

〈研究論文(學術)〉

폴리에틸렌글리콜의 분자량에 따른 셀룰로스에서의 확산 거동

¹윤기종 · 우종형 · 서영삼

단국대학교 공과대학 섬유공학과
(2004. 1. 9. 접수/2004. 2. 5. 채택)

The Effect of the Molecular Weight of Poly(ethylene glycol) on Diffusion through Cellulose

¹Kee Jong Yoon, Jong Hyung Woo, and Young Sam Seo

Department of Textile Engineering, Dankook University, Seoul, Korea
(Received January 9, 2004/Accepted February 5, 2004)

Abstract—Diffusion/penetration rates of finishing agents are not a major criterion in the design of low molecular weight finishing agents. However, in the case of polymeric finishing agents, high molecular weights result in large hydrodynamic volumes and diffusion/penetration of the finishing agent into the substrate may become a critical factor in the design of textile finishing agents. Thus the effect of the molecular weight of a model compound, polyethylene glycol, on its diffusion through a cellulose membrane or cotton fabric is studied. Diffusion experiments of polyethylene glycol of molecular weight 400, 1000, 2000, 4600, 8000, and 10000 through cellulose membrane or fabric was carried out in a glass U-tube diffusion apparatus and the half penetration times and the penetration coefficients were determined. Both the half penetration times and the penetration coefficients exhibited a significant change between molecular weight 2000 and 2500 as the molecular weight of polyethylene glycol increased, suggesting that there is a critical molecular weight above which diffusion/penetration becomes difficult. Based on this study on a model compound, it is suggested that polymeric textile finishing agents can be expected to exhibit similar behavior.

Keywords : diffusion; diffusion coefficient; molecular weight; cellulose membrane, cotton

1. 서 론

면섬유는 히드록시기의 수소결합 등에 기인하여 구김이 쉽게 발생하기 때문에 구김방지 및 치수안정성 향상을 위하여 DP 가공을 하거나, 발수 및 방수가공, 방염가공, 난연가공 등 여러 가지 가공처리를 한다. 이들은 대부분 pad-dry-cure 공정에 의해 이루어진다. Pad 및 dry 공정에서 가공제는 직물 표면에서 내부로 침투하고 섬유 내부로 확산된다. 따라서 섬유를 가공하는데 있어서 침투 및 확

산은 매우 중요한 부분이다. 확산은 농도 구배에 따라 분자의 열운동에 의해 이동하는 과정이라고 할 수 있다. 가공제의 섬유 내부로의 침투 및 확산 거동은 섬유와 가공제와의 상호작용 및 가공제 분자의 hydrodynamic volume과 관계가 있다. 방추 가공제로 사용되고 있는 대부분의 물질은 저분자 물질이다. 그러나 고분자 가공제를 사용하는 경우도 있는데, 특히 면섬유 DP 가공제로 연구되고 있는 일부 고분자 가공제를 사용하는 경우 가공제가 섬유 내부로 침투하기 힘들고 저분자 가공제 보다 모빌리티가 떨어지기 때문에 가교 성능은 다소 떨어진 다.^{1~4)} 그러나 고분자 가공제를 사용할 경우 섬유

¹Corresponding author. Tel. : +82-2-709-2608 ; Fax. : +82-2-709-2893 ; e-mail : keejyoon@dankook.ac.kr

내부로의 침투를 억제하여 섬유 표면 가공만 할 수도 있으며, 가공제에 다른 작용기를 도입할 경우 다양한 기능성을 발현시킬 수도 있다. 저자 등은 비포름알데히드 DP 가공제로 poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate)를 합성하여 DP 가공제로서의 성능을 평가한 결과 낮은 분자량의 경우 더 우수한 효과가 나타남을 알 수 있었으며 분자량이 높은 경우 침투 및 확산이 잘 안되어 표면 처리가 되는 것을 관찰하였다.⁵⁾ 이에 분자량에 따른 침투 및 확산 거동을 알아보기 위해 수용성 고분자인 polyethylene glycol(PEG)를 모델 화합물로 하여 분자량에 따른 cellulose membrane과 면직물에서의 침투 및 확산 거동을 고찰하였다.

