

## 0.01d 폴리에스테르 초극세 섬유의 알칼리 감량과 물성

박재민<sup>1</sup> · 정동석<sup>1</sup> · 노환권<sup>2</sup> · 이문철<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 섬유공학과, <sup>2</sup>(주)코오롱 중앙기술원 Fiber 연구소

### Alkaline Weight Reduction and Physical Properties of 0.01d Polyester Ultramicro Fiber

Jae Min Park<sup>1</sup>, Dong Seok Jeong<sup>1</sup>, Hwan Kown Rho<sup>2</sup> and Mun Cheul Lee<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

<sup>2</sup>Fiber & Textile Research Institute, Kolon Central Research Park, Kumi 730-030, Korea

(Received June 5, 2006/Accepted August 12, 2006)

**Abstract** — Two kinds of sea-island type polyester ultramicro fibers (fiber fineness : 0.01 and 0.05 denier) were treated with NaOH varying time and concentration. Surface morphology of the treated fibers with alkaline weight loss was observed by SEM. The treated effects were investigated by measuring density, melting temperature, and X-ray diffraction patterns. The surface morphology of the polyester ultramicro fiber was changed by NaOH concentration. Weight loss of 0.01d fiber was much larger than that of 0.05d fiber. Density and crystallinity were increased with weight loss of fiber. After the weight loss had finished, the density and crystallinity were decreased because of attack of island partition of the fiber. A melting temperature( $T_m$ ) is 250°C at untreated fiber on the whole and in 0.05d fiber the  $T_m$  is 252°C at untreated. In 0.01d fiber the  $T_m$  was increased with weight loss of fiber.

**Keywords:** Ultramicro fiber(UMF), Alkaline weight reduction, Physical property, Sea-island type

## 1. 서 론

일반 폴리에스테르 섬유는 강도가 높고, 내약품성이 강하며, heat set성 및 wash & wear성 등이 우수하여 의류용을 비롯하여 타이어 코드나 카펫, 범용 합성섬유로서 널리 쓰이며, 필링성, 흡습성, 대전성, 촉감 등의 문제점에도 불구하고 1970년대부터 가장 중요한 합성섬유로 되었다. 또한 세섬도를 응용한 제품인 폴리에스테르 극세사 혹은 초극세 폴리에스테르라는 고부가가치의 신타입의 등장으로 실크와 같은 외관, 유연한 태 등의 감각적으로 우수한 특성을 가지기 소재개발로 인하여, 생활이 풍요로워짐에 따라 의류품에 대한 가치관이 강하고 오래 쓸 수 있는 제품에서 태에 대한 질적 향상을 요구하는 소비

자의 소비욕구와 맞아떨어져 다양한 용도가 전개되고 있다<sup>1-3)</sup>.

초극세섬유(ultramicro fiber)는 처음에는 직접방사법에 의해 극세화가 진행되었으나 절사되는 공정상의 문제점이 해결되지 않아, 2가지 성분의 폴리머에 단사섬도인 2~5 데니어의 필라멘트를 만들어 분할 처리하여 극세화하는 기술이 개발되었다. 상용성이 좋지 않은 2종의 폴리머를 복합방사하고 그 후 2종의 성분을 박리시켜 얻는 방법의 분할형이나, 동일 2종의 폴리머를 복합방사하여 한편의 성분을 용제로 제거하여 극세섬유를 얻는 해도형 방법이 있다. 해도형 섬유법이 대표적인 방법으로 이들의 2성분법은 현재 산업적으로 널리 이용되어지고 있다<sup>4-6)</sup>. 또한 기존의 극세섬유사 제품에 대한 다양한 연구들이 기존에는 나일론의 제품들이 주류를 이루었다<sup>7)</sup>.

그러나 특히 자동차 내장용과 인공피혁 제품에서

\*Corresponding author. Tel.: +82-51-510-2408; Fax : +82-51-512-8175; e-mail: leemc@pusan.ac.kr

나일론 극세사가 지니는 문제점 등으로 인하여 최근에는 거의 폴리에스테르를 중심으로 이루어지고 있다<sup>8)</sup>. 이러한 해도형 극세섬유는 분할수와 단사섬도는 구급설계기술과 해상분과 도성분의 중량 도출량으로 결정되어지며, 현재의 적정 해/도 폴리머의 적정비율은 3:7이 일반적으로 알려지고 있으며 최근에는 한국의 화섬업체가 일본의 초극세사 수준을 극복하고 많은 연구개발에 투자하여, 차별화 초극세섬유개발에 0.01 데니어급까지 초극세 섬유개발이 진행되고 있다<sup>9)</sup>.

