

타이어코드용 PET섬유의 피로조건에 따른 미세구조와 물성

문창조, 이기환*, 박종범**, 조현혹

부산대학교 섬유공학과, *(주)효성 섬유연구소, **동부산대학 섬유디자인과

Fine Structure and Physical Properties of Poly(ethylene terephthalate) Fibers for Tire Cord on Fatigue Conditions

Changjo Moon, Gihwan Lee*, Jongbeom Park and Hyunhok Cho**

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

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

***Dept. of Textile Design, Dongpusan College, Busan, Korea*

1. 서 론

자동차용 타이어는 고무와 고무의 보강 및 치수 안정용으로 사용되는 다양한 타이어코드로 이루어져 있다. 고무는 신축성이 크고 공기압 등에 의해 물성이 현저하게 저하하므로 신축을 적게 하고 물성의 저하를 막기 위해 보강용으로 사용되는 타이어코드는 타이어의 성능과 수명을 좌우하는 중요 요소가 된다[1]. 타이어코드용 PET섬유는 타이어 내에서 계속적인 신장, 굽힘 및 압축변형 등의 물리적 피로를 받고 있기 때문에 이들로 인하여 내피로성이 아주 중요한 의미를 가진다. 이러한 타이어코드용 섬유의 내피로성에 가장 큰 영향을 미치는 것은 섬유의 미세구조인데 주로 결정영역보다는 비결정영역의 구조이고, 피로를 가했을 때 크랙의 성장으로 인해 내피로성이 감소하며 파단이 일어난다. 따라서 내피로성을 증가시키기 위해서는 미세구조를 제어하는 것이 필수적이다. 일반적으로 미결정의 크기가 작고, 결정과 비결정을 연결하는 tie chain이 많은 미세구조가 내피로성이 우수하다고 알려져 있다[2].

물리적인 피로에 따른 연구로 Oudet 등[3]은 PET섬유를 신장 피로와 반복하중 피로 두 가지 방법으로 파단시켰을 때 파단모양이 다르며, 반복하중 피로를 가했을 때 약 20%의 결정화도가 감소하고, 응력집중이 일어나는 부분의 단면적이 하중을 견디는데 필요한 면적보다 작게 될 때 파단이 일어나며, 내피로성은 결정화도나 배향도의 증가에 따라 증가한다고 하였다. Bunsell 등[4]은 PET섬유에 반복하중 피로를 가하여 피로시의 최대하중이 신장강도의 70%정도가 되면 파단이 일어나며 피로에 의한 크랙의 성장은 나일론섬유보다 길다고 하였다. Fu Min 등[5]은 PET섬유에 비틀림각과 연신비를 함수로 하여 반복신장 피로를 가하여 검토한 결과 연신비가 증가할수록 피로수명은 짧고 피브릴화가 잘 일어나며 또한 비틀림 신장의 크기가 클 때 크랙의 성장이 빠르다고 하였다. Cho 등[6]은 PET섬유에 반복신장 피로를 가한 후 TL법으로 섬유의 내피로성 평가를 하여 섬유의 장주기 구조가 내피로성에 미치는 영향을 검토하였으며, 반복신장 피로에 따른 PET 섬유의 미세구조와 물성을 피로회수의 변화에 따라 검토하였다. 본 연구자들은 드로우-와인더상에서 연신비의 조건을 다양하게 하여 연신한 경우 타이어코드용 PET 원사에 고무탄성체 이론으로 계산한 비결정가교밀도수에 따른 미세구조 및 물성을 알아보았다.

따라서 본 연구에서는 연신비의 조건을 다양하게 하여 연신한 타이어코드용 PET 섬유에 반복신장 피로의 횟수를 변화시킴으로써 발생하는 타이어코드용 PET 섬유의 내부구조 및 물성의 변화를 비결정가교밀도수를 중심으로 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료

본 실험에 사용한 시료는 H사 PET 타이어코드용 원사로서 방사속도, 연신비 등이 다른 6가지 시료이며 각 시료의 제조 조건은 *Table 1*과 같다. 토출량은 458g/min, 478g/min 두 종류이고 1000D/288fila이다. 연신비는 GR4/GR1이다.

