

〈연구논문(학술)〉

유기산 처리가 해도형 초극세 폴리에스터 섬유의 용출 특성에 미치는 영향 (1)

김혜인[†] · 정천희¹ · 민문홍¹

부산대학교 유기소재시스템공학과, ¹한국염색기술연구소

Accelerating Effect of Organic Acid Treatment on Weight Reduction Characteristics of Sea-Island Type PET Supermicrofiber (1)

Hea-In Kim[†], Cheon-Hee Jeong¹ and Mun-Hong Min¹

Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

¹Korea Dyeing Technology Center, Daegu 703-834, Korea

(Received: January 5, 2012/Revised: February 24, 2012/Accepted: March 14, 2012)

Abstract: In order to make a supermicrofiber fabric with PET/co-PET sea-island type filament fiber, the optimum conditions of dissolution of co-PET composite filament fiber was examined. The data set was made at various organic acid concentration and steam temperature with treated time as a main variable. At the same time, the microstructure changes by organic acid treatment of sea-island type PET supermicrofibers were monitored by thermal analysis morphology, DSC thermgrams and SEM images. Weight reduction behavior of supermicrofibers by caustic treatment was investigated in a comparative method. The termination of dissolution was also confirmed using DSC thermgrams and SEM images.

Keywords: *supermicrofiber, maleic acid, caustic reduction, DSC, SEM image*

1. 서 론

초극세섬유는 종래의 섬유와 비교해서 매우 가늘어지고 매우 큰 표면적을 지니므로 섬유고분자 고유의 성질 이외에 활성이 높은 섬유표면이 가지는 특수한 성질의 기여가 매우 커지게 되므로 흡착특성이나 접착특성 등 특수한 성질의 기여가 매우 커지게 된다. 이러한 극세 섬유만이 가지는 고유한 특성을 이용하여 인조 스웨이드와 같은 부드러운 촉감을 갖는 고급 직물을 비롯하여 고기능성 투습방수 직물, 고흡습성 편물, 클리너, 필터, 방진복 등 다양한 의류용 및 산업용 응용분야로의 활발한 연구가 진행되고 있다^{1,2)}.

극세섬유를 제조하는 방법은 직접방사(direct spinning)와 복합방사(conjugate spinning)의 두가지 방식으로 나뉜다. 직접방사의 경우 균일한 물성의 제품을 생산할 수는 있으나, 공정이 까다롭고 복합할 뿐만 아니라 방사 작업성의 문제로 공업적으로 생산 가능한 극세사의 섬도가 0.2d로 한계가 있는 단점³⁾이 있으며 특히 멜트블로운법, 플래쉬법, 전기방사법

등이 개발¹⁾되고 있으나 생산성이 낮고 물성이 안정적이지 못한 단점이 있다.

복합방사의 경우 통상적으로 물성이 상이한 두가지 성분의 중합물을 복합방사하여 가연공정과 같은 열을 동반한 기계적 마찰이나 알칼리 또는 용제처리공정과 같은 화학적 처리에 의한 팽윤 및 감량에 의해 서로 분리되어 극세화되는 형태로, 직접방사에 비하여 해성분 용출이라는 부가적인 공정이 수반되지만 직접방사 생산방식에 비하여 훨씬 세섬도의 극세사를 생산할 수 있다는 장점이 있다²⁾. 특히 해도형 복합방사법은 초극세섬유를 생산할 수 있는 가장 안정적인 방법으로 PET기준으로 0.01데니어 급까지 상용화가 되어 있다.

해도형 초극세사(Sea-island type supermicrofiber)의 도(island)성분은 일반 폴리에스터(PET)이고 해(sea) 성분은 변성 폴리에스터(co-PET)이다. 해도형 복합방사에 의한 극세사는 해성분인 변성 폴리에스터의 알칼리 감량에 의한 제거로 제조된다. 특히 해성분인 변성 폴리에스터를 제거하기 위한 알칼리(NaOH) 감량공정은 감량이 진행될수록 도성분과 해성분의

[†]Corresponding author. Tel.: +82-51-510-1433; Fax.: +82-51-512-8175; e-mail: hyeinkim@pusan.ac.kr

계면까지 알칼리의 균일한 침투에 의한 용해하기가 어려우며 또한 감량에 따라 도성분의 비표면적이 증가하여 안정적인 감량이 어려워져 초극세사로 잔존해야하는 도성분의 폴리에스터까지도 손상⁴⁾시킬 수 있기 때문에 균일한 감량조건의 확립은 응용이 일반화된 현재에도 과제로 남아 있다.

이에 PET/co-PET 해도형 복합방사 섬유로부터 수용성인 co-PET를 균일한 가수분해로 감량, 제거할 목적으로 공기저온 플라즈마⁵⁾, 초음파⁶⁾ 등을 이용하는 방법은 효과적이지만 전용설비를 도입해야한다는 단점이 있으며 또한 중성염⁷⁾ 또는 반응육에 유기용매를 첨가⁸⁾하거나, co-PET를 팽윤시킬 수 있는 용매에서 전처리⁹⁾한 후 가수분해시키는 연구가 진행되어 왔으나 해도성분의 계면까지 중성염의 침투가 용이하지 못해 그 효과가 미미하고 용매 전처리의 경우 용매제거공정을 거쳐야하는 번거로움이 있다. 반면에 일본은 PET/co-PET 해도사에서 해부분을 효율적으로 제거하는 기술이 이미 확립되어 있다.

