

〈研究論文(學術)〉

열처리에 의한 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 섬유의 알칼리 가수분해 거동

¹홍성학 · 최창남* · 최 희** · 이석영 · 송민규 · 김 용

한국섬유개발연구원, *전남대학교 섬유공학과, **전남대학교 의류학과
(2003. 2. 28. 접수/2003. 4. 22. 채택)

Alkaline Hydrolysis Behavior of Poly(trimethylene terephthalate) Fibers Annealed by Passing on the Plate Heater

¹Seong Hag Hong, Chang Nam Choi*, Hee Choi**, Suk Young Lee, Min Kyu Song, and Ryong Kim

Korea Textile Development Institute, Daegu, Korea

*Department of Textile Engineering, Chonnam National University, Kwangju, Korea

**Department of Clothing and Textiles, Chonnam National University, Kwangju, Korea

(Received February 28, 2003/Accepted April 22, 2003)

Abstract—PTT[Poly(trimethylene terephthalate)] fibers was annealed by passing on the plate heater to illuminate the effects of annealing on the alkaline hydrolysis behavior properties with varying the treatment temperature for 0.5 second. The L_{010} and crystallinity were increased with increases in temperature. With the increases of the temperature, the dynamic viscoelastic behaviors were analyzed to be reduction in $T_{max}(\tan \delta)$. The weight loss in alkaline solution was two times more rapid for the PTT annealed at 200°C than the control samples. The kinetics of hydrolysis was confirmed that the hydrolysis of the PTT fibers in the alkaline solution was started from the surface of the fibers and selective to the amorphous region in continuation, on the basis of the results of the increase in crystallinity and the decrease in dye uptake at the initial stage of the hydrolysis.

Keywords : PTT[Poly(trimethylene terephthalate)] Fiber, Annealed by Passing on the Plate Heater, Morphological Structure, Weight Loss

1. 서 론

폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(polytrimethylene terephthalate ; PTT) 섬유는 기존의 PET 생산 설비를 이용하여 생산할 수 있으면서 나일론 섬유의 장점인 부드러움, 반발성, 염색온도 등과 PET 섬유의 장점인 방오성, 날염물의 프린트성, 염색 견뢰도, 트레이프성 등을 동시에 가진다는 점에서 미래 섬유로서 주목 받고 있다. 그 동안 에틸렌글리콜에 비하여 고가였던 프로판디올(1,3-propanediol)

의 저가 제조 방법의 개발과 어느 정도 대량 생산하게 됨에 따라 이를 원료로 사용하는 PTT에 대한 관심이 커지고 있다. 특히 미국의 Shell Chemicals사에서 PTT 칩을 상업적으로 생산하면서 PTT를 의류용 섬유로 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행 중에 있다^{1~9)}. PTT는 화학적 구조에 있어 같은 방향족 폴리에스테르 계열인 PET나 PBT와 매우 유사한 형태를 갖고 있다. 그러나 PTT는 PET나 PBT가 디올 부분에서 짝수(2개, 4개)의 메틸렌 단위를 갖고 있는 반면, 홀수(3개)의 메틸렌 단위를 갖고 있기 때문에 PET나 PBT에 비하여 다른 분자 사슬 입체 형태를 취함에 따라 PET나

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-560-6658 ; Fax. : +82-53-560-6677 ; e-mail : shhong@textile.or.kr

PBT와는 전혀 다른 특성을 나타내며, 섬유 상태의 특성도 PET나 PBT 섬유와는 커다란 차이를 나타낸다¹⁾.

한편, PET 섬유는 그 분자 사슬의 강직성 때문에 유연성, 드레이프성 등으로 상징되는 관능적 특성 중 촉감에 관해서는 열악한게 사실로서 부드러운 촉감을 발현시키기 위해 직물로 제직한 후 NaOH 용액을 이용하여 섬유의 PET 분자 사슬을 가수분해시키는 알칼리 감량가공을 실시하고 있다¹⁰⁾. PET 섬유를 알칼리로 처리하면 섬유 표면이 분해되어 떨어져 나와 광택이 은은해지고, 섬유 필라멘트 사이에 공간이 생겨 직물의 촉감이 부드러워지는 것으로 알려져 있다. PTT 섬유의 알칼리 감량 정도는 PET의 그것에 비해 동일한 조건이면 약 반으로 떨어진다. 이것은 PTT 섬유의 알칼리 감량성을 이용하여 PTT 직물을 PET 직물처럼 감량가공을 실시할 경우 PET 섬유에 사용하는 알칼리 용액보다는 높은 농도의 알칼리 용액을 사용하던가 아니면 처리시간을 늘려야 한다는 것을 의미한다¹⁵⁾. PTT 섬유인 경우 아직까지 알칼리에 의한 가수분해 거동에 대해서 자세히 보고된 바는 없으나 PET와 비슷한 분자구조를 갖는 폴리에스테르계 섬유이므로 PET 섬유와 비슷한 가수분해 거동을 할 것으로 생각된다. 그러나 PTT 섬유는 PET 섬유에 비하여 반복 단위에 메틸렌기가 하나 더 존재하기 때문에 PET 보다 소수성이 크며, 따라서 알칼리 수용액이 PET를 공격하기가 더 힘들 것으로 생각된다.

