

## 연신조건이 PTT섬유의 배향에 미치는 영향(II)

김경효<sup>#,\*</sup>, 강석진<sup>#</sup>, 이양현<sup>\*</sup>, 조현욱<sup>#</sup><sup>#</sup>부산대학교섬유공학과, <sup>\*</sup>동아대학교 의상섬유학부 섬유공학전공

## Effect on the Orientation of Poly(trimethylene terephthalate) Fibers in Drawing Condition(II)

Kyoung-Hou Kim, Seok-Jin Kang, Yang-Hun Lee, and Kil-Soon Hong

<sup>#</sup>Department of Textile Engineering, Pusan National University, Busan, Korea<sup>\*</sup>Department of Textile Engineering, Division of Fashion and Textiles, Dong-A University, Busan, Korea

## 1. 서론

Poly(trimethylene terephthalate)는 1941년 Caligo Printing Ink 사의 Whinfield와 Dickson에 의해 PET와 함께 처음으로 그 중합방법이 보고 된 이래, 주원료인 1,3-propanediol의 생산가격이 너무 높아 지난 60년간 상업화 및 학문적 연구가 거의 이루어져 있지 않다. 미국의 Shell사와 독일의 Degussa(미국의 DuPont)에 의해 1,3-propanediol이 대량 생산되면서[1], PTT섬유의 상업적 생산에 점점 관심이 집중되고 있다. 국내에서도 S사와 Shell의 공동연구에 의해 제품이 생산되는 등 많은 연구가 진행중에 있기는 하지만, Poly(ethylene terephthalate)의 연구에 비한다면 아직 걸음마 단계의 기초 자료로 제품이 생산되고 있는 실정이다. PTT는 methylene unit의 수가 홀수이며, 짝수인 PET나 Poly(butylene terephthalate)에 비해 신축성 및 염색성 등 여러 가지 물성이 훨씬 뛰어나며, 전반적인 물성은 PET와 Nylon의 중간적 성질을 나타낸다. 이러한 PTT섬유의 공업적 생산기술 및 안정한 DTY용 원사의 제조 공정 요건에 대한 연구가 절실히 요구된다.

그리고 고속용융방사의 공업적인 장점은 일추당 생산량 증가이지만, 보다 큰 목적은 안정성이 높은 DTY용 원사의 공급이다. 고속용융방사는 현저한 분자사슬의 배향과 배향유도결정화가 동시에 발생하는 공정이다. 섬유구조는 흔히 넥크상 변형(neck-like deformation)이라고 불리는 과도한 인장변형 하에서 발전하게 된다. 그리고 고분자의 성형중에 형성되는 모폴로지적인 구조에 의해 성형품의 물리적, 광학적 등 많은 물성이 크게 영향을 받는다. 하지만, 고속용융방사중에 가해지는 과도한 인장응력의 잔존이 PTT 섬유의 경우, 실온에서 경시변화를 나타내는 등 문제점을 야기하고 있다. 따라서 연신·열처리 과정을 도입하여 분자사슬의 팩킹성을 증가시켜 이러한 문제점을 다소 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

한편 열가소성 폴리머의 연신·열처리 공정에 있어서 동적인 진동의 주파수와 온도의 관계를 적절히 이용하여 고분자 사슬에 적극적인 운동성을 부여할 수 있으며, 동시에 진동에 따른 분자사슬들간의 내부마찰로 인한 가공온도의 상승 효과를 야기할 수 있을 것이다. 또한, 고전적인 연신법에서는 가해지는 인장력이 실제 구조적인 weak point에 집중되어 작용하여 균일하게 연신된 구조를 얻기가 어려웠으나, 이러한 단점을 보완 개선함으로써 사슬의 배향성을 크게 증가시킴과 동시에 배향유도결정화 효과를 크게 향상시킴으로써 보다 치밀한 고차구조를 발현시킬 수 있을 것이다[2, 3].