본 연구에서는 산성도가 다른 3가지 유기산으로 단사섬도 800nm급 PET/co-PET 해도형 초극세사를 전처리하고 이들 전처리가 수용성의 해부분인 Co-PET의 알칼리용출에 미치는 영향을 처리조건에 따라 조사하였다. 또한 알칼리 감량과정에 감량율의 변화와 함께 열분석하여 미세구조변화를 알아보고 또한 표면과 단면형태를 관찰함으로써 산처리가 후 공정에 미치는 영향과 원인을 규명해보고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는 (주)코오롱FM에서 제조한 PET/co-PET 해도형 초극세사(sea:island=40:60, 단사섬도 800nm급)

70D/18F사를 횡편(SES-236FF-18G, Shima Seiki)한 편물을, 욕비 1:20조건에서 정련제(SS-30, Nicca Korea) 2g/L, NaOH(50% Liq.) 3g/L를 넣고 95°C에서 30분간 정련처리하고 충분히 수세한 다음 건조하여 사용하였다.

정련제(SS-30, Nicca Korea), 초산(AA, M.Dohmen, 50%, 공업용), 포름산(FA, Sigma-Aldrich, 85%, 시약용), 말레산(MA, JUNSEI Chemical, 99%, 시약용), 수산화나트륨(50% Liq., 한화케미칼) 및 알칼리 침투제(NA-40, Nicca Korea) 등은 시판품을 전처리 없이 그대로 사용하였다.

2.2 알칼리 감량에 의한 용출가공

2.2.1 유기산 처리

정련한 해도형 초극세사 편물을 0.008M과 0.016M 농도의 AA, MA, FA 수용액에서 욕비 1:20으로 90, 115, 130°C에서 30분 동안 처리하였다.

2.2.2 알칼리 감량가공

Fig. 1은 본 실험에 이용된 산성육 처리와 알칼리 감량가공 공정도를 나타낸 것이다.

0.016M의 MA육(MA2) 중에서 욕비 1:20으로 50°C부터 2°C/min으로 승온하여 130°C 30분 처리 후 2°C/min으로 냉각하여 60°C가 되면 세척하고 건조하였다. 이렇게 산처리된 시료는 알칼리 감량가공을 위하여 알칼리 침투제를 함유한 NaOH 2% 용액 중에서 욕비 1:20, 2°C/min으로 승온하여 100°C에서 40분 처리하고 2°C/min으로 냉각하여 세척, 건조하였다.

이러한 알칼리 감량과정에 70°C부터 100°C 승온의 과정에 5분 간격으로 시료를 샘플링하고 이후 100°C 40분 처리과정에는 10분 간격으로 샘플링하여 70°C(I), 80°C(II), 90°C(III), 100°C(IV), 100°C

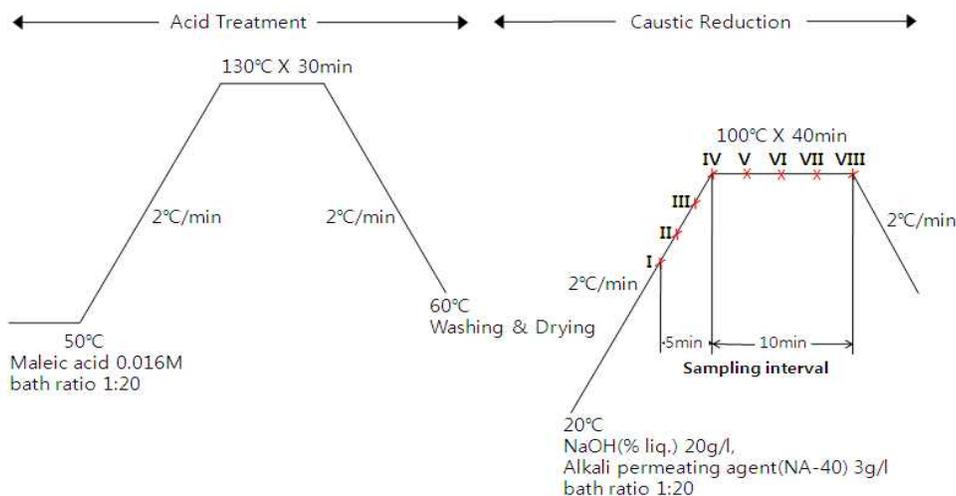


Fig. 1. Acid treatment and caustic reduction process for knitted supermicrofiber.

10분(V), 100°C 20분(VI), 100°C 30분(VII), 100°C 40분(VIII) 등 8개의 시료를 얻었다.

유기산처리 및 미처리 시료를 NaOH(50% liq.) 20g/L과 알칼리 침투제 3g/L의 수용액에서 욕비 1:20으로 100°C에서 소정시간 처리하여 해성분을 제거하여 단사섬도 800nm의 초극세 섬유를 얻었다. 알칼리 감량 처리에 의한 감량률은 처리 전, 후 시료의 무게 변화로부터 계산하였다.

$$weightreduction(\%) = \frac{weight\ of\ blank - weight\ of\ treated}{weight\ of\ blank} \times 100$$

2.3 특성 평가

2.3.1 열분석

시차주사열량계(DSC, SSS/5200, MII, Seiko, Japan)를 이용하여 질소분위기 하에서 -70°C에서 400°C까지 10°C/min으로 승온하고 다시 10°C/min으로 온도를 낮추면서 해성분의 T_m(T_{ms}), 도성분의 T_m(T_{mi}) 및 ΔH_c의 변화를 조사하였다.