본 연구에서는 공업적으로 이용이 가능한 열처리 장치를 이용하여 열처리 온도를 변화시키면서 0.5초 동안 열처리를 실시하고, X-선 회절계, DMA 등을 이용하여 PTT 섬유의 결정 및 비결정 영역의 미세구조 변화를 고찰하였다. 또한 미세구조 변화에 따른 알칼리 가수분해 거동에 대하여도 고찰하였으며, 알칼리 가수분해 거동이 결정 영역과 비결정 영역에서 선택적으로 일어나는지 등에 대하여도 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

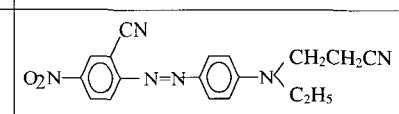
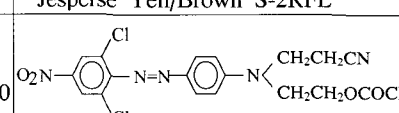
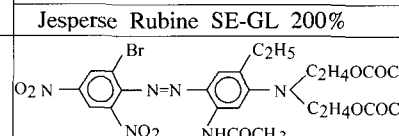
2.1.1 시료

본 연구에서 사용한 PTT 섬유는 국내 원사 제조 업체인 (주)휴비스사의 시판품인 PTT 75d/72f SDY 필라멘트를 정련 등 별도의 공정 없이 그대로 시험에 사용하였다.

2.1.2 염료

PTT 섬유 염색용 염료는 분산염료를 사용하였다. 분자구조가 유사하면서 분자량이 다른 3종의 아조계 분산염료인 C.I. Disperse Red 73, C.I. Disperse Orange 30, C.I. Disperse Blue 79를 선정하여 PTT 섬유의 염색에 사용하였다. 사용한 분산염료의 자세한 계원은 Table 1에 나타내었다. 선정된 분산염료 3종의 분자량은 각각 348, 450, 523이었고, 시험에 사용하기 전 염료에 포함되어 있는 분산제, 염료의 농도 조절용 첨가제 등 각종 불순물을 제거하기 위해 정제하여 사용하였다. 분산염료의 정제는 미정제 염료 20g을 취하여 물 1000ml에 분산시키고, 80℃로 가열한 후 60℃ 정도로 방냉하여 여과 분리 건조하였다¹¹⁾.

Table 1. Chemical structure of disperse dyes used in this study

C.I. Disperse	Structure
Red 73	 Jespere Yell/Brown S-2RFL
Orange 30	 Jespere Rubine SE-GL 200%
Blue 79	 Jespere Navy Blue S-2GL

2.1.3 기타 시약

NaOH는 1급 시약을 사용하였고, PTT 섬유의 밀도 분석에 n-헵탄(0.684 g/cm³)과 CCl₄(1.632 g/cm³) 용매를 사용하였으며, 분산염색시 pH 조절용으로 아세트산(CH₃COOH)을 사용하였다. 또한 분산 염색시 염료의 회합 방지를 위한 분산제(상품명: SUNSOT RM-800, 한국정밀화학)는 공업용 시판 제품을 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2 시험 방법

2.2.1 PTT 섬유의 열처리

PTT 섬유의 열처리 장치는 Draw Texturing Ma-

chine TH212(AIKI Seisakusyo LTD, Japan)를 사용하였다. 열처리 온도는 비교적 고온인 160 °C부터 200°C까지 10°C 간격으로 조정하였으며, 열처리 시간은 PTT 섬유의 히터 표면 통과 속도를 120 m/min으로 하여 0.5초로 하였다.

