

## 타이어코드용 PEN섬유의 반복신장 피로에 따른 미세구조와 물성(II) - 피로 온도에 따른 영향

김명우, 방윤혁\*, 박종범\*\*, 조현혹

부산대학교 섬유공학과, \*(주)호성 섬유연구소, \*\*동부산대학 섬유디자인과

### Fine Structure and Physical Properties of PEN Fiber with the Repeated Extension Fatigue(II) - Thermal Effect -

Myung Woo Kim, Yun Hyuk Bang\*, Jong Bum Park\*\*  
and Hyun Hok Cho

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

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

*\*\*Department of Textile Design, Dongpusan College, Busan, Korea*

#### 1. 서 론

Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate)(PEN)은 그 주사슬에 PET의 벤젠고리 대신 나프탈렌 고리로 치환된 구조로 인하여 PEN섬유는 내열성, 탄성계수(modulus), 형태안정성(dimensional stability), 내화학성 등에서 PET에 비해 우수한 장점을 갖고 있으며, 따라서 고온, 고습한 환경에서도 기계적 성질을 오랫동안 유지할 수 있다. 그리고 중합 및 방사 등의 제조 공정이 PET와 유사하여 향후 고강력, 고품태안정성 산업용사에서 획기적인 변화를 가져올 것으로 기대된다. 이러한 PEN의 특성으로 섬유부문에서 가장 적용이 확실시되는 분야로는 타이어코드를 꼽을 수 있다. PEN은 뛰어난 형태안정성, 내열성, 내습윤성 및 내화학성 등의 성질을 가지고 있으므로 타이어 보강재로 사용하기에 가장 적합하다. PEN의 높은 가격으로 인하여 호스(hose), 벨트, 전기절연체, 산업용 여과지와 같은 분야에서 사용되지 않고 있지만, 타이어코드 분야에서는 이미 일본의 Bridge Stone사는 PEN을 보강재로 사용한 타이어를 생산 중에 있으며(Regno-7000® series), 유럽의 Pirelli사도 PEN을 이용한 고성능 타이어(PZero®)를 생산하고 있다[1].

PEN, PET, Nylon 등과 같이 타이어코드용으로 사용되는 섬유는 타이어 내에서 계속적인 신장, 굽힘 및 압축변형을 받기 때문에 이들로 인하여 내피로성이 아주 중요한 의미를 가진다. 이러한 타이어코드용 섬유의 내피로성에 가장 큰 영향을 미치는 것은 섬유의 미세구조중 주로 결정영역보다는 비결정영역의 구조이고, 피로를 가했을 때 크랙의 성장으로 인해 내피로성이 감소하며 파단이 일어난다. 따라서 내피로성을

증가시키기 위해서는 미세구조를 제어하는 것이 필수적이며, 명확하지는 않지만, 일반적으로 미결정의 크기가 작고, 결정을 연결하는 tie chain이 많은 구조일수록 내피로성이 좋다고 알려져 있다[2-5].

선행 연구에서 타이어 코드의 내피로성 평가요소 중 중요한 요소 중 하나인 반복신장 피로를 PEN섬유와 PET섬유에 가하여 피로 후 이들 섬유의 구조와 물성의 변화를 비교분석 하였으며, 상온에서의 반복신장 피로에 대하여 주사슬에 강직한 나프탈렌링을 가진 PEN섬유가 PET섬유보다 더 우수한 내피로성을 가짐을 알 수 있었다. 그리고 PEN섬유는 상온에서의 반복신장 피로에 의한 물성의 변화는 거의 없음을 알 수 있었다[6].

한편 타이어코드는 제조과정 중에 가열 공정을 거치며, 제조과정 이후 주행 중의 발열에 의하여 코드는 노화하여 타이어의 수명을 단축시키는 경우가 많다. 따라서 코드의 열에 의한 노화현상은 타이어 공업에 있어서 중요한 문제 중의 하나이다.

따라서 본 연구에서는 반복신장에 의한 피로 뿐 아니라 열에 의한 피로현상을 관찰하기 위하여 여러 가지 온도 조건에서 타이어코드용 PEN섬유의 반복신장 피로에 따른 구조와 물성의 변화를 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

실험에서 사용된 시료는 H사에서 제조한 PEN 타이어코드용 원사이며, 이 원사의 방사조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Spinning conditions

Intrinsic viscosity	0.93 dl/g
Spinning speed	380 m/min
Spinning temperature	315 °C
Draw ratio	6.58
Denier	1500/249

Table 2. Fatigue conditions

Specimen length	50 cm
Extension	3 %
Pretension	25 gf
Frequency	5 Hz
Fatigue temperature	20, 60, 100, 140 °C

### 2.2 피로시험

본 실험실에서 제작된 반복신장 피로시험기를 이용하여 각각 20°C, 60°C, 100°C, 140°C의 온도 조건에서 시료에  $1 \times 10^4$ ,  $3 \times 10^4$ ,  $10 \times 10^4$ ,  $30 \times 10^4$ ,  $50 \times 10^4$  사이클의 피로를 부가하여 시료를 준비하였다. 각각의 피로는 실리콘 오일 bath 속에서 가해졌으며, 반복신장 피로조건은 Table 2와 같다.

