

공중합법을 이용한 PET의 개질

이상철 · 민병길 · 윤관한 · 김창환 · 이형욱 · 손태원*

금오공과대학교 고분자·섬유디자인공학부

*영남대학교 섬유학부

1. 서 론

최근 PET filament를 5,000m/min 이상의 고속방사법으로 생산하는 것이 기업체에서 점차 일반화되어 가는 추세를 보이고 있는데, 고속방사법의 장점으로는 공정이 단순해지고 생산성을 올릴 수 있기 때문에 에너지와 인력비용을 절감할 수 있을 뿐 만 아니라, 고속방사법으로 제조된 PET 섬유는 기존의 방식으로 제조된 PET 섬유에 비하여 염색성이 우수하고, 알칼리감량 속도가 빠르며 부드러운 태를 보이기 때문에 새로운 용도를 창출할 수 있는 점을 들 수 있다. 또한, 연신-연사를 위한 부분연신사인 POY의 생산속도도 현재의 3,200~3,300m/min에서 4,000m/min 정도까지 증대시켜 생산성을 높이는 것도 기업체에서는 관심을 끌고 있다.

그러나, 이와 같이 방사속도를 증가시키게 되면 고속방사의 경우에는 절사 등의 문제점, POY 경우에는 필요로 하는 부분연신정도를 초과하게 되는 문제점을 해결하여야 한다. 이를 위해서는 여러 가지 공정 파라메타를 동시에 조절하여야 하지만, 이와 함께 고속방사 및 POY 생산속도 향상에 적합하도록 PET 수지를 개선하는 것이 중요한 요소가 된다.

고속방사의 경우에는 네킹현상으로 급격한 분자배향이 일어나므로써 엔트로피효과에 의하여 on-line 결정화가 일어나 응력집중에 의한 절사 등의 문제점이 나타날 수가 있다.[1-3] 따라서, 분자배향에 의한 결정화가 지연되도록 수지를 개선하는 것을 생각할 수 있다. 그리고, POY의 방사속도 증가에 있어서도 후공정에 적합한 물성 즉, 강도와 신도 등이 유지되면서 속도를 증대시켜야 하므로 이 역시 방사속도에 비례하여 증가하는 분자배향을 억제시키기 위한 수지의 개선을 필요로 한다.

수지의 개선은 주로 공중합으로 이루어지게 되는데, 본 연구에서도 공중합에 의하여 PET를 개질하였을 때 변화하는 분자배향과 이로 인한 결정화거동에 대해서 연구하였다. 이미 발표한 연구들에서[4,5] diethylene glycol (DEG), isophthalic acid (IPA), propane diol (PD), butane diol (BD)의 공중합효과에 대해서는 설명한 바가 있다. 본 연구에서는 이 시리즈로서 유연한 분자구조를 가지고 있는 BSA diol을 공중합했을 때의 효과에 대해서 고찰하였다.

2. 실 험

PET 단독중합체와 공중합체는 BSA를 BHET와 함께 Sb_2O_3 촉매를 사용하여 280°C, 진공하에서 일정 용융토포크에 도달할 때까지 반응시켜 제조하였다. 각 수지로부터 섬유의 제조는 capillary rheometer를 사용하여 직경 0.25mm의 die를 통하여 spin draw ratio (SDR)를 30에서 900까지 변화시켜가면서 행하였다.

수지의 조성을 확인하기 위한 NMR분석은 trifluoroactic acid를 용매로 사용하여 수행하였으며, 열분석은 duPont TA시스템을 사용하였고, 섬유 배향정도는 Zeiss사의 편광현미경과 compensator를 사용하여 복굴절을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 기업체로부터 방사속도를 2,800m/min에서 4,200m/min까지 변화시킨 PET filament를 공급받아서 열적, 기계적 성질을 분석하였다.