2.2.2 X-선 회절분석

PTT 섬유의 열처리 전후에 있어서 겉보기 미결정 크기(*t*)의 측정은 X-선 회절계(D/MAX 1200, Rigaku Co., Japan)를 사용하였다. X-선 광원은 Ni 필터로 여과한 Cu-K α (λ =1.54 Å)을 이용하여 적도선 방향으로 회절시켜 X-선 회절강도 곡선을 얻었고, 아래의 식을 이용하여 겉보기 미결정의 크기를 구하였다.

$$t(\text{Å}) = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

여기서, *t* : 겉보기 미결정의 크기(Å)
K : 결정형성 인자(*K*=1)
 λ : X-선의 파장
 β : 반가폭
 θ : 피크의 Bragg 각

2.2.3 결정화도

밀도(ρ)는 n-헵탄(0.684 g/cm³)과 CCl₄(1.632g/cm³)로 이루어진 25±0.5°C의 밀도구배관을 이용하여 측정하였고, 이를 이용하여 아래의 식에 따라 중량 분율 결정화도(*X_c*)를 구하였다. 이때 100% 결정성 PTT의 밀도(1.43g/cm³)와 100% 비결정 PTT의 밀도(1.30 g/cm³)는 문헌상의 값을 취하였다¹²⁾.

$$X_c = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \quad (2)$$

여기서, *X_c* : 중량분율 결정화도
 ρ : 시료의 측정 밀도(g/cm³)
 ρ_a : 100% 비결정 PTT의 밀도(1.30g/cm³)
 ρ_c : 100% 결정 PTT의 밀도(1.43 g/cm³)

2.2.4 동적 점탄성

온도에 따른 비결정 분산의 정도는 동적 점탄성 측정장치(Rheovibron DDV-01FP, Orientec, Japan)를 이용하였다. 진동수 110Hz, 파지길이 4cm, 승온속도 2°C/분, 온도범위 30~220°C로 하여 저장탄성률(*E'*)과 손실탄성률(*E''*)을 측정하여 tan δ 및 T_{max}(tan δ)값을 구하였다.

2.2.5 복굴절률

PTT 섬유의 복굴절률은 편광현미경(Nikon Ltd.,

Optiphot-Pol, Japan)을 이용하여 파장 546nm인 단색광을 사용, 시료별로 5회씩 지연을 측정하고 이로부터 복굴절률을 계산하였다.

$$\Delta n = \frac{r}{d} \quad (3)$$

여기서, Δn : 시료의 복굴절
r : 지연(nm)
d : 직경(nm)

3.2.6 알칼리 가수분해

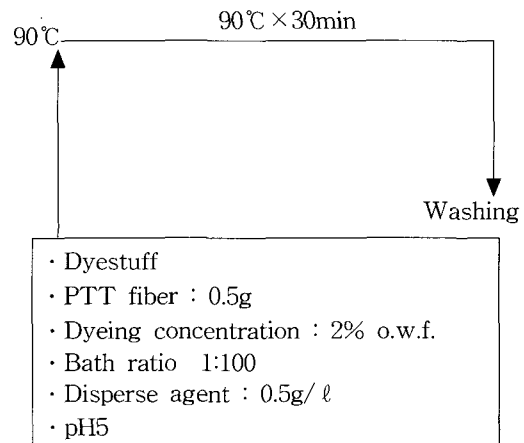
PTT 섬유의 알칼리 가수분해는 자동 교반기(高麗科學, Korea)를 이용하여 시험하였다. 알칼리는 10% NaOH 용액을 사용하였으며, 액량비는 1:75로 하였고, 가수분해 온도 90°C에서 처리시간을 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120분으로 변화시키면서 가수분해시켰다. 가수분해된 PTT 섬유는 증류수로 3회 수세하고 1% 아세트산 용액에서 10분간 중화시킨 후 다시 증류수로 3회 수세하여 실온에서 건조하였다. PTT 섬유의 알칼리 감량을 측정은 알칼리 가수분해 처리 전과 후의 건조 무게를 계량하여 다음 식에 따라 구하였다.

$$\text{Weight loss}(\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (4)$$

여기서, *W₀* : 알칼리 가수분해 처리 전의 무게
W : 알칼리 가수분해 처리 후의 무게

2.2.7 염색

PTT 섬유의 결정영역 및 비결정영역의 선택적 가수분해 여부를 알아보기 위한 알칼리 가수분해된



Scheme 1. Dyeing process of PTT filament with disperse dyes.

PTT 섬유의 염색은 자동 교반기를 이용하여 Scheme 1의 공정도에 따라 상압 염색을 실시하였다. 염료의 섬유에 대한 염착량 측정은 잔류 염색의 농도를 측정하였으며, 염색의 농도 측정은 UV/Vis 분광 광도계(Cary-3E, Varian, U.S.A.)를 이용하여 분산제 및 염색조제를 보정하여 측정하였다.

