

폴리에틸렌 테레프탈레이트 이소프탈레이트 멀티필라멘트의 열수축과 열수축응력에 관한 연구

조광신, 김상용
서울대학교 섬유고분자공학과

1. 서론

배향된 고분자 사슬은 엔트로피가 낮은 상태로서 시간 및 열에 의하여 서서히 또는 급격히 완화되어 엔트로피가 높은 상태인 코일 배좌로 가려고하기 때문에 수축하게 된다[1]. 만약 시료가 일정 길이로 유지가 되어 수축이 일어나지 못한다면 구조내에 잠재되어있던 수축응력이 발생하게 되어 분자 네트워크 전체는 응력하에 있게 되고 이는 수축을 억제하며 동시에 응력완화현상을 일으키게 된다[2]. 이러한 고분자 재료의 수축거동은 공정과정중의 구조의 안정성 문제와 최종제품의 상업적인 응용에 있어서 중요한 특성이 되므로 많은 연구가 이루어졌는데 특히 PET에 대하여 많은 실험적인 연구와 이론적인 연구가 이루어져 있다.

고분자 물질의 열수축을 측정하는 방법에는 온도 또는 시간의 함수로서 열수축률을 직접 측정하는 열역학분석(thermal mechanical analysis)방법과 온도와 시간의 증가에 따라 발생하는 열응력을 측정하는 열응력분석(thermal stress analysis)방법이 있다.

본연구에서는 PET와 Isophthalic acid(IPA)를 공중합한 시료를 용융방사하고 연신비와 연신온도를 달리하여 연신한후 이들의 열수축거동 및 열수축응력을 분자배향 및 결정화도와 관련시켜 고찰하는 것을 목적으로 한다. 그리고 중심합성계획법을 사용해 IPA함량, 연신비, 연신온도가 시료의 열수축률, 최대열수축응력에 미치는 효과를 고찰해 본다.

2. 실험

2-1 시료

본 실험에서는 주식회사 삼양사 중앙연구소에서 제조된 PET와 Isophthalic acid(IPA)가 각각 다른 몰비로 공중합된 시료를 사용하였다. IPA가 각각 0, 3, 5, 7, 9 mol% 함량된 다섯가지의 시료를 1000m/min의 속도로 용융방사 한후 연신을 하였다. 이때 중심합성계획법에 의해 IPA함량, 연신비, 연신온도의 조건별로 15종류의 시료를 만들었다.

Table 1. Spinning & drawing condition

	Specification	Condition
Extrusion	Nozzle length(L, mm)	0.7
	Nozzle diameter(D, mm)	0.36
	L/D	1.944
	Flow rate(g/min)	27.1
	Take-up speed(m/min)	1000
	Spinning temperature(°C)	285
Drawing	Draw ratio	2.5, 2.7, 2.9, 3.1, 3.3
	Draw temperature(°C)	60, 70, 80, 90, 100
	Heat setting temperature(°C)	180

Table 2. Variables and levels for central composite design

Variable	Symbol	Coded variables levels				
		-2	-1	0	1	2
IPA Mol(%)	X ₁	0	3	5	7	9
Draw ratio	X ₂	2.5	2.7	2.9	3.1	3.3
Draw temperature(°C)	X ₃	60	70	80	90	100

Table 3. Central composite design arrangement and response

Run	Variable levels			Responses		
	X ₁	X ₂	X ₃	Shrinkage(%)	Peak shrinkage stress (g)	Peak shrinkage stress temperature (°C)
1	-1	-1	-1	32.28	37.42	112.5
2	1	-1	-1	40.2	38.75	112.3
3	-1	1	-1	16.32	49.33	132.2
4	1	1	-1	26.88	40.88	117.7
5	-1	-1	1	15.76	27.15	101.6
6	1	-1	1	23.8	21.15	92.8
7	-1	1	1	11.08	44.59	132.2
8	1	1	1	14.04	37.63	118.0
9	0	0	0	20.96	28.05	101.4
10	-2	0	0	20.76	27.84	106.8
11	2	0	0	27.52	17.98	91.7
12	0	-2	0	46.84	23.85	86.0
13	0	2	0	13.96	45.67	130.7
14	0	0	-2	24.12	45.22	132.7
15	0	0	2	12.44	22.99	110.8
Coefficient of determination (R ²)				0.93	0.87	0.94
Response equation				$Y = a_1 + a_2X_1 + a_3X_2 + a_4X_3 + a_5X_1^2 + a_6X_2^2 + a_7X_3^2 + a_8X_1X_2 + a_9X_1X_3 + a_{10}X_2X_3$		