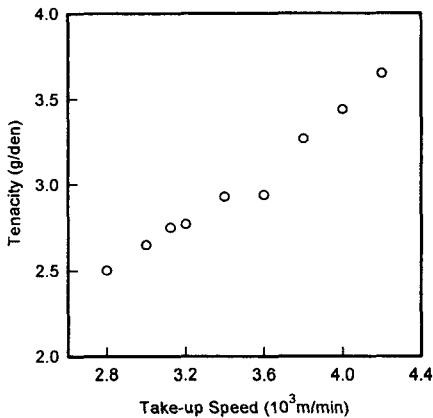


Figure 1. Dependence of fiber tenacity on take-up speed.

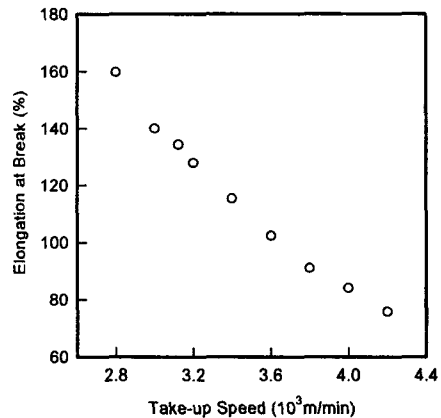


Figure 2. Dependence of fiber elongation on take-up speed.

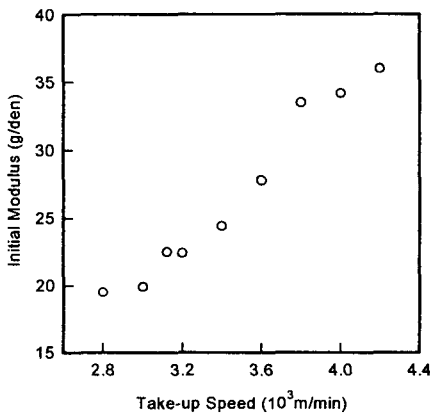


Figure 3. Dependence of initial modulus on take-up speed.

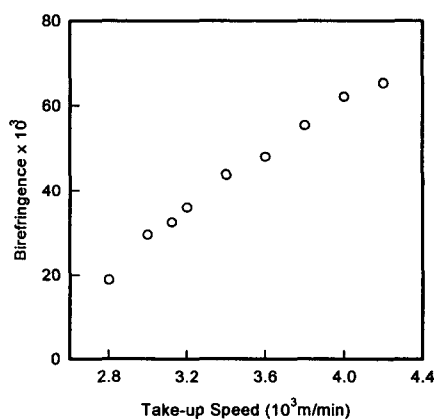


Figure 4. Change of birefringence of fibers according to take-up speed.

Figure 1, 2 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 방사속도가 증가와 비례하여 인장강도와 초기 탄성율은 계속 증가하고 신도는 계속적으로 감소하는 경향을 보인다. 따라서, 현재 POY의 생산속도인 3,200m/min보다 10~20% 방사속도를 증가시키면 그 만큼 POY로서 요구되는 기계적 물성의 범위를 벗어나게 된다는 것을 잘 알 수 있다. 이것은 Figure 4의 복굴절율 즉, 분자배향도가 증가하기 때문이다. 분자배향의 증가와 함께 Figure 5에 나타낸 와 같이

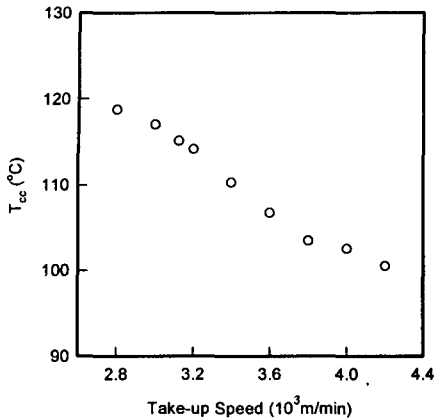


Figure 5. Change of cold crystallization temperature of fibers according to take-up speed.