이들 해도형 복합섬유의 개발에 있어서 중요한 것 중에 하나가 해 성분 폴리머의 감량기술이다. 초극세화가 진행될수록 필라멘트의 가운데 영역까지 침투하기가 어려우며 감량된 도 성분도 비표면적의 증가에 의한 안정적인 감량조건을 선정하기가 어렵다. 이들의 감량을 위한 감량기계의 도입이나, 욕비, 알칼리 농도, 온도, 시간 및 균일 침투제 등에 대한 연구가 진행되고 있다<sup>9-10)</sup>.

본 연구는 최근 극세화의 기술의 발달로 해도형 폴리에스테르 초극세 0.05d 섬유에서 0.01d 섬유의 개발로 인한 섬유가 더욱 더 극세화됨에 따라 이들의 2종의 초극세 섬유를 중심으로 알칼리 감량과 감량에 따른 구조변화에 대하여 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

75d/16fil (169분할 해 성분 70%, 단사 섬도 0.01d)와 130d/48fil (36분할 해 성분 70%, 단사 섬도 0.05d)의 2종의 (일반 PET)/(알칼리 용해성 PET) 복합 방사형 폴리에스테르 해도사(KOLON Co., ROJEL<sup>®</sup>)를 사용하였다. 이들 시료를 탄산나트륨 1g/L과 모노젠(Monogen, 제일공업제, 정련제) 1g/L의 수용액으로 80℃에서 20분간 정련하여 사용하였다. 감량에 사용된 0.01d 편직물은 Tube Knitting 기 (24 Gauge, 직경 3 inch)로 제편된(초극세사 75d/16f + 고수축사 30d/12f, 비율은 71.4 : 28.6) 것이다.

### 2.2 알칼리 감량

75d/16fil와 130d/48fil의 2종의 폴리에스테르 복합섬유를 0.1~1.0% 농도의 NaOH로 100℃에서 욕비 50:1로 소정 시간 처리하여 해(sea) 성분을 제거하여 각각 단사 섬도 0.01d 및 0.05d의 초극세 섬유로 발현하였다. NaOH 감량 처리에 의한 감량률은 처리 전후의 시료의 무게 변화로부터 계산하였다.

### 2.3 섬유 표면 변화

NaOH 감량처리에 의한 초극세 섬유로 발현되는 과정을 Jeol JSM-5400 (Japan) 을 이용하여 적정 배율로 SEM 측정하여 관찰하였다.

### 2.4 물성 측정

#### 2.4.1 밀도

사염화탄소(비중 1.59)와 *n*-헵탄(비중 0.68)의 혼합액을 이용하여 밀도구배관으로 온도 23℃에서 시료의 밀도를 각각 측정한 후 다음 식으로부터 시료 각각의 결정화도를 계산하였다. 이 때 결정영역의 밀도는 1.455 g/cm<sup>3</sup>, 비결정영역의 밀도는 1.335 g/cm<sup>3</sup>을 사용하였다.

$$X_c(\%) = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

Where,

$\rho$  : measured density of the sample(g/cm<sup>3</sup>),  
 $\rho_c$  : density of the crystallite of the polyester(1.445 g/cm<sup>3</sup>),  
 $\rho_a$  : density of amorphous region of the polyester (1.335g/cm<sup>3</sup>)

#### 2.4.2 열분석

시차주사열량계(Shimadzu DSC-50, Japan) 를 이용하여 시료 무게 3 mg, 승온속도 10℃/min, 온도 범위 30~300℃으로 질소 분위기 하에서 측정하였다.

