

폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 섬유의 연신비에 따른 특성 변화

오필록, 김영호, 김갑진*

숭실대학교 섬유공학과, *경희대학교 섬유공학과

1. 서론

폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)(PTMT)는 고결정성이면서 강도가 강한 고분자로 같은 폴리에스테르계인 PET나 PBT에 비해 그동안 널리 사용되지 않았고 이에 대한 연구도 많지 않았으나 최근 이에 대한 관심이 증가되고 있다. PTMT는 변형되면 분자가 코일 모양의 스프링인 것처럼 섬유축 방향으로 변하지만 다른 conformation으로는 전환되지 않는다.[1]

본 연구에서는 PTMT를 중합한 뒤 이를 방사하여 섬유화하고, 여러 가지 비율로 연신하여 이들의 동적역학적 거동을 DMA를 이용하여 고찰하였다. 또한, 연신비에 따른 PTMT 섬유의 강도, 신도, 결정화도, 복굴절을 등의 변화를 검토하였다.

2. 실험

1,3-propanediol과 terephthalic acid를 원료로 PTMT를 중합하여 chip을 만들고($IV=0.84$) 이를 용융방사하여 섬유로 만든 뒤 여러 연신비로 연신하였다. 동적역학적 거동은 DMA(Seiko, DMS210)를 사용하여 섬유 상태의 시료를 tension mode로 분석하였다(승온속도 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 최소 인장력 100gf, 진동수 10Hz). 또한 DSC(Perkin Elmer, DSC7)를 이용하여 승온속도 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 용융곡선을 얻었다. *n*-heptane과 CCl_4 로 된 25°C 의 밀도구배관에서 밀도를 측정하였고, 파장이 546nm인 단색광을 사용하여 편광현미경(Nikon, Optiphot-Pol)으로 복굴절을 측정하였다. 그리고 DMA의 isothermal hold mode를 이용하여 시료를 열처리하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 PTMT 섬유의 연신비에 따른 섬도, 강도, 신도, 밀도, 결정화도 등의 변화를 나타내고 있는데 연신비가 증가할수록 강도, 밀도, 결정화도는 증가하고 신도는 감소함을 알 수 있다.

Fig. 1은 여러 가지 연신비를 갖는 PTMT 섬유들의 DSC 곡선들이다. 먼저 미연신 PTMT 섬유는 63°C 에서 T_g 가 나타나고 이어서 82°C 에서 결정화피크(T_c)가 나타나며, 235°C 에서 용융피크(T_m)가 나타난다. 연신비가 증가하면 T_g 는 약간 상승하고 T_c 는 점차 낮은 온도로 이동하며 T_g 와 T_c 사이의 온도 간격이 감소한다. 그러나 연신비가 2.5 이상이면 DSC 곡선에서 T_g 와 T_c 는 거의 감지되지 않는다. 한편 용융온도는 연신비가 증가할수록 저온으로 이동하며, 용융피크는 2개의 피크에서 하나의 피크로 변한다. 이는 고연신비로 갈수록 배향도가 증가하고 보다 완전한 결정이 생성되어 2중 용융거동에서 단일 용융거동으로 변하기 때문이다.[2]

Fig. 2는 DMA로 측정된 각 시료들의 $\tan\delta$ 곡선들을 나타낸 것으로, 연신비가 증가할수록 최대 $\tan\delta$ 값은 감소하고 T_g 는 증가한다. 그러나 연신비가 2.5 이상이 되면 DSC에서와 마찬가지로

가지로 T_g 를 감지하기 힘들었다. 한편 90~110°C 사이의 피크는 DSC 곡선들과 상호 비교하면 결정화에 의한 것이라는 사실을 알 수 있는데, DMA 상에서 결정화가 일어나는 온도는 DSC 결과와는 달리 연신비가 증가할수록 증가한다. 이는 DSC에서의 측정이 장력이 가해지지 않은 자유로운 상태에서 행해지는데 비해서 DMA에서는 측정중 주기적인 장력이 가해지기 때문에 분자쇄의 움직임이 제한을 받기 때문이다.