따라서 본 연구에서는 PTT를 권취속도 6km/min까지 고속방사하고, 얻어진 섬유의 섬유구조형성과 물성을 검토하였으며, 그리고 고속방사로 얻어진 PTT 섬유의 분자사슬의 팩킹성 증가와 배향성의 향상을 유도하기 위하여 진동 연신 및 열처리를 동시에 가하여 얻어진 섬유의 미세구조 및 물성을

평가하여 보다 안정한 DTY용 원사의 제조공정조건에 대한 기초자료를 제시하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 용융방사

사용한 PTT pellet은 I.V가 0.92(dl/g)인 것을 사용하였으며, 진공건조기에서 100℃에서 6시간 동안 예비건조후 160℃에서 8시간 결정화처리를 행하였으며, 방사직전까지 110℃, 감압상태로 유지하였다. 방사장치는 내경이 25mm인 extruder와 gear pump로 구성된 장치로, 직경이 0.5mm인 노즐을 통해서 토출량을 4.96g/min으로 유지하여 방사하였으며, 이때 방사온도는 270℃이었다. 토출된 폴리머는 방사구급 아래 330cm에 위치한 고속권취장치에 의해 권취되었다.

### 2.2 진동 열연신 및 열처리

진동 열연신 및 열처리는 Figure 1에 나타난 것과 같은 장치를 이용하며, 설정온도 80℃에서 진동 주파수 110Hz에서 0.2g/denier의 긴장상태에서 실시하였다. 진동연신은 시료의 한쪽 끝에 추를 달아 최대연신이 가능하도록 하였으며, 진동열처리 또한 동시에 시행하였다. 이와 비교를 위하여 진동을 부여하지 않은 상태에서도 같은 방법으로 열연신 및 열처리를 하였다.

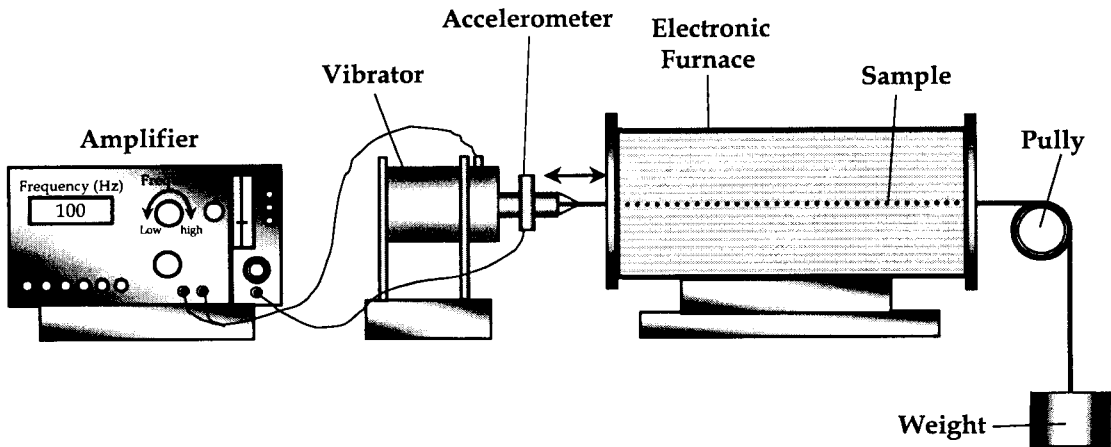


Figure 1 Scheme of apparatus used for the vibrating drawing and annealing.

PTT 섬유는 경우 PET섬유와 달리 방사속도 4km/min이상의 고속방사 영역에서 crimp가 발생하며, 방사속도 증가에 따라 crimp률이 증가한다. 그러므로 본 연구방법은 크게 두가지로 나눌 수 있다. 즉, 1~3km/min의 부분배향사(Partially Oriented Yarn, POY사)의 경우, 진동의 부여와 진동이 부여되지 않을 때의 고속방사 섬유와 같은 연신비로의 열연신 과정과 열안정화처리, 두 번째로 crimp가 발생하는 고속방사섬유의 경우는 진동 및 무진동 열안정화 처리를 통하여 구조적으로 치밀하고 가장 안정한 PTT섬유의 제조공정 조건을 찾고자 한다.