#### 2.4.3 광각 X-선 회절

시료의 결정구조는 섬유를 평행하도록 가지런히 하여 두께 약 1 mm의 평판상 시료를 만들어 X-선 회절 장치(DMAX III-A type, Rigaku Denki Co., Japan)에서 Ni-filter로서 단색화한 CuK<sub>α</sub>선을 이용하여 적도 방향으로 회절시켜 프로파일을 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 알칼리 감량

Fig. 1은 0.01d 및 0.05d의 복합방사형 폴리에스테르 해도사를 NaOH 0.2, 0.5 및 1.0%의 농도로 처리하였을 때의 감량곡선을 나타낸 것이다. 0.01d 및 0.05d의 초극세사 모두 NaOH 0.2%보다 0.5% 및 1.0%에서 약간 빠르게 감량되며, 0.05d보다는 0.01d의 초극세사의 감량률이 조금 높게 나타났다. 이는 0.01d 초극세 섬유는 감량 처리하기 전에 75 filament가 16d, 0.05d의 초극세 섬유는 48 filament가 130d를 이루고 있어 감량 전의 필라멘트의 굵기에 기인

하는 것으로 생각되어진다. 또한 0.01d의 경우는 NaOH 처리 시간이 길어질수록 감량률이 증가하는 반면 0.05d의 경우는 NaOH 처리 시간이 길어지더라도 감량률이 0.01d보다는 완만하게 증가한다. 즉 0.5%의 NaOH에서 처리한 경우는 50분, 1.0%의 NaOH에서 감량한 경우는 처리 시간이 30분 이상이 되더라도 감량률의 차는 크지 않다. 이도 또한 감량 전의 필라멘트의 굵기의 차이로 인해 나타나는 결과로 생각되어진다.

Fig. 2는 0.01d 폴리에스테르 해도사를, Fig. 3은 0.05d의 폴리에스테르 해도사를 NaOH 감량 후 감량률에 따른 섬유 표면 변화를 나타낸 것이다. 0.01d 및 0.05d 모두 30%의 감량률일 때 해/도 성분에서 해(sea) 성분이 완전히 제거되어 초극세섬유로 발현

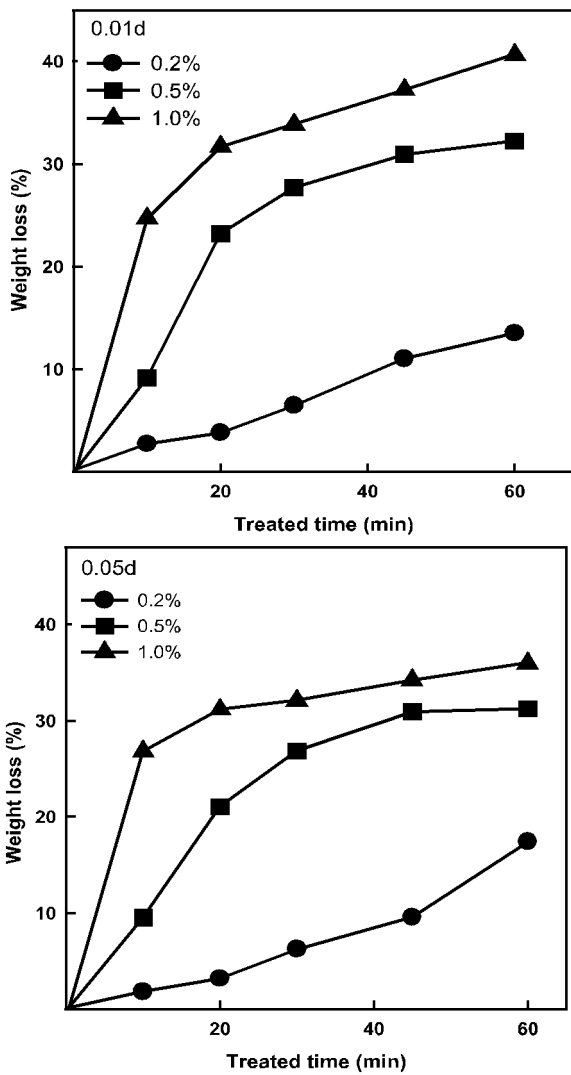


Fig. 1. Rate of weight loss for 0.01d and 0.05d polyester ultramicro fibers treated with different concentrations of NaOH solution at 100 °C.