2.2 열수축 시험

열수축률을 구하기 위해 길이가 50cm인 멀티필라멘트 섬유(36fil.)를 끓는 물(100°C)이 담겨 있는 수조 속에 담근 후 길이가 더 이상 변하지 않을 때(120sec) 꺼내어 그 길이를 측정하였다. 열수축률은 다음과 같이 정의된 식으로 구하였다.

$$S(\%) = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100(\%)$$

여기서 S는 열수축률, Δl 은 시료의 길이 변화, 그리고 l_0 는 시료의 초기길이이다.

2.3 열수축응력 시험

Kanebo thermal stress tester를 이용해 초하중을 4.95g 준 상태에서 상온에서 280°C 까지 온도를 상승시키며 열수축응력을 측정하였다.

3. 실험 결과

본 실험에서는 반응표면 실험계획법중 중심합성계획법을 사용해 IPA mol(%), 연신비, 연신온도에 따른 시료의 열수축률, 최대열수축응력의 반응의 변화가 이루는 반응표면에 대해 통계적인 분석방법을 사용하였다.

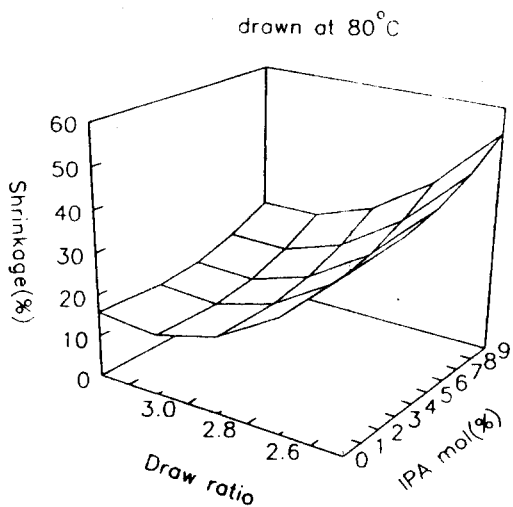
Fig. 1.(a)는 연신온도가 80°C인 조건에서의 시료의 열수축률을 IPA함량과 연신비에 대해 도시한 것이다. IPA함량이 증가할수록 모든 연신비에 대해 열수축률은 증가하고, 연신비가 증가할수록 열수축률은 감소하고 있다. IPA함량이 증가할수록 시료의 비결정영역이 증가하고 분자사슬이 더 빨리 움직이므로 열수축률은 증가하게 된다[3]. 일반적으로 연신비 증가에 따른 PET의 열수축률 곡선은 배향결정이 생기기전까지는 배향된 사슬이 열에 의해 쉽게 완화되어 열수축률이 증가하다가 연신비가 더 커지면 인접한 분자쇄간의 거리가 더욱 좁아지고 배열상태도 치밀해져 배향결정이 생성되며 이렇게 형성된 결정구조는 열에 의해 완화현상이 잘 일어나지 않아 열수축률이 줄어들게 된다[4]. 그러나 본 실험에서는 연신비에 따라 열수축률이 계속 감소하는 경향이 나타났는데 이는 본 실험에서 사용된 시료가 충분히 연신된 상태로서 연신과정중 이미 어느정도의 배향결정이 생겼고 연신비 증가에 따라 결정구조가 더욱 안정화되어가는 상태라고 볼 수 있다.

