

〈研究論文(學術)〉

Ethoxylated Alkylaminoanthraquinone에 의한 PET직물의 내구성 친수화가공

최영주·윤남식¹

경북대학교 염색공학과
(2003. 6. 12. 접수/2003. 8. 7. 채택)

Durable Hydrophilic Finish of PET Fabrics with Ethoxylated Alkylaminoanthraquinone

Yongzhu Cui and Namsik Yoon¹

Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea
(Received June 12, 2003/Accepted August 7, 2003)

Abstract—Poly(ethylene terephthalate) (PET) fabrics were dyed with a series of ethoxylated alkylaminoanthraquinone dyes synthesized by the reaction of 1-aminoanthraquinone with poly(ethylene glycol) via a series of methylene spacer, and their hydrophilicity and durability to laundering were investigated. The results obtained are as follows: 1) Ethoxylated alkylaminoanthraquinone were successfully exhausted on PET fabric without any aid of chemical auxiliary. 2) The wettability of the dyed PET fabric was increased with the length of ethoxylate chain. 3) The durability of the wettability was good enough as to maintain the initial wettability even after 30 repeated launderings.

Keywords : Poly(ethylene terephthalate), Exhaustion, Water contact angle, Wetting time, Hydrophilicity, Surface modification

1. 서 론

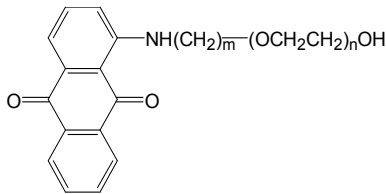
PET섬유는 섬유로서의 우수한 물성과 함께 히트세팅성과 wash and wear 성을 가지고 있어 의류용 섬유로서 아주 우수한 것으로 알려져 있으나, 반면에 흡습성 및 흡수성이 좋지 않아 정전기가 발생하기 쉽고, 오염이 잘 되는 결점이 있다. 특히 PET섬유에 흡습성이나 흡수성을 부여할 경우 피부와 직접 접촉되는 내의류나 스포츠용 의류로의 용도가 가능해지기 때문에 이와 관련된 많은 연구가 진행 되어 왔다. 지금까지의 관련된 연구내용들을 살펴보면, PET를 합성하는 과정에서 polyoxy-

polyethylene glycol 을 첨가하여 블록 공중합 시키는 방법^{1,2}, 친수성이 있는 중합체를 PET 와 혼합 분산시켜 방사함으로써 친수성이 있는 중합체의 흡수 능력에 의해 흡수성을 갖도록 하는 방법^{3,4}, 친수성화합물을 그래프트화하는 방법^{5~7}, 섬유표면에 친수성층을 형성시키는 방법⁸ 등 화학적 방법들이 있다. 또한 물리적인 방법으로는 알칼리감량에 의해 PET섬유 표면을 조면화 시켜 흡수성을 갖도록 하는 방법^{9~11}, 섬유단면을 특수형태로 만들어 모세관현상을 이용하여 물을 흡수할 수 있도록 하는 방법^{12,13}, 그리고 플라즈마가공에 의해 친수성 가공하는 방법^{14,15} 등이 있다. 그러나 이러한 방법들에 의해 처리된 가공소재는 섬유자체의 물성 저하, 세탁 견뢰도 저하, 촉감불량 및 공정상의

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-950-5642; Fax.: +82-53-950-6617; e-mail : nsyoon@kyungpook.ac.kr

복잡화 등 문제점들이 있어 이에 대해서는 아직도 많은 연구개발의 여지가 있다.

본 연구는 염색에서와 같은 흡진처리에 의해 PET 섬유에 친수화 가공제를 부여하기 위한 것으로, 전보¹⁶⁾에서 ethoxylated alkylaminoanthraquinone (Scheme 1)를 합성하여 PET 필름에 흡진 처리한 결과, anthraquinone 부분은 PET에 고착되어 세탁에 대한 내구성을 부여하며 친수성인 ethoxylate 부분은 PET 표면의 바깥쪽으로 배향하여 친수성을 부여함을 보고하였다. 또한 ethoxylate의 길이에 따른 친수화 정도 및 메틸렌 spacer의 길이에 따른 영향도 보고한 바 있다¹⁷⁾.