2.3.2 형태관찰

나노분석주사전자현미경(Nano Analysis Scanning Electron, SUPRA-55VP, PW, Zeiss & Kleindiek Co.)을 이용하여 산처리와 감량처리 전, 후 시료의 측면과 단면을 관찰하였으며 특히 단면은 마이크로톰(Microtome, MSL-H(No. 200), N.O.W. Co., Japan)을 이용하여 절단하거나 에폭시수지로 고착한 시료를 Ar이온을 이용하여 절단하는 이온밀링으로 절단한 단면을 관찰하여 비교하였다.

2.3.3 태

태측정에 이용된 시료는 제편기 특성상 큰 시료를 얻지 못하여 15×15cm의 시료를 Kawabata Hand Value Evaluation System(KESFB series)를 이용하여 마찰, 굴곡, 전단 및 인장특성을 측정하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산처리

Fig. 2는 90, 115, 130, 140°C 온도에서 AA, FA, MA에서 30분간 처리된 시료의 감량율을 나타낸 것이다. 동일온도에서 30분간의 고온 물처리만으로도 미미한 감량을 볼 수 있었으며 산의 종류에 관계없이 온도가 높을수록 그리고 고농도 처리의 경우에 상대적으로 높은 감량율을 나타내었다. 그리고 산의 종류에 따라서는 MA>FA>AA 순으로 높은 감량율을 나타내었으며 Table 1에서도 알 수 있듯이 처

Table 1. Concentrations and pH of used organic acids

Sample	Acid	Conc.(mol/l)	pH
Control	-	-	6.58
AA1	Acetic acid	0.008	3.45
AA2		0.016	3.16
FA1	Formic acid	0.008	2.21
FA2		0.016	1.81
MA1	Maleic acid	0.008	1.15
MA2		0.016	0.92

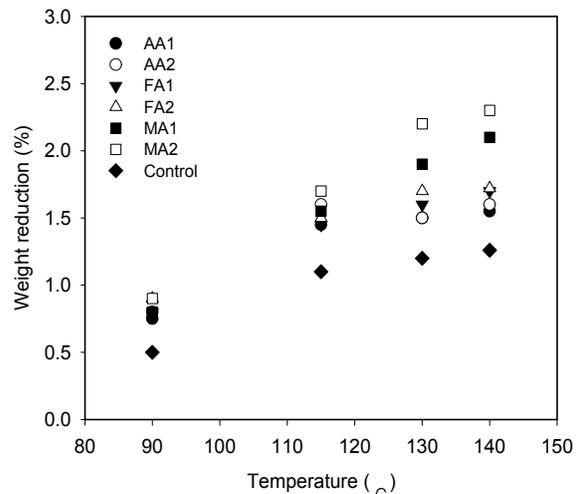


Fig. 2. Weight reduction behavior of knitted super-microfibers during acid treatment at various temperature.

리 산의 산성도가 높은 경우 상대적으로 높은 감량율을 나타냄을 알 수 있었다.

Fig 3은 미처리 및 0.016M 농도의 AA, FA, MA 용액에서 130°C 30분 처리된 시료를 마이크로톰(Microtome)으로 절단한 단면 SEM사진을 나타낸 것이다.

본 실험에서 적용된 산처리는 130°C 산성욕 처리로 온도효과와 산(acid) 효과가 동시에 적용되므로 순수한 산에 의한 효과만을 분리하여 확인하기 위하여 미처리 시료는 고온의 산처리와 동일한 조건에서 산이 제외된 물 중에서 130°C에서 30분간 고온 물처리한 시료를 미처리사로 하였다. 미처리사(a)의 경우, 해도의 분할은 볼 수 없었고 방사단면을 유지하고 있음을 알 수 있다. 반면에 AA2(c)와 FA2(c)의 경우는 마이크로톰에 의한 절단과정에 사끼리의 압착에 의한 것으로 생각되는 단면의 일그러짐을 볼 수 있는데 이것은 동일한 방법으로 절단된 미처리시료(a)에서는 볼 수 없는 변형으로 AA와 FA 산처리에 의해 압축변형에 대한 탄성회복율이 저하되기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

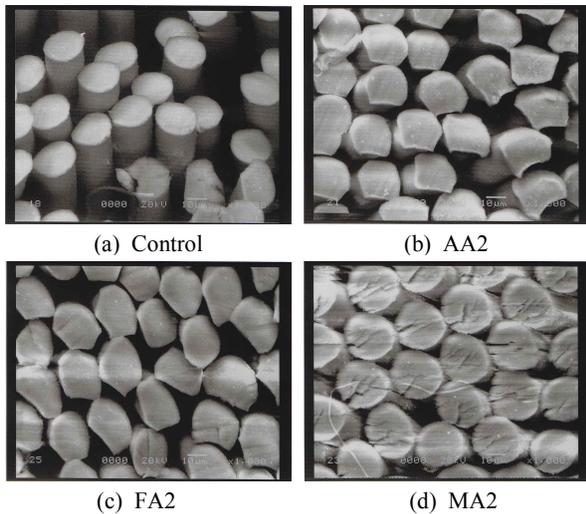


Fig. 3. SEM images of knitted supermicrofibers treated with AA2, FA2 and MA2 at 130°C for 30min (×1000).

