

연신 및 열처리에 따른 Poly(trimethylene terephthalate) 섬유의 미세구조 형성 및 물성

주시환, 김경효, 조현혹

부산대학교 섬유공학과

Fine Structure Formation and Physical Properties of Poly(trimethylene terephthalate) Fibers with Drawing and Annealing

Si Hwan Joo, Kyoung Hou Kim and Hyun Hok Cho

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

1. 서 론

Poly(trimethylene terephthalate)(이하 : PTT)는 1941년 Caligo Printing Ink 사의 Whinfield와 Dickson에 의해 PET와 함께 처음으로 중합방법이 보고[1]되었으나, 원료인 1,3-propanediol의 제조가격이 너무 높아 지난 60년간 상업화 및 학문적 연구가 거의 이루어지지 않았다. 최근 미국의 Shell사와 독일의 Degussa(현재 미국의 duPont)에 의해 1,3-propanediol이 대량생산되면서 PTT섬유의 상업적 생산에 점점 관심이 집중되고 있다. PTT의 입체 배좌적 특성은 PET의 결정 구조와 PBT의 β 형 결정에 있어서 methylene group의 입체 배좌가 모두 all-trans형인 fully extended chain이면서 1개의 단량체 단위가 결정 단위격자를 형성하는 반면에, PTT의 O-CH₂-CH₂-CH₂-O 단위는 외력에 상관없이 trans-gauche-gauche-trans형의 extended zigzag 형태를 이루며 2개의 단량체가 1개의 결정 단위격자를 형성한다고 알려져 있으며[2], PBT와 같이 결정의 전이는 일어나지 않지만 신장률이 8%까지는 coiled spring처럼 가역적으로 변하여 PTT의 경우 PBT보다 우수한 탄성회복력을 나타내는 것으로 보고되어 있다[3]. 이와 같은 PTT는 methylene unit의 수가 짝수인 PET나 PBT에 비해 신축성 및 염색성 등 여러 가지 물성이 뛰어나며, 전반적인 물성은 PET와 Nylon의 중간적 성질을 나타낸다[4]. 그러나, PTT는 유리전이온도(T_g)가 거의 실온에 가깝고, 유리전이 온도와 냉결정화 온도(T_{cc})사이의 간격은 불과 15°C 정도로 상당히 좁기 때문에 필름이나 섬유등을 제조할 때 적정 연신온도의 설정 및 조건은 상당히 까다롭다. 또한 PET보다 methylene group이 길기 때문에 PBT와 마찬가지로 비결정 영역의 경시변화가 발생하기 쉬워 연신된 시료의 구조를 제어하기가 어렵다. 따라서 이러한 PTT섬유의 공업적 생산기술에 대한 연구가 절실히 요구되는 실정이다.

PTT섬유의 고속방사에 대해서는 이미 보고[5]되었으나, 서로 다른 연신비 및 연신

온도, 열처리 온도 등에 따른 구조형성 및 구조안정화에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다. 본 연구에서는 PTT섬유를 연신온도 및 서로 다른 연신비로 연신한 후 이들의 섬유구조 형성과 물성에 대해 검토하고, 또한 연신한 섬유를 열처리한 후 구조형성과 물성에 대해 검토하고자 한다.

2. 실험

2.1 용융방사

사용한 PTT polymer는 I.V가 0.92(dl/g)이며, 진공건조기로 110°C에서 8시간 동안 예비건조후 160°C에서 5시간 결정화처리를 행하였으며, 방사직전까지 120°C, 감압상태로 유지하였다. 방사장치는 내경이 25mm인 압출기(extruder)와 기어펌프(gear pump)로 구성된 장치로, 직경이 0.5mm인 노즐을 통해서 토출량을 4.96g/min으로 유지하여 방사하였으며, 이때 방사온도는 270°C이었다. 토출된 폴리머는 방사구금 아래 330cm에 위치한 권취장치에 1km/min의 속도로 권취하였다.