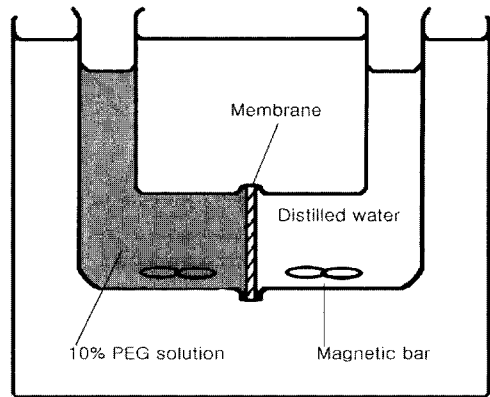
2. 실험

Cellulose membrane은 Advantec사의 cellulose membrane 필터(두께 0.146mm, 지름 40mm)를 사용하였으며, 면직물은 한국의류시험 연구원의 표준 백면포(30's,40's, 73×73/inch, 평직, 두께 0.357mm, 지름 40mm)를 사용하였다. Polyethylene glycol(PEG)는 분자량이 각각 400, 1000, 2000, 4600, 8000, 10000인 Aldrich제품을 사용하였다.

PEG의 확산실험을 위해 Scheme 1과 같이 동일한 부피의 두 개의 유리관 격실로 되어있는 장치를 사용하였다(확산면의 지름 = 4cm, 부피 = 250 cm³). 먼저 격실과 격실 사이의 membrane은 O-ring과 클램프를 사용하여 물이 새지 않게 고정한다. 다음, 한 격실에는 증류수를 그리고 다른 격실에는 10% PEG용액을 각각 200ml를 넣었다. 실험온도를 60℃로 유지하기 위해 항온조에서 실험을 실시하였으며, 확산에 미치는 경계층 효과를 제거하기 위하여 자석 교반기를 사용하여 두 격실의 용액을 교반하였다. 또한 일정시간마다 확산되어 막을 투과한 PEG의 양을 확인하기 위하여 소량의 용액을 취한 후 Abbe refractometer를 이용하여 굴절률을 측정하였으며, 기지 농도의 PEG 수용액을 사용하여 온도 보정을 하여 얻은 검량선을 사용하여 농도를 측정하였다.⁶⁾

3. 결과 및 고찰

실험에서 사용된 PEG 용액은 무한용액이 아니며, 실험 중에 농도 변화가 크므로 이 실험은 비정상상태의 침투 및 확산이라고 볼 수 있다. 비정상상태의 permeation/diffusion 실험을 통해 확산거동을 살펴보기 위해서는 확산계수 및 투과계수를 구



Scheme 1. Apparatus for the diffusion experiment.

하여 설명하는 경우가 많은데, 투과계수는 Flynn등에 의해 유도된 (1)식을 사용하였다.⁷⁾

$$\ln\left(1 - \frac{2C_t}{C_0}\right) = -\frac{2UA}{Vl} t \quad (1)$$

- U* : permeation coefficient(cm²/hr)
- C_t* : concentration of PEG at time *t*(%)
- C₀* : initial concentration of PEG(%)
- A* : surface area of membrane(cm²)
- V* : volume of solution(cm³)
- l* : thickness of membrane(cm)
- t* : permeation time(hr)

또한, 확산계수는 투과계수와 다음과 같은 관계가 있다.

$$U = K_d \cdot D \quad (2)$$

- U* : permeation coefficient(cm²/hr)
- D* : diffusion coefficient(cm²/hr)
- K_d* : distribution coefficient