MA2(d)는 스프릿(split)형의 방향성 분할을 볼 수 있고 AA2(b)와 FA2(c)에서 보이던 단면의 이형은 보이지 않으며 해도사 단면 가장자리가 매끈하여 모노필라멘트처럼 미처리사(a), AA2(b)와 FA2(c)에 비하여 해도사의 가장자리가 작은 톱니형태로 멀티필라멘트처럼 보인다. MA2(d) 시료의 경우도 다른 시료와 동일한 방법으로 절단되었음에도 불구하고 MA2(d)는 다른 산처리 시료와 달리 원형을 유지하고 있는데 이것은 상대적으로 크게 감량된 해도사가 압착으로 일그러져 부분적으로 멀티필라멘트처럼 거동하기 때문에 나타난 결과라고 생각된다. 또한 스프릿형 방향성 분할이 보이는 것은 MA2 처리과정에 형성된 것으로는 보이지 않으며 마이크로 톱에 의한 사절단의 과정에 가해지는 압착으로 일그러지면서 갈라진 것으로 MA2 처리로 산의 침투가 표면 뿐 아니라 중심부까지 발생하여 사분할이 되기 쉬운 구조로 미세구조가 변화되었기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

이상의 감량율과 SEM 사진 결과로부터 PET/co-PET 해도형 복합사의 해성분 알칼리감량을 위한 전처리 공정으로서의 산처리는 MA2가 가장 효과적인 것으로 생각되며 이후 산처리는 0.016M 농도의 MA

용액(MA2)에서 130°C 30분으로 고정하여 실험하였다.

Table 2는 MA2 처리가 도성분과 해성분의 미세구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 도성분 고분자칩과 해성분 고분자칩을 MA2 처리한 DSC 커브에서 얻은 T_m 과 ΔH_c 의 변화를 나타낸 것이다.

그림에서 보면 미처리 칩의 경우 수용성의 DMIS (Dimethyl-5-sulfoisophthalate sodium salt)를 공중합한 해성분 칩의 T_m 보다 도성분의 T_m 이 높음을 알 수 있다. 또한 산처리한 경우와 미처리의 T_m 을 비교 (Table 2)해 보면 MA2처리로 T_m 의 변화는 도성분과 해성분 모두 거의 없으며 해성분이 상대적으로 증가량이 크다는 것을 알 수 있다. 미처리 도성분과 해성분의 ΔH_c 를 비교해 보면, 도성분이 해성분보다 높은 값을 나타낸 것으로부터 일반 PET인 도성분이 수용성 모노머를 함유한 공중합체인 co-PET 해성분보다 결정화도가 높음을 알 수 있다. 산처리로 도성분의 ΔH_c 는 37.3 J/g에서 38.4 J/g으로 미미하게 증가되었으나 반면에 해성분은 27.1 J/g에서 44.3 J/g으로 크게 증가된 것으로부터 고분자 칩내에 결정화도가 산처리 과정에 크게 증가된다는 것을 알 수 있다.

이상의 DSC 결과로부터 130°C 30분의 MA2처리가 도성분의 미세구조에 미치는 영향은 거의 없음을 알 수 있었다. 반면에 해성분은 산성용액 중에서의 고온처리과정에 고분자 사슬의 재배열로 결정성장이 활발¹¹⁾해짐에 따라 미세구조가 재배열되어 결정화도가 증가된다는 것을 알 수 있었다.

따라서 MA2 처리과정에 co-PET 고분자사슬의 재배열로 결정화도의 증가와 함께 구조이완이 중심부까지 거의 동시에 발생되어 이후의 알칼리 감량 과정에 알칼리의 침투가 단시간에 균일하게 이뤄지기 용이한 미세구조로 변화되는 것으로 생각된다.

3.2 알칼리 감량가공

Fig. 4는 산처리없이 알칼리 감량한 시료(NCR), 산처리와 동일한 조건의 고온 물욕에서 처리한 다음 알칼리 감량한 시료(WCR), MA2 산처리 후 알칼리 감량한 시료(ACR)의 각 알칼리감량 공정단계에 시료의 감량을 변화를 나타낸 것이다.

Table 2. T_m and ΔH_c of polymer chips

Sample	Sea component		Island component	
	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)
Control ^a	227.3	27.1	254.7	37.3
MA2 ^b	230.0	44.3	255.3	38.4

a) Treatment with water at 130°C for 30min

b) Treatment with MA2 at 130°C for 30min

그림에서 보면 처리공정이 진행됨에 따라 감량율은 증가되었으며 100°C 도달 이후에는 선처리의 유무와 관계없이 감량율이 완만히 증가되었음을 알 수 있다. 공정에 따른 감량율은 NCR이 WCR보다 감량율이 상대적으로 높음을 알 수 있다.

이것은 수중에서의 고온처리과정에 해부분의 미세구조가 NaOH 감량에 불리하게 변화되었기 때문으로 생각된다. 반면에 ACR은 물욕 중에서 선처리된 시료나 미처리에 비하여 공정의 진행 초기단계부터 상대적으로 높은 감량율을 나타내고 있다. 또한 본 실험의 경우 40%인 이론 감량율에 ACR의 경우가 상대적으로 가장 단시간인 100°C 20min까지의 처리로 발생됨을 알 수 있다.

