연신조건이 PTT 섬유의 배향에 미치는 영향(I)

강석진, 김경효, 조현혹
부산대학교 섬유공학과

Effect on the Orientation of Poly(trimethylene terephthalate) Fibers in Drawing Conditions(I)

Seok Jin Kang, Kyoung Hou Kim, Hyun Hok Cho
Department of Textile Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

1. 서론

Poly(trimethylene terephthalate)(이하 PTT)는 1941년 Caligo Printing Ink사의 Whinfield와 Dickson에 의해 중합 방법이 보고[1]된 이후 상업화를 위한 많은 학문적 연구가 이어져왔다. 그럼에도 불구하고 아직 PET에 비하여 기초 연구가 미비하며 상업적으로 사용하기에는 많은 불안정한 요소들을 가지고 있다.

앞선 연구자들이 밝힌바와 같이 PTT의 결정구조는 2개의 단량체가 1개의 unit cell을 이루면서 결정격자 내에서 O-CH_2-CH_2-CH_2-O가 trans-gauche-gauche-trans형의 coiled spring처럼 형성되어 좋은 elastic recovery와 뛰어난 신축성, 염색성 등 우수한 물성을 가지며 전반적인 성질은 PET와 Nylon의 중간성질을 띄고 있지만[2, 3] 유리전이온도(Tg : 약 40℃)와 냉결정화온도($T_{c\ cold}$:약 55℃)사이의 차이가 15℃ 정도이므로 섬유상에 많은 경시변화를 일으켜 구조적 불안정성을 가지게 한다[4]. 따라서 구조안정화의 필요성 때문에 많은 연구자들에 의해 섬유에 안정제를 첨가한 연구[5], 연신 · 열처리에 의한 연구[6] 등이 보고되어져 왔다.

현재까지의 PTT 섬유에 대한 연구 중 용제에 의한 구조변화를 확인한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구자들은 앞선 연구[7]에서 PTT 섬유가 PET와 같은 동종 Polyester계와 같이 아세톤에 의해 결정이 형성되었음을 확인하였고 아세톤 용제내에서 연신속도에 따라 PTT 섬유의 물성이 향상되었음을 확인하였다. 또한 Tg부근의 저온에서의 연신이 고온에서의 연신보다 더욱 물성이 우수한 것으로 보고한 바 있다[8]. 하지만 PTT 섬유의 초기탄성률과 강도 등 여러 가지 기계적 성질은 아직 만족스럽지 못한 실정이다. 따라서 본 연구는 이전의 구조안정화에 대한 연구에 이어 물성의 향상을 주목적으로 하였다. 이전의 용제에서만 행했던 연신 조건을 더욱 다양화하여 열연신과 용제연신을 동시에 하는 2단계 연신조건을 이용하여 PTT 섬유의 미세구조 분석과 기계적 물성을 평가하여 안정한 DTY용 원사 생산의 기초자료를 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시 료

사용한 PTT pellet은 I.V.가 0.92(dℓ/g)이며, 100℃에서 6시간동안 예비건조후 160℃에서 8시간동안 결정화 처리하였다. 방사구금의 직경은 0.6mm, 10hole, L/D는 2.4인 노즐을 통해 토출량 10.2g/min, 토출온도 270℃, 권취속도는 1km/min로 방사하여 시료를 준비하였다.

2.2. 연신조건

권취속도 1km/min 방사한 PTT섬유를 수동 연신기로 연신속도 30mm/min로 Table 1과 같은 열연신과 용제 처리 및 연신의 two-step 조건을 설정하여 연신하고 최대연신비를 찾아 시료로 택하였다.

Table 1. PTT fibers drawn at various conditions

Sample Name	1st step (oil-bath)		2nd step (Acetone 40℃)		final DR
	Temp.	DR	treatment	DR	
[a]40-H_{dr}		2.3	-	-	2.3
[b]40-S_{tr}	40℃	2.3	○	-	2.3
[c]40-S_{dr}		2	○	1.125	2.25
50-H_{dr}		2.5	-	-	2.5
50-S_{tr}	50℃	2.5	○	-	2.5
50-S_{dr}		2	○	1.2	2.4
60-H_{dr}		2.4	-	-	2.4
60-S_{tr}	60℃	2.4	○	-	2.4
60-S_{dr}		2	○	1.125	2.25

※ a : Heat drawing at temperature 40℃, b : Solvent treatment at temperature 40℃
c : Solvent drawing at temperature 40℃

2.3. 섬유의 미세구조와 물성 평가

X-선회절분석 : 결정구조의 변화를 알아보기 위해 X-선 회절장치(D/max-Ⅲ-A type, Rigaku Co., Japan)에서 40kV, 20mA 조건에서 발생한 X-선을 Ni filter로 여과한 CuKα선을 이용하여 적도선방향으로 X-선 회절강도분포곡선을 얻었다.

