

Poly(trimethylene terephthalate)섬유의 물성과 염색성

윤석한, 김태경, 김미경, 임용진, 조규민*, 조광호**

경북대학교 공과대학 염색공학과
*영남이공대학 텍스타일 시스템 계열
**(주) 삼일염직

I. 서론

Poly(trimethylene terephthalate)(PTT)섬유는 방향족 폴리에스테르계 섬유로 1,3-propanediol 과 terephthalic acid의 축합중합에 의해 제조된다. PTT섬유는 Zigzag형태의 결정구조로 인해 높은 탄성율을 나타내며 변형에 대한 회복성이 매우 우수하다. 또한 알칼리 감량 공정을 거치지 않아도 우수한 유연성을 나타내며 상압에서도 농색의 염색물을 얻을 수 있어 에너지 절감과 다른 섬유와의 혼용시 취화가 일어나지 않는다는 특징을 가진다. PTT섬유의 우수한 소재 특성에도 불구하고 상업화가 지연된 이유는 주원료인 1,3-propanediol의 가격이 매우 높았기 때문이었으나 90년대 초 미국의 Shell사가 저가의 1,3-propanediol의 개발에 성공하여 본격적인 상업화가 진행되고 있다.

이에 본 실험에서는 Poly(trimethylene terephthalate)(PTT)섬유의 강신도, 열적성질 등의 기본적 물성과 염색속도, 열역학적 파라미터 등의 염색성을 기존의 폴리에스테르 섬유와 비교 고찰하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

시료로는 정련을 거친 PTT(150den./48fil.)와 PET(50den./36fil.) DTY사를 사용하였고 염료는 시약용 분산염료인 C. I. Disperse Violet 1(1,4-diaminoanthraquinone)을 사용하였다. 그 외의 시약은 시약1급을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2. 실험방법

2.1 IR분석

Magna-IR 550 spectrometer(Nicolet,USA)로 PTT 및 PET 각 시료를 작게 잘라 KBr을 이용 pellet을 만들어 측정하였다.

2.2 Differential scanning calorimetry(DSC) 분석

DSC SP+(Rhometric, UK)를 이용하여 질소기류 하에서 각 시료를 측정하였다. 시료를 10°C/min의 속도로 승온시켜 용융곡선을 얻고, 이를 -10°C까지 급랭한 뒤 다시 승온하여 측정하였다.

2.3 인장강도 측정

AGS-500A(Shimadzu, Japan)를 이용하여 PTT 및 PET 각각의 filament 1올을 3cm길이로 mounting하고 10mm/min의 인장속도로 20회 측정 후 평균하였다.

2.4 염색전이온도(T_d) 측정

0.01g의 PTT 및 PET를 염료 0.01g을 사용하여 욕비 10,000:1의 무한염욕에서 40℃부터 130℃까지 10℃간격으로 10분간 염색하였다. 이때 사용한 기기는 고압pot염색기인 Auto Textile Dyeing Machine(고려과학산업, 한국)이었다.

2.5 염색속도 측정

0.01g의 PTT 및 PET를 염료 0.01g을 사용하여 욕비 10,000:1의 무한염욕 조건으로 각각 90℃, 110℃, 130℃에서 일정시간 간격으로 염색하여 염색속도를 얻었다.

2.6 염착량 측정

염색이 끝난 시료를 아세톤으로 3회 세척하여 미고착염료를 제거하고 진공 건조한 후 100% DMF로 90℃에서 완전히 추출하였다. UV2100 Spectrophotometer(Shimadzu, Japan)를 사용하여 추출액의 흡광도를 측정하여 염착량을 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. IR 분석

Fig. 1은 PTT와 PET의 IR spectra를 나타낸 것으로 모든 peak가 거의 일치하며 단지 PTT의 2900 cm^{-1} 근처의 peak의 intensity가 증가한 것을 알 수 있다. 이것으로 보아 PTT의 합성 물질인 1,3-propanediol에 의한 aliphatic CH peak의 증가임을 확인할 수 있다.

