

타이어코드용 PET섬유의 제조조건이 미세구조 및 물성에 미치는 영향

문창조, 최영호,* 조은래,** 조현혹

부산대학교 섬유공학과, *일신텍스타일, ** (주)호성 섬유연구소

Fine Structure and Properties on Poly(ethylene-terephthalate) Fibers for Tire Cord in Process Conditions

Chang Jo Moon, Young Ho Choi,* Eun Rae Jo** and Hyun Hok Cho

Dept. of Textile Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

*Il Sin Textile, Busan, Korea

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

1. 서 론

타이어코드는 복합재료의 원조라고도 불리는 타이어의 적절한 보강용 재료로 복합 재료용 섬유의 선구자라고 할 수 있다. 1888년 Du Pont에서 공기를 넣는 타이어를 만든 이후 타이어코드는 마, 면, 레이온, 나일론, 스틸, 폴리에스테르, 글라스, 아라미드 등과 같은 새로운 소재가 계속적으로 개발되어 타이어의 고기능화와 함께 타이어코드의 고기능화도 이루어져 왔다[1]. 이러한 타이어 코드 소재로는 현재 여러 가지가 있으나, High Modulus Low Shrinkage (HMLS)타입의 PET 타이어코드는 다른 소재에 비해 가격이 안정적이고, 강도와 탄성률이 우수하며 특히 나일론에 비하여 초기 탄성 계수 및 치수 안정성이 우수하여 평탄점(float spot)현상도 적기 때문에 레이온을 대신하여 승합차용으로 사용량이 계속 증가되고 있다[2]. 그러나 타이어내의 섬유 보강재로서 사용하기에 적합한 고강도 공업용사의 지속적인 개선이 산업상 요구되고 있다. 특히 처리코드(라텍스와 함께 처리된 타이어코드)의 강도(tenacity) 및 치수안정성(dimensional stability) 향상이 요구되는 목표이다. 치수안정성이 높은 폴리에스테르사의 제조공정은 용융방사단계, 고화단계, 권취단계 및 연신공정으로 이루어져 있는데, 이러한 제조공정이 유사할지라도 방사구의 직경, 압출속도, 고화점의 위치, 연신률의 온도, 연신비 등에 따라 최종 타이어코드의 물성이 전혀 다른 것으로 나타난다.

본 연구는 토출량 및 방사속도에 따른 미연신사의 결정구조, 밀도, 열적 성질 등의 변화를 살펴보고, 이러한 미연신사를 드로우-와인더상에서 온도와 시간의 조건을 다양하게 하여 3단계 연신한 경우 얻어진 여러종류의 PET원사에 관한 결정구조, 밀도, 열적 성질 등을 중심으로 검토하여 타이어코드용 PET원사의 미세구조 및 물성을 알아보고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료

PET 타이어코드용 원사로써 방사속도, 연신속도 등이 다른 6가지 시료이며 각 시료의 제조 조건은 Table 1과 같다. 토출량은 4.58g/min로서 동일하다.

Table 1. Processing conditions of the samples

	Sample Number	Spinning speed (m/min)	Winder speed (m/min)	Winder Temperature (°C)	Draw ratio
Undrawing Yarn	T ₁	2000			
	T ₂	2250	-	-	-
	T ₃	2500			
Drawing Yarn	T ₄	2000	4090	110/120/240	2.05
	T ₅	2250	4090	110/120/240	1.82
	T ₆	2500	4090	110/120/240	1.64

2.2. 섬유 구조 및 물성

결정구조분석을 위해 Rigaku사 광각 X-선 회절장치(D/max-III-A형)를 이용하여 적도선 방향($2\theta=5\sim 40^\circ$)의 X-선 회절 강도 분포 곡선을 얻었다. 이때 Ni필터로 여과한 CuK α 선을 이용하였다. 밀도는 사염화탄소(CCl₄ : 1.59)와 n-헵탄(n-heptane : 0.68)의 혼합액을 사용한 밀도구배관을 이용하여 측정하였으며, 온도는 23°C로 유지하였다. 방사속도 및 연신 열처리에 따른 PET의 용점상승을 조사하기 위하여 Differential Scanning Calorimeter (Shimadzu DSC-50, SSS/5200H, MII, Seiko)로 측정하였으며, 시료무게는 2mg이었고, 승온범위는 30~300°C까지 질소분위기하에서 승온 속도 20°C/min로 하여 측정하였다.

