

알킬디메틸벤질암모늄 클로라이드에 의한 PET섬유의 감량가공에 관한 연구

박 홍 수

명지대학교 공과대학 화학공학과

Studies on the Treatment of Weight Loss of PET Fibers by Alkyldimethylbenzylammonium Chlorides

Park, Hong-Soo

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Seoul, Korea.

(Received July. 22, 1993)

ABSTRACT

n-Octyldimethylbenzylammonium chloride, dodecyldimethylbenzylammonium chloride, and octadecyldimethylbenzylammonium chloride were synthesized to be used as the accelerating weight loss agent.

These synthesized compounds were used for the weight loss treatment of PET textile with sodium hydroxide. From the treatments, it was found that the lower carbon number of high alkyl group existed in quaternary ammonium salts, the better effect of weight loss was acquired.

The proper concentration of accelerating weight loss agent was 8~10g/l, the proper treatment time was 60~90 minutes, the proper treating bath ratio was 1 : 50.

It is proved that n-octyldimethylbenzylammonium chloride and dodecyldimethylbenzylammonium chloride are good accelerating weight loss agent.

I. 서 론

알칼리 처리에 의한 PET(Poly Ethylene Terephthalate)섬유의 감량가공은 PET섬유의 외부층을 침식시켜 그 직경을 감소시키는 것으로 이에 관한 연구는 최초로 영국특허¹⁾에서 시작하여 1958년에는 Du Pont사²⁾에서 촉감을 개선하기 위하여 열고정 알칼리 가수분해 공정을 개발하였고, 그 후 ICI사³⁾는 알칼리 감량가공에 제4급 암모늄 염을 알칼리와 병용처리하여 견과 비슷한 촉감을 얻고 가수분해 속도를 촉진시킬 수 있었다.

그러나 감량가공에 대한 학술적 연구를 본격적으로 시작한 것은 일본의 Hashimoto^{4, 5)}이며, 그에 의

하여 감량가공 반응메카니즘이 규명되었다. 즉 PET섬유가 알칼리에 의하여 용해되는 것은 가수분해 반응이며 용해속도는 그 때의 표면적에 비례하고, 알칼리의 농도가 일정하면 불용해분의 중량분율의 평방근은 처리시간에 정비례한다는 실험식을 제안하였다.

한편 Ko 등⁶⁾은 PET섬유가 알칼리에 의하여 가수분해 될 때 감량율이 증가함에 따라 인장강도, 고유점성도 및 분자량은 감소하나 결정화도와 염색성에는 변화가 없다고 하였다.

PET섬유의 감량은 주로 알칼리를 단독처리해서 소기의 목적을 달성하였으나,⁷⁻⁹⁾ PET섬유에 견과 같은 촉감을 주기 위해서는 높은 감량율이 요구되는데 알칼리 단독처리로서는 처리농도와 시간의 증가

및 고온처리 등으로 비경제적이므로 저농도와 단시간 처리를 위해 감량촉진제를 사용하게 되었다.

감량촉진제는 직물 내부에는 단시간 침투속도가 알칼리 단독보다는 못하지만, 감량가공 시 수용액 중의 수산이온의 구핵반응성을 현저히 증가시켜서 가수분해 속도를 촉진시키는 역할을 하며, 이에 관한 연구는 1975년에 주로 일본에서 시작되어 현재까지 다수의 보고가 있다.¹⁰⁻¹⁵⁾

본 연구에서는 C₈, C₁₂, C₁₈의 alkyldimethylbenzylammonium chloride의 3종류를 직접 합성하여 PET 이형단면사 직물에 알칼리와 함께 병용처리한 후 그들의 감량을 측정하여 탄소수에 따른 감량효과를 비교검토 하였으며, 감량촉진제로서의 공업적 응용을 알아 보았다.

II. 재료 및 방법

1. 시 약

Dimethyl-n-octylamine, dimethyldodecylamine, dimethyloctadecylamine, benzyl chloride(BC) 및 secondary butanol(SBO) 등은 모두 1급 시약을 사용하였다.