Table 1. Spinning conditions for preparation of PET filaments

	GR1	GR2	GR3	GR4	GR5	Draw ratio
A	T1	2000	2060	3119	4090	4008
	T2	2250	2318	3119	4090	4008
	T3	2500	2575	3119	4090	4008
B	T4	2250	2318	3313	4338	4251
	T5	2500	2575	3313	4338	4251
	T6	2750	2833	3313	4338	4545

2.2. 피로시험

실험실에서 사용하는 반복신장 피로시험기를 이용하여 T1, T6 시료에 1, 3, 10, 30, 50만 회의 사이클의 피로를 부가하여 시료를 준비하였고, 피로실험은 실온에서 3%의 변형 하에서 행하였다. 시료의 길이는 50cm, 신장을 3%, 초기하중 50g, 온도 23°C였다.

2.3. 섬유 구조 및 물성

결정구조 분석을 위해 Rigaku사 광각 X-선 회절장치(D/max-III-A형)를 이용하여 X-선 회절 강도 분포 곡선을 얻었다. 이때 Ni필터로 단색화한 CuK α 선을 이용하여 40kV, 20mA의 조건으로 측정하였으며, 적도선 방향으로 2θ 는 5-40°의 회절각 범위에서 측정하였다.

한편, 반복신장 피로에 따른 결정면 간의 거리(D-spacing)의 변화 여부를 관찰하기 위하여 Bragg식을 이용하여 계산하였다.

$$D - spacing(\text{\AA}) = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (1)$$

복굴절은 편광현미경(Olympus B201 BS50 F-3, Japan Berek Compensator)을 이용하여 시료의 지연시간(r)과 직경(d)을 측정하였다.

$$\Delta n = \frac{r(\text{nm})}{d(\mu\text{m})} \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

*Figure 1~2*는 각각 T1, T6 시료의 피로횟수에 따른 적도선 방향의 광각 X선 회절 강도 분포 곡선이다. PET의 경우 (010), (110), (100)면이 17.8°, 22.4°, 25.9°에서 나타나는데 피로 횟수가 증가함에 따라 피크에 아무런 변화를 보이지 않는다. 이 경향으로 보아 피로 횟수의 증가에 따라서는 결정성의 변화는 없다는 사실을 알 수 있다.

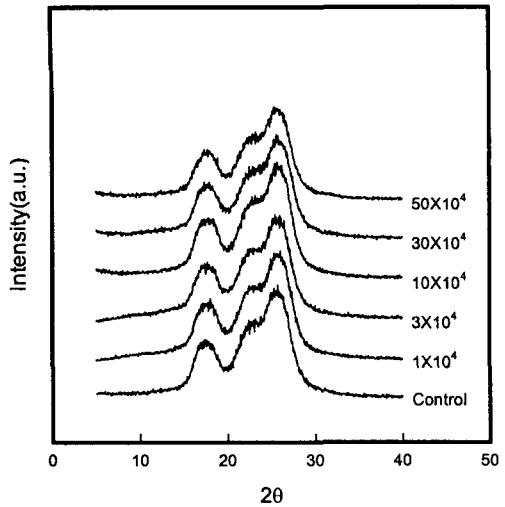


Figure 1. WAXD equatorial profiles of PET Tire Cord fiber with the number of fatigue cycles(T1).

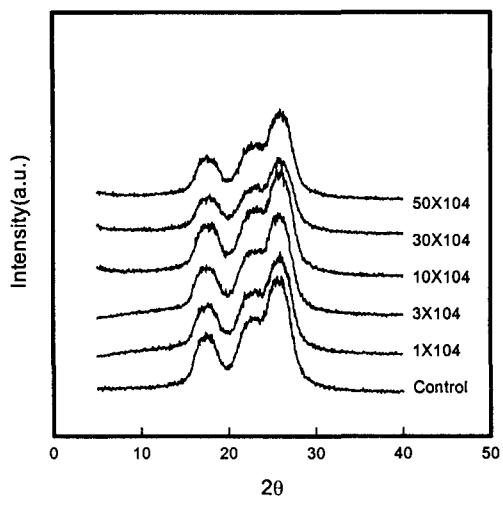


Figure 2. WAXD equatorial profiles of PET Tire Cord fiber with the number of fatigue cycles(T6).

*Figure 3~4*는 반복신장 피로 횟수에 따른 결정면간의 거리이다. 피로 횟수의 증가에 따라 T1, T6시료 모두 원시료와 비교하여 변화가 없다. 일반적으로 반복신장이 증가함에 따라 피브릴화나 kink band를 발생시키는 결합력이 약한 결정의 미끄러짐이 보고되어 있으나[7] 본 실험의 3%의 변형하에서는 결정의 미끄러짐이 보이지 않았다.