Fig. 3은 시료들의 저장 모듈러스(E') 변화를 나타낸 것이고 Fig.4는 길이 변화를 나타낸 것이다. 이들을 보면 연신비에 따라 크게 2종류의 거동이 나타난다. 먼저 저연신비(연신비 2.00 이하) 시료에서는 배향성이 낮기 때문에 분자쇄가 움직일 수 있는 여지가 많아 유리전이 시작되면서 길이가 급격히 늘어나고 E' 가 크게 감소한다. 여기서 온도가 상승하면 비결정 영역에 있던 분자들이 결정화되면서 시료의 길이는 완만히 증가하고 E' 가 증가하다가 결정화가 끝나면 E' 가 다시 감소한다. 이러한 E' 와 길이 변화의 거동은 저연신비 범위에서 연신비가 커지면 그 정도가 완화된다. 한편 연신비가 2.50 이상인 시료들은 높은 연신비 때문에 분자가 충분히 배향되어 있고 따라서 분자쇄 내에 응력이 잠재되어 있으므로 주기적인 변형력과 열을 가하면 분자쇄가 움직이기 시작하면서 길이가 늘어나지 않고 오히려 수축된다. 이같은 현상은 PTMT 섬유용 스프링 모양의 분자구조에 기인하는 것으로 생각된다. 이런 이유로 고연신사인 경우 저연신사에서 나타나는 E' 의 급격한 감소와 증가 현상이 없고 전체적으로 E' 가 감소하며 T_g 를 감지하기 힘들다. 다만 E' 값이 단계적인 감소 모양을 나타내 앞 부분이 유리전이 때문에, 뒷 부분이 결정화에 의해서 생긴 것이라고 추측할 수 있다.[3]

DMA로 시료를 분석하는 경우 일반적으로 $\tan \delta$ 나 E'' 의 최대값을 T_g 로 설정하는데 본 연구에서와 같이 $\tan \delta$ 에서 T_g 를 측정할 수 없고 곧 바로 결정화로 이어지는 경우 E' 의 감소가 급변하는 시작점이나 시료의 길이가 급격히 늘어나거나 줄어드는 온도를 T_g 라고 설정할 수 있다. Fig.5는 이렇게 구한 T_g 들을 나타낸 것으로, 결정방법에 따라 약간의 온도 차이가 나지만 연신비가 증가할수록 T_g 가 증가함을 볼 수 있다.

Fig.6은 연신비가 3.14인 고연신 시료를 T_g 와 T_m 사이의 여러 온도에서 일정한 길이를 유지시키면서 1분간 열처리를 한 후 다시 승온시키면서 길이 변화를 측정한 것이다. 열처리하지 않은 시료의 경우 앞에서 설명한 것처럼 분자쇄가 움직이기 시작하면서 길이가 수축된다. 그러나 열처리한 시료들의 경우 정도는 작지만 초기에는 모두 길이가 늘어난다. 이는 열처리에 의해 분자쇄가 disorientation되어 연신시 가해진 분자내 응력이 제거되어 열고정이 되었기 때문이다. 이들 열처리한 시료들은 초기에는 길이가 늘어나지만 열처리 온도 근처에서 다시 수축이 일어나는데 이는 온도가 올라가면서 열처리시 생긴 미세결정들이 녹아 다시 수축현상이 생기기 때문이다.[4]

참고문헌

1. Z. Mencik, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **13**, 2173 (1975).
2. F.J. Hybart and J.D. Platt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 1449 (1967).
3. S. Rong and H.L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2575 (1985).
4. Y.P. Khanna, T.J. Taylor, and R. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 693 (1991).

Table 1. Characteristics of PTMT fibers.

Draw ratio	Denier	Tenacity(g/d)	Elongation at break(%)	Density(g/cm ³)	Crystallinity (wt%)
1	237d/24f	-	-	1.329	17.0
1.40	164d/24f	1.11	181	1.333	20.5
2.00	121d/24f	1.62	154	1.336	23.3
2.50	92d/24f	2.31	70	1.340	26.6
2.93	80d/24f	3.27	58	1.343	29.1
3.14	69d/24f	3.51	54	1.344	30.5