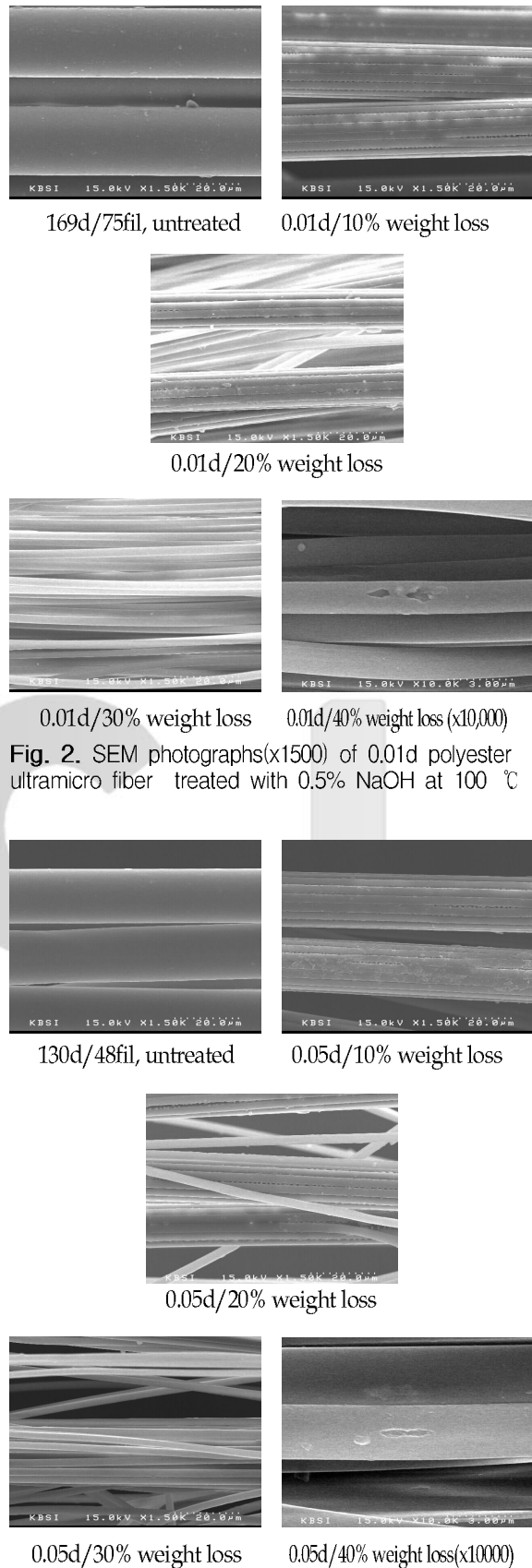


Fig. 2. SEM photographs(x1500) of 0.01d polyester ultramicro fiber treated with 0.5% NaOH at 100 °C

Fig. 3. SEM photographs (x1500) of 0.05d polyester ultramicro fiber treated with 0.5% NaOH at 100 °C.

되는 것을 알 수 있다. 감량시간이 초과하여 감량률이 40%일 때는 섬유 표면에 crack이 나타나는 것으로 보아, 과도한 알칼리 감량에 의해 섬( island) 성분까지 알칼리의 침해를 받은 것으로 생각되어지며, 이러한 현상은 0.05d보다는 0.01d 초극세섬유가 더 뚜렷하게 나타난다. 0.05d보다는 상대적으로 섬유의 굵기가 가늘어 같은 감량률이라도 섬유가 받은 침해는 큰 것으로 생각되어진다.

Fig. 4는 0.01d의 초극세 편직물을 0.5, 1.0 및 2.0%의 NaOH 농도에서 알칼리 감량 곡선을 나타낸 것이다. 0.01d의 초극세 편직물의 감량곡선은 0.01d나 0.05d와 초극세 섬유와 같이, NaOH 처리 농도가 진할수록 빠른 속도 감량이 일어나며, 0.5 및 1.0% NaOH 처리하는 경우는 처리시간이 90분 이상이 되어도 감량률이 크게 증가하지 않는 반면에, NaOH 2.0%의 경우는 처리 시간이 길어짐에 따라 계속적으로 감량이 일어나는 것으로 보아, NaOH 감량 처리에 있어 처리 시간보다는 NaOH 농도에 더 크게 영향을 받는 것으로 생각되어진다.