Scheme 1. Structure of 1-(6-ethoxylated alkylamino)anthraquinone.

전보^{16,17)}에서는 분석 및 정량의 편의를 위해 필름형태의 PET를 사용하여 실험을 진행하였으나, 본 연구에서는 응용면을 고려하여 동일한 일련의 ethoxylated alkylaminoanthraquinone을 PET 직물에 처리하고, 그에 따른 흡착거동, 친수화 및 그 내구성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 기기

정련 처리된 100% PET직물(평직, KS 규격 0905)은 그대로 사용하였고, 접촉각측정용 PET 필름(Kolon, FV64, 15.2 μ m 두께)은 아세톤으로 세척 건조 후 사용하였다.

Ethoxylated alkylaminoanthraquinone은 전보^{16,17)}에서 합성한 것을 그대로 사용하였다.

UV/Visible spectra는 Shimadzu UV-2100 spectrophotometer, 염색기는 고압 pot형의 Auto Textile Dyeing Machine(대림, 한국), 물접촉각 측정기는 Erma Contact Angle Meter Model G-1을 사용하였다.

2.2 PET 직물의 흡진처리

Ethoxylated alkylaminoanthraquinone의 PET 섬유에

의 염착성을 알아보기 위해 1.25, 2.5, 5.0, 7.5, 10% owf의 농도로 하여 조제 첨가 없이 욕비 80:1, 130 $^{\circ}$ C에서 60분간 염색하였다. 염색이 끝난 PET직물은 아세톤으로 3회 세척한 후 진공 건조하였다. 건조된 PET직물을 적당량 평량하여 90 $^{\circ}$ C의 DMF로 염료를 완전히 추출하고, 분광광도계를 사용하여 흡광도를 측정된 후 미리 작성한 검량선으로부터 흡착량을 구하였다.

2.3 물 접촉각

물 접촉각의 측정에 있어서 직물의 경우에는 직물자체의 요철 및 흡습작용으로 인해 정확히 측정하기 어려우므로 평활한 필름을 사용하여 비교하였다.

일정 농도로 염색된 시료 필름 위에 약 0.6ml의 증류수를 떨어뜨려 이 물방울의 접촉각을 측정하였다. 각 시료마다 세 군데에서 측정된 값의 평균치를 취했으며 측정오차는 1 $^{\circ}$ 내외였다.

2.4 흡수성 측정

흡수성 평가방법의 하나인 적하법(JIS L 1096)을 사용하여 흡수속도를 측정하였다. 즉 뷰렛을 이용하여 시료 위 1cm에서 시료 위에 물방울을 한 방울(0.06ml) 떨어뜨린 후 시료 위에 떨어진 물방울이 특별한 반사를 일으키지 않을 때까지 소요되는 시간(wetting time)을 측정하였다.

2.5 세탁 내구성 평가

KS 0430 A-1법에 따라 Launder-O-Meter를 사용하여 40 $^{\circ}$ C, 30분을 1회 세탁으로 하고 세제로는 음이온계 일반세제(사용 표준농도 5g/l)를 사용하여 1, 10, 30회 세탁후의 흡수성 변화를 관찰하였다. 세탁 후 직물에 잔류된 음이온 세제를 충분히 제거하기 위해 온세(50 $^{\circ}$ C), 탕세(80 $^{\circ}$ C) 단계를 거쳐 최소 3회 반복하여 수세하였다.

2.6 염색견뢰도

염색된 PET직물의 세탁, 마찰, 일광 및 물 견뢰도를 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

세탁견뢰도: KS K 0430 A-3법

마찰견뢰도: KS-K-0650법

일광견뢰도: KS-K-0218법

물 견뢰도: KS-K-0645법

3. 결과 및 고찰

3.1 처리농도에 따른 염착량

본 실험은 분자내에 친수성기와 소수성기를 동시에 가진 계면활성제형의 저분자를 PET 섬유 표면에 흡착시켜 PET 섬유에 내구성 있는 친수성을 부여하는 것을 목표로 하고 있다. 따라서 사용된 분자는 색상을 가지지 않는 것이 바람직하지만, 모델물질(Scheme 1)이 오렌지색($\lambda_{max}=506nm$)을 갖도록 합성한 것은 실험에 있어서 정량의 편의를 위한 것으로 궁극적으로는 무색의 가공제로 개발되어야 할 것이다.

