

암모니아 가스와 반복 피로가 PET 섬유의 내부 구조와 물성에 미치는 영향

이용관, *이기환, **방윤혁, 조현혹

부산대학교 섬유공학과, *(주) 효성 섬유연구소, **한화석유화학연구소

Effects of Ammonia Gas and Repeated Fatigue on The Internal Structure and Properties of PET Tire Cord

Young-Gwan Lee, *Kee-Hwan Lee, **Yun-Hyuk Bang and Hyun-Hok Cho

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

** Fiber R&D Center, Hyosung Corporation, Anyang, Korea*

*** Chemical R&D Center, Hanwha Corporation, Taejon, Korea*

1. 서 론

Poly(ethylene terephthalate)(이하 : PET) 섬유는 일반적으로 아민이나 수분 등에 의해 화학적으로 열화 현상이 일어나는 단점과 반복 피로 시 섬유의 미세구조(특히 비결정영역)에서 크랙의 성장으로 인해 내피로성이 감소하여 파단이 발생하는 문제점을 함께 가지고 있다. Farrow 등[1]은 PET를 아민 분해하는 동안 물성의 변화가 일어나며, 결정 영역과 비결정 영역에서 동시에 분해가 일어나지만 비결정 영역에서의 분해가 초기에 급격히 일어난다고 했으며, Daniels 등[2]은 PET의 Carboxyl 말단이 화학적 분해에 있어서 자기촉매 작용을 한다고 보고하였다. Yabuki 등[3]도 암모니아 분해 반응에 있어서 Carboxyl기의 말단이 자기촉매 작용을 할 뿐 아니라 말단기의 양이 분해반응 속도를 결정한다고 했다. 그리고 Kajiyama 등[4,5]은 피로과정중의 미세구조의 변화를 동적 점탄성 거동과 관련하여 조사한 결과 고분자 재료는 변형량이 작을수록 피로수명이 길며 변형량에 따라 두 가지의 피로현상(ductile, brittle)을 보인다고 하였다. 그러나 화학적 분해거동과 관련한 물리적 반복 피로시에 발생하는 노화 메카니즘에 대한 연구는 거의 찾아 보기 힘들다.

따라서 본 연구의 목적은 PET 섬유에 있어서 열화 현상을 일으키는 물리적인 요인과 화학적인 요인의 영향을 검토하는 것이며, 처리 조건에 따라서 섬유가 가지는 내부 구조와 물성의 변화를 관찰하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

본 실험에서는 국내 H사에서 제조한 PET 타이어코드용 원사를 사용하였으며 실험에 있어서 온도(140℃), 피로횟수(30×10^4 회), 암모니아수의 농도(1%)는 동일한 값으로 제한하였다.

2.2 실험방법

시료를 각각 1% 농도의 암모니아수 10ml가 들어있는 100ml 부피의 밀폐형 포트에 온도 140℃를 유지하여 침지하지 않게 보관한 뒤 1 시간 경과시 꺼내어 다시 상온에서 24시간 충분히 건조시켰고, 미처리 시료는 동일한 온도와 시간, 그리고 피로 횟수에서 행하여 채취하였다.

2.3 피로시험조건

피로시험은 상온에서 피로시험기를 이용하여 반복신장 횟수를 30 만회로 동일하게 주어서 행하였고, 시험 조건은 다음과 같이 하였다.

시 료 길 이	: 50 cm
신 장 륜	: 4 %
초 기 하 중	: 10 g
주 파 수	: 2 ~ 3 Hz

2.4 X-선 회절 분석

결정의 변화를 조사하기 위하여 X-선 회절장치(D/max-III-A, Rigaku Co., Japan)를 이용하여 각 시료의 피크 형태를 비교하여 관찰하였다.

2.5 동적점탄성

동적 점탄성은 Rheovibron(DDV-II-C type, Toyo Baldwin Co., Japan)을 이용하여 진동수 110Hz, 시료길이 3cm, 승온속도 2℃/min로 측정하였다.

2.6 인장강신도

섬유의 기계적 물성을 인장시험기(Tinius Olsen 1000. U. S. A)를 이용하여 측정하였으며, 시료길이는 5cm, 인장 속도는 20mm/min의 조건으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 처리 조건에 따른 피로시험 후의 중량 감소율을 나타낸 것이다. 밀폐형 용기에서 1시간 동안 처리한 시료가 미처리 상태에서 동일시간 처리한 것보다 약

암모니아 가스와 반복 피로가 PET 섬유의 내부 구조와 물성에 미치는 영향

2.5배의 중량 감소가 일어나고, 5% 농도로 같은 시간 처리한 시료는 큰 중량 감소를 일으킨 것을 알 수 있다. 이것은 섬유 내의 에스테르기 분자 사슬이 암모니아의 고농도와 장시간 처리 할 수록 가암모니아 분해반응이 증가함으로서 섬유의 부식 현상을 촉진시키는 것으로 생각된다.