3.2.8 표면 관찰

PTT 섬유의 알칼리 감량 후 표면 상태를 관찰하기 위하여 7.5×10^{-4} mmHg 감압하에서 금으로 코팅한 다음 주사전자 현미경(S-3200N, Hitachi Co., Ltd., Japan)을 이용하여 알칼리 가수분해된 PTT 섬유의 표면 형상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조

Table 2는 열처리 온도를 160 °C부터 10 °C간격으로 200 °C까지 변화시키면서 0.5초 동안 열처리한 PTT 섬유의 결정 영역 및 비결정 영역의 미세구조 변화량을 나타낸 것이다. 미처리 시료의 결정 크기와 결정화도는 각각 41.8 Å, 65.4% 이었다. 열처리 온도를 200 °C로 상승시킨 결과 결정 크기는 117.5 Å으로 증가하였고, 결정화도는 71.6%로 증가하였다. 열처리에 의해 PTT 섬유의 결정 크기와 결정화도가 증가하는 것은 섬유 중 비결정 영역 분자사슬의 운동성이 증가하여 사슬의 재배열에 따라 결정 부분과 비결정 부분의 계면에서 결정화가 일어나기 때문으로 생각된다.

한편, 열처리 온도를 증가시키기에 따라 비결정 영역의 양에 대응하는 $\tan \delta_{\max}$ 는 큰 변화가 없는 반면, 비결정 영역 중 분자 사슬의 충전 밀도에 대응하는¹³⁻¹⁴⁾ $T_{\max}(\tan \delta)$ 는 106.9에서 92.5로 감소하였고, 비결정 영역의 배향도에 대응하는 복굴절률도 4.47×10^{-2} 에서 4.00×10^{-2} 으로 감소하였다. 열

처리 온도 증가에 따라 비결정 영역 중의 분자 사슬이 이완되어 비결정 분자 사슬의 운동을 방해하는 정도가 적어져 비결정 영역 중 분자 사슬의 충전 밀도가 낮아졌고, 비결정 영역 분자 사슬의 운동성 증가로 긴장된 분자 사슬이 완화된 것으로 생각된다. 즉 배향된 PTT 섬유를 열처리하면 비결정 영역 중 분자사슬의 운동성이 증가하여 사슬이 재배열함에 따라 결정 영역과 비결정 영역의 계면인 준결정 영역에서의 결정화 진행으로 결정 영역의 결정성이 증가하면서 비결정 영역 분자 사슬의 완화 현상이 동시에 일어나는 것으로 사료된다.

3.2 알칼리 가수분해

PTT 섬유를 가수분해시킬 때 사용하는 알칼리의 종류에 따라 가수분해 특성이 크게 달라진다. 즉, 알칼리제로서 LiOH, NaOH, KOH를 사용할 경우 KOH 보다는 NaOH가, NaOH 보다는 LiOH가 PTT 섬유의 가수분해에 효과적이다¹⁵⁾. 이는 크기가 작은 알칼리의 경우 알칼리성이 커짐과 함께 수용액 내에서 형성하는 수화물의 크기가 작아져 좀더 쉽게 PTT 섬유를 가수분해시키는 것으로 생각된다. 그러나 LiOH는 NaOH에 비해 값이 비싸고 독성이 강하며 PET 섬유의 감량가공에도 NaOH가 널리 사용되고 있기 때문에 본 연구에서는 알칼리제로서 NaOH를 사용하였다.

Fig. 1은 PTT 섬유의 알칼리 감량률에 미치는 열처리 온도의 영향을 나타낸 것으로 알칼리 농도 10% NaOH 용액, 육비 1:75, 처리 온도 90°C에서 120분 동안 처리하고 처리 전과 처리 후의 건조 무게를 측정하여 계산한 결과이다. 모든 열처리 시료에서 알칼리 감량 시간의 증가에 따라 감량률이 직선적으로 증가하였다. 이는 실제 공업적인 처리에서 처리 조건을 조절하기가 용이하다는 것을 의미한다. 알칼리 감량 온도 90°C에서 120분

Table 2. Crystal size, crystallinity, $\tan \delta_{\max}$, $T_{\max}(\tan \delta)$, and birefringence of PTT filaments treated at various annealing temperatures for 0.5 second

Annealing Tem.(°C)	Crystal size (Å)	Crystallinity (%)	$\tan \delta_{\max}$	$T_{\max}(\tan \delta)$	Birefringence ($\Delta n \times 10^{-2}$)
Control	41.8	65.4	0.1147	106.9	4.47
160	79.5	68.7	0.1071	103.0	4.49
170	84.8	68.8	0.1083	101.0	4.33
180	89.2	69.1	0.1082	99.0	4.23
190	99.2	69.9	0.1108	96.5	4.16
200	117.5	71.6	0.1098	92.5	4.00

동안 감량 가공을 실시했을 때 미처리 시료의 감량률은 17.9%였다. 열처리 시료의 경우 열처리 온도의 증가에 따라 감량률은 각각 21.8, 24.0, 25.6, 31.7 그리고 36.5%를 나타내어 200°C 열처리 시료의 경우 미처리 시료에 비하여 2배 이상 감량률이 증가하였다.