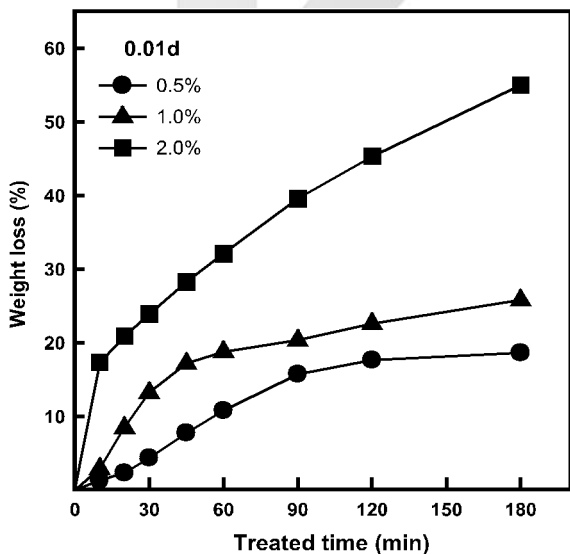


Fig. 4. Rate of weight loss for 0.01d polyester ultra-micro fabric with different concentrations at 100 °C

### 3.2 밀도 및 결정화도

Table 1은 0.01 및 0.05d의 해도사를 0.5% NaOH 농도에서 처리 시간에 따른 밀도와 밀도로부터 계산한 결정화도를 나타낸 것이다. 감량초기에 비교적 밀도와 결정화도가 낮은 해(sea) 성분이 단계적으로 제거됨에 따라 전체적인 밀도와 결정화도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 세섬도화로 발현되는 감량 처리 시간인 30분 이상 NaOH 감량 처리하면

Table 1. Density and crystallinity for polyester ultramicro fibers treated with 0.5% NaOH at 100 °C

Fiber	Treated time (min)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Xc (%)
0.01d	Untreated	1.374	34.4
	10	1.397	53.8
	45	1.391	48.8
0.05d	untreated	1.373	33.6
	10	1.392	49.6
	45	1.382	41.2

해(sea) 성분이 완전 제거된 후, 섬(island) 성분까지 알칼리에 의한 가수분해가 일어나기 때문에 45분간 NaOH 처리한 경우는 밀도와 결정화도가 감소하였다.

### 3.3 X-선 회절

Fig. 5는 NaOH 감량 처리한 0.01d의 해도사의 광각 X-선 회절 곡선을 Fig. 6은 0.05d의 해도사의 광각 X-선 회절 곡선을 각각 나타낸 것이다.  $2\theta = 17.8^\circ$  부근에서(010)면이,  $2\theta = 23.1^\circ$  부근에서 ( $\bar{1}10$ )면이,  $2\theta = 26.4^\circ$  부근에서 (100)면의 회절 피크가 나타났다. 미처리된 경우,  $2\theta = 23.1^\circ$  부근의 ( $\bar{1}10$ )면의 피크가 뚜렷한 반면 NaOH 처리함에 따라 ( $\bar{1}10$ )면의 회절강도 낮아진다. 또한 초극세 섬유로 완전 발현된 이후, 즉 0.01d의 초극세 섬유로 세섬도화가 일어난 이후, 미처리에 비해 회절강도가 현저히 감소한다. 이는 해 성분이 감량되어 도성분만 남

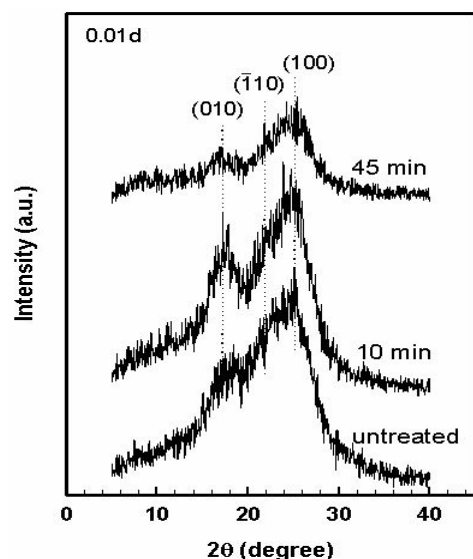


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of 0.01d polyester ultra-micro fiber treated with 0.5% NaOH at 100 °C.

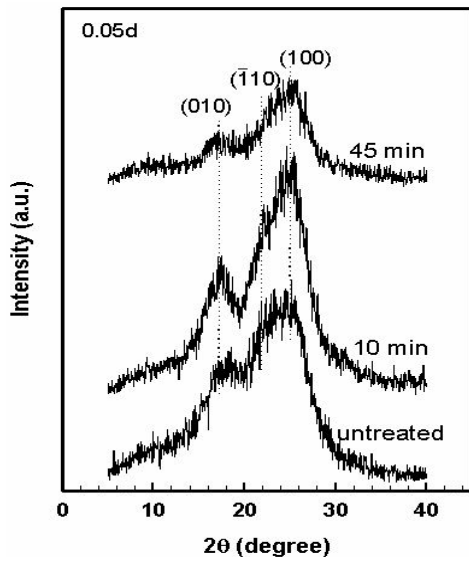


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of 0.05d polyester ultramicro fiber treated with 0.5% NaOH at 100 °C.