여기에서 분배계수(*K_d*)는 평형 상태에서의 용액 상에 녹아있는 용질의 농도와 막 내부에 녹아 들어간 용질의 농도비이다. 그러므로 *K_d*는 다음의 식 (3)과 같이 정의된다.⁸⁾

$$K_d = (C_0 - C_t) V_s / V_m C_t \quad (3)$$

- K_d* : distribution coefficient
- C₀* : initial concentration of external solution(%)
- C_t* : concentration of external solution after complete absorption of solute(%)
- V_s* : volume of solution(cm³)
- V_m* : volume of membrane(cm³)

그러나 본 연구에서는 분배계수 값을 결정하는 데 어려움이 있어서 확산계수를 구하지 않고 침투 및 확산거동을 분석하였다. 가공제의 분자량에 따른 직물 및 섬유 내부로의 침투 정도를 파악하기 위한 실험이므로 확산계수를 구하지 않고 투과계수로 분석을 하여도 큰 무리가 따르지 않는다고 가정하였다. 투과계수는 시간과 $\ln(1-2C_i/C_0)$ 의 플롯에서 구한 기울기로부터 구할 수 있다.

Fig. 1과 Fig. 2는 각각 cellulose membrane과 면직물에서의 PEG의 확산거동을 살펴본 그래프이다. Fig. 1을 보면 cellulose membrane에서의 확산은 초기에는 확산속도가 일정하여 직선에 가까운 거동을 보이다가 평형 값에 가까워질수록 확산속도가 감소하는 것을 알 수 있으며, 또한 분자량이 커질수록 그래프의 기울기가 점차 감소하는 것을 알 수 있는데, 그래프에서 기울기는 투과속도를 대변하므로 분자량이 커질수록 확산속도가 감소함을 알 수 있다. Fig. 2를 보면 Fig. 1에서와 비슷한 양상을 보이지만 그래프 모양을 보면 분자량이 낮은 PEG는 직선에 가깝고 분자량이 커질수록 곡선이 되는 것을 볼 수 있는데, 이것은 cellulose membrane에서의 확산에서는 membrane의 기공으로만 확산이 되는데, 면직물의 경우 실과 실 사이의 투과가 가능하여 PEG분자의 크기에 따른 제약이 적기 때문이다. 그리고 Fig. 3과 Fig. 4는 cellulose membrane에서의 반투과시간과 투과계수를 PEG의 분자량에 따라 나타낸 그래프이다. 반투과시간이란 $C_i/C_\infty = 0.5$ 일 때의 시간 $t_{1/2}$ 이라고 한다(C_i : t 시간 후에 투과된 PEG의 농도, C_∞ : 평형상태에서의 농도). Fig. 3에서는 분자량이 증가함에 따라 반투과시간은 길어지고, Fig. 4를 보면 분자량이 증가하면서 투과계수가 감소하고 있다. PEG의 분자량이 커지면 hydrodynamic volume도 커진다. 그러므로 cellulose membrane의 기공 크기 보다 PEG의 hydrodynamic volume이 클 경우에는 PEG의 확산이 어렵게 된다. PEG 분자량 약 2000 정도에서 감소 및 증가폭이 변하는 것을 알 수 있다. 이것은 분자량이 2000보다 큰 경우에는 그 이하의 분자량을 가진 PEG보다 확산 할 때 PEG 분자의 hydrodynamic volume 크기로 인해 침투 확산이 어려움을 알 수 있다. 즉 본 실험에서 침투 및 확산의 임계 분자량이 약 2000임을 알 수 있었다.

Fig. 5, 6은 각각 cellulose membrane 대신 면직물로 확산실험을 했을 때의 반투과시간 및 투과계수를 PEG분자량에 따라 나타낸 것이다.

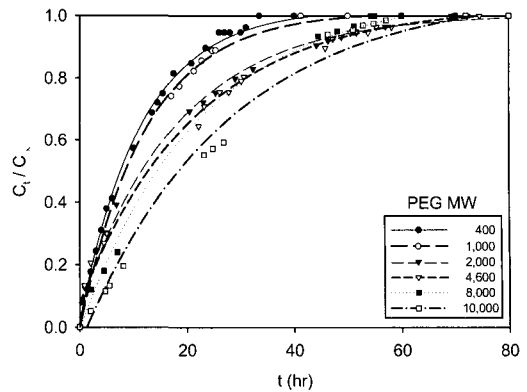


Fig. 1. The effect of the molecular weight of PEG on it's diffusion through cellulose membrane(PEG conc. 10%, temp. 60°C).