### 2.3 섬유 구조 및 물성 분석

**X선 회절분석** : Rigaku사의 D/max-III-A형의 X-선 회절장치로 Ni 필터로 여과한 CuK $\alpha$ 선을 이용하여 적도선 방향의 광각 X선 회절 강도 분포곡선을 얻었다.

**밀도 측정** : 밀도는 사염화탄소(CCl $_4$ , 1.59)와 n-헵탄(n-heptane, 0.68)의 혼합액을 사용한 밀도구배관을 23°C로 유지한 상태에서 측정하였다.

복굴절률( $\Delta n$ ) 측정 : 편광현미경(Olympus, Berek compensator)을 이용하여 시료의 지연시간과 직경을 측정하여 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 각각의 온도 조건에서의 10만 사이클의 반복신장 피로에 대한 시료의 적도선 방향의 X선 회절 강도 분포 곡선을 나타낸 것이다. 회절곡선은  $2\theta=15.6, 23.3, 27.1^\circ$ 에서 각각  $\alpha$ 형 결정의 (010), (100), ( $\bar{1}$ 10)면에 해당하는 피크가 나타나는 것으로 보아 본 실험의 시료는 대부분  $\alpha$ 형 결정으로 이루어져 있으며, 배향이 잘되어 있음을 알 수 있다[7].  $20^\circ\text{C}$ 에서는 피크의 위치의 변화가 없으나 그 이상의 온도에서는 각 피크들이 오른쪽으로 약간 전이함을 알 수 있다.

Figure 2는 각각의 온도 조건에서의 반복신장 피로에 따른 시료의 면간거리를 나타낸 것이다.  $20^\circ\text{C}$ 에서는 피로 횟수에 따라 면간거리의 변화가 거의 없으나 그 이외의 온도에서는 피로 횟수가 증가함에 따라 면간거리가 감소하였다가 30만번 이상의 피로에서는 다시 증가함을 알 수 있다. 면간거리의 감소는 온도가 증가함에 따라 분자사슬의 mobility가 증가하여 반복신장에 의한 분자사슬들의 배향에 의한 packing성의 증가에 기인하며, 그 이상의 피로에서는 분자사슬들의 배향 효과보다 tie chain의 절단에 의한 defect의 증가에 의하여 면간거리가 증가하는 것으로 생각되어 진다.

Figure 3은 각각의 온도 조건에서의 반복신장 피로에 따른 PEN섬유의 밀도의 변화를 나타낸 것이다.  $60^\circ\text{C}$ 와  $100^\circ\text{C}$  피로에서 피로 초기부터 10만 사이클의 피로까지는 밀도가 증가하였다가 그 이상의 피로에서는 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 피로초기에서 밀도의 증가는 반복신장에 의한 strain hardening 효과로 비결정 분자사슬의 배향의 증가 때문이라고 생각된다[5-6]. 그러나  $20^\circ\text{C}$ 의 피로에서는 strain hardening 현상이 일어나지 않는 것은 PEN섬유의 주사슬의 강직한 나프탈렌링 때문에 낮은 온도에서는 strain hardening이 일어날 만큼의 충분한 mobility를 가지지 못하기 때문이라고 생각된다.

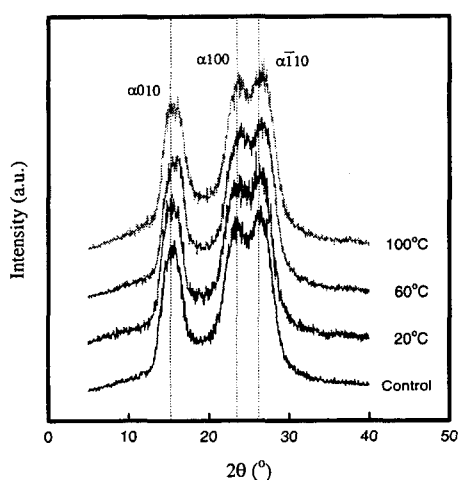
Figure 4는 각각의 온도조건에서의 반복신장 피로에 따른 PEN섬유의 복굴절률의 변화를 나타낸 것이다. 피로 횟수가 증가함에 따라 각 시료의 복굴절률은 증가하는 경향을 보이고 있다. 밀도 변화와 마찬가지로 strain hardening 효과에 의한 비결정 분자사슬의 배향의 증가로 인한 복굴절률의 증가가 보이고 있으나 밀도 변화와 달리 10만번 이상의 피로에서도 복굴절률이 감소하지 않는 것은 반복신장 피로와 열피로에 의해서 비결정 부분의 tie chain의 절단[4-5]은 일어나지만 계속적으로 주어지고 있는 신장력에 의해서 사슬의 배향성은 크게 저하하지 않고 유지되기 때문이라고 생각된다 [6].