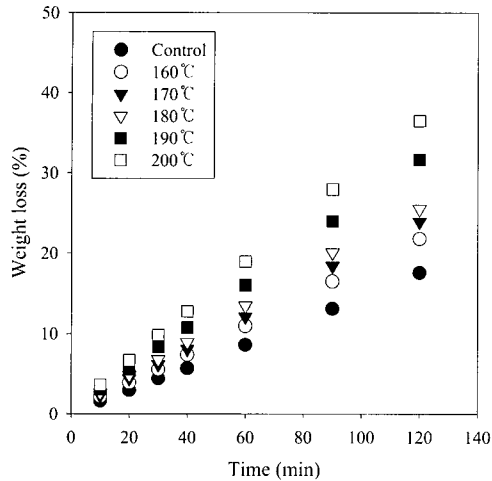


Fig. 1. Weight loss of PTT filaments annealed at various temperatures for 0.5 second and treated with 10% NaOH aqueous solution at 90°C.

열처리 온도의 상승에 따른 감량률의 증가 원인은 3.1의 결과를 고려할 때 결정 크기 및 결정화도의 증가에 따른 결정성 증가와 함께 비결정 영역의 분자 사슬 충전 밀도가 낮은 부분이 증가하여 알칼리의 침입이 용이해졌기 때문으로 생각된다.

한편, 알칼리 감량 시간이 증가함에 따라 PTT 섬유 감량률이 직선적으로 증가하고 있어 NaOH 용액에 의한 PTT 섬유의 알칼리 가수분해가 시간에 대한 1차 식에 의해 진행됨을 알 수 있다. Kuriyama 등은 PET 섬유의 NaOH에 의한 가수분해에서 PET 필라멘트를 원주형으로 보고 가수분해는 섬유 표면에서부터 일어나 알칼리에 의해 분해되는 양은 섬유 표면적에 비례한다는 가정 하에 식(5)를 사용하였다¹⁵⁾. 지금까지 PET 섬유인 경우 알칼리에 의한 가수분해가 섬유 표면에서부터 진행된다는 사실은 널리 알려져 있는데, PTT 섬유도 PET와 유사한 거동을 할 것으로 예상되기 때문에 가수분해시 섬유 표면에서부터 분해가 일어난다고 가정하고 식(5)를 적용시켜 보았다.

$$\sqrt{1-x} = 1 - \frac{kt}{r\rho} \quad (5)$$

여기서 x : 감량률
 k : 반응속도상수($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)
 r : 섬유의 초기 반지름
 t : 반응시간
 ρ : 섬유의 밀도

Fig. 2는 열처리된 PTT 섬유를 가수분해시킨 때의 $\sqrt{1-x}$ 를 감량 시간에 대하여 플롯한 결과를 나타낸 것이다. 모든 시료에서 직선성이 잘 성립되고 있다. 이러한 것은 Kuriyama가 제안한 식이 본 연구에도 잘 적용된다는 것을 의미하며, 직접적인 결과는 아니더라도 열처리된 PTT 섬유가 NaOH 용액에 의해 표면에서부터 가수분해된다는 가정에 따른다고 볼 수 있다.

PTT 섬유의 가수분해가 섬유 표면에서부터 진행된다고 보고 열처리된 PTT 섬유의 감량 속도상수 k 를 Fig. 3에 나타내었다. 이때 사용한 PTT 섬유의 밀도는 $1.386\text{g}/\text{cm}^3$ (결정화도 67.7%)이며, 75 데니어, 72 필라멘트이므로 하나의 필라멘트를 1.04 데니어의 원형 필라멘트로 가정하였다. 시료의 감량 속도 상수는 미처리 시료에서 $92.3(\times 10^{-10}\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$ 이던 것이 열처리 온도의 증가에 따라 감량 속도 상수도 점점 증가하여 200°C 열처리 시료의 경우 $203.5(\times 10^{-10}\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$ 로 증가하였다. 즉 열처리 시간 0.5초에서 열처리 온도 200°C의 시료를 감량시킬 때 미처리 시료에 비하여 감량 속도 상수는 2배 이상 증가하였다.