2.2 연신 및 열처리

권취속도 1km/min로 방사한 PTT 섬유를 수동 연신기가 부착된 오일베스(oil bath)를 이용하여 각각 20, 50, 80, 110°C의 온도에서 30mm/min의 속도로 여러 연신비로 연신하였고, 연신후 응력완화를 위하여 12시간정도 방치하여 각 연신온도에서의 연신비의 효과에 따른 시료를 준비하였다. 또한, 이렇게 연신된 시료를 정상상태로 60°C에서 180°C까지 30°C간격으로 60분간 열처리하여 열처리 효과에 따른 시료도 준비하였다.

2.3 섬유의 구조 및 물성

결정구조 해석을 위해 X-선 회절장치(D/max-III-A type, Rigaku Co., Japan)를 사용하여 Ni필터를 이용, 단색화한 CuK α 선을 광원으로 하여 적도선 방향의 X-선 회절 강도분포곡선을 얻었다.

밀도는 사염화탄소(CCl $_4$, 비중: 1.59)와 n-헵탄(n-heptane, 비중: 0.68)의 혼합용액으로 23°C에서 밀도구배관법에 의해 측정하였다. 결정화도(X_c)는 측정한 시료의 밀도로부터 중량분율에 의해 식(1)을 사용하여 계산하였으며, 이때 결정과 비결정의 밀도 값은 각각 1.43g/cm 3 , 1.31g/cm 3 을 사용하였다[6].

$$X_c(\%) = \frac{\rho_c \cdot (\rho - \rho_a)}{\rho \cdot (\rho_c - \rho_a)} \times 100 \quad (1)$$

복굴절률의 측정은 편광현미경(Olympus, Berek compensator)을 이용하여 시료의 지연시간과 직경을 측정하여 식(2)로 구하였다.

$$\Delta n = \frac{r}{d} \left(\frac{\text{retardation}(nm)}{\text{diameter}(nm)} \right) \quad (2)$$

그리고 섬유의 기계적 물성을 평가하기 위하여 인장 시험기(Fafegraph-M, Texttechno Co., Germany)를 이용하였으며, 이로부터 초기탄성률을 구하였다.

섬유의 열응력에 의한 열수축은 열기계분석기(Seiko TMA, Japan)를 이용하여 승온속도 10°C/min, 온도범위 20~150°C, 초하중 5gf의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 80°C의 연신온도에서 서로 다른 연신비로 연신한 섬유의 적도선 방향의 광각 X-선 회절 강도분포곡선을 나타낸 것이다. 방사속도 1km/min의 경우 무정형으로 회절곡선이 완만하며, 연신비가 1.79 이상이 되면 $2\theta = 15.6^\circ$ 부근에서 (010)면, 20° 부근에서 (100)면, 23° 부근에서 (102)면의 회절피크가 나타나기 시작한다. 연신비가 증가할수록 (100) 및 (102)면의 피크강도는 약해지지만 연신비 2.70 이상에서는 (010)면의 회절곡선은 예리해짐을 볼 수 있다. 이것은 연신에 따른 배향결정화에 기인한 것이다.

Figure 2는 80°C의 연신온도에서 서로 다른 연신비로 연신한 섬유의 밀도변화와 밀도로부터 산출한 결정화도의 변화를 나타낸 것이다. 연신비 2.70 까지 밀도는 완만히 증가하다가 그 이상의 연신비에서 급격히 증가하고 있다. 이는 연신에 따른 배향결정화에 의한 것으로 X-선 회절 결과와 일치하고 있는 것을 확인할 수 있다.