$$\Delta M.P.E = M.P.Dy - M.P.Q$$

여기서 $\Delta M.P.E$ (Melting Point Elevations) = 용점상승온도 (°C)

M.P.Dy = 연신사의 최대용융피크온도 (°C)

M.P.Q = 급속 냉각후의 시료의 최대용융피크온도(°C)

복굴절은 편광현미경(Olympus B201 BS50 F-3, Japan Berek Compensator)을 이용하여 시료의 지연시간과 직경을 측정하였다.

각 원사의 치수안정성을 조사하기 위하여 KS 0345 에 준하여 건열 수축율을 측정하였다. 이때 처리온도는 공업적 응용을 하기 위해 177°C에 가열하여 그 길이변화를 측정하였으며 다음식에 따라 수축률을 구하였다.

$$AC_r = \frac{L - L_l}{L} \times 100$$

여기에서 AC_r : 가열 건열 수축률(%)

L : 원사 길이(mm)

L_1 : 가열후의 실제 길이(mm)

3. 결과 및 고찰

Figure 1~2 는 미연신사와 타이어코드용 원사의 적도선 방향의 광각 X선 회절 강도 분포 곡선을 나타낸 것이다. PET의 경우 (010), ($\bar{1}10$), (100)면이 약 17.8, 23.1, 26.4° 에서 나타난다. 미연신사는 방사속도가 증가할수록 회절 피크의 강도는 증가하며 특히 (100)면의 강도가 증가하였다. 이에 비해 타이어코드용 원사는 미연신사에 비해 전체적으로 강도는 커지고 회절피크는 예리해짐을 보였다.

Figure 3 은 미연신사와 타이어코드용 원사의 방사속도 및 연신비에 따른 시료의 밀도를 나타낸 것이다. 미연신사는 방사속도가 증가할수록 밀도가 증가하는 경향을 보이고 있으나 타이어코드용 원사는 방사속도가 증가해도 밀도에 큰 변화는 없었다.

Figure 4는 PET타이어코드 미연신섬유에 대해 DSC thermogram을 나타낸 것이다.

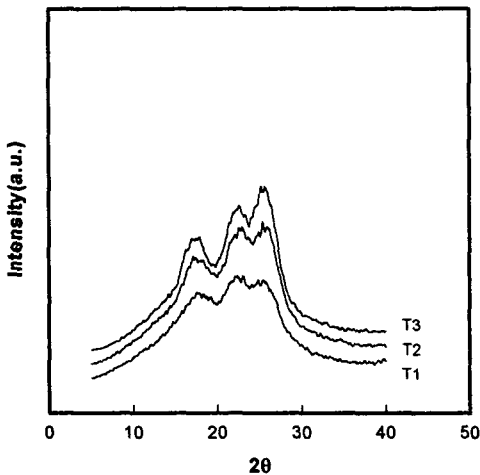


Figure 1. WAXD equatorial profiles of undrawing PET tire cord fibers.

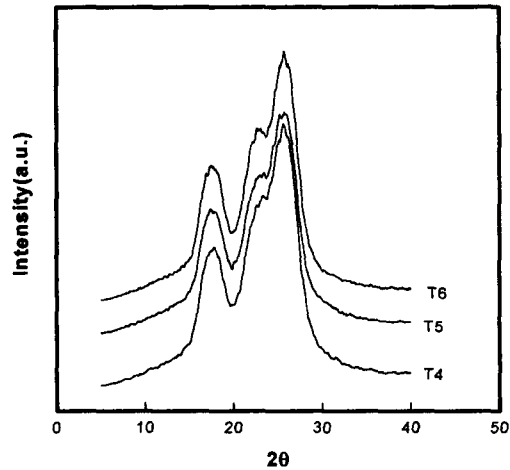


Figure 2. WAXD equatorial profiles of drawing PET tire cord fibers.