사용한 각 염료는 Scheme 1의 m과 n의 숫자에 따라 편의상 이하 Dye-6-13 (m=6, n=13), Dye-6-22 (m=6, n=22), Dye-6-45 (m=6, n=45), Dye-8-22 (m=8, n=22), Dye-10-22 (m=10, n=22) 라고 약칭한다

사용한 염료의 PET 직물에 대한 염색성을 알아보기 위해 각 염료의 농도별로 염색하였다. 합성한 염료는 모두 수용성이므로 염색은 다른 조제의 첨가 없이 중성 조건하에서 행하였다. Fig. 1은 초기염료의 농도를 1.25, 2.5, 5.0, 7.5, 10% owf로 하여 130°C에서 60분간 염색하였을 경우 PET 섬유에 흡착된 염료의 양을 나타낸 것이다. 사용한 각각의 염료가 수용성임에도 불구하고 모든 염료는 PET 섬유에 상당량 염착이 일어났으며 또한 아주 균일한 염색이 가능하였다. 전반적으로 볼 때 Dye-6-13, Dye-6-22, Dye-6-45에 있어서와 같이 친수성기인 ethylene oxide의 개수가 증가할수록 흡착량은 감소하였으며, Dye-6-22, Dye-8-22, Dye-10-22

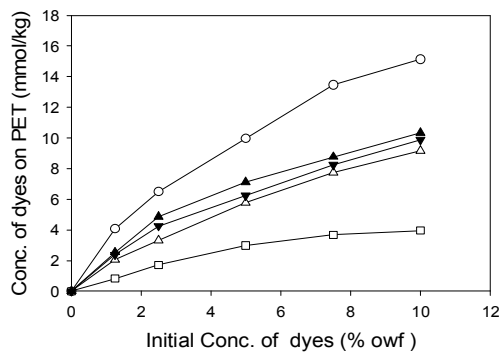


Fig. 1. Dye uptakes of PET fabric dyed for 60 minutes at liquor to fiber ratio of 80:1; Dye-6-13(○), Dye-6-22(△), Dye-6-45(□), Dye-8-22(▼), Dye-10-22(▲).

에서와 같이 같은 ethoxylate인 경우 spacer의 메틸렌기가 길어짐에 따라 흡착량은 약간 증가하는 경향을 보이고 있으나 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. 이는 친수성기인 ethoxylate의 길이가 길어짐에 따라 염료의 물에 대한 친화도가 증가하고, 이에 반해 PET 섬유에 대한 친화력은 떨어져 흡착이 어렵기 때문으로 생각된다. Spacer의 메틸렌기가 길어짐에 따라 적긴 하지만 흡착이 약간 증대되는 것은 염료의 소수성이 커지게 되고, 흡착시 염료내의 친수성 부분인 ethoxylate와 PET 섬유사이를 부분적으로 격리시켜 흡착을 용이하기 때문으로 생각된다.

3.2 물 접촉각

일반적으로 물 접촉각의 측정에 있어서 직물인 경우 표면에 요철이 많고 평활하지 못하기 때문에 측정된 접촉각은 표면의 형상에 크게 영향 받고, 또한 직물이 지니는 공극에 의존되는바 크다. 특히 친수성인 직물의 경우에는 더욱 복잡하여 Yasuda¹⁸⁾는 직물의 표면이 실제 접촉각이 90°미만인 친수성이라면 모세관 효과 때문에 직물이 물방울을 흡수해 버려 정확한 물 접촉각 값을 얻기가 어렵다고 하였다. 따라서 본 실험에서는 PET 필름을 염색한 후 필름상에서의 접촉각을 측정하였다. Fig. 2에 각각의 염료로 염색한 PET 필름에서의 물의 접촉각을 나타내었다. 사용한 염료의 종류에 관계없이 흡착량이 증가함에 따라 접촉각은 감소하여 PET 섬유의 표면이 친수화되는 것을 알 수 있다. 같은 양이 흡착된 경우 Dye-6-13, Dye-6-22, Dye-6-45의 순으로 ethoxylate의 길이가