일반적으로 PET에 분자대칭성을 저하시키는 수용성 모노머인 DMIS가 도입되면 결정화에 참여할 수 있는 사슬블록길이가 감소함에 따라 homo-PET의 결정화에서 예상할 수 있는 규칙적인 접힘(regular folding) 라멜라 결정을 이루지 못하고 변형된 라멜라 결정을 형성하며 변형결정은 정상결정보다 상대적으로 낮은 온도에서 용융된다¹²⁾고 알려져 있다. 이러한 변형결정은 가소제인 고온의 수중에서 초기의 핵이 지배적으로 발생되는데 핵생성이 많고 또한 동시다발적으로 성장^{12,13)}한다. 성장한 구정은 주변의 다른 구정과 충돌하게 되므로 전체적인 구정의 크기가 작은 것이 상대적으로 많이 형성되므로 NaOH 감량은 상대적으로 불리하게 작용할 것으로 생각된다. 반면에 130°C 산성용액에서는 결정화가 수용액보다는 유동성이 상대적으로 낮으므로 적은 수의 핵이 생성¹³⁾되고 따라서 수용액보다는 상대적으로 큰 결정이 형성되므로 비정영역에의 알칼리 용액침투가 용이하여 해도사 심부까지 용출이 일어날 것으로 생각된다.

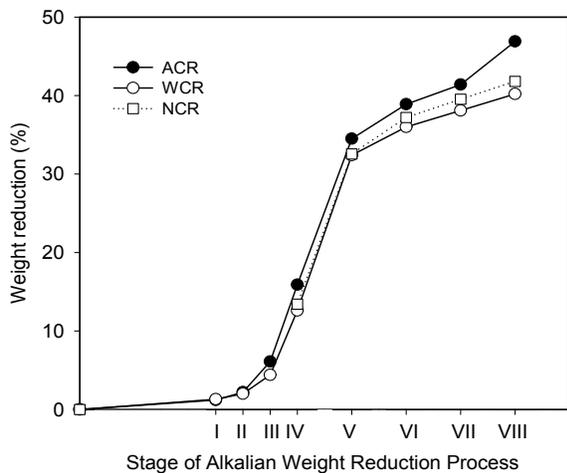
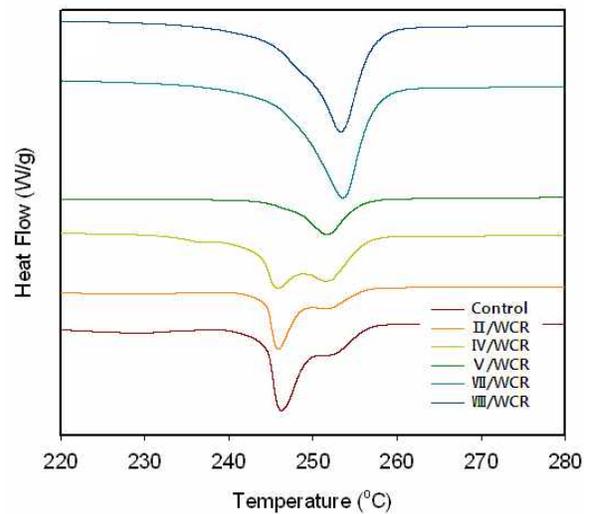


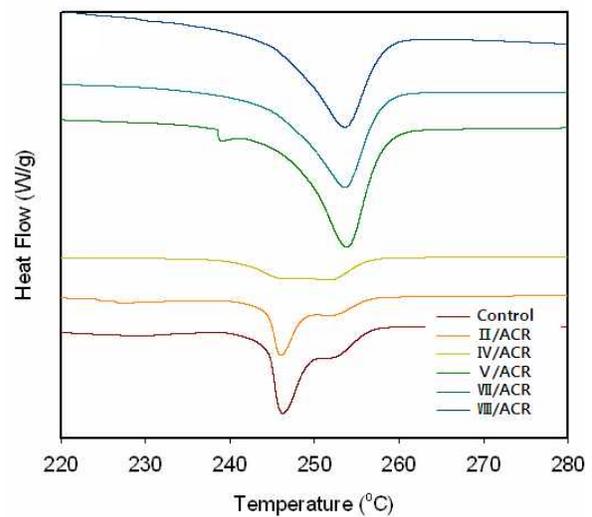
Fig. 4. Weight reduction behavior of NCR, WCR and ACR during caustic reduction.

Fig. 5은 알칼리 감량 공정단계에 따른 물처리(a) 및 acid 처리(b) 시료의 DSC thermogram을 나타낸 것이다.

미처리의 경우 T_m 은 해부분(T_{ms})에 의한 245°C 부근에서의 흡수피크와 도사(T_{mi})에 의한 253°C 부근에서의 흡수피크 2개이었으며 해부분에 의한 용융 피크 T_{ms} 는 알칼리 감량공정 V단계 이후에는 볼 수 없었다. 또한 Fig. 5(a)를 보면 공정이 진행됨에 따라 해부분의 감량에 의한 용해로 T_{ms} 는 크기가 작아지고 반면에 T_{mi} 는 뚜렷해짐을 알 수 있었다. 이것은 알칼리감량과정에 해부분이 용출되어 제거되기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다. 특히 V단계인 100°C 10분 처리시료의 경우는 해부분이 대부분 용출되어 T_{ms} 는 거의 흔적만 볼 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 5. DSC thermograms of WCR and ACR during caustic reduction.