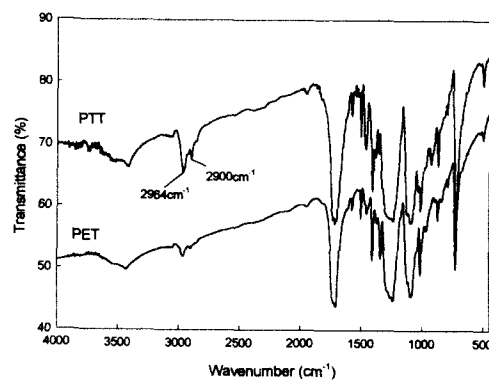


Fig 1. FT-IR spectra of PTT and PET.

3.2 DSC 분석

Fig. 2와 Fig. 3은 PTT와 PET의 DSC diagram을 나타낸 것으로 둘 다 sharp한 흡열 peak의 형태를 보이고 있다. PTT의 T_g 는 46.79°C로 PET의 83.5°C에 비해 매우 낮은 값을 보인다. PTT의 경우 PET에 비해 매우 낮은 T_g 를 가지는 것은 PTT 분자 내에 methylene기가 하나 더 존재하여 분자쇄의 유연성이 증가되었기 때문이라 여겨진다. 또한 이것으로 PTT가 PET에 비해 낮은 온도에서 염색이 가능할 것으로 예측을 할 수 있다.

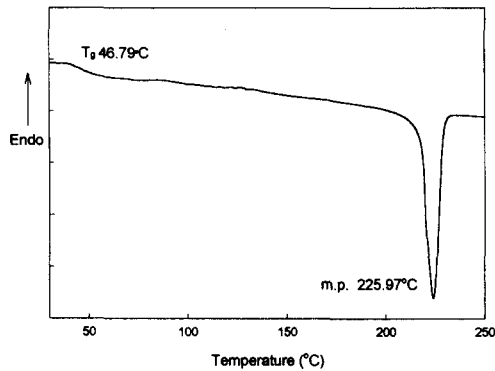


Fig. 2. DSC diagram of PTT.

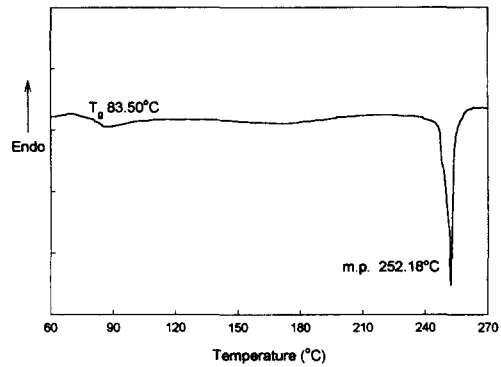


Fig. 3. DSC diagram of PET.

3.3 강신도 비교

PTT와 PET의 구조적 차이가 기계적 물성에 어떤 영향을 미치는지를 확인하기 위해 강신도와 modulus를 비교하였다. Fig. 4는 PTT와 PET의 specific stress-strain curve를 나타낸 것이며 Table1에 구체적인 값을 비교하였다. PTT의 경우 PET에 비해 강도와 modulus는 낮으며 신도는 높게 나타나고 있다. 이러한 높은 신도는 PTT의 zigzag형태의 특이한 결정구조와 무정형영역의 유연성의 증가에 기인하는 것이라 생각된다.

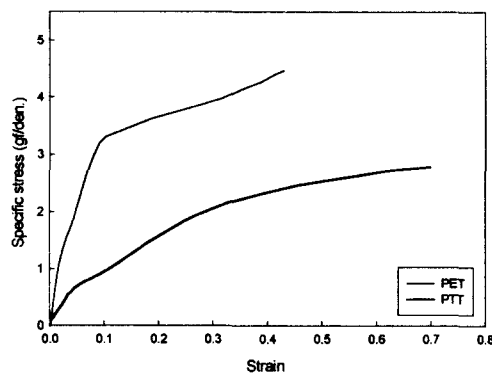


Fig. 4. Specific stress-Strain curve of PTT and PET.

Table 1. Mechanical properties of PTT and PET.