복굴절률 측정 : PTT섬유의 분자사슬의 배향정도를 평가하기 위해 편광현미경(Olympus B201, Berek compensat or)을 이용하여 지연시간과 직경을 구하여 복굴절률을 측정하였다.

밀도 측정 : 밀도는 사염화탄소(CCl_4, 비중 : 1.59)와 n-헵탄(n-Hepthane, 비중 : 0.68)의 혼합용액으로 23℃에서 밀도구배관법으로 측정하였다.

열분석 : 시차주사열량계 (TA2910, USA)를 이용하여, 승온속도 10℃/min, 온도범위 20~280℃, 시료무게 3mg으로 하여 측정하였다.

인장강신도 : 인장시험기(Universal Testing Machine Series 1000)를 이용하여 섬유의 기계적 물성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 각 연신온도에서 연신조건에 따른 섬유의 적도선 방향의 광각 X-선 회절강도 분포곡선을 나타낸 것이다. PTT 섬유에서는 약 2θ=15.6° 부근에서 (010)면의 회절피크가 나타나는 것으로 알려져 있다. 연신온도가 40℃(Figure 1-(a))에서 40-H_{dr}이 (010)면의 회절 피크가 보이지 않다가, 아세톤 처리된 40-S_{tr}에서 (010)면이 나타났고, 2단계 연신조건인 40-S_{dr}에서 (010)면의 피크 강도가 강해지는 것을 볼 수 있었다. 따라서 저온에서의 연신은 결정형성에 크게 영향을 미치지 못하는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 1단 연신후 아세톤에 처리한 PTT 섬유는 아세톤의 가소제 역할에 의해 분자사슬의 운동성(mobility)이 증가되어 결정 형성과 배향에 기여하는 것으로 생각된다. 또한 열연신과 용제연신

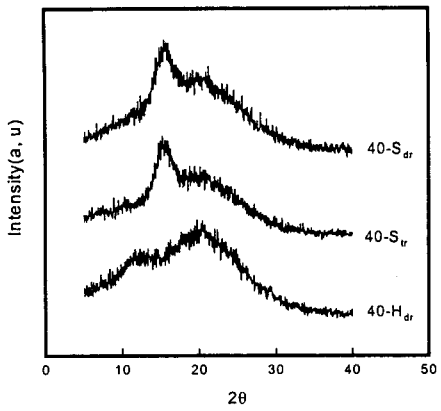
으로 2단계 연신한 PTT섬유는 아세톤 처리만한 섬유보다 결정형성에 더 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다. 연신온도가 50℃(Figure 1-(b))인 경우는 PTT 섬유를 40℃에서의 경우와 유사한 경향을 나타내고 있다. 하지만 연신온도가 높은 60℃(Figure 1-(c))에서 40℃와 50℃의 경우와 달리 이미 60-H_{dr}상태에서 (010)면의 피크가 나타나는 것을 볼 수 있었다.

Figure 2는 각 연신온도에서 연신조건에 따른 복굴절률 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 확인 할 수 있듯이 같은 온도에서 아세톤을 처리한 시료가 복굴절률이 낮아지는 것을 확인 할 수 있다. 이것은 아세톤이 결정화를 촉진시키면서 결정화도와 결정의 배향성을 증가시킴으로 해서, 섬유축에 수직한 방향의 굴절률 또한 증가시키기 때문으로 해석된다. 또한 연신온도가 증가할수록 복굴절률은 감소함을 확인 할 수 있었다.

Figure 3은 40℃에서 연신된 섬유의 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 냉결정화 온도(Tc cold)는 약 55℃, Tm은 약 222℃에서 나타났으며 Tg는 정확히 확인할 수 없었다. 조건 40-H_{dr}에서는 열연신에 의한 $T_{c\ cold}$의 강도가 감소하고 저온으로 이동하고 있으며 아세톤 처리된 40-S_{tr}, 40-S_{dr}에서는 $T_{c\ cold}$가 완전히 사라져 용제에 의한 결정화 및 결정의 배향성이 증가함을 일어난 것을 확인할 수 있었다.