2. Alkyldimethylbenzylammonium chloride의 합성
200ml의 4구 플라스크에 dimethyl-n-octylamine 15.7g(0.1 mol)을 넣고 물 67ml 및 유기용제로서 내용물의 투명도 조절을 위하여 SBO 5.0ml을 가한 후 온도 70℃에서 1시간 동안 BC 12.7g(0.1 mol)을 서서히 적하시켰다. 이 때 발열반응을 하였으며 계속 온도를 올려 95℃에서 5시간 숙성시켜서 dimethyl-n-octylamine을 4급 압모늄화 시켰다.

물에 완전히 용해되는 것을 반응종말점으로 하였으며, 무색투명 액상의 4급화물 n-octyldimethylbenzylammonium chloride(NOC)를 얻었다.

또한 dimethyldodecylamine 17.04g(0.08 mol)과 BC 10.12g(0.08 mol), SBO 6.0g 및 물 67ml을 가하고 이하 모든 조작은 위와 같이 하여 무색투명 액상의 4급화물 dodecyldimethylbenzylammonium chloride(DDC)를 얻었다.

한편 octadecyldimethylbenzylammonium chloride(ODC)의 합성은 dimethyl-octadecylamine 17.82g(0.06 mol)과 BC 7.59g(0.06 mol), SBO 7.0g 및 물 68ml를 취하고 기타 합성방법은 동일한 조작으로

얻었다.

이상 3종류의 합성은 모두 계면활성제 중의 permanganium salt-chloroform 시험법¹⁶⁾으로 4급화 되었음을 확인하였다.

3. PET 섬유의 감량가공

1) 시료 및 처리조건

시료는 100% PET 이형단면사 직물로서 호발, 정련한 것을 사용하였으며 처리조건은 다음과 같다.

감량촉진제로서는 II-2에서 합성한 NOC, DDC 및 ODC를 알칼리 약제는 수산화나트륨을 사용하였으며 처리방법은 침적법으로 하였다.

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

그 후 물로 다시 세정한 후 아세트산(90%) 3ml/l를 사용하여 60℃에서 20분간 산세정을 하여 중화시켰다.

2) 감량을

① 실제감량율(%)

$$\text{실제감량율} = \frac{\text{처리전의 중량} - \text{처리후의 중량}}{\text{처리전의 중량}} \times 100$$

② 이론감량율¹⁷⁾(%)

사용한 수산화나트륨 전체량이 PET를 가수분해하는데 전부 소비되었다고 생각했을 때의 감량율로 다음 식으로 표시된다.

$$\text{이론감량율} = \frac{192 \times \text{NaOH사용 \% (owf)}}{80}$$

단 owf는 "on the weight of fiber"를, 192는 PET 구조단위의 분자량 및 80은 수산화나트륨 2몰의 분자량을 각각 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 처리농도 및 탄소수 변화에 따른 감량효과

Latta 등¹⁸⁾은 수산화나트륨 처리로 인하여 분자사슬의 절단이 일어나면 수산이온이 생겨 중량감소에는 그다지 영향을 주지않고 친수성이 증가하며 수산화나트륨으로 처리한 PET의 말단기수는 미처리 섬유보다 증가한다고 하였다. 또한 이러한 현상은 수산화나트륨의 농도 및 온도가 높을수록 증가하며, 감량

촉진제를 사용하면 말단기의 수가 현저히 증가한다고 하였다.

따라서 감량가공시에 수산화나트륨과 감량촉진제를 병용시켰는데, 수산화나트륨의 량은 9%(owf)로 고정시키고 욕비 1:50, 처리온도는 100℃에서 60분간, 기타 처리는 II-3-1과 같은 방법으로 하였다. 이 조건하에 이론감량율은 21.6% 였으며, 감량촉진제들의 처리농도에 따른 감량을 변화를 살펴보았다.