Fiber	Specific stress (gf/den.)	Strain	Modulus (gf/den.)
PTT	2.80	0.70	13.4
PET	4.35	0.42	64.0

3.4 T_d 측정

PTT와 PET의 각 온도별 초기염착량을 온도에 대해 plot할 때 염착량이 급격히 증가하는 점들을 연결해 온도축으로 외삽하고 이때의 온도를 T_d 로 하였다. Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 PET의 T_d 가 90°C인데 비해 PTT의 경우 71.5°C 정도로 약 20°C 정도 감소함을 알 수 있다. 이는 분자반복단위 당 하나씩 더 존재하는 methylene기로 인해 PTT 분자 내의 구조가 PET보다 더 유연하여 더 낮은 온도에서 구조가 이완되어 염색이 가능함을 나타내는 것이다.

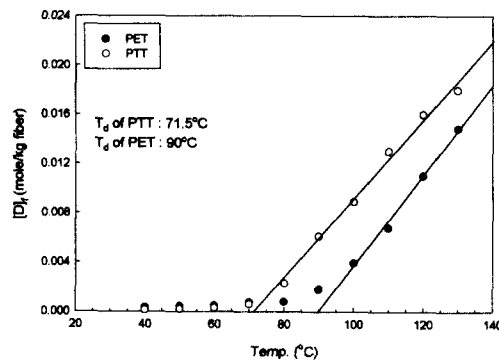


Fig. 5. Dyeing transition temperature(T_d) of PTT and PET, dyed for 10min.

3.5 염색속도

Fig. 6은 온도에 따른 PTT와 PET의 염색속도를 나타낸 것으로 각 온도에서 PTT가 PET에 비해 염색속도가 더 빠른 것을 알 수 있으며, 고온에서의 경우 PET도 구조의 이완이 충분히 일어나므로 그 차이가 감소함을 알 수 있다. 염색시 확산속도는 염료의 종류 및 농도, 피염물의 물리적 구조, 피염물에 대한 염료의 친화도 등 많은 요인들에 의해 영향을 받는다. 이 중 PTT와 PET 두 섬유 사이에는 물리적 구조, 특히 비결정영역의 구조의 차이가 염색속도에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다.

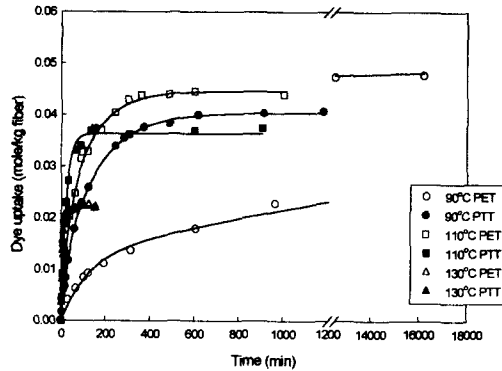


Fig. 7. Dyeing rate of PTT and PET according to temperature.

IV. 결론

PTT는 1,3-propanediol과 terephthalic acid의 축중합에 의한 방향족 폴리에스테르섬유로 우수한 softness와 변형회복성을 가지는 섬유이다. 특히 PET의 원료인 ethyleneglycol에 비해 methylene기가 하나 더 많은 1,3-propanediol을 사용하여 분자쇄의 유연성이 증가하여 PET보다 20°C 정도 낮은 온도인 71.5°C에서 염색이 시작된다.

DSC diagram의 결과에 따르면 PTT는 T_g 가 46.79°C이고 T_m 이 225.97°C로 나타났으며 이에 반해 PET는 T_g 가 83.5°C이며 T_m 은 252.18°C로 나타났다.

IR측정결과에서는 1,3-propanediol의 methylene기에 의한 PTT의 IR spectra의 aliphatic -CH peak(2900cm^{-1})의 강도가 증가하였음을 확인하였다.

강신도 측정의 결과에 따르면 PTT는 PET에 비해 specific stress는 35.7% 정도 낮은 반면 strain은 66.7% 정도 높은 값을 나타내고 있다.

PTT와 PET의 염색속도곡선에 따르면 각 온도 구간에서 PTT가 PET에 비해 염색 속도가 더 빠르며 고온의 경우 PET 구조의 이완이 충분히 일어나 그 차이가 현격히 감소하였음을 알 수 있다.