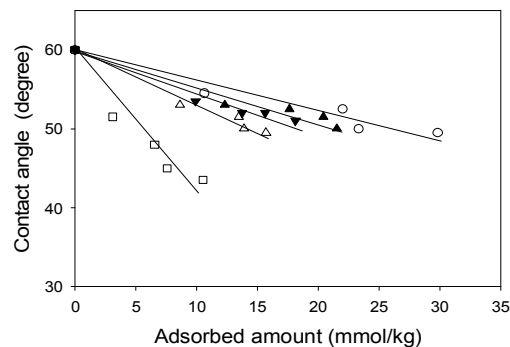


Fig. 2. Water contact angle on PET film treated with Dye-6-13(○), Dye-6-22(△), Dye-6-45(□), Dye-8-22(▼), and Dye-10-22(▲).

길이짐에 따라 접촉각은 크게 감소하며, 메틸렌 spacer의 길이에 따라서는 접촉각이 다소 증가하는 경향을 나타내고 있다.

3.3 흡수성 평가

Fig. 3은 동일한 C₆의 spacer를 사용하고 ethoxylate의 길이만을 변화시킨 3종의 염료로 염색한 PET 직물의 흡착량에 따른 wetting time을 나타낸 것이다. 미처리 직물의 경우 약 152초인데 반해 처리된 시료는 Dye-6-13을 제외하고 흡수성이 증가한 것으로 나타났다. 특히 Dye-6-45에 있어서는 1mmol/kg 이상 흡착이 되었을 경우 wetting time은 약 85초 정도로 크게 단축됨을 알 수 있다 한편 동일한 흡착량인 경우 spacer의 메틸렌 길이가 길어짐에 따라 wetting time은 작지만 증가하는 경향을 나타내고 있으며(Fig. 4), 이는 메틸렌기의 소수성에 기인하는 것으로 생각된다. 이상에서와 같은

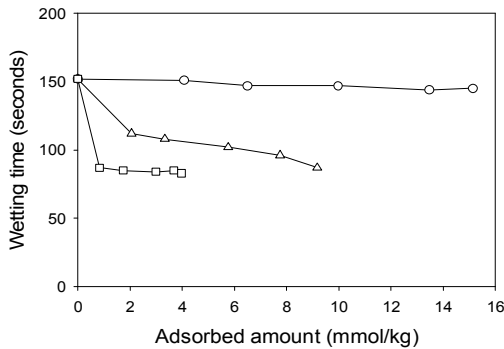


Fig. 3. Wetting time of PET fabrics dyed with Dye-6-13(○), Dye-6-22(△), and Dye-6-45(□).

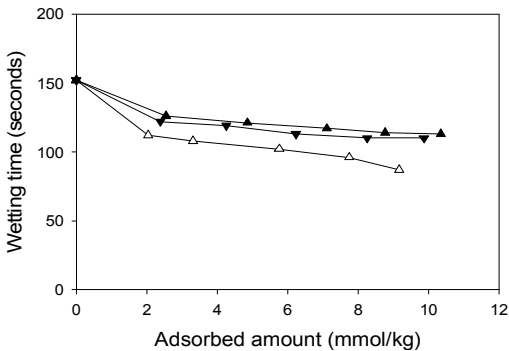


Fig. 4. Wetting time of PET fabrics dyed with Dye-6-22(△), Dye-8-22(▼), and Dye-10-22(▲).

접촉각 및 wetting time의 변화는 사용한 염료가 흡진처리에 의해 필름 혹은 직물 전체에 균일하게 흡착이 되고, 또한 친수성인 ethoxylate기가 섬유표면의 바깥쪽으로 배향되어 있기 때문으로 생각되며^{16,17)}, ethoxylated hexylaminoanthraquinone 염료에 의해 PET 직물에 친수성을 부여하기 위해서는 ethoxylate기의 ethylene oxide 개수가 최소한 22개 이상이어야 함을 알 수 있다.