Figure 3은 80°C의 연신온도에서 서로 다른 연신비로 연신한 섬유의 밀도와 복굴절률과의 관계를 나타낸 것이다. 연신비 2.70 까지 연신비가 증가함에 따라 분자배향이 급격히 증가하게 되고 그 이상의 연신비에서는 배향의 증가보다는 밀도의 증가가 급격히 일어난다. 이는 연신에 있어서 배향의 증가에 이어 결정화도의 증가로 인해 밀도가 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 복굴절률의 값이 PET나 PBT보다 낮은 값을 나타내는 것을 볼 수 있는데 이는 PTT의 분자 구조가 extended zigzag 구조로 신장시 이론적인 분자쇄의 76%에만 도달하기 때문에 보다 낮은 복굴절률 값을 가지는 것이다[6].

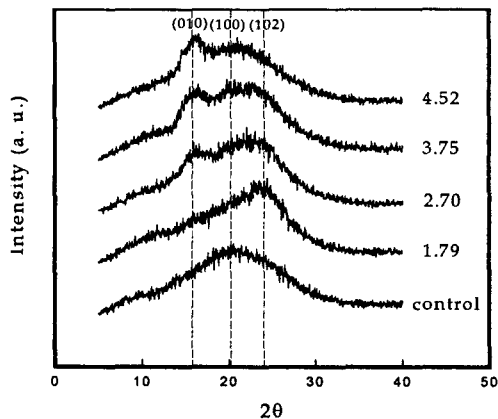


Figure 1. Wide-angle X-ray diffraction equatorial scans of PTT fibers at different draw ratios. (Drawing temperature : 80°C)

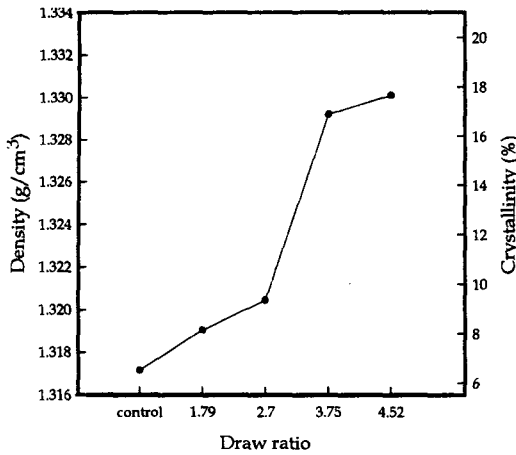


Figure 2. The changes in the density of PTT fibers at different draw ratios. (Drawing temperature : 80°C)

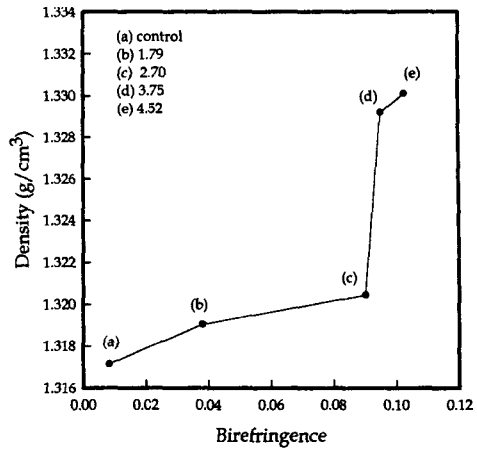


Figure 3. A plot of density vs. birefringence of PTT fibers at different draw ratios. (Drawing temperature : 80°C)

4. 참고문헌

- 1) J. R. Whinfield and J. T. Dickson, *U. K. Patent*, 578,097(1946).
- 2) I. J. Desborough, I. H. Hall, and J. Z. Neisser, *Polymer*, **20**, 545(1979).
- 3) R. Jakeway, I. M. Ward, M. A. Wilding, I. H. Hall, and I. J. Desborough, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 799(1975).
- 4) I. M. Ward and M. A. Wilding, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 263(1976).
- 5) H. H. Cho, S. H. Joo, and T. Kikutani, *J. Korean Fiber Soc.*, **38**, 429(2001).
- 6) Degussa, Industrial and Fine Chemical Division Applied Research and Technical Service, "1,3-Propanediol in Polypropylene terephthalate(PTT)", 1991.