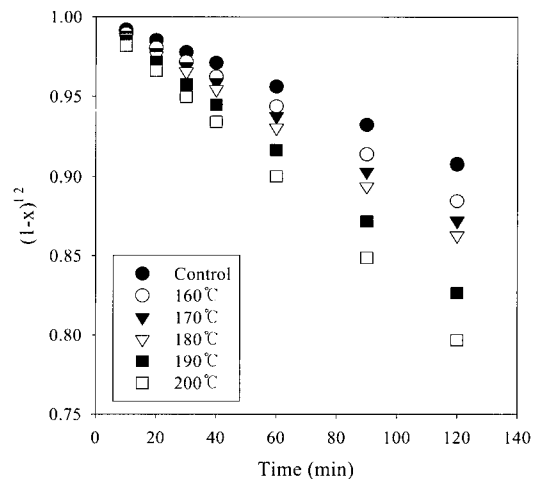


Fig. 2. Kuriyama plot of annealed PTT filaments hydrolyzed in 10% NaOH solution at various annealing temperatures for 0.5 second.

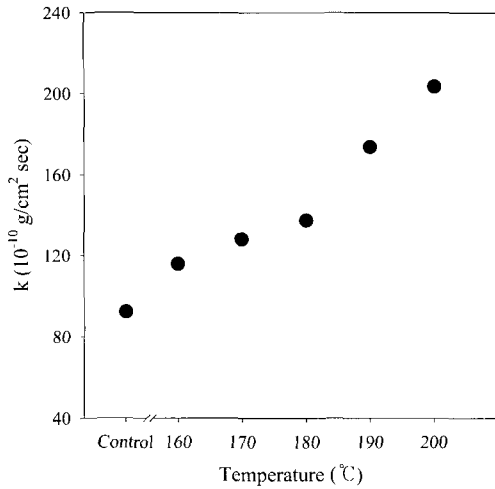


Fig. 3. Hydrolysis rate coefficient of PTT filaments annealed at various temperatures for 0.5 second.

Fig. 4는 알칼리의 표면 분해에서 결정 영역과 비결정 영역의 선택적 가수분해 여부를 알아보기 위해 감량 시간에 따른 결정화도의 변화를 나타낸 것이다. 감량 처리 시간의 변화에 따른 PTT 섬유의 결정화도는 감량 초기에 증가하였다가 감소하였고, 감량 시간을 더욱더 길게 했을 때 다시 결정화도는 증가하였다. 동일한 섬유시료에서 감량 시간이 증가함에 따라 결정화도가 증가한다는 것은 비결정 영역의 양이 결정 영역의 양에 비하여 상대적으로 적어졌음을 의미한다. 즉 알칼리 가수분해가 초기에는 섬유의 표면에서부터 분해하기 때문에 표면의 결정 영역보다 비결정 영역에서 선택적으로 일어나며, 가수분해 시간의 진행에 따라 결정 영역과 비결정 영역이 동시에 일어나는 것을 보이고 있다. PTT 섬유의 가수분해는 처리시간의 경과에 따라 이러한 현상이 반복되면서 진행되는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 알칼리 감량된 PTT 섬유를 3종의 아조계 분산염료를 이용하여 90℃에서 30분 동안 염색한 후 감량 시간별 염착량을 나타낸 것이다. 분산염료의 PTT 섬유 내에서 염착 좌석이 비결정 영역이라는 점은 널리 알려져 있다. 즉 섬유내 결정 영역의 양이 많을 경우 분산염료의 염착량은 저하할 것이고, 비결정 영역의 양이 많으면 염착량은 증가할 것이다. 미감량 시료에 비하여 감량된 시료 측이 분산염료의 염착량이 감소하였으며, 3종 염료 모두 유사한 거동을 보였다. 이것은 미감량 시료에 비하여 감량된 시료에 비결정 영역의 양

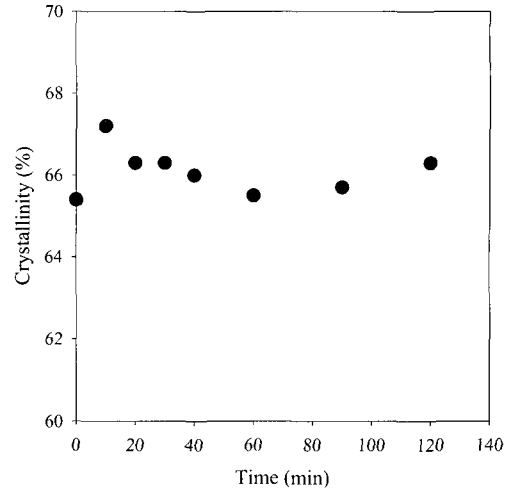


Fig. 4. Crystallinity of PTT filaments hydrolyzed for various times.