3.4 흡수 내구성평가

Fig. 5는 각 염료에 대해 5.0% o.w.f.의 농도로 염색한 PET 직물의 세탁 전 및 세탁 후의 흡수성 변화를 나타내었다. 이때 흡착된 염료의 양은 각각 9.97mmol/kg (Dye-6-13), 5.76mmol/kg (Dye-6-22), 2.99mmol/kg (Dye-6-45), 6.23mmol/kg (Dye-8-22), 7.11mmol/kg (Dye-10-22) 이었으며, 세탁은 각각 1회, 10회, 30회 행하였다 일반적으로 흡수성은 세탁 후 직물에 미량 잔류된 세제에 의해 크게 영향을 받을 수가 있기 때문에 세탁후의 시료는 온탕 및 열탕에서 각각 3회 반복 수세하였다. 그림에서와 같이 세탁에 따른 흡수율은 세탁횟수에 관계없이 거의 변화가 없었다. 이는 염료의 anthraquinone부분이 PET와 강한 친화력을 가지고 있고, 또한 고온고압 조건하에서 흡진방법에 의해 염색되었기 때문에 일단 섬유에 염착된 염료는 거의 탈락하지 않는 것으로 생각된다.

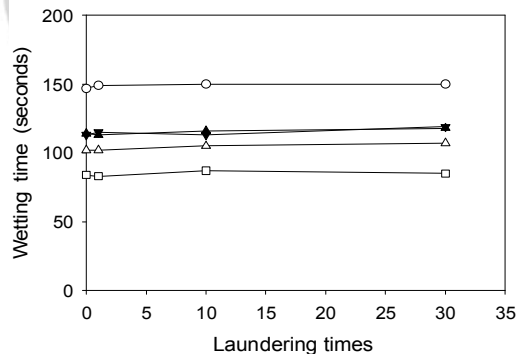


Fig. 5. The effect of laundering on the wetting time of PET fabrics dyed with Dye-6-13(○), Dye-6-22(△), Dye-6-45(□), Dye-8-22(▼), and Dye-10-22(▲).

이러한 염료의 탈락 여부를 확인하기 위해 Fig. 5의 흡수 내구성의 측정에 사용한 세탁 전후의 PET 직물상의 염료농도를 측정하여 Fig. 6에 나타

내었다. 그림에서와 같이 사용한 모든 염료에 있어서 세탁에 따른 염료의 탈락은 거의 일어나지 않았으며, 이러한 세탁 내구성에 의해 흡수 내구성이 유지되는 것으로 생각된다.

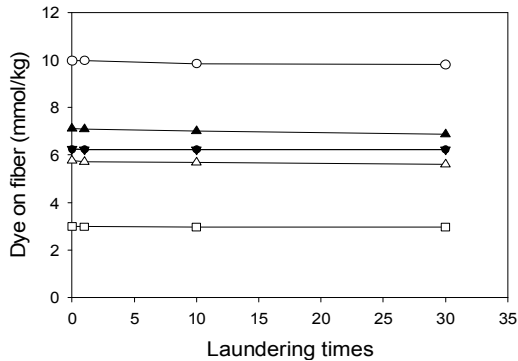


Fig. 6. The effect of laundering on the desorption of dyes on PET; Dye-6-13(○), Dye-6-22(△), Dye-6-45(□), Dye-8-22(▼), and Dye-10-22(▲).

3.5 각종 염색견뢰도

각 염료 2.5% o.w.f.의 염욕에서 염색한 PET 직물의 각종 견뢰도를 Table 1에 나타내었다. 세탁, 마찰, 물 견뢰도는 모두 5급으로 나타나 염료의 흡착이 비록 표면에 일어나지만 흡착자체는 매우 강력한 것으로 생각된다. 한편 일광에 대한 견뢰도는 3-4급 정도로 상대적으로 낮게 나타나는데 이는 염료자체의 내광성과 함께 흡착이 주로 표면에 국한되기 때문에 광에 의한 영향을 받기 쉬기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

일련의 ethoxylated alkylaminoanthraquinone을 이용하여 흡진처리에 의해 PET직물에 친수화 가공을 진행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 사용한 일련의 염료가 수용성이고 또한 아무런 조제도 첨가하지 않고 염색하였음에도 비교적 높은 염착율이 얻어졌다.
2. 친수성인 ethoxylate기가 길어질수록 염착량은 감소하며, 동일한 염착량인 경우 PET의 친수화도는 높게 나타났다.
3. 메틸렌 spacer의 길이가 길어짐에 따라 흡착량은 약간 증가하지만 PET의 친수화도는 감소하였다.