이것으로부터 열수처리 후 알칼리 감량가공시료의 경우는 100°C 30분까지의 처리로 해부분의 제거가 거의 완료됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 5(b)를 보면 (a)와 같이, 공정이 진행됨에 따라 해부분의 감량에 의한 용해로 T_{ms} 는 크기가 작아지고 반면에 T_{mi} 는 뚜렷해지는 동일한 경향을 나타내었다. 또한 공정이 진행됨에 따라 T_{ms} 는 평편해지고 작아지는 데 반하여 T_{mi} 는 샤프해지고 뚜렷해짐을 알 수 있다. 이와같이 DSC 측정에서 동일시료량 중에 T_{ms} 의 높이가 낮아지고 평편해지는 것은 해부분의 결정양이 감소하기 때문으로 이로부터 용출 전에 구조이완이 발생되고 결과적으로 비교시료량 중에서 결정양이 상대적으로 적기 때문에 나타난 현상이라고 생각된다.

또한 (a)와 (b)를 비교해보면 IV단계에서 T_{ms} 가 평편해지며 낮아지고 T_{mi} 가 샤프해지는 경향이 (a)보다 (b)가 단시간에 뚜렷하게 나타나며 T_{ms} 와 T_{mi} 가 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 이것으로부터 해부분의 결정용해에 의한 팽윤이 산처리의 경우가 상대적으로 단시간에 발생하며 또한 V단계에 보여지는 해부분의 용해는 해도사 표면 뿐 아니라 중심부까지 거의 동시다발적으로 발생하는 것으로 생각된다. 특히 (b)에서 IV단계에 남아있던 T_{ms} 가 V단계에는 흔적없이 사라지고 샤프한 T_{mi} 피크만이 나타나는 것으로부터 감량가공 100°C 이후 단시간에 감량이 발생됨을 확인할 수 있다. 이러한 변화는 알칼리감량 공정단계에 따른 산처리 및 미처리 시료의 ΔH_c , T_{ms} 와 T_{mi} 의 변화를 나타낸 Table 3으로부터도 확인할 수 있었다.

이상의 결과로부터 산처리 후 알칼리 감량시료는 100°C 10-20min 사이의 처리로 해부분의 제거가 거의 완료됨을 알 수 있었다.

Fig. 6과 Fig. 7은 전처리조건에 따라 감량율의 차이가 나타나기 시작하는 III단계 시료의 측면 및 단면 SEM 사진이다.

먼저 Fig. 6의 (a), (b), (c)를 비교해 보면 표면의 대부분이 매끈한 WCR(b)에 비하여 NCR(a)과 ACR(c) 모두 공정 III단계에 이미 표면부의 감량으로 도부분이 드러나는 골이 형성되면서 감량이 되는 것을 볼 수 있고 ACR이 상대적으로 형성된 골이 깊다는 것을 알 수 있다. 이로서 알칼리 감량가공 전의 산처리가 감량을 용이하고 단시간에 발생시킨다는 것을 확인 할 수 있다. 또한 (d), (e), (f)를 보면 WCR(b)에서는 보이지 않던 사측에 대하여 수직방향으로 홀모양의 용출을 볼 수 있는데 ACR의 경우가 깊고 상대적으로 많이 발생되었음을 볼 수 있다. 이러한 홀은 감량과정에 영성한 비정부분으로 알칼리가 침투하면서 형성된 것으로 감량전 산처리를 한 ACR의 경우, co-PET 고분자사슬의 재배열로 해부분의 결정화도 증가와 함께 구조이완으로 팽윤이 되므로 알칼리 침투에 의해 형성되는 홀의 수가 많고 깊은 것으로 생각된다. 또한 이들 홀을 바탕으로 이후의 가공과정에 표면과 중심부에 동시다발적인 균일한 단시간의 감량가공이 이루어진다고 생각된다.

Fig. 7의 (a), (b), (c)를 비교해 보면 ACR(c)이 NCR(a)과 WCR(b)에 비하여 상대적으로 큰 단면적을 나타내었으며, 3만배 확대사진 (d), (e), (f)를 보면, NCR(a)과 WCR(b)의 해부분 크기의 차이는 거의 없으나 ACR(f)은 상대적으로 넓어진 해부분을 확인할 수 있다. 이로서 산 전처리사의 경우 감량과정에 알칼리 침투가 외부뿐 아니라 중심부까지 동시다발적으로 단시간에 이뤄진다는 것을 확인할 수 있다. 해도사에 대한 알칼리 감량가공 과정에 해부분의 용출은 먼저 co-PET인 해부분의 비정영역으로 알칼리가 침투하여 구조이완이 되면 팽윤이 발생되면서 비정영역이 먼저 용출된 다음 미결정, 결정의 순으로 용출 제거 될 것이다. 다핵형성으로 많은 작은 결정이 형성된 고온열수처리사의 경우는 일련의 용출과정이 해도사 표면부터 내부로 순차적으로 일어

Table 3. T_{ms} , T_{mi} and ΔH_c of ACR and WCR at respective process stage on alkaline weight reduction

Process Stage	ACR			WCR		
	ΔH_c (J/g)	T_{ms} (°C)	T_{mi} (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{ms} (°C)	T_{mi} (°C)
Control	25.3	244.5	251.5	25.3	244.5	251.5
II	26.7	246.0	251.6	27.2	245.8	251.5
IV	37.8	246.1	252.0	41.1	245.9	251.6
V	41.6	-	253.9	31.3	247.1	251.8
VII	47.0	-	253.5	48.2	-	253.6
VIII	50.4	-	253.5	50.3	-	253.3