이 적음을 의미하는 것으로서 비결정 영역에 선택적으로 가수분해가 일어나고 있음을 간접적으로 증명하는 것이다. PET 결정화물은 라멜라 결정을 형성하는 분자 사슬의 루프 영역이 알칼리에 의해 가수분해되기 쉽다는 것을 고려할 때 PTT 섬유의 가수분해는 먼저 비결정 영역에서 일어나며 이것이 진행됨에 따라 가수분해된 비결정 영역 주변의 결정 영역이 섬유에서 탈락하는 것으로 추측된다.

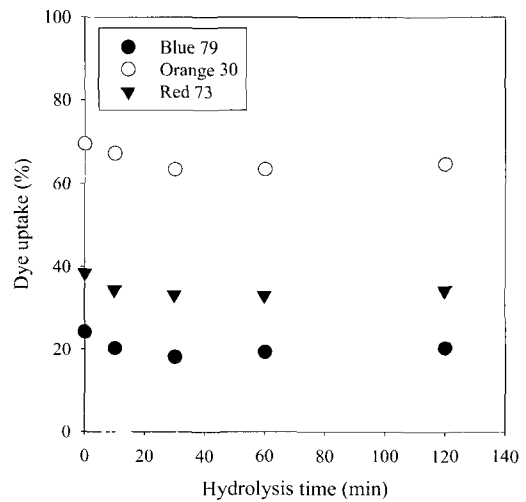


Fig. 5. Hydrolysis time vs. dye uptake of disperse dyes into PTT filaments.

Fig. 6은 열처리 시간 0.5초에서 열처리 온도를 160℃에서 10℃간격으로 200℃까지 변화시킨 PTT

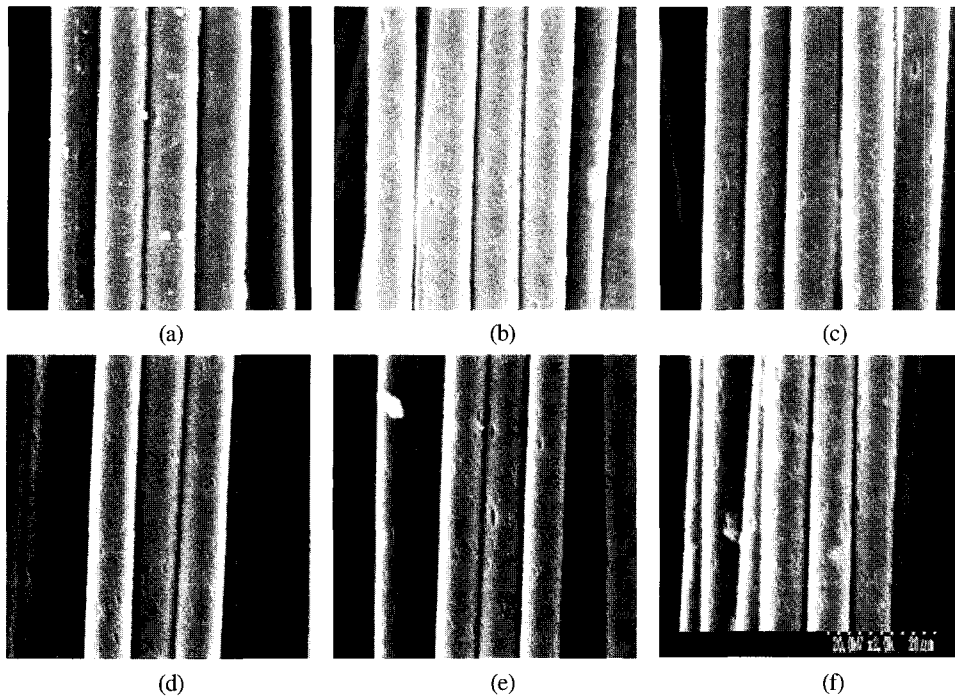


Fig. 6. SEM photographs of PTT filaments hydrolyzed at 90°C for 120 min($\times 2,000$), annealed at 0.5 sec : (a) Control (b) 160°C (c) 170°C (d) 180°C (e) 190°C (f) 200°C.

섬유를 90°C에서 120분 동안 알칼리 감량한 후의 표면 사진을 나타낸 것이다. 열처리 온도에 따라 표면 미세공의 수와 면적이 증가하는 것으로부터 PTT 섬유의 알칼리 감량률이 증가함을 육안으로 확인하였으며, 섬유의 연신율에 의존하는 미세공의 길이는 모든 시료의 경우 섬유축 방향으로 장축을 가진 타원형상을 보였다.