Fig. 1은 감량촉진제 NOC, DDC 및 ODC의 사용농도에 따른 감량을 플롯한 것인데, 감량을 증가하는 NOC>DDC>ODC 순서로서 결국 3종류의 고급지방산 암모늄 염의 알킬기 중 탄소수가 적을수록 양호한 감량효과를 보였다. 또한 NOC와 DDC는 감량효과가 양호하여 NOC 경우 처리농도 8~10g/l에서는 감량이 약 20.5%로서 이론감량을 21.6%에 거의 육박하고 있는데, 이는 NOC의 C₈은 강력한 침투력을 지닌 알킬기¹⁹⁾이므로 감량가공시 감량촉진제의 내부침투를 쉽게 도와주어 결국 양호한 감량효과를 나타내는 것이라고 생각된다. 한편 ODC는 NOC와 DDC 보다 저조한 감량을 나타내었다.

따라서 3종류의 감량촉진제의 적정 처리농도는 8~10g/l 선이었다.

2. 처리온도 및 시간

NOC, DDC 및 ODC의 량은 8g/l로 고정시키고 기타 처리조건은 II-3-1), III-1과 같이하여 처리온도 및 시간에 따른 감량을 검토하였다.

Fig. 2는 NOC, DDC, ODC의 처리온도에 따른 감량을 나타낸 것인데, 100℃ 이하 저온에서는 감량을 변화가 컸으나 100℃ 이상에서는 감량을 변화가 거의 없었다.

한편 Fig. 3은 처리시간에 따른 감량을 플롯한 것인데 NOC, DDC 및 ODC 모두 60~90분이 적정 처리시간이었고, 120분 이상에서는 오히려 감량이 조금씩 저하됨을 알 수 있었다.

이러한 현상은 장시간 감량가공을 하면 가수분해로 떨어져 나온 ethylene glycol, sodium terephthalate 혹은 oligomer 등이 PET섬유에 재오염²⁰⁾되어 감량을 저하시키는 것으로 생각된다.

3. 욕비 변화에 따른 감량효과

수산화나트륨 9%(owf), 감량촉진제 NOC, DDC, ODC 각 8g/l씩 취하고 100℃에서 60분간 감량처리

했을 때의 욕비에 따른 감량율과의 관계를 Fig. 4에 나타내었다.

NOC, DDC, ODC 모두 욕비 1:50에서 최고의 감량을 나타내었고 욕비 1:50을 전후로 하여 다소 급격한 감량을 저하현상을 보였다. 욕비 1:30 이하나 1:80 이상에서는 현저하게 감량이 떨어졌으며, 따라서 적정 처리욕비는 1:50으로 간주되었다.