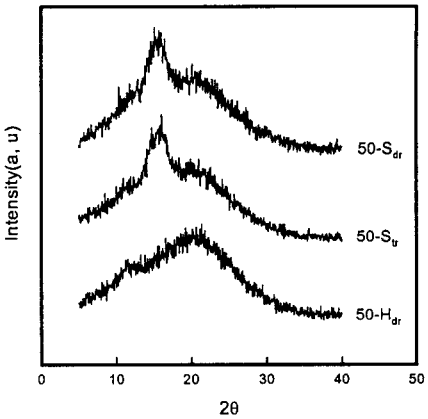
4. 참고문헌

1. J. R. Whinfield and J. T. Dison, *U. K. Patent*, 578, 097(1946).
2. I. J. Desborough, I. H. Hall and J. Z. Neisser, *Polymer*, **20**, 545(1979).
3. I, M, Ward and M. a. Wilding, *J. Polym. sci., Polym. Phys.*, **14**, 263(1976).
4. J. A. Cho, K. S. Woo, *J. Polym. sci., Polym. Phys.*, **39**, 1920(2001).
5. T. Shima, T. Matsuo, J. Kato, K. Fusimoto, T. Koyanagi, *Sen'i gakkaishi*, **58**, 267(2002).
6. H. J. Yoon, J. A. Kim and H. H. Cho. *J. Korean Fiber Soc.*, **38**, 634(2001).
7. S. J. Kang, K. H. Kim, H. H. Cho, "Studies on the Structural Stabilization of Poly (trimethylene terephthalate) fiber(Ⅱ)-Effect on solvent-drawing-", *Proceedings of Vision of the Textile and Fashion Industry*, 439(2002).
8. S. H. Joo, K. H. Kim, H. H. Cho, "Fine Structure Formation and Physical Properties of Poly(trimethylene terephthalate) Fibers with Drawing and Annealing.", *Proceedings of Korea Fiber Society Conference*, **35**, 363(2002).



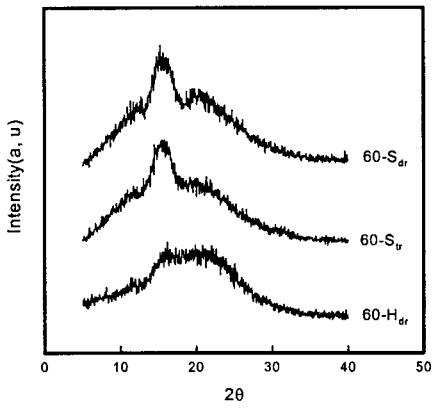
(a) 40°C

Figure 1. WAXD equatorial scans of PTT fibers drawn at various conditions.



(b) 50°C

Figure 1. Continued



(c) 60°C

Figure 1. Continued

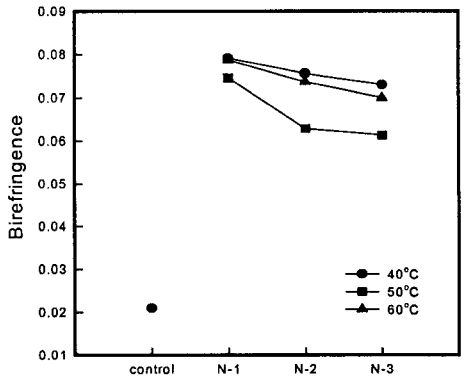


Figure 2. The change in the birefringence of PTT fibers drawn at various conditions.

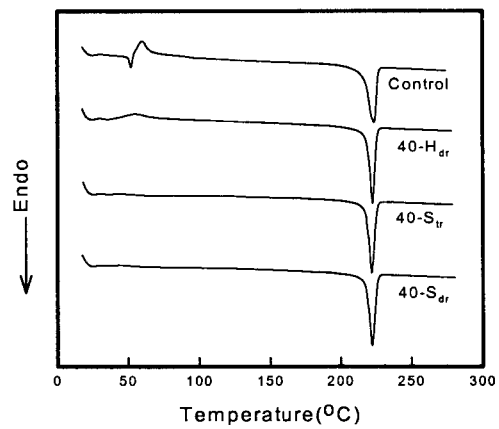


Figure 3. DSC thermograms of PTT fibers at various drawing conditions(40℃).