

〈研究論文(學術)〉

## Poly(trimethylene terephthalate) 섬유의 물성과 염색성

<sup>1</sup>윤석한, 김태경, 임용진\*, 조규민\*\*

한국염색기술연구소

\*경북대학교 공과대학 염색공학과

\*\*영남이공대학 텍스타일시스템계열

(2001년 3월 5일 접수)

## The Physical Properties and Dyeability of Poly(trimethylene terephthalate) Fibers

<sup>1</sup>Seok-Han Yoon, Tae-Kyung Kim, Yong-Jin Lim\*, and Kyu-Min Cho\*\*

*Korea Dyeing Technology Center*

\* *Department of dyeing and finishing, College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea*

\*\* *Division of Textile System, Yeungnam College of Science & Technology, Taegu, Korea*

(Received March 5, 2001)

**Abstract**—The mechanical properties and dyeability of Poly(trimethylene terephthalate)(PTT) were investigated and compared to PET.

Glass transition temperature of PTT was lower than that of PET, because amorphous region of PTT is more flexible. PTT has smaller modulus and specific stress and larger strain than those of PET, due to the difference of molecular structure. Dyeing transition temperature of PTT was lower by 20°C than that of PET. Because PTT has flexible chain and zigzag structure, dyeing rate of PTT is faster than PET and dyeing of PTT is begun at lower temperature. As the hydrophobicity of disperse dyes increased, the ratio of equilibrium dye uptake on PTT to that on PET was increased.

### 1. 서 론

현재까지 폴리에스테르 섬유 중 가장 널리 사용되고 있는 PET는 기계적 성질이 우수하여 산업용, 의류용 소재로 널리 이용되고 있으나, 우수한 물성에 비해 염색성, 재진성 등의 성질이 좋지 않다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 PET 섬유 자체의 개질과 다른 고분자와의 공중합과 같은 방법이 시도되고 있으나 만족스럽지 못하다.

최근 이러한 단점을 보완할 수 있는 Poly(trimethylene terephthalate)(PTT)의 상업화가 진행되고 있어 의류용과 산업용 소재로의 이용이 기대된다. PTT는 PET나 nylon과 비슷한 시기인 1940년대에 Whinfield and Dickson of Caligo Printing Ink<sup>1,2)</sup>에 의해서 최초로 합성되었다. Poly(trimethylene terephthalate)(PTT)섬유는 방향족 폴리에스테르계 섬유로 1,3-propanediol과 terephthalic acid의 축합체로서 zigzag형태의 결정 구조로 인해 스판덱스 섬유를 혼용한 직물에 버금갈 정도의 높은 신축성을 나타내며 변형에 대한 회복성이 매우 우수하다. 또한 알칼리 감량 공정

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel.: +82-53-350-3823; Fax: +82-53-350-3888; e-mail: seokhan@hanmail.net

을 거치지 않아도 우수한 유연성을 나타내며 상압에서도 농색의 염색물을 얻을 수 있어 에너지 절감 효과를 기대할 수 있다. 그러나 이러한 PTT의 우수한 소재 특성에도 불구하고 상업화가 지연된 이유는 주원료인 1,3-propanediol의 가격이 매우 높았기 때문이며 1990년대 초 미국의 Shell사가 저가의 1,3-propanediol의 개발에 성공함으로써 본격적인 상업화가 진행되고 있다<sup>3,4)</sup>.

본 실험에서는 PTT 섬유와 PET 섬유의 밀도, 결정화도, 강신도, 열적성질 등의 기본적 물성과, 염색속도, 염색전이온도를 기존의 PET 섬유와 비교 고찰하고, 더불어 소수성의 정도가 다른 anthraquinone계 분산염료 4종을 사용하여 염료의 소수성에 따른 염색성의 변화를 기존의 PET 섬유와 비교 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

#### 2.1.1 시료

시료로는 정련을 거친 PTT(150den./48fil.)와 PET(50den./36fil.) DTY사를 사용하였다.