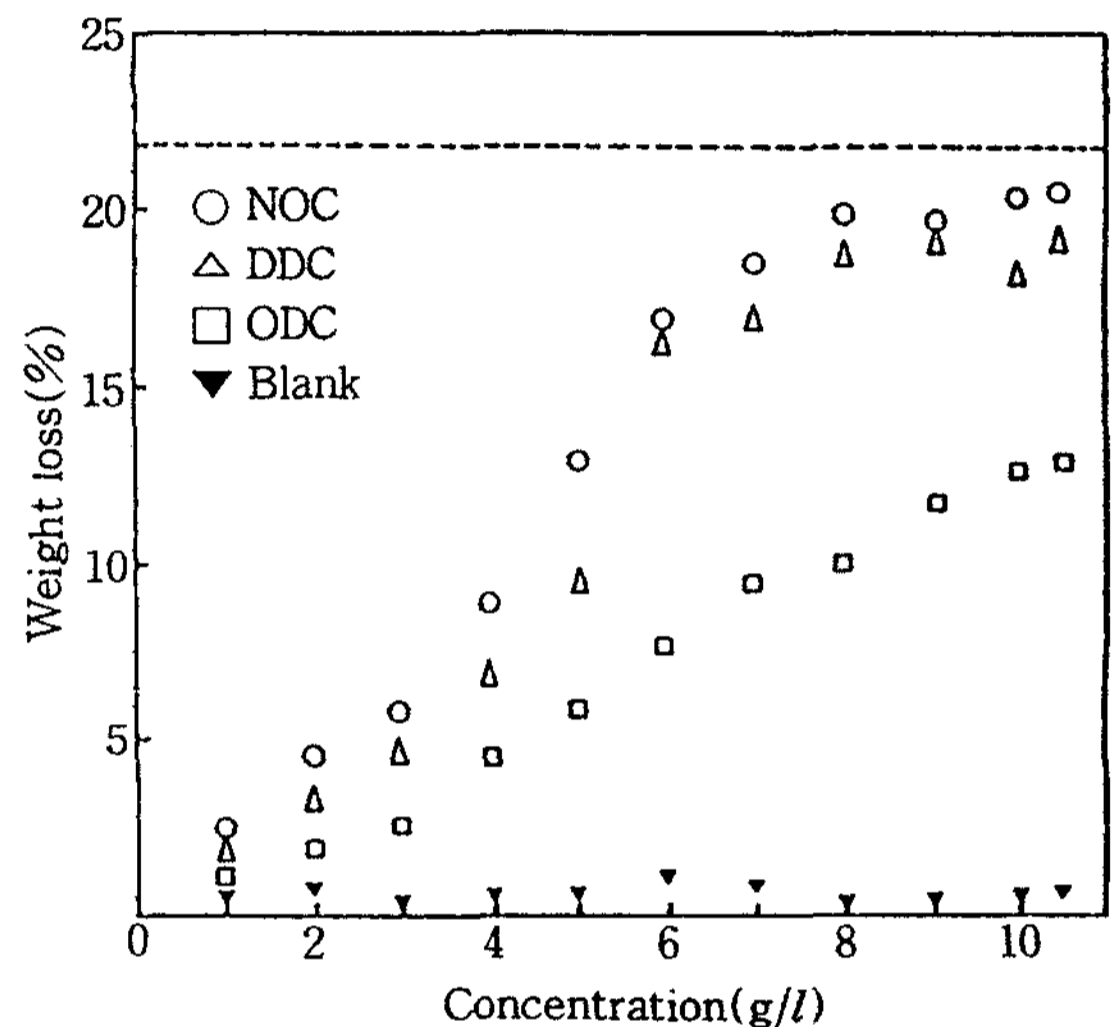


Fig. 1. Relation between weight loss and concentration accelerating agents in NaOH solution (dotted line : theoretical weight loss of 9 % NaOH solution).