### 2.3 섬유물성의 측정

X선 회절장치(D/max-III-A type, Rigaku Co. Japan)에서 40kV-20mA의 조건으로 형성되는 X선을 Ni필터로 여과한 CuK $\alpha$  선을 이용하여 PTT섬유의 광각X선 회절 분석을 행하였다. Azimuthal scan을 통하여, 결정면의 배향도를 평가하기 위하여, PTT의 경우 (010)면( $2\theta=15.6^\circ$ ,  $e=g=0$ , 그리고  $f=1$ )의 방위각 X선 주사를 실시하였다. PTT섬유의 분자사슬의 배향정도를 평가하기 위해 편광현미경(Olympus B201, Berek compensator)을 이용하여 지연시간과 직경을 구하여 복굴절률을 측정하였다. 밀도는 사

염화탄소(비중 : 1.59)와 헵탄(비중 : 0.68)의 혼합액을 이용하여 밀도구배관법에 의해서 23℃에서 측정하였다. 열물성의 평가는 시차주사열량계(TA DSC2910, USA)를 이용하였으며, 승온속도는 10 ℃/min, 3mg의 조건으로 측정하였다. 기계적 물성을 평가하기 위하여 인장시험기(Universal Testing Machine Series 1000)를 이용하였으며, 시편길이는 20mm, 인장속도는 20mm/min로 10회 이상 측정 후 그 평균을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

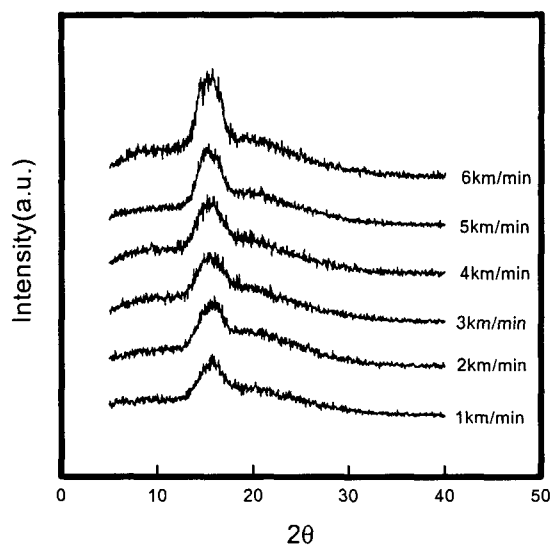
본 연구에서는 PTT 섬유를 고속용융방사를 통하여 제조하고, 섬유구조형성 및 물성을 평가하고 그리고 이렇게 제조된 PTT 섬유의 분자사슬의 운동성을 부여하기 위하여 진동을 부여하면서 열연신과 열처리를 동시에 수행하고 이렇게 제조된 열처리사의 미세구조 및 물성을 평가하였다.

방사속도 1~6km/min로 고속용융방사된 PTT섬유에 진동을 부여하면서 열연신과 열처리를 동시에 수행한 열처리사의 광각X선회절 강도곡선을 *Figure 2*에 나타내었다. 본 연구자들은 이미 고속용융방사를 통하여 제조된 PTT 섬유의 광각X선 회절 결과를 보고한 바 있다[5]. PTT 섬유의 경우 방사속도 4km/min이상에서 배향유도결정화에 의한 (010)면의 회절피크를 확인할 수 있었다. 하지만, 열처리사의 경우는 열연신이 동시에 진행되었으므로 1km/min로 제조되어 열연신 및 열처리된 PTT 섬유부터  $2\theta=15.6^\circ$  부근에서 (010)면의 회절피크를 확인할 수 있으며, 고속방사과정중에 선배향된 분자사슬이 많을 것으로 추정되는 고속방사섬유의 경우가 회절피크의 강도가 훨씬더 크고 예리함을 확인할 수 있었으며, 방사속도 증가에 따라 그 경향도 같이 커짐을 알 수 있었다.