#### 2.1.2 염료 및 시약

염료는 시약용 분산염료인 C. I. Disperse Violet 1 (1,4-diaminoanthraquinone), C. I. Disperse Blue 14, C. I. Solvent Blue 35, C. I. Solvent Green 3을 사용하였고 그 외의 시약은 1급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

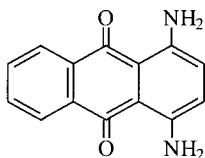
### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 Differential scanning calorimetry(DSC) 분석

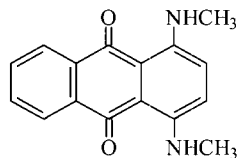
DSC 2910(TA Instrument Inc., U.S.)을 이용하여 질소기류 하에서 각 시료의  $T_g$ 와  $T_m$ 를 측정하였다. 시료를 270℃까지 승온시키고 이를 -10℃까지 급냉시킨 후 다시 10℃/min의 속도로 승온시키면서 DSC diagram을 얻었다.

#### 2.2.2 결정화도 측정

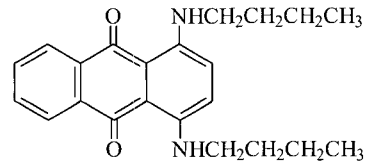
Density columns(Techne, U.K.)을 사용하여 사



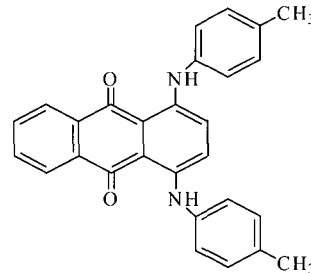
C. I. Disperse Violet 1  
 $\lambda_{\max} : 593.2\text{nm}(\text{in DMF})$



C. I. Disperse Blue 14  
 $\lambda_{\max} : 642\text{nm}(\text{in DMF})$



C. I. Solvent Blue 35  
 $\lambda_{\max} : 642\text{nm}(\text{in DMF})$



C. I. Solvent Green 3  
 $\lambda_{\max} : 642\text{nm}(\text{in DMF})$

염화탄소와 톨루엔의 밀도 구배를 이용하여 25℃에서 밀도를 구하고 아래의 식에 대입하여 섬유의 무게 결정화도를 계산하였다.

$$\omega_c = \frac{(1/\rho - 1/\rho_a)}{(1/\rho_c - 1/\rho_a)}$$

$\omega_c$  :  $W_c/W$ (weight-fraction degree of crystallinity)  
( $W, W_c$  : total and crystalline weight)

$\rho$  : density of semi-crystalline fiber

$\rho_a$  : density of amorphous region

$\rho_c$  : density of crystalline region

#### 2.2.3 인장강도 측정

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

#### 2.2.4 염색전이온도( $T_d$ )측정

0.01g의 PTT 및 PET를 C. I. Disperse Violet 1 0.01g을 사용하여 용비 10,000:1의 무한염욕에서 40℃부터 130℃까지 10℃간격으로 10분간 염색하였다. 이때 사용한 기기는 고압 pot염색기인 Auto Textile Dyeing Machine(고려과학산업, 한국)이었다.

#### 2.2.5 염색속도 측정

0.01g의 PTT 및 PET를 C. I. Disperse Violet 1

0.01g을 사용하여 욕비 10,000:1의 무한염욕 조건으로 각각 90°C, 110°C, 130°C에서 일정시간 간격으로 염색하여 염색속도를 얻었다.

### 2.2.6 염착량 측정

염색이 끝난 시료를 아세톤으로 3회 세척하여 미고착염료를 제거하고 진공 건조한 후 100% N,N-Dimethylformamide(DMF)로 90°C에서 완전히 추출하였다. UV2100 Spectrophotometer(Shimadzu, Japan)를 사용하여 추출액의 흡광도를 측정하여 염착량을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 PTT 섬유의 물성

Fig. 1의 PTT 섬유의 DSC diagram에 따르면 PTT 섬유는 유리전이온도( $T_g$ )가 48.7°C이고 용융점( $T_m$ )이 226.0°C로 PET 섬유(Fig. 2)에 비해 유리전이온도와 용융점이 낮음을 알 수 있다. PTT 섬유의 낮은 유리전이온도는 분자 내에 PET 섬유에 비해 methylene기가 하나 더 존재하여 비결정 영역 분자쇄의 유연성이 증대되었기 때문이라 생각된다. 또한 이 결과로부터 PTT 섬유가 PET 섬유에 비해 낮은 온도에서 염색이 가능할 것으로 예측할 수 있다.