### 4. 참고문헌

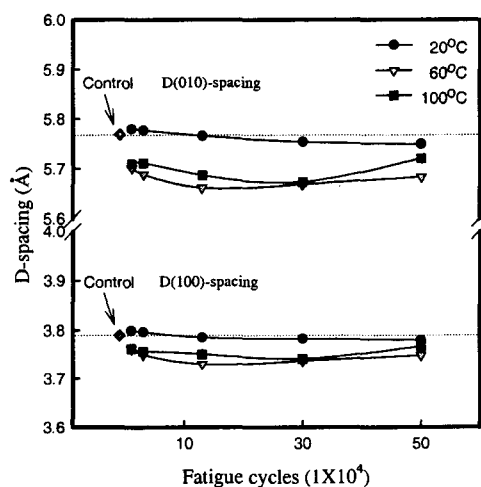
1. <http://www.kipo.go.kr/html/ntechnique08-s03.html>
2. J. H. Liu *et al.*, "Thermoluminescence Study of PET Fibers for Tire-cord use", *Sen-i Gakkaishi*, 40, pp.185-192(1984).
3. H. H. Cho, S. J. Kim, and M. S. Rhim, "Fine Structure and Fatigue

Resistance in PET Tire Cord Fibers”, *J. Korean Fiber Soc.*, . 29, pp.57-64(1992).

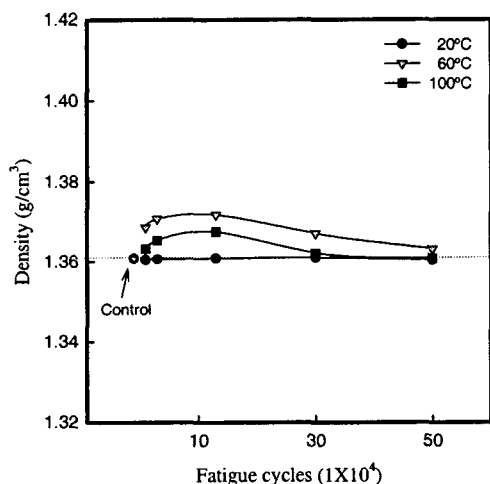
4. H. H. Cho, K. H. Lee, and Y. H. Bang, "Effect of Fine Structure on Fatigue Resistance Property of Poly(ethylene terephthalate) Tire Cord Fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, pp.90-100(2000).
5. K. H. Lee, "Fine Structure and Physical Properties of Tire Cord Fibers with Fatigue", Doctoral Thesis, Pusan National University, Pusan, 1998.
6. M. W. Kim *et al.*, "Proceedings of the Korea Soc", 34(2), pp.91-94(2001)
7. C.J.M. van den Heuvel, E.A. Klop, "Relations between Spinning, Molecular Structure and End-use Properties of Polyethylene Naphthalate Tyre Yarns", *Polymer*, 41, pp.4249-4266(2000).



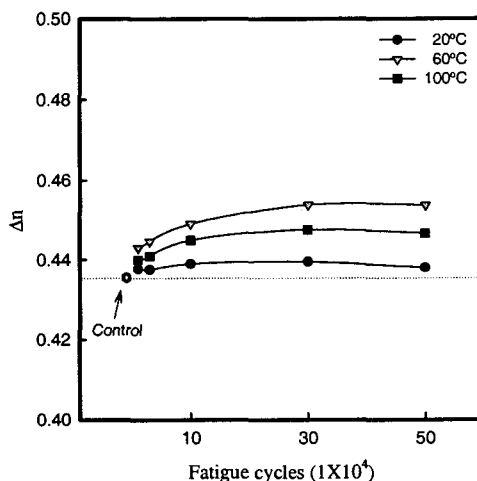
**Figure 1.** WAXD equatorial profiles of PEN fiber with various temperature at  $1 \times 10^5$  fatigue cycles.



**Figure 2.** Change of D-spacing of PEN fiber with the number of fatigue cycles at various temperature



**Figure 3.** Change of density of PEN fiber with the number of fatigue cycles at various temperature.



**Figure 4.** Change of birefringence of PEN fiber with the number of fatigue cycles at various temperature.