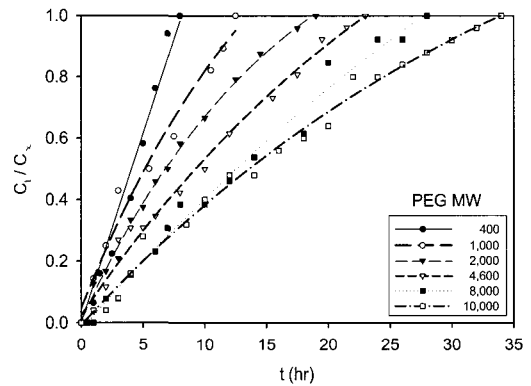


Fig. 2. The effect of the molecular weight of PEG on it's diffusion through cotton fabric(PEG conc. 10%, temp. 60°C).

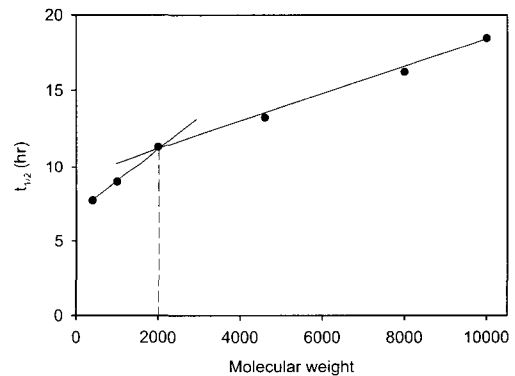


Fig. 3. The dependence of half-permeation time ($t_{1/2}$) on PEG molecular weight in the diffusion through cellulose membrane(PEG conc. 10%, temp. 60°C).

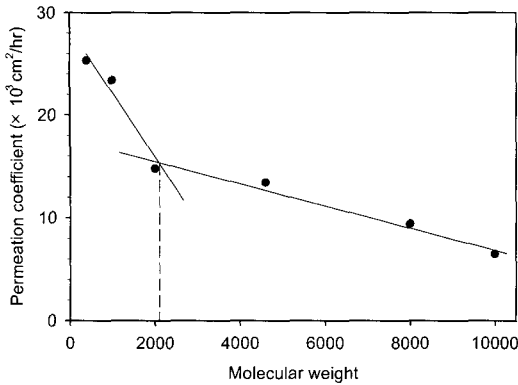


Fig. 4. The dependence of permeation coefficients on PEG molecular weight in the diffusion through cellulose membrane(PEG conc. 10%, temp. 60°C).

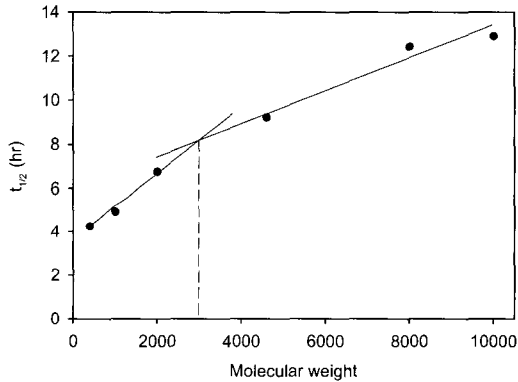


Fig. 5. The dependence of half-permeation time ($t_{1/2}$) on the molecular weight of PEG in the diffusion through cotton fabric(PEG conc. 10%, temp. 60°C).