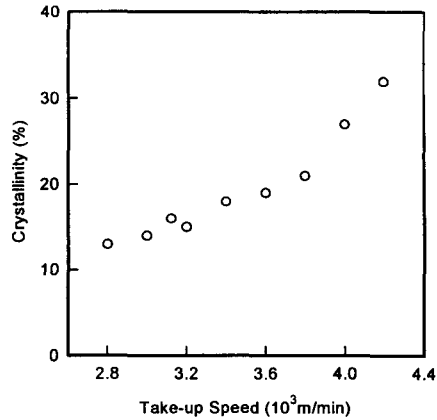
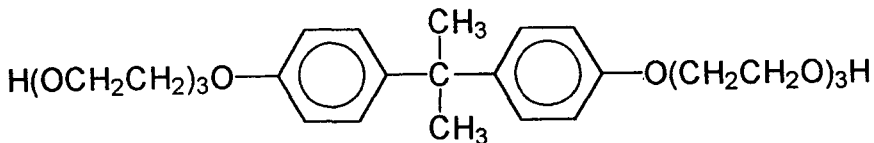


Figure 6. Change of crystallinity of fibers according to take-up speed.

섬유의 냉결정화 속도가 빨라지게 된다. (즉, filament의 냉결정화온도가 낮아진다.) 섬유의 냉결정화속도(온도)가 섬유의 배향도와 밀접한 연관이 있다는 것은 이미 선행연구에서 밝힌 바 있다. DSC의 냉결정화시의 결정화열과 섬유의 용융열로부터 구한 결정화도 역시 방사속도의 증가에 비례하여 커짐을 알 수 있다.

이 filament들은 토출량과 방사구의 구경을 일정하게 유지한 상태에서 방사속도만을 변화시켰기 때문에 속도에 따른 물성변화가 크게 나왔다. 실제에 적용하는데 있어서는 일정 섬도 즉 동일한 데니어의 POY를 생산하는데 방사속도를 증가시키고자 하는 것이기 때문에 방사속도와 연동으로 토출량도 변하여야 할 것이다. 이 경우에는 아마도 물성변화가 상대적으로 적으리라고 예상은 되지만 그 역시 방사속도 증가와 함께 물성의 변화도 피할 수 없을 것이다. 따라서, 물성을 유지하면서 즉, 분자배향도와 결정화도의 큰 증가 없이 방사속도를 높이기 위해서는 PET 수지를 개질하는 것이 필수적으로 요구된다고 본다.

이와 같은 배경에서 본 연구에서는 지난 연구에 이어 다음의 화학구조와 같은 유연성 diol을 공중합시킨 공중합 PET를 중합하고 실험실적으로 capillary viscometer를 이용하여 섬유를 제조하여 수지 개질에 따른 섬유의 배향도와 결정성 변화를 고찰하였다.



BSA의 구조는 NMR분석으로 정확히 규명하였으며, 공중합 PET의 조성은 NMR로 분석한 결과, 1.3mol%, 3.4mol%, 4.2mol%의 3종류를 얻었다. BSA는 bisphenol A의 양쪽에 ethylene oxide가 각각 3개씩 달려있어 유연한 구조를 가지고 있다. 중합시에 순수 PET의 중합과 뚜렷한 차이점은 관찰되지 않았으며, 대수점도는 약 0.6 정도였다.

순수 PET와 3종의 공중합체로부터 권취속도와 토출속도의 비인 방사연신비(spin draw ratio, SDR)를 30에서 600까지 변화시킨 섬유를 얻어 열분석과 복굴절을 측정을 하였다. Figure 7은 SDR에 따른 각 섬유의 복굴절을 변화를 보여주는 것이다. SDR에 비례하여 당

연하게 분자배향이 증가하고 있는데, BSA의 함량이 증가할수록 복굴절율이 높게 나타났다. 이 것은 Figure 8에 나타난 섬유의 냉결정화 온도변화에서도 확인된다. 즉, SDR이 증가함에 따라서 냉결정화온도가 낮아지는데 이는 배향도의 증가로 인하여 결정화속도가 빨라진다는 것을 의미한다. 그리고, 수지의 조성에 따른 차이점을 관찰해보면, BSA가 많이 들어있을수록 결정화가 빨리 일어나고 SDR에 따른 결정화속도 증가도 훨씬 뚜렷해지는 것을 볼 수 있다. 따라서, BSA의 도입에 의하여 동일 조건에서 분자배향의 발달이 촉진된다는 것을 알 수 있다. Figure 9는 SDR에 따른 섬유의 결정화도 변화를 보여주는 것인데, 공중합 비율이 증가함에 따라서 PET의 결정성은 저하되는 것을 알 수 있다.