*Figure 2*는 암모니아 처리 없이 140℃에서 1시간 처리한 시료의 적도선 방향의 X-선 회절강도분포 곡선으로 피로 후 강도의 감소가 거의 없는 것으로 보아 결정성에 영향이 별로 없음을 알 수 있다.

*Figure 3*는 밀폐 용기에서 1시간 동안 암모니아 처리를 한 시료의 적도선 방향의 X-선 회절 강도분포곡선을 나타낸 것으로 암모니아 처리에 의한 피로전과 후의 피크의 변화가 거의 없으므로 보아 결정성에 별 영향이 없는 것으로 보인다.

*Figure 4*는 피로에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 140℃에서 미처리한 시료의 경우에는 열처리 후 증가한 밀도가 피로 후에 계속 증가하는 현상을 보이며, 동일 온도에서 암모니아 처리를 한 시료의 경우에도 꾸준히 증가하는 현상을 보인다.

4. 참고문헌

- 1) G. Farrow, D. A. S. Ravens, and I. M. Ward, *Polymer*, **3**, 17(1962).
- 2) W. W. Daniels(Du Pont), U.S. Pat. 3,051,212.
- 3) K. Yabuki and S. Sawada, *Sen-i Gakkaishi*, **41**, 468(1985).
- 4) 梶山千里, 高原, 淳, 日本ゴム協會, **59**, 33(1986).
- 5) 梶山千里, 高原, 淳, 日本ゴム協會, **39**, 445(1983).

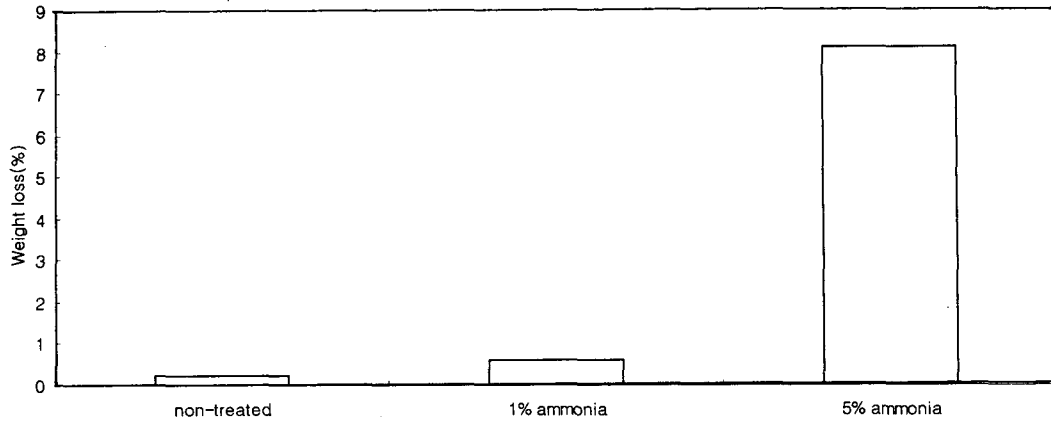


Figure 1. Weight loss with ammonia concentration at 140°C (1h).

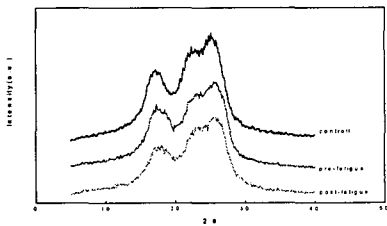


Figure 2. Wide angle X-ray equatorial scans of PET fiber with fatigue cycles at 140°C.

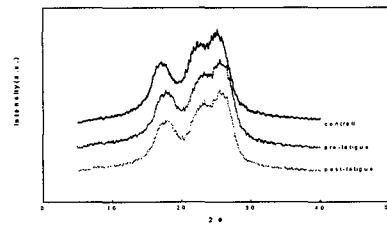


Figure 3. Wide angle X-ray equatorial scans of ammonia-treated PET fiber with fatigue cycles at 140°C.

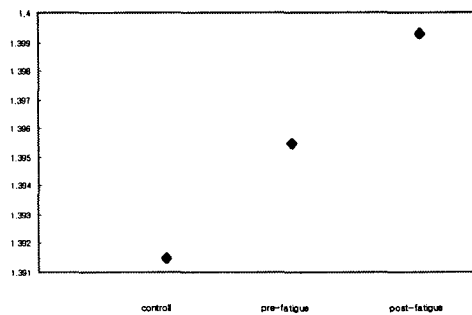


Figure 4. Change of density with ammonia treatment condition at 140°C.