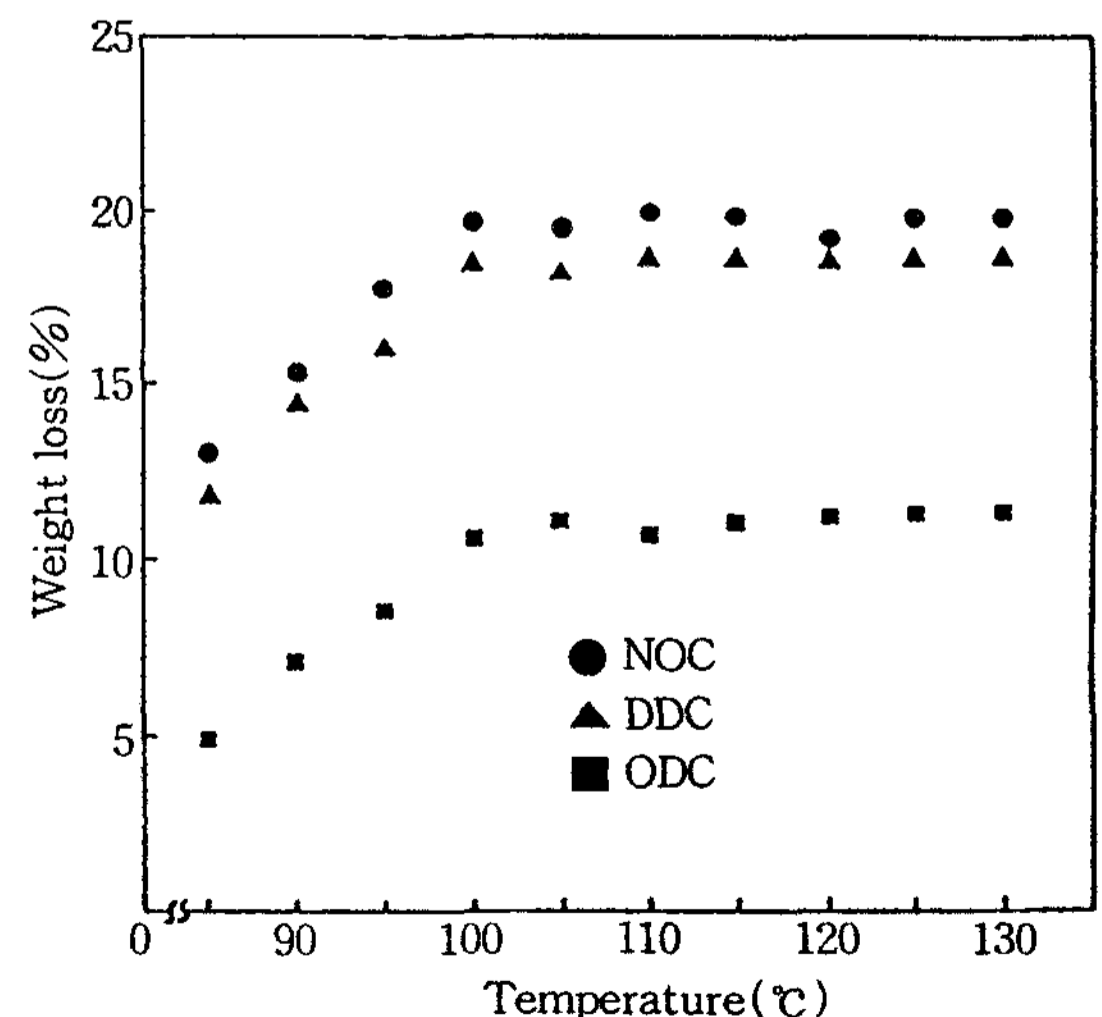


Fig. 2. Relation between weight loss and treating temperature of accelerating agents in NaOH solution.