4. 염색된 PET를 세탁시험한 결과 염료의 탈락은 거의 일어나지 않았으며 흡수성의 변화도 없었다.
5. 견뢰도 시험결과 세탁, 마찰, 물 견뢰도는 거의 5급 수준으로 나타나 실용상 문제가 없을 것으로 예상된다.

감사의 글

본 과제는 산업자원부의 출연금 등으로 수행한 지역전략산업 석박사 연구인력 양성사업의 연구결과입니다.

참고문헌

1. Chang G. Cho, Kyung L. Choi, Seung S. Hwang, and Sang W. Woo, Hydrophilic modification of PET by PET/PEG block copolymer. *Polymer Preprints Korea*. **38(1)**, 626~627(1997).
2. Byung-Ok Jung, Study on hydrophilicity of modified polyester. *Kongop Hwahak, Korea*. **9(6)**, 930~934(1998).
3. Z. Yaoming, Z. Huiqing, H. Zigu, and K. Yoshiharu, Antistatic modification of polyester fiber with poly(ester-ether) as blending agent, *Sen'i Gakkaishi*. **44(12)**, 613~19(1988).
4. S. Yoshiyuki, CW. Lee, K. Yoshiharu, and S. Takeo, A facile antistatic modification of polyester fibers based on ion-exchange reaction of sulfonate-modified polyester and various cationic surfactants, *Angewandte Makromolekulare Chemie*. **246**, 109~123(1997).
5. Nguyen Kien Cuong, Noboru Saeki, Seiichi Kataoka, and Susumu Yoshikawa, Hydrophilic improvement of PET fabrics using plasma-induced graft polymerization. *Hyomen Kagaku, Japan.*, **23(4)**, 202~208(2002).
6. E. M. Abdel-Bary, A. A. Sarhan, and H. H. Abdel-Razik, Effect of graft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate on the properties of polyester fibers and fabric, *J. Appl. Polym. Sci*. **35(2)**, 439~48(1988).
7. J. Buchenska, Modification of polyester fibers by grafting with poly(acrylic acid), *J. Appl. Polym. Sci*. **65(5)**, 967~977(1997).
8. Kap Jin Kim and Young Ho Lee, A Study on the durable hydrophilic finish of synthetic fabrics,

- Journal of the Korean Fiber Society.* **28(8)**, 26~34(1991).
9. M-C Yang and H-Y Tsai, Ethylene glycol and glycerin as the solvent for alkaline treatment of poly(ethylene terephthalate) fibers, *Textile Res. J.* **67(10)**, 760~766(1997).
 10. S. Niu, T. Wakida, M. Ueda, S. Ogasawara, and H. Fujimatsu, Dependence of alkaline treatment of poly(ethylene terephthalate) fibers on temperature of heat setting in the unstressed state, *Sen'i Gakkaishi.* **49(11)**, 594~600(1993).
 11. H. L. Needles, S. Holmes, and M. J Park, The dyeing and color characteristics of alkali-treated polyester fibers dyed with disperse dyes, *J. Soc. Dyers Colour.* **106(12)**, 385-8(1990).
 12. 公特昭 54-138617, 日本
 13. 公特昭 55-122074, 日本
 14. T. Wakida, S. Tokino, S. Niu, H. Kawamura, Y. Sato, Munchoul Lee, H. Uchiyama, and H. Inagaki, Surface characteristics of wool and poly(ethylene terephthalate) fabrics and film treated with low-temperature plasma under atmospheric pressure, *Textile Res. J.* **63(8)**, 433~8(1993).
 15. T. Goto, T. Wakita, and Kang Koo, Effect of temperature during low-temperature plasma treatment on durability of hydrophilic property of polyester fabrics, *Sen'i Gakakishi.* **47(3)**, 136~40(1991).
 16. Yongzhu Cui and Namsik Yoon, Surface modification of PET with ethoxylated hexylaminoanthraquinones by exhaustion method, *Dyes and Pigments,* **58(2)**, 121~125(2003).
 17. Yongzhu Cui and Namsik Yoon, Surface Modification of PET with Ethoxylated Alkylaminoanthraquinone - Effect of Spacer on the Adsorption Behavior, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers,* **15(3)**, 59~65(2003).
 18. H. Yasuda, "Plasma polymerization", Acad. Press, New York, 1985.

K C I