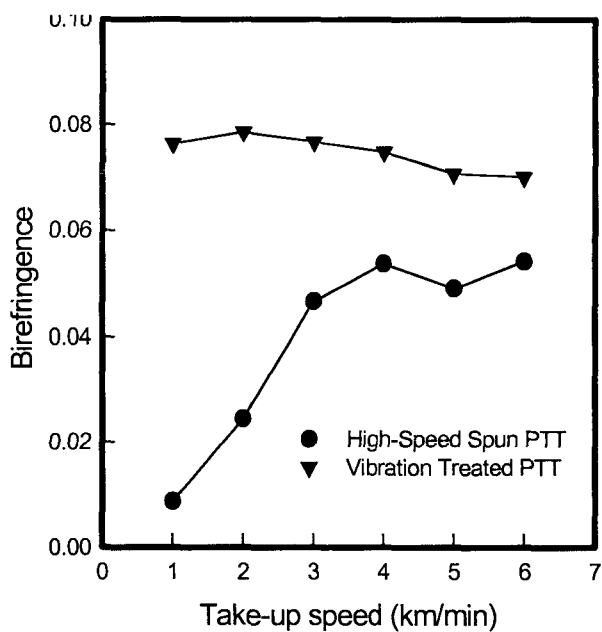
*Figure 3*에는 고속방사된 PTT섬유의 복굴절률 결과를 권취속도 1~6km/min의 속도별로 도시하였으며, 진동 열연신 및 열처리된 PTT 열처리사의 결과를 함께 나타내었다. 고속용융방사된 PTT섬유의 경우는 배향유도 결정화가 나타나기 시작하는 방사속도 4km/min까지는 복굴절률이 급격히 증가함을 알 수 있다. 그리고 배향유도 결정화에 의해 결정성이 증가함에 따라 복굴절률이 감소하였다가 다시 완만히 상승하는 경향을 나타낸다. 이것은 PTT섬유의 분자사슬 고유의 conformation에 의한 것 즉, 섬유축 방향에 대하여 계단모양의 helix 구조를 가지는 것 때문으로 생각되어지며, 이는 섬유축 방향에 대해 수직방향의 분자사슬의 패킹성 또한 증가하여 수직방향의 굴절률의 상승에 기인하는 것으로 이미 본 연구자들에 의해 보고되었다[5]. 그리고 열처리사의 경우를 보면, 진동 열연신과 열처리가 동시에 이루어진 방사속도 1~3km/min의 PTT 섬유의 복굴절률은 열처리되지 않은 섬유에 비해 현저히 높음을 알 수 있으며, 이는 진동의 효과와 열연신의 효과에 의해 결정성 및 분자사슬의 배향성이 현저히 증가하였기 때문으로 생각되어진다. 고속방사영역에서 제조된 PTT 섬유의 진동 열처리사의 복굴절률은 방사속도가 낮은 것에 비해 점진적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 X-선회절 결과에서 알 수 있듯이 고속방사에 의해 선배향된 분자사슬이 많이 존재할 것으로 생각되어지는 시료의 결정성이 높기 때문에 오히려 복굴절률의 결과에는 마이너스 효과를 야기한 것으로 생각되어진다.

### 4. 참고문헌

- 1) Br. Patent 578,097
- 2) Suzuki, A.; Sato, Y.; Kunugi, T., *J Polym Sci; Polym Phys*, **36**, 473, 1998.
- 3) Suzuki, A.; Kuwabara, T.; Kunugi, T., *Polymer*, **39**, 4235 1998.
- 4) Suzuki, A.; Chen, Y.; Kunugi, T. *Polymer*, **39**, 5335 1998.
- 5) Kim, K. H.; Ito, H.; Cho, H. H.; Kikutani, T. Fiber structure formation and physical properties of poly(trimethylene terephthalate) in high-speed melt spinning, *Fiber Preprints* 2000, Japan, 55, 28.



**Figure 2.** The equatorial WAXD profiles of as-spun PTT fibers obtained from various take-up speed and vibrational annealed at 80°C.



**Figure 3.** The change of birefringence with take-up velocity for PTT fibers obtained from vibrational annealed. Birefringence for as-spun PTT fiber is also shown for comparison.