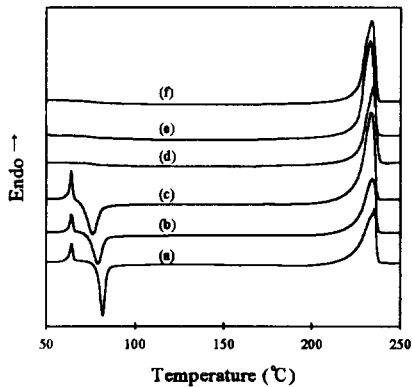


Fig. 1. DSC curves of PTMT fibers with various draw ratios. Draw ratio ; (a)1.00, (b)1.40, (c)2.00, (d)2.50, (e)2.93, (f)3.14

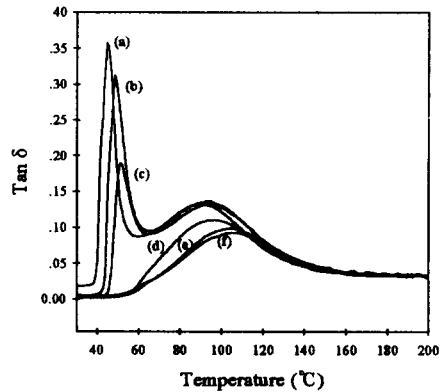


Fig. 2. Tan δ curves of PTMT fibers with various draw ratios. Draw ratio ; (a)1.00, (b)1.40, (c)2.00, (d)2.50, (e)2.93, (f)3.14

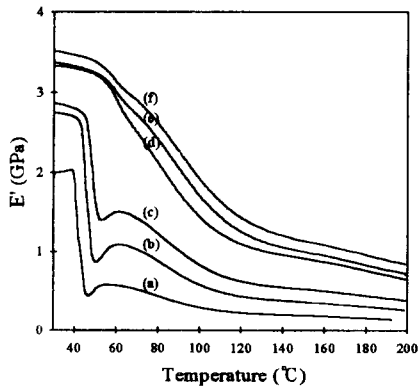


Fig. 3. Storage modulus curves of PTMT fibers with various draw ratios. Draw ratio ; (a)1.00, (b)1.40, (c)2.00, (d)2.50, (e)2.93, (f)3.14

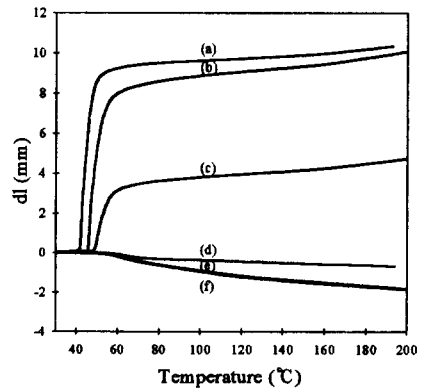


Fig. 4. Length change of PTMT fibers with temperature ($L_0=20\text{mm}$). Draw ratio ; (a)1.00, (b)1.40, (c)2.00, (d)2.50, (e)2.93, (f)3.14

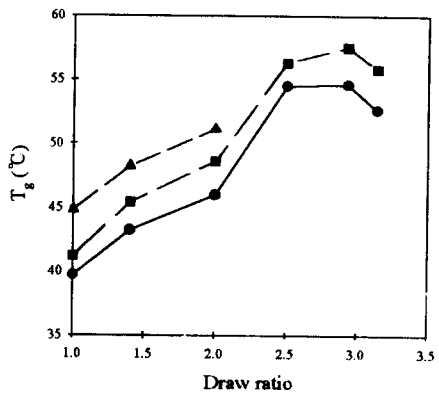


Fig. 5. T_g of PTMT fibers with various draw ratios.
 ▲ (tan δ), ● (E' onset), ■ (dl onset)

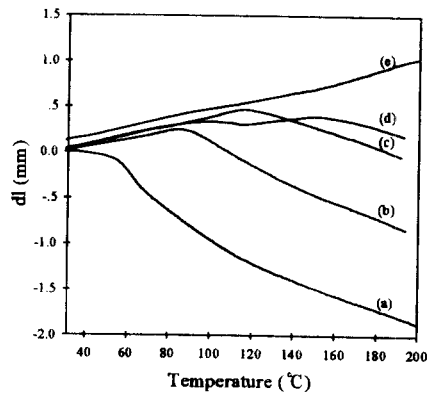


Fig. 6. Length change of PTMT fibers (DR=3.14) heat set at various temperatures for 1 minute ($L_0=20\text{mm}$). (a) control, (b) 80°C, (c) 120°C, (d) 160°C, (e) 200°C