4. 결 론

열처리가 PTT 섬유의 미세구조 및 알칼리 가수분해 거동에 미치는 영향을 고찰하기 위해 열처리 장치를 이용하여 열처리 온도를 변화시키면서 PTT 섬유를 처리하였다. 열처리된 시료에 대하여 X-선 회절계, DMA, 편광현미경, 밀도구배관 등을 이용하여 결정 크기, 결정화도, 동적 점탄성 특성, 복굴절률 등을 측정하여 결정 영역과 비결정 영역의 미세구조 변화를 고찰하였고, 이에 따른 알칼리 가수분해 거동에 대하여 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PTT 섬유에 대한 열처리 온도의 증가에 따라 결정 크기와 중량분율 결정화도가 증가하여 결정성이 증가하는 것과 함께 $T_{\max}(\tan \delta)$ 와

복굴절률이 감소하여 비결정 영역의 분자 사슬 충전 밀도가 낮은 부분이 증가하였다.

2. 열처리 시료는 미처리 시료에 비하여 알칼리 감량성이 크게 증가하였다. 200°C에서 0.5초 동안 열처리한 시료의 경우 미처리 시료에 비하여 알칼리 감량성이 약 2배정도 증가하였고, 감량 속도 상수 역시 약 2배정도 증가하였다.
3. 감량 공정 초기에 PTT 섬유의 결정화도가 증가하고 분산염료의 염착량이 감소하는 것으로부터 알칼리제가 섬유 표면에서 비결정 영역에 선택적으로 작용하는 것을 확인하였다.

참고문헌

1. I. J. Desborough, I. H. Hall, and J. Z. Neisser, The Structure of Poly(trimethylene terephthalate), *Polymer*, **20**(5), 545(1979).
2. R. Jakeways, I. M. Ward, and M. A. Wilding, Crystal Deformation in Aromatic Polyesters, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **13**, 799(1975).
3. I. M. Ward, M. A. Wilding, and H. Brody, The Mechanical Properties and Structure of Poly(m-

- methylene terephthalate) Fibers, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **14**, 263(1976).
4. S. P. Dandurand, S. Perez, J. F. Revol, and F. Brisse, The Crystal Structure of Poly(trimethylene terephthalate) by X-ray and Electron Diffraction, *Polymer*, **20**(4), 419(1979).
 5. I. M. Ward and M. A. Wilding, Infra-red and Raman Spectra of Poly(m-methylene terephthalate) Polymers, *Polymer*, **18**(4), 327(1977).
 6. P. R. Oh, K. J. Kim, and Y. H. Kim, Dynamic Mechanical Analysis of Drawn and Annealed Poly(trimethylene terephthalate) Fiber, *J. Korean Fiber Soc.*, **36**(2), 132(1999).
 7. Y. H. Kim, K. J. Kim, and K. M. Lee, Melting and Non-isothermal Crystallization Behaviors of Poly(trimethylene terephthalate), *J. Korean Fiber Soc.*, **34**(12), 860(1997).
 8. K. M. Lee, K. J. Kim, and Y. H. Kim, Isothermal Crystallization Behavior and Some Physical Parameters of Poly(trimethylene terephthalate), *Polymer(Korea)*, **23**(1), 56(1999).
 9. G. Chen, X. Huang, and L. Gu, Studies on the Molecular Structure and Crystallization Kinetics of Poly(trimethylene terephthalate), *Sen'i Gakkaishi*, **56**(8), 397(2000).
 10. Y. H. Kook and C. N. Choi, A Study on the Weight Loss of Polyester Fabric in Caustic Soda Solution of Organic Solvent/Water, *J. Korean Fiber Soc.*, **21**(2), 13(1984).
 11. 김석홍, "폴리에스테르/면 혼방품-분산염료/반응염료 1욕 염색계에서의 염료의 안정성에 관한 연구", 서울대학교 공학박사학위논문 (1991).
 12. H. H. Chuah, Orientation and Structure Development in Poly(trimethylene terephthalate) Tensile Drawing, *Macromolecules*, **34**(20), 6985 (2001).
 13. C. C. Gonzalez, J. M. Perena, and A. Bello, Dynamic Mechanical Relaxation of Poly terephthalate Based on Trimethylene Glycols, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **26**, 1397(1987).
 14. T. Kuriki, S. Manabe, and K. Kamide, Physical Properties and Dyeability of Heat-Treated Poly(ethylene terephthalate) Fiber Spun at High Wind-Up Speed, *J. Text. Mach. Soc. of Japan*, **38**(8), T150(1985).
 15. Y. H. Kim, H. M. Lee, and J. C. Kim, Alkaline Hydrolysis Behavior of Poly(trimethylene terephthalate) Fiber, *J. Korean Fiber Soc.*, **37**(2), 118(2000).