어지게 된다.

이 일련의 과정을 ①~③번의 순서로 식(2)에 표기하였다.

식(1), (2)를 종합해 볼 때, 감량촉진제가 먼저 PET섬유의 탄소위치에 붙으므로 탄소양이온이 되어 감량촉진제를 쓰지 않을 때보다 탄소 위치가 활성화되고 다음 이 탄소양이온에 OH⁻이 강력하게 결합함으로써 결국 감량촉진제는 가수분해 촉진의 촉매로서 거동하는 것이다.

단 제4급 암모늄염인 알칼리성 매체 중에서는 식

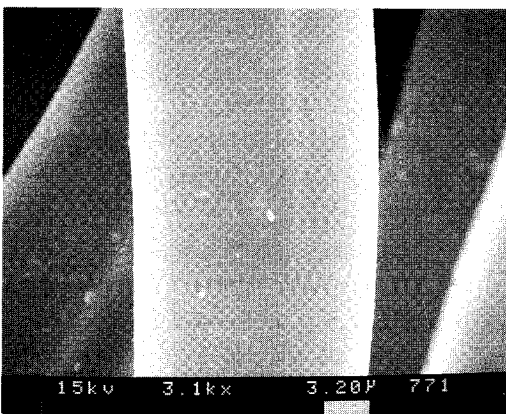
(3)과 같은 형태로 되어 물에 대한 용해성이 약간 저하되나 2.6.1에서와 같이 감량가공의 산 세정공정에서 식(4)와 같이 되어 결국 물에 대한 용해도가 증가되어 물로 세정 제거된다.

이상과 같은 반응메카니즘으로 감량촉진제는 PET섬유의 감량촉매로서 거동함으로써, NaOH 및 감량촉진제 양쪽 모두의 사용농도를 적게 하여도 양호한 감량효과를 얻게 되는 것이다.

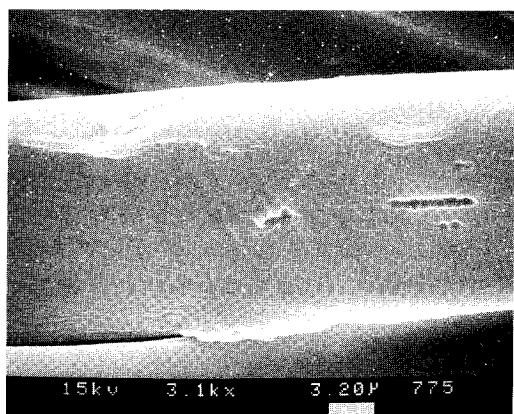
3.8. SEM에 의한 섬유의 표면형태 관찰

Fig. 10은 TDACW를 농도별로 PET직물에 감량가공처리한 후 각각의 울실을 떼어내어 SEM사진을 촬영한 것이다.

Fig. 10에서 미처리된 섬유의 표면은 평활한데 비하여 TDACW 처리농도가 커질수록 즉, 감량물이 증가할수록 심한 요철을 이루고 있다. 이러한 요철을 이루는 흠은 PET가 NaOH 및 감량촉진제에 의하여 가수분해될 때 PET섬유 표면의 비결정부분이 3.7에서와 같은 이론으로 먼저 공격을 받아 침식되고 이때문에 비결정부분에서 가수분해된 표면적이 증가되며 거기서 점점 내부로 분해가 진행되어 생겼다는 이론[6]과 PET섬유 내부에 포함되어 있는 공극이 핵이 되어 감량이 진행됨에 따라 점점 커져 표면적이 증대되어 가수분해가 더욱 활발하게 이루어진다는 이론[27]이 있다. 그러나 어느 경우어나 흠을 이루는 핵에는 근거를 달리하고 있으나 표면적의 증가로 인하여 가수분해가 더욱 활발히 진행된다는 점에서 견해를 같이하고 있다.



(a)



(b)

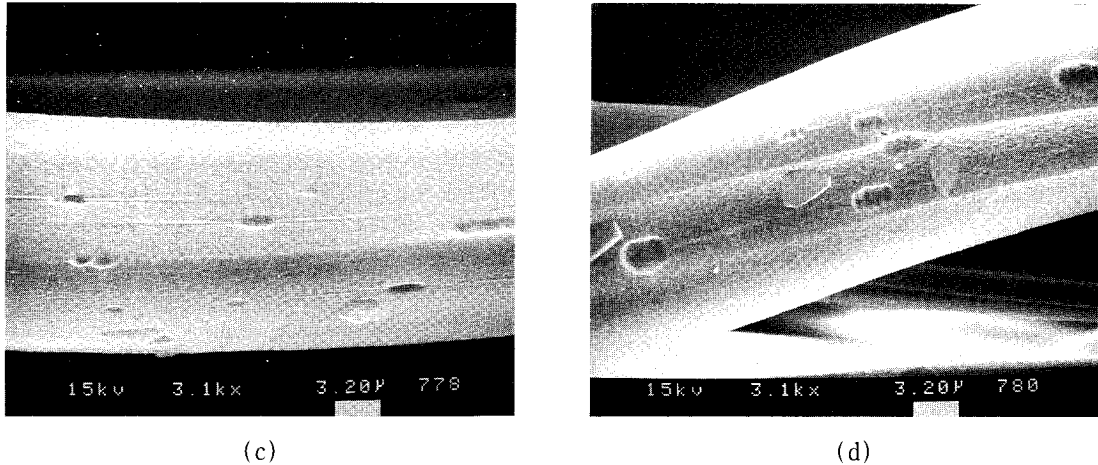


Fig. 10. Scanning electron micrographs of the surface of PET fabrics treated with various concentration of TDACW (a) 0g/l ($\times 3100$), (b) 4g/l ($\times 3100$), (c) 8g/l ($\times 3100$), (d) 10g/l ($\times 3100$).