결정화도를 측정하는 방법에는 밀도측정법, X선 회절법, 열분석법 등이 있는데, 본 실험에서는 이중 밀도측정에 의한 방법을 이용했다. 25°C의 항온조에서 사염화탄소와 톨루엔의 밀도구배를 이용하여 PTT와 PET 시료의 밀도를 구하고 섬유의 무게 결정화도를 계산하여 Table 1에 나타내었다. 본 실험에서 PTT 섬유의 경우 PET 섬유에 비해

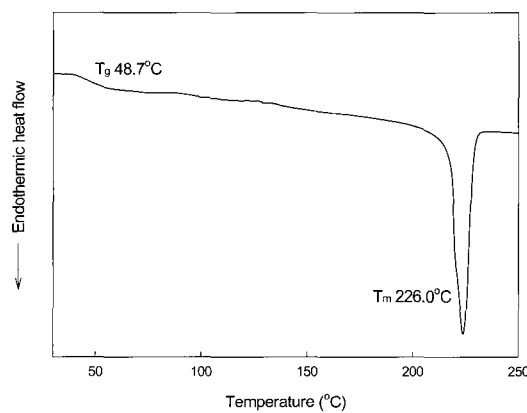


Fig. 1. DSC diagram of PTT.

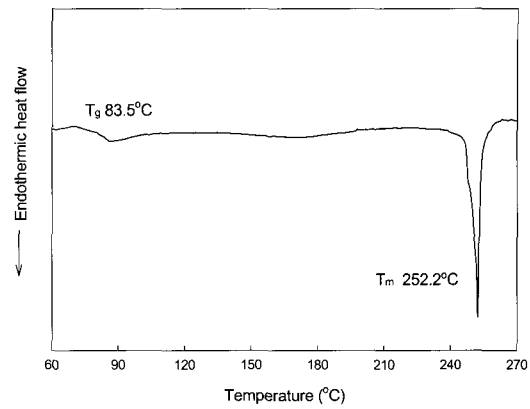


Fig. 2. DSC diagram of PET

낮은 결정화도를 가지는 것으로 나타났다.

PTT와 PET 섬유의 구조적 차이가 섬유의 기계적 물성에 어떤 영향을 미치는지를 확인하기 위해 Fig. 3의 specific stress-strain curve를 통해 강신도와 modulus를 비교하였다. PTT 섬유의 경우 PET 섬유에 비해 강도와 modulus는 낮으며 신도는 높게 나타나고 있다. 이러한 높은 신도는 PTT의 zigzag형태의 특이한 결정구조에 기인하는 것이다. PTT는 PET, PBT에 비해 diol부분의 탄소수가 2, 4개가 아닌 3개로 홀수이기 때문에 PET, PBT와 달리 60°정도의 각도로 굽은 나선형 분자구조를 가지고 있어 결정의 c축 방향으로 외력이 가해지면 스프링이 늘어나는 것처럼 결정의 결합각이 변하면서 늘어난다. 이 때 가해진 외력

Table 1. Density and crystallinity of PTT and PET.

Density and crystallinity	PTT	PET
Density of amorphous region( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.31 <sup>a)</sup>	1.33 <sup>b)</sup>
Density of crystalline region( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.43 <sup>a)</sup>	1.47 <sup>b)</sup>
Density of semi-crystalline fiber( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.34	1.37
Crystallinity(%)	26.6	30.7

a), b): Degussa, Industrial and Fine Chemicals Division Applied Research and Technical Service, "1,3-Propanediol in Polypropyleneterephthalate (PPT)", 1991.