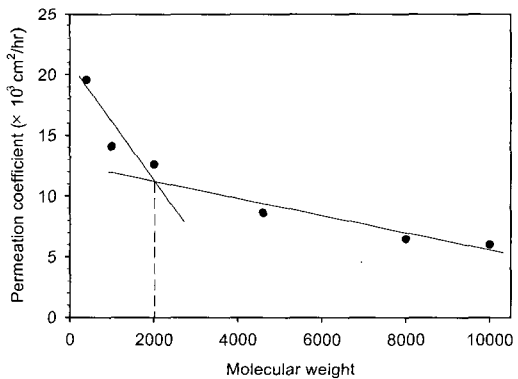


Fig. 6. The dependence of permeation coefficients on the molecular weight of PEG in the diffusion through cotton fabric(PEG conc. 10%, temp. 60°C).

cellulose membrane과 거의 유사한 거동을 나타내었으며, 변곡점은 분자량 2000과 2500사이에서 나타났다. 그러나 cellulose membrane에서와 같이 급격하게 변하지 않고 완만한 변화 양상을 보였다. 또한 면직물에서의 확산에서는 투과계수의 값이 더 크고 반투과시간도 더 짧게 나타났다. 이것은 앞에서 언급했던 것과 같이 면직물의 경우 미세기공뿐만 아니라 실과 실 사이로의 확산도 가능했기 때문인 것으로 생각된다. 변곡점이 cellulose membrane에 비해 명확하게 드러나지 않는 것도 이러한 이유로 설명될 수 있다. 그러나 직물의 경우에도 침투 및 확산의 임계 분자량이 2000과 2500 사이에 존재함을 알 수 있었다.

침투 및 확산에 임계 분자량이 존재하는 현상을 고찰하기 위해 셀룰로스의 기공 크기와 PEG의 hydrodynamic volume을 비교 검토하였다. 면섬유의 기공 폭 분포를 살펴보면, 6nm 이하의 기공 지름을 가지는 것이 전체의 80%를 차지하고 있으며 나머지 20%는 6~20nm의 기공 폭을 갖는다고 보고되어 있다.⁹⁾ 관찰한 확산거동을 살펴보면 확산 속도가 매우 느린 것을 알 수 있는데, PEG화합물의 경우 셀룰로오스에서의 확산은 주로 6~20nm 크기를 가진 기공을 통해서 이루어졌다고 추정할 수 있다.

PEG의 hydrodynamic volume을 고려하기 위해 일차 추정치로 평균 제곱 말단간 거리의 제곱근, R_{rms} 를 사용하였다. 한 시퀀스의 반복 단위 수를 5로 가정하여 아래의 (4)식을 이용하여 분자량별로 계산한 PEG의 R_{rms} 를 Fig. 7에 나타내었다. PEG의 C-O-C는 유연성이 높은 작용기이나 물에 용해되었을 때는 수화로 인해 산소 주위의 물분자가 다수 존재하여 한 시퀀스가 비교적 길어질 것으로 추정되어 5개 반복 단위로 이루어진다고 가정하였고, 이에 따라 시퀀스의 길이를 22Å로 하였다.

$$R_{rms} = 2^{1/2} N^{1/2} l \quad (4)$$

R_{rms} : root mean square end-to-end distance

N : number of sequence in a polymer

l : length of sequence

앞서 확산거동에서 투과계수 및 반투과시간의 변곡점이 PEG 분자량 2000~2500 이었는데, 이들의 R_{rms} 값을 보면 9~10nm 정도이다. 앞서 언급했던 것처럼 확산이 주로 되었을 것으로 추정되는 기공의 크기는 6~20nm 정도이므로 그것의 평균값

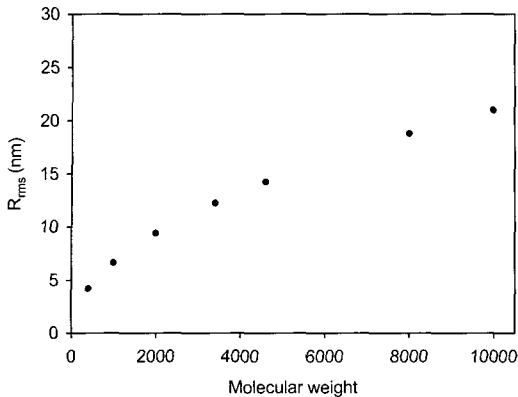


Fig. 7. Changes in the estimated root mean square end-to-end distance of PEG of various molecular weights.