Fig. 10의 결과로서 감량률이 증가함에 따라 섬유 표면이 점점 더 심한 요철을 이루어가고 있음을 볼 때, 용해가 섬유표면에서부터 일어난 것임을 확인할 수가 있었다.

4. 결 론

감량촉진제를 제조할 목적으로 n-tetradecyldimethylbenzylammonium chloride(TDAC)와 n-tetradecyltrimethylammonium methyl sulfate(TTAM)를 직접 합성하고 각각에 물을 가하여 TDAC와 TTAM에 각각 대응하여 감량촉진제 TDACW와 TTAMW를 제조하였다.

제조된 TDACW, TTAMW와 시판중인 감량가공제인 DYK-1125 각각을 NaOH와 병용하여 PET섬유에 감량가공처리를 한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 감량률 증가는 TDACW > DYK-1125 > TTAMW 순이었고, 적정 처리농도는 약 8g/l, 처리시간은 60~90분 및 처리 액량비는 1:40~1:50이었다.

2. 밀도와 결정화도는 감량률이 증가할수록 상승하였고, 인장강도는 역으로 감량률이 증가될수록 저해되었다.

3. TDACW는 DYK-1125와 비교하여 다소 양호한 감량효과를 나타내었으며, DYK-1125보다 초기 감량률이 극히 높게 나타났다

참고문헌

1. J. D. Hall and J. R. Winfield, Brit. Patent, 652, 948(1949).
2. T. Hashimoto, *Sen-I Gakkashi*(Japan), **14**, 510 (1958).
3. T. Hashimoto, *Sen-I Gakkashi*(Japan), **15**, 794 (1959).
4. S. Kuriyama and M. Korematsu, *Sen-I Gakkashi*(Japan), **16**, 110(1959).
5. N. Yamazaki and H. Tonami, *Sen-I Gakkashi*(Japan), **31**, T395(1975).
6. T. Toda, *Jap. Res. Assn. Text. End-Uses*, **21**, 473 (1980).
7. E. M. Sanders and S. H. Zeronian, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4477(1982).
8. K. J. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **17**, 151(1980).
9. V. A. Shenal and N. K. Nayak, *Text. Dyer Printer*, **15**, 25(1981).
10. Y. Yamamoto, O. Sangen, and H. Hakano, *J. Soc. Fiber Sci. Technol.*(Japan), **40**, T122(1984).
11. D. S. Chang, S. Y. Lee, and Y. B. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **23**, 451(1986).
12. A. S. Kim and G. J. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **27**, 23(1990).
13. T. Tanaka, *Senshoku Kogyo*(Japan), **25**, 350

- (1977).
14. C. W. Bunn, P. Daubeny, and C. J. Brown, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A226**, 513 (1954).
 15. R. S. Shelton, M. G. van Campen, C. H. Tilford, H. C. Lang, L. Nisonger, and F. J. Rubenkoenig, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 753(1946).
 16. S. H. Shapiro and T. Chefalo, U. S. Patent, 3, 175,008(1965).
 17. E. Jungermann, "Cationic Surfactants", Vol.4, 1st Ed., pp. 44-45, Marcel, Dekker, Inc., New York(1970).
 18. S. M. Gawish, M. Bourgeois, and G. Ambroise, *Am. Dyest. Repr.*, **73**, 37(1984).
 19. S. M. Gawish, M. Bourgeois, and G. Ambroise, *Am. Dyest. Repr.*, **75**, 19(1986).
 20. D. Hummel, "Identification and Analysis of Surface-Active Agents by Infrared and Chemical Method", 1st Ed., p. 109, John Wiley and Sons Inc., Sydney (1962).
 21. *Ibid.*, 65(1962).
 22. *Ibid.*, 102 (1962)
 23. B. M. Latta, *Text. Res. J.*, **54**, 766(1984).
 24. T. R. Masuda and K. O. Shiozawa, "Shinhan Seni Kako Kishuju", 1st Ed., p. 310, Jijin Shogan Co., Tokyo(1985).
 25. Japan Oil and Fats Co., "Surfactant Handbook", 1st Ed., pp. 4-5, Kogaku Tosho Co., Tokyo(1987).
 26. H. Cho, S. Y. Lee, D. S. Chang, and S. H. Choi, *J. Korean Fiber Soc.*, **19**, 11(1982).
 27. T. Morisaga, *Kako Kishutsu*, **14**, 129(1979).