고, 과도한 NaOH 감량으로 인해 도 성분이 다소 침해를 받았기 때문으로 생각되어진다.

### 3.4 열분석(DSC)

Fig. 7은 NaOH 0.5%에서 감량한 0.01d 및 0.05d의 폴리에스테르 해도사의 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 0.01d 및 0.05d 모두 감량 처리 시간이 길어질수록 용융점( $T_m$ )의 약간의 변화가 발생한다. 미처리 시료와 처리시료의 경우 230 °C 부근에서 약한 해성분 peak가 나타나며 처리시간이 증가하면서 해성분이 용출됨에 따라 해성분의 피크가 사라진다. 또한 도성분의 경우는 NaOH 감량 처리에 의해 초극세 섬유로 발현됨에 따라 결정화도가 증가하는 것과 같은 결과로, NaOH 감량 처리에 의해 해(sea) 성분의 제거됨에 따른 결정 변화가 일어난 것에 기인하는 것으로 생각되어진다. 그러나 이것은 큰 차이를 보이지 않는다.

### 3.5 FT-IR 분석

Fig. 8은 NaOH 감량 처리한 0.01d 및 0.05d의 해도사의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.  $3500\text{cm}^{-1}$  부근에서 카르보닐기의 C=O의 신축에 의한 peak가 나타나며,  $2800\text{cm}^{-1}$  부근에서는 C-H 신축에 의한 peak가 나타난다. 또한  $1700\text{cm}^{-1}$  부근에서 카르복시기의 C=O의 신축에 의한 peak가 나타난다.  $1240\text{cm}^{-1}$  과  $1090\text{cm}^{-1}$  부근에서 C-O-C기의 신축에 의한 peak가 나타난다. 0.01d의 경우, NaOH 감량에 의해  $1700\text{cm}^{-1}$  부근의 C=O peak가 뚜렷해지며,  $1240\text{cm}^{-1}$  과  $1090\text{cm}^{-1}$  부근의 에스테르기의 peak가 뚜렷해지

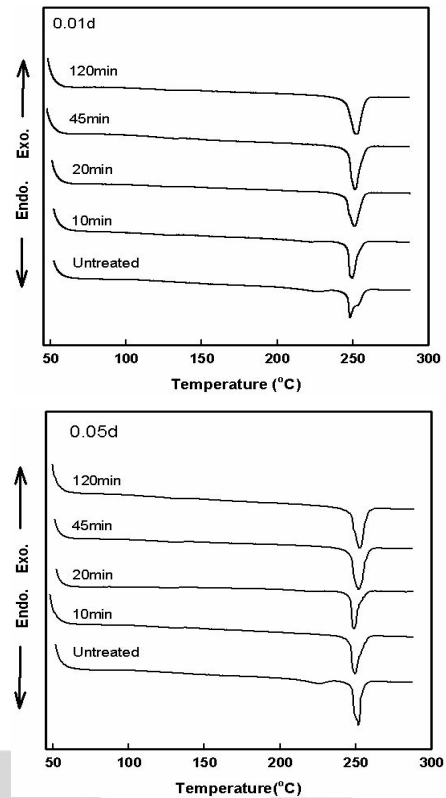


Fig. 7. DSC thermograms of polyester ultramicro fibers treated with 0.5% NaOH at 100 °C.

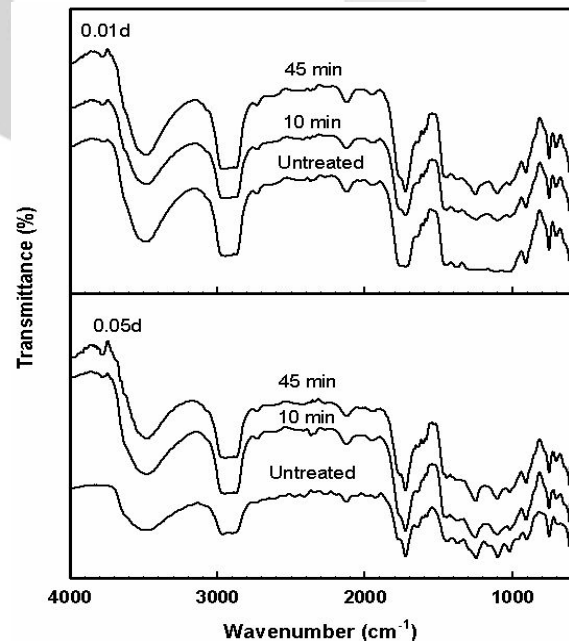


Fig. 8. FT-IR spectra of polyester ultramicro fibers treated with 0.5% NaOH at 100 °C.