Fig. 1.(b)는 연신온도가 80°C인 조건에서의 시료의 최대열수축응력을 IPA함량과 연신비에 대해 도시한 것이다. IPA함량이 증가할수록 최대열수축응력은 큰 변화가 없으나 연신비 증가에 따라서는 최대열수축응력이 증가하고 있다.

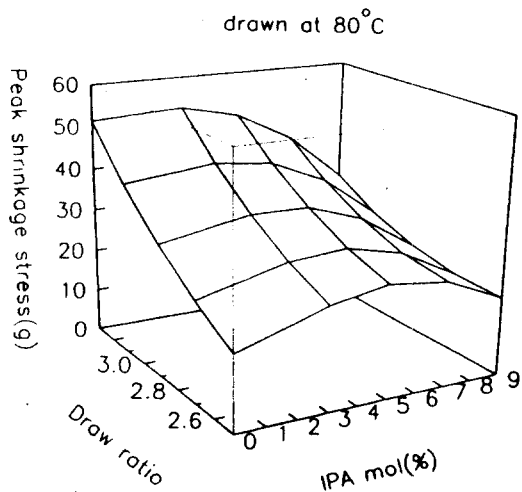
Fig. 2.(a),(b)는 IPA가 0mol%, 9mol% 함유된 시료에 대해 열수축률을 연신비와 연신온도에 대해 도시한 것이다. 두 경우 모두 연신비 증가에 따라 열수축률이 감소하고 연신온도 증가에 따라 낮은 연신비에서는 열수축률이 감소하고 있다.

4. 참고문헌

- [1] M. Trznadel and M. Kryszewski, *J. Macromol. Sci.; Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C32(3&4)**, 259 (1992)
- [2] V. B. Gupta, J. Radhakrishnan and S. K. Sett, *Polymer*, **35**, 2560 (1994)
- [3] G. H. Hsiue and T. S. Yeh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2803 (1989)
- [4] T. Terada, C. Sawatari, T. Chigono and M. Matsuo, *Macromolecules*, **15**, 998 (1982)



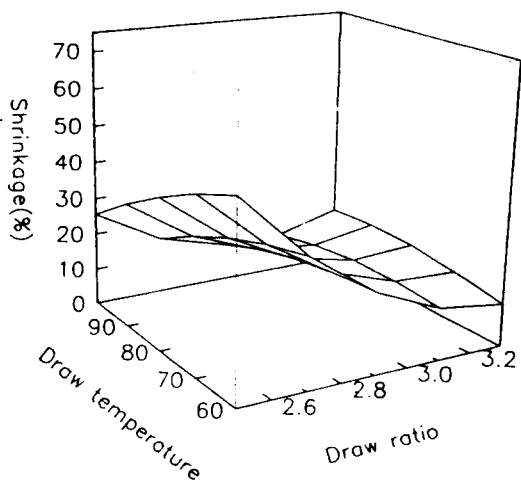
(a)



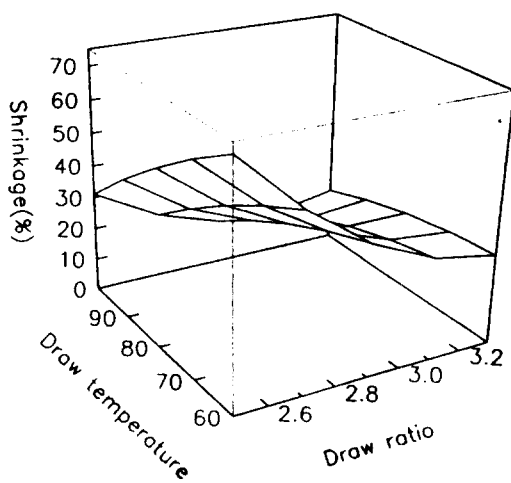
(b)

Fig. 1.(a) Response surface of thermal shrinkage as a function of IPA mol(%) and draw ratio.

(b) Response surface of peak shrinkage stress as a function of IPA mol(%) and draw ratio.



(a) IPA 0mol(%)



(b) IPA 9mol(%)

Fig. 2. Response surface of thermal shrinkage as a function of draw ratio and draw temperature.