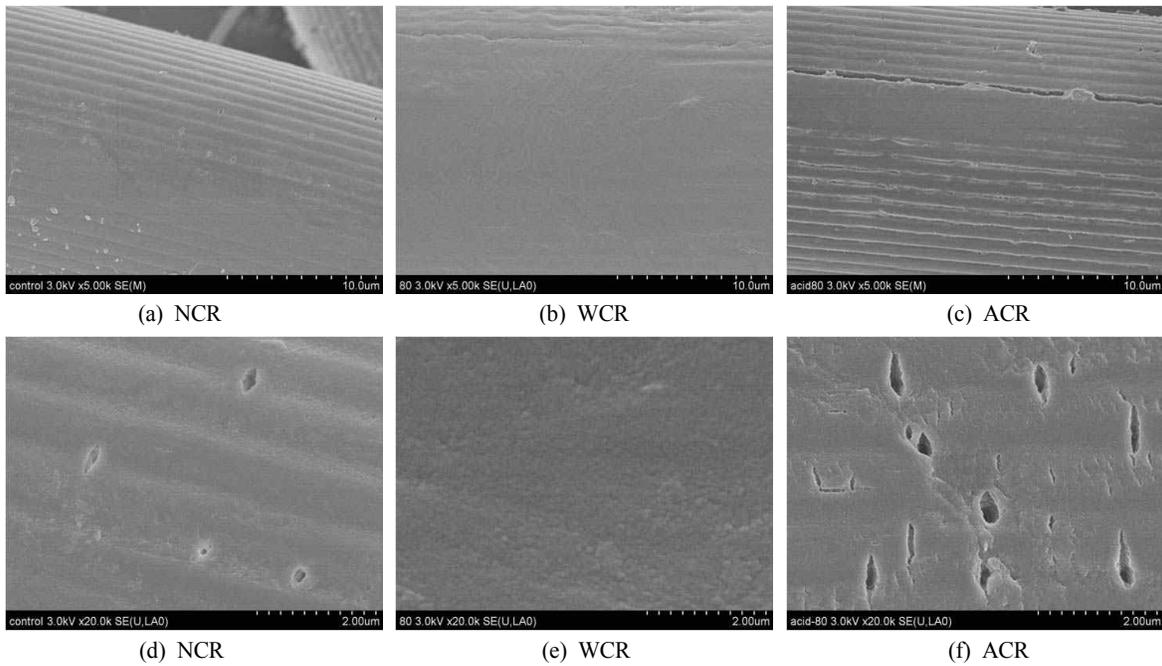


Fig. 6. SEM images of side of NCR, WCR and ACR treated until III stage. ((a), (b), (c) $\times 5000$, (d), (e), (f) $\times 20000$)

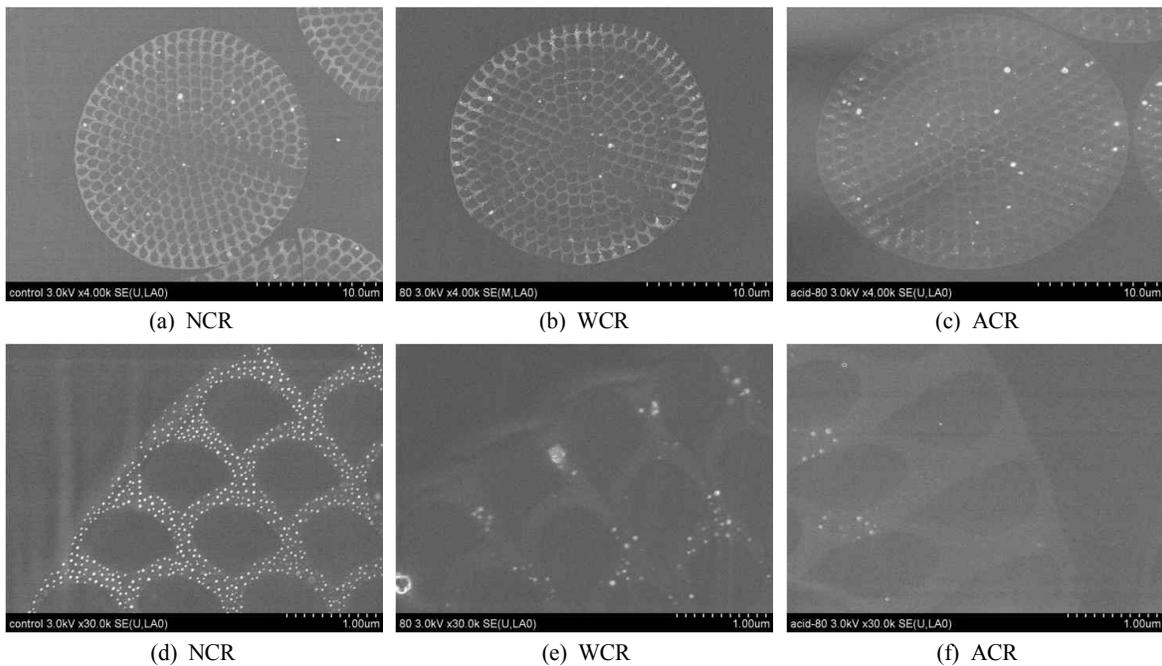


Fig. 7. SEM images of cross section of NCR, WCR and ACR treated until III stage. ((a), (b), (c) $\times 4000$, (d), (e), (f) $\times 30000$)

나는데 비하여 고온 산처리의 경우는 산처리 과정에 결정화가 일어나고 형성된 비결정과 결정구조가 이후 알칼리 감량가공과정에 침투, 팽윤과 용출이 용이한 구조가 되므로 상대적으로 단시간에 해도사 중심부까지 효율적으로 감량이 일어나는 것으로 생각된다.