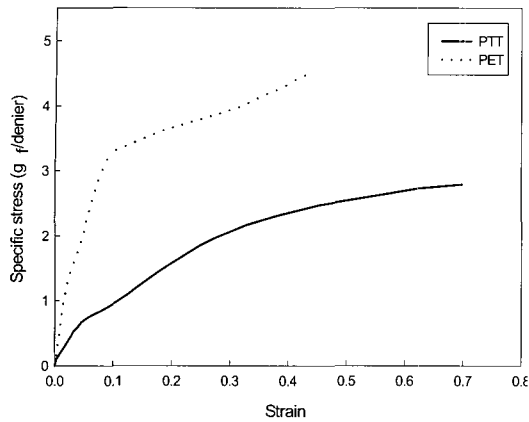


Fig. 3. Specific Stress-Strain curve of PTT and PET.

을 제거하면 원래 상태로 돌아가려는 성질이 강하여 PTT가 PET에 비해 뛰어난 탄성회복률을 가질 수 있는 것이라 생각된다<sup>5)</sup>.

### 3.2 PTT 섬유 염색성

일반적으로 염색이 시작되는 온도로 정의되는 염색전이온도( $T_d$ )는 유리전이온도( $T_g$ )와 유사한 의미로 해석되며, 이 염색전이온도의 측정으로 PTT와 PET 두 섬유의 염색성의 차이를 비교하였다.

PTT와 PET 섬유의 각 온도별 10분 간의 초기 염착량을 염색온도에 대해 plot했을 때 염착량이 급격히 증가하는 점들을 연결해 온도축으로 외삽하여 이때의 온도를 염색전이온도( $T_d$ )로 하였다<sup>6)</sup>. Fig. 4에 따르면 PET의  $T_d$ 가 90°C인데 비해 PTT의 경우 72°C 정도로 약 20°C정도 낮음을 알 수 있다. 이는 PTT 섬유의 비결정영역이 PET 섬유에 비해 더 낮은 온도에서 이완됨으로써 PTT가 PET 섬유에 비해 훨씬 낮은 온도에서 염색이 가능함을 나타내는 것이다.

실제 염색 시 염색속도는 염료의 농도, 섬유와 염료간의 친화도, 욱비, 염색조제, 섬유의 물리적 구조와 비결정 영역의 변화에 수반되는 응력의 완화 및 생성 등의 여러 가지 요인에 영향을 받는다<sup>7)</sup>. 그러나 공통의 염색조건을 선정하여 서로간의 염색 속도 특성을 비교 검토하는 것은 가능할 것이다.

본 실험에서 PTT와 PET 두 섬유는 섬유의 물리적 구조 특히 비결정영역에서의 구조적 차이가 염색속도에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다. 따라서 PTT와 PET의 온도에 따른 염색속도를 조

사하여 비교 검토하였다.

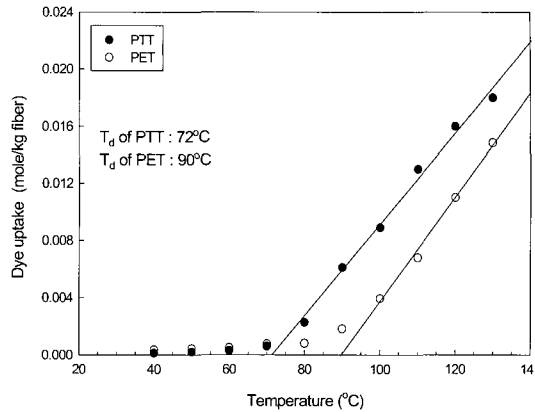


Fig. 4. Dyeing transition temperature( $T_d$ ) of PTT and PET, dyed with C.I. Disperse Violet 1 for 10min.

Fig. 5에 의하면 전체적으로 PTT가 PET에 비해 염색속도가 더 빠르다는 것을 알 수 있다. 온도가 낮을수록 염색속도의 차이가 더욱 크게 나타나며 130°C의 고온의 경우에는 PET 또한 염료가 섬유내부로 확산되기 위한 구조이완이 충분히 일어나기 때문에 그 차이가 상대적으로 작게 나타나고 있다.