인 13nm와 어느 정도 부합한다고 볼 수 있다. 따라서 이상의 확산 실험결과가 타당성이 있다는 것을 보여주고 있다. 또한 확산실험을 통하여 얻은 결과와 cellulose의 기공 크기를 비교해 본 결과 cellulose로 침투가 가능한 가공제의 임계 R_{rms} 값은 10nm 정도인 것을 알 수 있다.

이러한 확산실험은 새로운 가공제를 개발할 때 분자량을 결정하는데 적용될 수 있다. 섬유에 침투 가능한 가공제의 임계 분자량을 알고 있다면, 가공제의 침투량을 조절하거나 섬유의 표면에만 선택적으로 가공제를 부여할 수 있어 다양한 가공효과를 줄 수 있어 유용할 수 있으리라 생각된다.

4. 결 론

PEG를 모델 화합물로 하여 cellulose membrane 및 면직물에서의 확산거동을 살펴본 결과 분자량에 따른 반투과시간 및 투과계수가 일정하게 변하는 것이 아니라, 변곡점을 가지고 있어 cellulose를 통한 확산에서 임계 분자량이 존재한다는 것을 알 수 있었으며, PEG의 경우 임계 분자량이 2000~2500 이었으며, 임계 R_{rms} 값은 10nm 정도이다. PEG의 R_{rms} 값과 cellulose의 기공 크기를 비교해 본 결과 확산실험의 타당성이 검증되었으며, 새로운 가공제를 개발할 때 적용될 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 연구는 2001학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참고문헌

1. C. Q. Yang and X. Wang, Infrared spectroscopy studies of the cyclic anhydride as the intermediate for the ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. III. Molecular weight of a crosslinking agent, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem.*, **35**, 557~564(1997).
2. C. Q. Yang and X. Wang, Infrared spectroscopy studies of cyclic anhydride as intermediate for the ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. IV. In situ free radical copolymerization of maleic acid and itaconic acid on cotton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 327~336(2000).
3. Z. Mao and C. Q. Yang, Polymeric multifunctional carboxylic acids as crosslinking agents for cotton cellulose : Poly(itaconic acid) and in situ polymerization of itaconic acid, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 319~326(2001).
4. C. Q. Yang, X. Wang and I. S. Kang, Ester crosslinking of cotton fabric by polymeric carboxylic acid and citric acid, *Tex. Res. J.*, **67**, 334~342 (1997).
5. K. J. Yoon, J. H. Woo, and Y. S. Seo, Formaldehyde free cross-linking agents based on maleic anhydride copolymers, *Fibers and Polymers*, **4**, 182~187(2003).
6. S. Y. Im, Y. M. Lee, and J. H. Kim, Preparation of stimuli-responsive polymeric membranes and their permeation characteristics of drugs : III. Functionalization of polyamide membranes prepared by plasma polymerization method and their riboflavin and PEG permeation characteristics, *Polymer (Korea)*, **18**, 399~405(1994).
7. G. L. Flynn, S. H. Yalkowsky, and T. J. Roseman, Mass transport phenomena and models : Theoretical concepts, *J. Pharm. Sci.*, **63**, 479~510 (1974).
8. U. R. Kim, B. J. Jeong, M. J. Lee, and K. S. Min, The study for diffusion mechanism of amino acids through poly(2-hydroxyethyl methacrylate) membrane, *J. Kor. Chem. Soc.*, **37**, 10~21(1993).
9. A. Johnson Ed., "The Theory of Coloration of Textiles", Dyer's Publication Trust, Bradford, U. K., p.106(1989).