4. 결 론

산성도가 다른 3가지 유기산으로 PET/co-PET 해도형 초극세사를 전처리하고 이들 전처리가 수용성의 해부분인 co-PET의 알칼리용출에 미치는 영향을 처리조건에 따라 조사하고 또한 알칼리 감량과

정에 감량율의 변화와 함께 열분석하여 미세구조변화를 알아보고 또한 표면과 단면형태를 관찰함으로써 산처리가 후공정에 미치는 영향과 원인을 규명해보고자 한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. 산의 종류에 관계없이 온도가 높을수록 그리고 고농도 처리의 경우에 상대적으로 높은 감량율을 나타내었으며 산의 종류에 따라서는 MA>FA>AA 순으로 높은 감량율을 나타내었다. PET/co-PET 해도형 복합사의 해성분 알칼리감량을 위한 전처리 공정으로서의 산처리는 MA2가 가장 효과적이며 산처리 조건은 0.016M 농도의 MA 용액(MA2)에서 130°C 30분이었다.
2. 산처리 해도사의 단면을 보면 AA2와 FA2의 경우는 단면의 일그러짐을 볼 수 있었으며 MA2는 스플릿(split)형의 방향성 분할과 함께 원형에 가까우며 해도사의 가장자리가 작은 툽니형태를 나타내었다.
3. DSC 결과로부터 MA2처리가 도성분의 미세구조에 미치는 영향은 거의 없으며 해성분은 MA2용액 중에서의 결정화도가 증가된다는 것을 알 수 있었다.
4. 40%인 이론 감량율에 산처리 후 알칼리 감량처리한 경우 상대적으로 가장 단시간인 100°C 20min까지의 처리로 도달하였으며, 100°C에서 10-20min 알칼리 감량처리로 해부분의 제거가 거의 완료됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2010년 산업원천기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. J. Dho and D. H. Baik, Nanofilament Manufacture Technique, *Fiber Technology and Industry*, **14**(2), 47-54(2010).
2. J. S. Koh, J. H. Park, J. H. Park, K. S. Lee, and S. D. Kim, Weight Reduction and Dyeing Properties of Sea-island Type PET Supermicrofiber Fabrics, *Textile Science and Engineering(J. Korean Fiber Society)*, **42**(6), 355-362(2005).
3. S. M. Burkinshaw, "Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing", Blackie Academic & Professional, Glasgow, U.K., pp.194-216, 1995.
4. J. M. Park, D. S. Jeong, H. K. Rho and M. C. Lee, Alkaline Weight Reduction and Physical Properties of 0.01 Polyester Ultramicro Fiber, *Textile*

- Coloration and Finishing(J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **18**(4), 37-42(2006).
5. T. Yasuda, T. Okuno, and K. Yoshida, On the Ablation of Poly(ethylene terephthalate) Fiber by Air Plasma, *Sen'i Gakkaishi*, **42**, 11-17(1986).
6. M. Y. Seo, H. H. Cho, S. S. Kim, J. W. Jeon, and S. G. Lee, A study on the Alkali Hydrolysis of PET Fabrics with Ultrasonic Application(I)-Decomposition Rate Constant and Activation Energy, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **14**(4), 18-26(2002).
7. S. K. Dho and H. Cho, Accelerating Effect of Neutral Salts on Alkaline Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate)(I)-Cationic Effect, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **6**(1), 33-43(1994).
8. S. Y. Lee, S. W. Park, M. Y. Seo, K. M. Cho and G. Koo, A study on Alkali Treatment of Polyester/Silk Union Cloth, *Textile Coloration and Finishing (J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **10**(5), 39-47 (1998).
9. A. S. Kim and G. J. Kim, The effect of Benzyl Alcohol on the Alkaline Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Fibers, *Textile Science and Engineering(J. Korean Fiber Society)*, **27**(2), 23-31(1990).
10. Korea Dyeing Technology Center, "Milano Project; Supporting Project for Small and Medium-sized Dyeing Businesses of Korea Dyeing Technology Center Research Report", Korea Dyeing Technology Center, pp.79-132, 2003.
11. J. H. Dumbleton, Chain Folding in Oriented Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science: Part A-2 Polymer Physics*, **7**(4), 667-674(1969).
12. G. Groeninckx, H. Reynaers, H. Berghmans and G. Smets, Morphology and Melting Behavior of Semicrystalline Poly(ethylene terephthalate). I. Isothermally Crystallized PET, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **18**(6), 1311-1324(1980).
13. Q. Ge, X. J. Ding, G. Wu, S. Liang and S. Z. Wu, Study on the Microstructure and Mechanical Properties of PET and PET/PTT Blends, *Engineering Plasticity and Its Applications*, **340**, 1085-1090(2007).
14. H. J. Lee, H. Y. Lee, E. J. Park, Y. J. Choi and S. D. Kim, Alkaline Dissolution and Dyeing Properties of Sea-island Type Ultrafine Nylon Fiber, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **22**(4), 325-331(2010).

15. S. Y. Hong, C. H. Lee and J. Y. Kim, Fabrication of Ceramic Particles Deposited Nano-web using Electrospinning Process and Its Far-infrared Ray Emission Property, *Textile Coloration and Finishing (J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **22**(2), 123-131(2010).