미연신사인 경우 방사속도가 증가함에 따라 저온결정화 피크는 감소하고, 용융피크온도는 약간 저온쪽으로 이동하고 있다. 저온결정화 피크 크기의 감소는 방사속도의 증가에 의한 결정화의 진행을 의미하며, 피크 온도의 저하는 미결정화 부분의 결정화 속도의 증대를 의미하는 것이다[3]. 또한 용점은 방사속도가 증가할수록 고온 쪽으로 이동하는 경향을 나타내는데 이것은 배향 결정화에 기인하여 결정의 완전성에 의한 것이다[4]. 일반적으로 용점 상승(melting point elevations)은 시료의 용점과 용융시킨 시료의 질소 냉각후의 시료의 용점사이의 차이로 정의된다. T₁, T₂ 및 T₃의 시료는 약 4.4°C~5.5°C 범위의 용점상승을 나타내었다. **Figure 5** 는 타이어코드용 원사의 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 드로우 와인더 공정을 거침에 따라 피크의 모양

이 매우 예리하게 발달하고 있으며, 또한 용융온도도 고온측으로 이동하고 있음을 볼 수 있다. T₄, T₅ 및 T₆의 융점상승폭은 14.2°C ~ 24.4°C으로 나타났다.

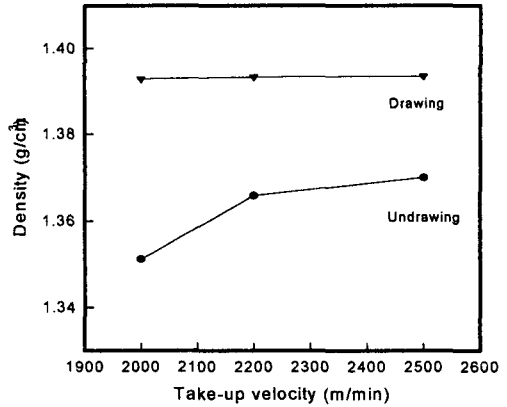


Figure 3. The change of density of PET tirecord fibers with various take-up velocity.

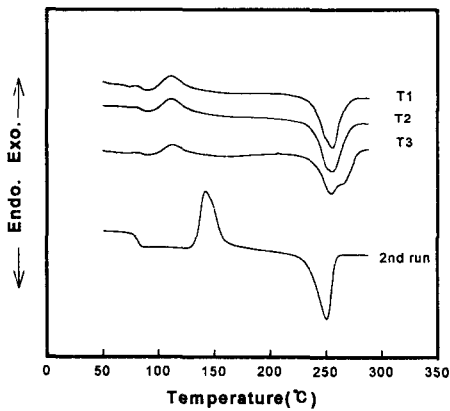


Figure 4. DSC thermograms of PET tire cord fibers for various take-up velocity.

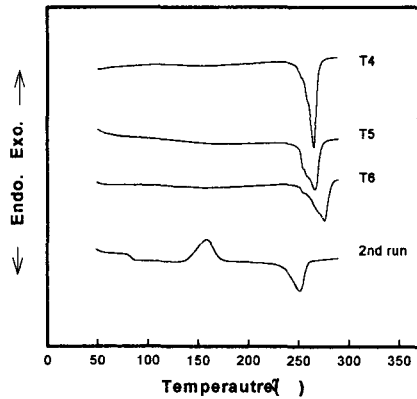


Figure 5. DSC thermograms of drawing PET tire cord fibers for various take-up velocity.

4. 참고문헌

- 1) C. M. Bhatt and J. P. Bell. *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **14**, 575(1976)
- 2) D. L. Tzou, P. Desai, A. S. Ashiraman, and T. H. Huang, *J. Polym. Sci.*, **29**, 29(1991)
- 3) Y. Murase, *Sen-i Gakkaishi*, **47**, 564(1991)
- 4) A. Ziabicki and L. Jarecki, "*High-speed Fiber Spinning*", John Wiley and Sons, New York, 1985