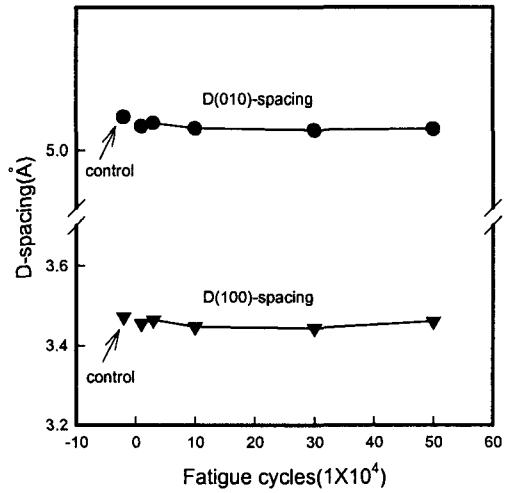


Figure 3. Change of D-spacing of PET Tire Cord with the number of fatigue cycles(T1).

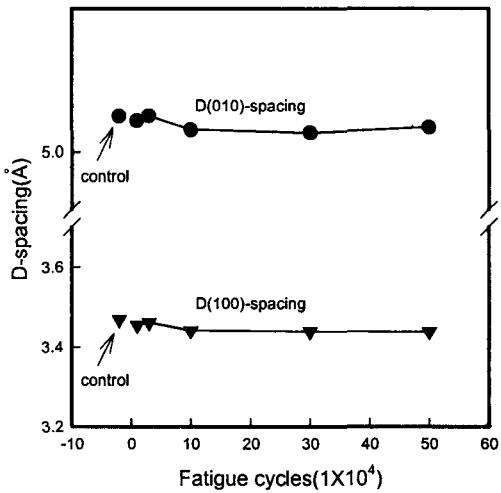


Figure 4. Change of D-spacing of PET Tire Cord with the number of fatigue cycles (T6).

*Figure 5*는 반복 신장 피로 횟수에 따른 복굴절률을 변화이다. 두 시료 모두 피로를 받은 경우 원시료보다 높았다. 3만회의 피로까지 복굴절률이 증가를 보이고 있으며 그 후 피로횟수의 증가에 따라 감소하고 있다. 피로 초기의 복굴절률의 증가는 결정부분의 변화가 없는 것으로 보아 비결정부분의 배향

에 의한 것으로 피로 초기에는 반복신장에 의해 비결정 사슬의 strain-hardening현상에 의해 배향성이 증가하기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 피로수 3만회 이상에서는 점차 감소하고 있는데 이는 반복신장 피로에 의해 비결정 영역의 분자사슬이 흐트러짐에 의한 것으로 생각된다.

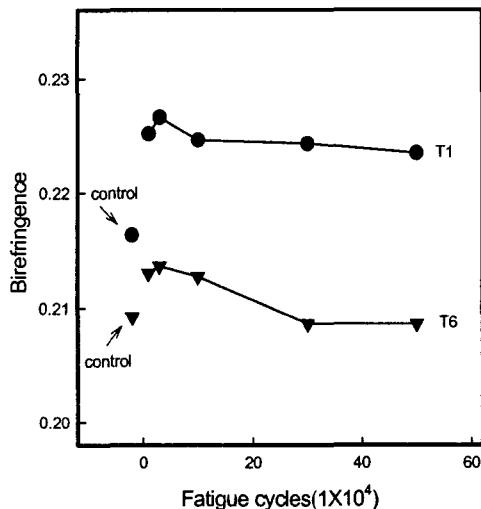


Figure 5. Change of Birefringence for PET Tire Cord fiber with fatigue cycles.

4. 참고문헌

1. S. Fukuhara, *Sen-i Gakkaishi*, **36**, 290 (1980).
2. 劉嘉慧, 団野哲也, 橋本壽正, 宮坂啓象, 三石幸夫, 日本纖維學會誌, **40**, 57(1984).
3. C. Oudet, and A. R. Bunsell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4363(1984).
4. A. R. Bunsell and J. W. S. Hearle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 267 (1974).
5. L. Fu-Min, B. C. Goswami, J. E. Spruiell, and K. E. Duckett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1859(1985).
6. H. H. Cho, S. J. Kim, and M. S. Rhim, *J. Korea Fiber. society*, **29**, 57 (1992).
7. 石川欣造, 日本ゴム協会誌, **44**, 259 (1971).