한편, 순수 PET와 BSA 개질 PET 수지를 280°C에서 5분간 체류 후에 분당 10°C/min으로 냉각시키면서 용융결정화온도를 측정하였는데, BSA가 들어갈수록 결정화가 빨리 일어나는 결과를 얻었다.

결론적으로, 유연한 구조를 공중합으로 도입하면 동일조건에서 분자배향이 더 잘 발달한다는 실험결과를 얻었는데 이는 실험실적 섬유제조 결과로서 실제의 방사속도로 제조한 섬유에 대해서도 동일한 결과가 일어나는지는 실제적인 검증이 있어야 할 것으로 판단된다.

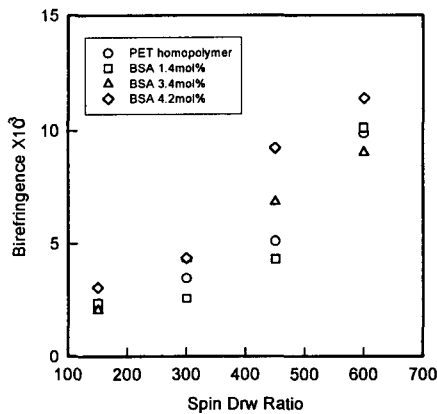


Figure 7. Dependence of birefringence of the fibers on composition and spin draw ratio.

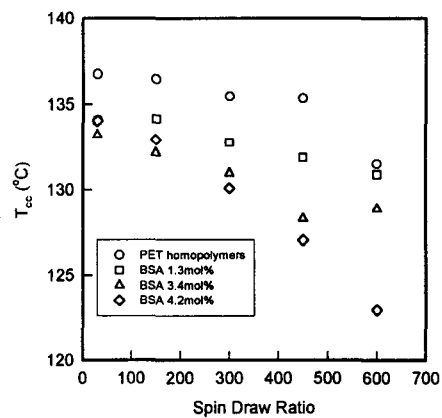


Figure 8. Dependence of cold crystallization temperature of the fibers on composition and spin draw ratio.

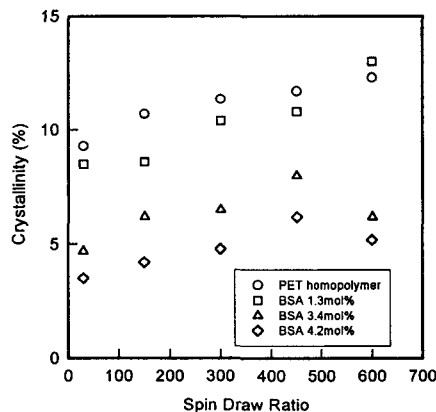


Figure 9. Dependence of crystallinity of the fibers on composition and spin draw ratio.

참 고 문 헌

1. D.L. Tzou, P. Desai, A.S. Ashiraman, and T.-H. Huang, *J. Polym. Sci.*, **29**, 49 (1991).
2. K. Fujimoto, K. Iohara, S. Ohwaki and Murase Y, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1509 (1991).
3. H.H. George, A. Holt, and A. Buckley, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 95 (1983).
4. 민병길, 이상철, 윤관한, 손태원, 섬유공학회 춘계 학술발표회논문집, p.291, 1997.
5. 민병길, 이상철, 윤관한, 손태원, 김창환, 이형욱, 섬유공학회 춘계 학술발표회논문집, p.116, 1998.

감사의 글

본 연구는 영남대학교에 설치된 과학재단 지역협력센터(RRC)인 “고감성 폴리에스테르 섬유제품 개발연구센터”의 연구비 지원으로 수행되었습니다.