는 변화가 나타나지만, 0.05d의 경우 NaOH 감량 처리에 따른 peak 변화가 뚜렷하게 나타나지 않았다. 이와 같은 두 섬유의 peak intensity의 변화는 현 시점에서 명확하게 설명하기는 어렵다.

## 4. 결 론

섬도가 다른 2종의 해도형 폴리에스테르 초극세 섬유(모노데니어 0.01d, 0.05d)에 대해 NaOH에 의한 알칼리 감량의 정도와 이에 따른 물성변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 0.01d가 0.05d보다도 감량률이 크게 나타났으며, 감량률이 30% 이상에서도 0.01d의 도(island) 성분의 손상이 0.05d보다도 침해가 크게 나타났다 또한 감량률은 감량 처리 시간보다는 처리 온도에 큰 영향을 받았다.
2. X-ray 회절곡선과 밀도에서는 감량 전과 비교하면, 100℃, 10분 감량시 밀도와 결정화도가 증가하고, 과다하게 감량되는 45분일 경우 다시 감소하였다. 또한 X-선회절의 경우도 감량이 완료된 후에는 미처리에 비하여 회절 peak가 현저히 저하하였다. 이러한 것은 감량이 진행됨에 따라 밀도와 결정화도가 증가하는 것과, 감량이 완료된 후 도(island) 성분이 침해받아 밀도와 결정화도가 감소하는 것과 일치한다.
3. DSC 분석에 의한 것에서도 NaOH 감량에 의한 용점( $T_m$ ) 변화에서 처리시간이 증가함에 따라 용점 피크는 약간 고온 쪽으로 증가하였으나 큰 차이는 보이지 않았다. 감량 시간이 진행될수록 용점( $T_m$ )이 변화가 발생하는데 이는 감량부분의 해(sea) 성분의 제거에 따른 결정변화로 생각된다.

## 감사의 글

본 연구는 2004년 중기거점 기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다

## 참고문헌

1. A. Lallam, J. Michalowska, L. Schacher, and P.Viallier, Diffusion and Adsorption of Dye by Polyester Microfibers, *J. Soc. Dyes Colour.*, **113**, 107-110(1997).
2. T. Nakamura, S. Ohwaki, and T. Shibusawa, Dyeing Properties of Polyester Microfibers, *Textile Res. J.*, **65**, 113-118(1995).
3. M. D. Teli, R. Ganapathi, and V. Rama Rao, Improving on Dyeing of Microfibers, *Am. Dyest. Reprtr.*, **87**, 37-39(1998).
4. T. Matsuo, Challenge to Fineness : Direct Spinning of PET, *Sen'i Gakkaishi*, **54**, 74-77(1998).
5. M. Morioka, Challenge of Ultra-Fine Fibers, *Sen'i Gakkaishi*, **54**, 87-89(1998).
6. T. Nakajima, K. Kajiwara, and J. E. McIntyre, "Advanced Fiber Spinning Technology", Abington, U. K., pp.187-207, 1994.
7. R. S. Blackburn and S. M. Burkinshaw, Aftreatment of 1:2 Metal Complex Acid Dyes on Conventional and Microfiber Nylon 6.6 with a Commercial Syntan/Cation System, *J. Soc. Dyers Colour.*, **114**, 96-100(1998).
8. K. Himeno, Dyeing of Shingosen and Its Problems, *Dyeing Ind. Jpn.*, **40**, 586-591(1992).
9. J. S. Kim, Development and Trend of Ultra Fine Denier Fiber, *Fiber Technology and Industry*, **6**, 51-60(2002).
10. W. Yasuhiro, "Functional Fibers - Trends in Technology and Product Development In Japan -" Shiga, Japan, p. 258, 1994.