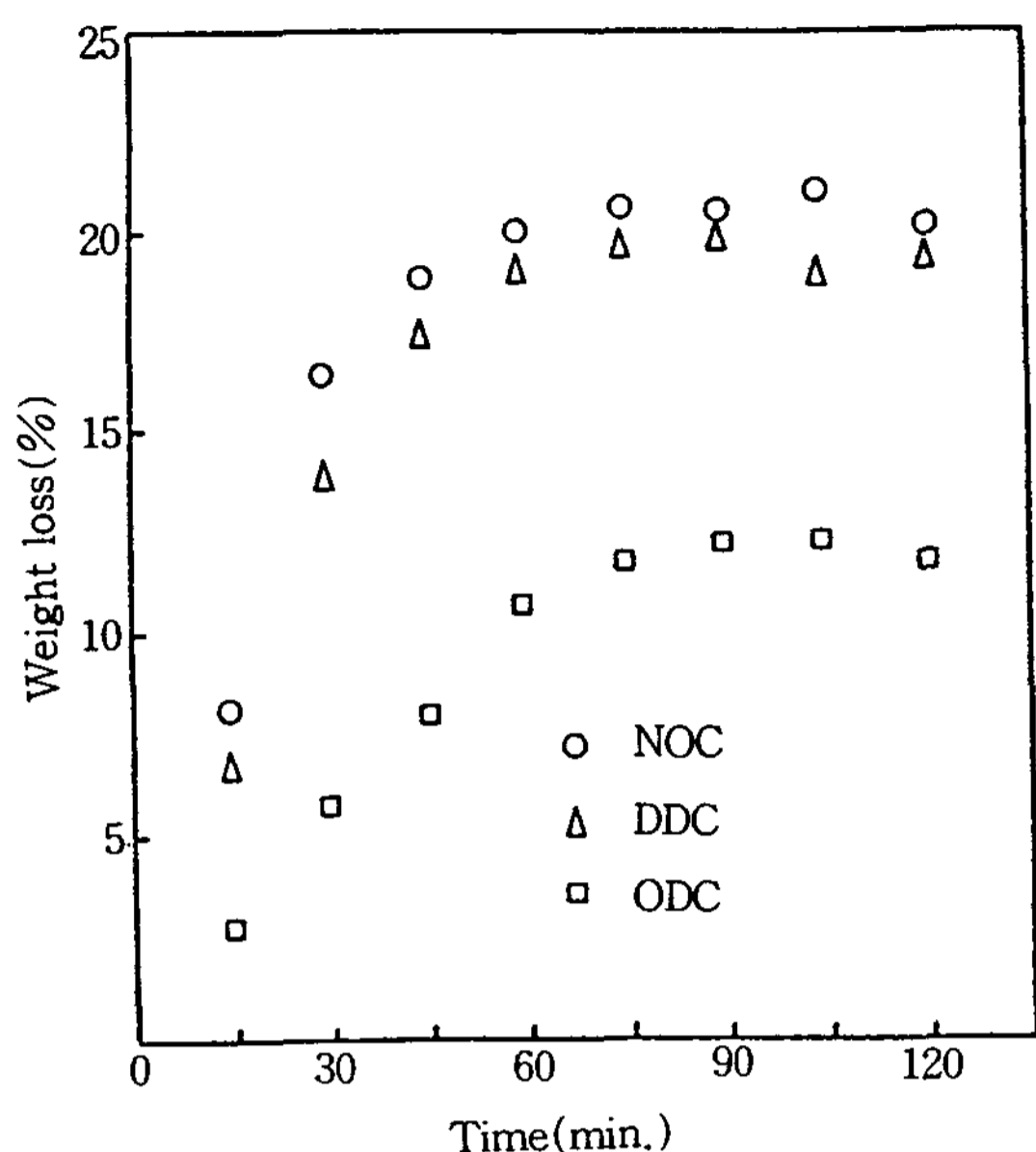


Fig. 3. Relation between weight loss and treating time of accelerating agents in NaOH solution.