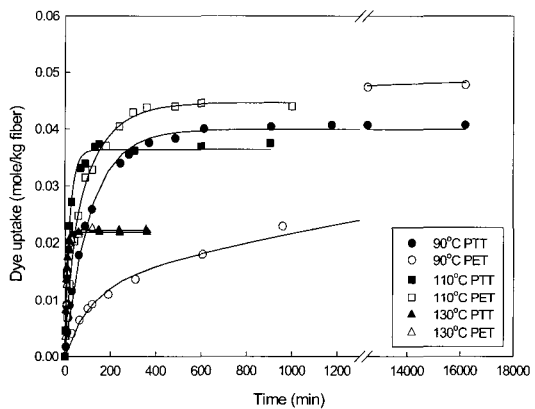


Fig. 5. Dyeing rate of PTT and PET with C. I. Disperse Violet 1 at various temperature.

염료의 섬유에 대한 염색성은 섬유의 물리적·화학적 구조를 비롯하여 염료의 구조나 크기(분자량), 염료의 염색매체에 대한 용해도, 염료의 무기성/유기성 균형 등과 같은 섬유나 염료 자체의 특성뿐만 아니라 기타 첨가조제나 온도, 욱비 등의

외적인 요인에도 크게 영향을 받는다. 이 중 섬유의 물성에 의한 영향으로는 일반적으로 결정화도의 차이에 의한 염색성의 차이가 주로 언급되는데, 섬유의 결정화도가 낮으면 염색성이 좋아지고 반대로 결정화도가 높으면 염색성이 나빠지는 것으로 알려져 있다.

Table 1에 의하면 PTT 섬유가 PET 섬유보다 낮은 결정화도를 가지므로 보다 많은 비결정영역이 존재하여 평형염착량에 있어서는 PTT가 더 높아야 할 것으로 생각되나 Fig. 5에서 보면 오히려 PET가 더 높은 평형염착량을 가지는 것으로 나타났다. 그러므로 PTT와 PET의 비교에서는 결정화도와 같은 섬유의 물성만으로 평형염착량을 예측할 수는 없으며, 다른 요인이 작용하는 것으로 생각된다.

이들 두 섬유에 대한 평형염착량의 차이를 분산염료의 구조면에서 살펴보기 위해 소수성의 정도가 서로 다른 4가지의 분산염료를 이용하여 PTT와 PET를 염색하고 이때의 평형염착량을 PET 섬유의 염착량에 대한 PTT 섬유의 염착량의 비로 나타내어 분산염료의 소수성의 크기에 따른 평형염착량을 비교조사하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 앞의 실험부분에서도 살펴본 바와 같이 이들 4가지 분산염료는 1,4-diaminoanthraquinone의 아미노기 부분의 치환기가 점점 더 소수성이 증가하는 형태로 변화하는 염료들이다. Table 2에 의하면 C. I. Disperse Violet 1과 C. I. Disperse Blue 14의 평형염착량은 비슷한 값을 보이고 있으나 C. I. Solvent Blue 35의 평형염착량은 크게 증가하였으며, C. I. Solvent Green 3에서는 염착량이 오히려 크게 감소했음을 알 수 있다. 사실 C. I. Solvent Blue 35와 Green 3은 너무 소수성이 커서 안료로도 분류될 수 있는 염료로서 C. I. Disperse Violet 1이나 Blue 14와는 달리 물에 대한 용해도, 분산성 등이 부족하여 분산염료로서는 적당하지가 않다. 그러나 이런 실용적인 면을 제외하면 C. I. Solvent Blue 35는 PET나 PTT에 효과적인 친화력을 발휘할 수 있는 염료임은 명백하다. 그러나 C. I. Solvent Green 3의 경우는 너무 소수성이 커서 고온의 염액내에서도 거의 용해나 분산이 되지 않는 염료이므로 PET나 PTT에 대한 평형염착량이 크게 낮음을 확인할 수 있다. 이와 같이 PET나 PTT 중 어느 하나의 섬유에 대해서 염착량의 차이에 영향을 미치는 요인에는 염료의 소수성뿐만 아니라 염료의 크기나 염료의 물에 대한 용해도 등과 같은 여러 가지 요인이 복합적으로 작용