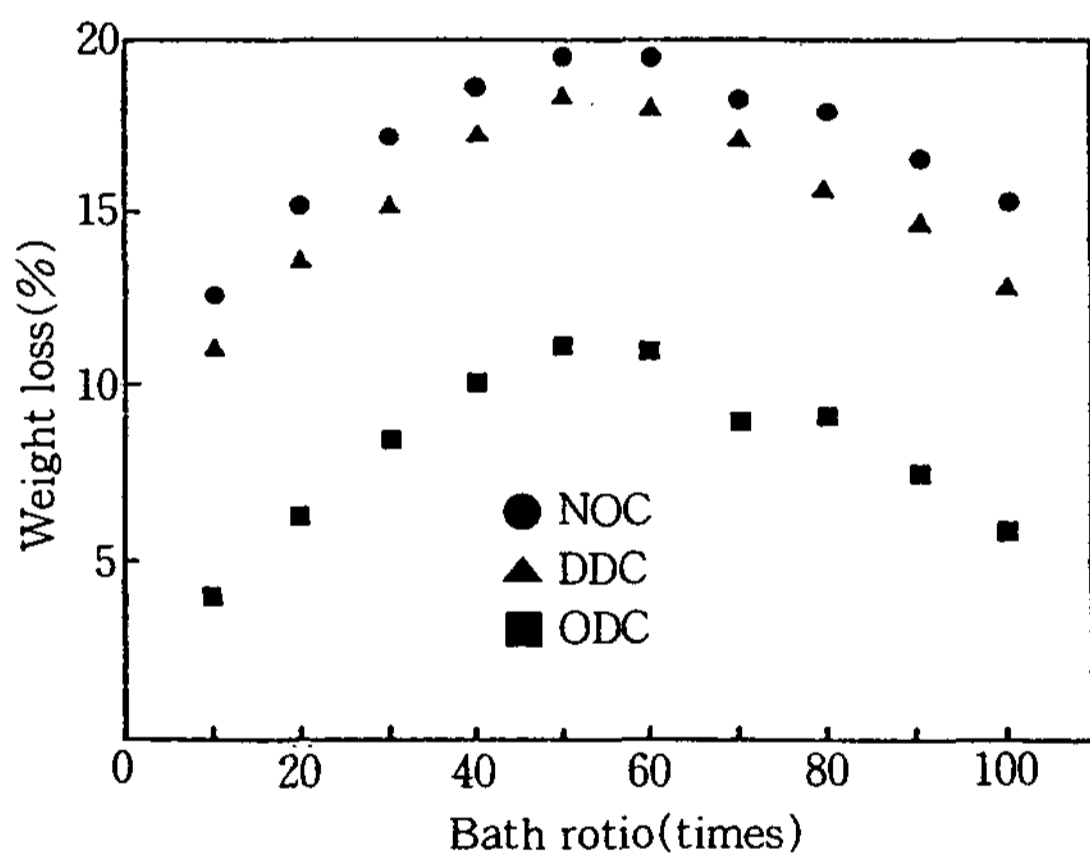


Fig. 4. Relation between weight loss and treating bath ratio of accelerating agents in NaOH solution.

IV. 결 론

Alkyldimethylbenzylammonium chloride인 n-octyldimethylbenzylammonium chloride(NOC), dodecyldimethylbenzylammonium chloride(DDC) 및 octadecyldimethylbenzylammonium chloride(ODC)를 직접 합성하여 감량촉진제로 사용하였다. 합성된 NOC, DDC 및 ODC 각각을 수산화나트륨과 병용으

로 PET 섬유에 감량가공 처리를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 감량을 증가는 NOC>DDC>ODC 순서로서 고급 알킬기의 탄소수가 적을수록 양호한 감량효과를 나타내었다.

2. 적정 처리농도는 8~10g/l, 처리시간은 60~90분 및 처리속비는 1:50이었다.

3. NOC와 DDC는 양호한 감량효과를 나타내어 감량촉진제로서 기대된다.

문 헌

- Hall, J. D., and Winfield, J. R. : Brit. Patent, 652, 948(1949).
- Du Pont Co. : U. S. Patent, 2, 828, 528(1958).
- ICI Co. : U. S. Patent, 3, 135, 577(1964).
- Hashimoto, T. : *Sen-i Gakkashi*(Japan), 14, 510(1958).
- Hashimoto, T. : *Sen-i Gakkashi*(Japan), 15, 794(1959).
- Ko, S. W., Wui, K. C. and Kim, N. S. : *J. Korean Fiber Soc.*, 23, 451(1986).
- Yamazaki, N. and Tonami, H. : *Sen-i Gakkashi*(Japan), 31, T395(1975).
- Toda, T. : *Jap. Res. Assn. Text. End-Uses*, 21, 473(1980).
- Sanders, E. M. and Zeronian, S. H. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 4477(1982).
- Shenal, V. A. and Lokre, D. B. : *Text. Dyer Printer*, 11, 27(1978).
- Kim, K. J. : *J. Korean Fiber Soc.*, 17, 151(1980).
- Chang, D. S., Lee, S. Y. and Kim, Y. B. : *J. Korean Fiber Soc.*, 23, 451(1986)
- Kim, A. S. and Kim, G. J. : *Korean Fiber Soc.*, 27, 23(1990).
- Yamamoto, Y., Sangen, O. and Hakano, H. : *J. Soc. Fiber Sci. Technol.*(Japan), 40, T122(1984).
- Shenal, V. A. and Nayak, N. K. : *Text. Dyer Printer*, 15, 25(1981).
- Sai, I. R., Konsei, K. T. and Ryusei, S. I. : "Surfactant Handbook", 18th ed., p. 791, San-kyo Tosho Co., Tokyo(1979).

17. Tanaka, H. : *Senshoku Kokyo*(Japan), 25(7), 350(1977).
18. Latta, B. M. : *Text. Res. J.*, 54, 766(1984).
19. Kastens, M. L. : *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1672 (1950).
20. Masuda, T. R. and Shiozawa, K. O. : "Shinhan Seni Kako Kishuju", 1st ed., p. 310, Jijin Shogan Co., Tokyo(1985).