하므로 어느 한가지의 요인만으로 해석하기는 곤란하다. 그러나 이 경우 PET섬유의 염착량에 대한 PTT섬유의 상대염착량으로 나타냄으로써 염료의 구조적 차이에 의한 PTT섬유와 PET 섬유와의 염색성의 차이를 명확히 파악할 수 있다. Table 2에 의하면 염료의 소수성이 증가함에 따라 PET나 PTT에 대한 절대염착량은 불규칙하게 변하지만 PET섬유의 염착량에 대한 PTT섬유의 염착량의 비에서는 지속적으로 그 값이 증가하는 것을 알 수 있다. 다시 말해 염료의 소수성이 증가할수록 염료의 PET에 대한 염착량에 비해 PTT에 대한 염착량이 커진다는 것을 의미한다. 앞에서 PTT의 결정화도가 PET에 비해 낮음에도 불구하고 C. I. Disperse Violet 1의 평형염착량이 적어진 것은, C. I. Disperse Violet 1의 경우 분자구조 내에 보다 친수성기인 아미노기(-NH<sub>2</sub>)가 두 개 존재하므로써 다른 염료에 비해 상대적으로 친수성이므로 PTT보다는 덜 소수성인 PET에 대한 염착량이 많은 것이며, 소수성이 더욱 큰 C. I. Solvent Blue 35나 Green 3의 경우에는 상대적으로 소수성이 큰 PTT 섬유에 대한 염착량이 크게 나타남을 알 수 있다.

**Table 2.** The equilibrium dye uptake of four kinds of disperse dyes on PTT and PET at 110°C.

Dye	Dye uptake (mole/kg fiber)		Relative ratio (PTT/PET)
	PTT	PET	
C. I. Disperse Violet 1	0.038	0.044	0.86
C. I. Disperse Blue 14	0.039	0.043	0.92
C. I. Solvent Blue 35	0.100	0.086	1.17
C. I. Solvent Green 3	0.012	0.009	1.37

#### 4. 결 론

PTT 섬유는 1, 3-propanediol과 terephthalic acid의 축합반응에 의해 제조되는 방향족 폴리에스테르이다. PTT 섬유는 PET나 PBT와 같은 방향족 폴리에스테르이나 분자단위 당 methylene기의 수가 홀수개로 구조적으로 다른 형태를 취한

다. 본 실험에서는 PTT 섬유와 PET 섬유의 기계적 물성, 염색성에 어떤 영향을 미치는지를 PET 섬유와 비교 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DSC에 의한 열분석을 통해 PTT 섬유가 PET에 비해 낮은 유리전이온도를 가짐을 확인하였으며, 이는 비결정영역 분자쇄의 유연성이 증가하였기 때문이다.
2. PTT 섬유의 경우 PET 섬유에 비해 강도와 modulus는 낮으며 신도는 높게 나타났다.
3. 염색전이온도( $T_d$ )는 PET의 경우 90°C인데 비해 PTT는 72°C 정도로 약 20°C 정도 낮아졌다.
4. 염색속도곡선으로부터 전체적으로 PTT가 PET에 비해 염색속도가 더 빠르며 온도가 낮을수록 염색속도의 차이가 더욱 크게 나타났다.
5. 상대적으로 털 소수성인 C. I. Disperse Violet 1에 의한 평형염착량은 PET의 경우가 PTT에 비해 크지만, 염료의 소수성이

증가할수록 PET에 대한 염착량보다는 PTT에 대한 염착량이 더욱 크게 나타났다.

### 참고문헌

1. Br. Patent 578,079
2. U.S. Patent 2,465,319
3. H.H. Chuah, *Chem. Fiber Ins.*, **46**(6), 424 (1996).
4. H.S. Brown and H.H. Chuah, *Chem. Fiber Ins.*, **47**(1), 72(1997).
5. Suzie Poulin-Dandurand, Serge Perez, Jean-Francois Revol and Francois Brisse, *Polymer*, **20**(4), 419(1979).
6. J. P. Kim and S. M. Burkinshaw, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **111**, 107(1995).
7. Alan Johnson, "*The theory of coloration of textiles 2nd Ed.*", S.D.C, p.394(1989).