

Poly(trimethylene Terephthalate) 섬유의 동역학적 성질

오필록, 김영호, 김갑진*, 이희민

충실대학교 섬유공학과, *경희대학교 섬유공학과

1. 서론

폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)(PTMT)는 주쇄에 메틸렌기가 3개 있는 폴리에스테르 계열의 결정성 고분자로 우수한 탄성회복성과 내화학적, UV 안정성을 지니며[1], 염색 시에도 PET 섬유의 경우에는 고온고압에서 염색이 이루어지는 반면 PTMT 섬유는 캐리어를 사용하지 않고 분산염료로 저온염색이 가능하다.[2] 섬유에 있어서 비결정 영역은 염색과 가공뿐만 아니라 물성에도 큰 영향을 미치므로 이에 대하여 연구하는 것이 필수적이다. 한편, 섬유의 유리전이온도를 측정하는 방법에는 differential scanning calorimeter(DSC)나 thermomechanical analyzer(TMA) 등에 의한 방법이 있으며 보다 자세한 분석을 위해서는 dielectric analyzer(DEA)나 dynamic mechanical analyzer(DMA)와 같은 장치를 사용한다. 이는 유리전이가 전기적인 성질과 역학적인 성질의 변화와 큰 상관관계를 갖기 때문이다. 그중 고분자의 점탄성적 성질을 측정할 수 있는 DMA는 여러 고분자와 섬유 시료의 유리전이 거동을 분석하기에 적합하다. 본 연구에서는 중합된 PTMT 고분자를 섬유로 방사한 후 DMA를 사용하여 유리전이에 해당하는 α -이완을 중심으로 동역학적 거동을 분석하였다.

2. 실험

2.1 방사

1,3-propanediol(Degussa)과 terephthalic acid를 원료로 PTMT를 중합하였다(IV=0.84dl/g). 중합된 PTMT chip을 진공오븐을 이용하여 90℃에서 1시간동안 예비건조하고, 다시 120℃에서 24시간동안 건조한 후 실험실용 방사기(CSI Inc., CS-194AV)를 이용하여 rotor 온도 245℃, header 온도 235℃에서 권취속도 143m/min의 저속으로 방사하여 미배향사를 만들었다.

2.2 열처리

DMA(Seiko, DMS210)의 isothermal hold mode를 이용하여 긴장 상태에서 60℃에서 180℃까지 20℃ 간격으로 1시간동안 열처리를 행하였다.

2.3 동역학적 거동 분석

동역학적 거동은 DMA(Seiko, DMS210)를 사용하여 섬유 상태의 시료를 10가닥으로 감아 chuck와 clamp 사이에 파지시킨 후 tension mode로 0.5, 1, 2, 5, 10Hz의 주파수에서 측정, 분석하였다(승온 속도 1℃/min, pre-tension 100gf, L amplitude 5 μ m). 저온 실험의 경우에는 액체질소를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 2는 각각 미배향 PTMT사와 이를 100℃에서 1시간 열처리한 시료의 온도에 따

른 여러 진동수별 동역학적 거동을 보여준다. 먼저 미열처리사는 약 -70°C 부근에서 β -이완이 나타나고 있으며, 약 43°C 에서 유리전이에 해당하는 α -이완이 예리하게 나타난다. β -이완은 에스테르기의 축쇄와 말단기와 같은 것에 의한 주쇄 안에서의 국소적 부분의 운동에 의해 나타나는 전이 현상으로 주쇄의 분절 운동에 의한 α -이완에 비해 상대적으로 작은 크기로 나타난다. 100°C 에서 1시간 동안 열처리를 한 시료의 경우 미열처리 시료보다 α -이완 피크가 고온 쪽으로 이동하였고, 브로드해졌으며 그 크기가 줄어들었다. 이는 열처리에 의해 비결정영역이 감소하였기 때문이다. 두 경우 모두 200°C 근처에서 저장탄성률이 약간 감소하는 경향을 보이는데 이는 용융온도에 가깝게 도달하기 때문에 나타나는 현상이다. 또한 두 경우를 비교하여 볼 때 미열처리의 경우에는 결정화도가 매우 낮기 때문에 비결정 영역이 많음으로 인하여 분자쇄의 동적 응력에 대한 경직성 정도를 나타내는 저장탄성률이 급격히 떨어지고 떨어지는 정도도 상당하지만, 열처리한 시료는 저장탄성률이 보다 완만히 떨어지고 그 정도가 적다.

Fig. 3은 미배향 PTMT사의 열처리에 따른 $\tan \delta$ 의 변화를 나타낸 것이다. 미열처리 시료의 경우에는 50°C 부근에서 급격한 저장탄성률의 저하에 기인한 예리한 유리전이 피크를 나타내고 있으며 열처리한 시료의 경우에는 열처리 온도가 증가함에 따라 피크가 고온으로 이동하고 피크 폭이 넓어짐을 알 수 있다. 한편 Fig. 4는 열처리 온도에 따른 밀도와 결정화도의 변화를 나타낸다. 열처리 온도가 증가하면 꾸준히 결정화도도 증가한다. 이러한 결정화도의 증가함에 따라 $\tan \delta$ 가 최대가 되는 피크온도는 고온 쪽으로 이동하게 되는데 이때 열처리 온도 100°C 까지는 피크온도가 증가하다가 120°C 부터는 감소하는 back shift 현상이 일어나는 것을 Fig. 3을 통하여 볼 수 있다. 이는 100°C 까지는 작은 결정체들이 생성되어 이들이 마치 가교점처럼 작용하므로 비결정영역 분자쇄의 분절 운동을 방해하기 때문에 유리전이온도에 해당하는 피크온도가 증가하나 120°C 이상의 온도로 열처리하면 결정화도가 높아져 적은 개수의 보다 큰 결정체들을 이루기 때문에 비결정 분자쇄의 분절 운동을 보다 자유롭게 하여 오히려 결정화도가 증가함에 따라 피크온도가 감소하는 현상이 일어나는 것이다.[3]

Fig. 5는 이러한 피크온도의 이동 효과를 보다 명확히 구분할 수 있도록 E'' 축을 따라 임의로 곡선을 이동시켜 나타낸 것이다. E'' 곡선도 $\tan \delta$ 곡선과 거의 비슷한 거동을 하는 것을 알 수 있다. 열처리를 하지 않은 경우에 약 43°C 에서 피크를 보이며, 100°C 로 열처리한 경우에 80°C 에서 피크가 나타나 가장 높은 피크온도를 보인다. 미배향 비결정성 PET사의 경우 약 67°C 에서 E'' 에 의한 α -이완 피크온도를 나타낸다는 보고[4]와 비교하면 결과적으로 PTMT사가 PET사보다 약 24°C 정도 낮은 유리전이온도를 나타내게 되며, 이는 PTMT사가 3개의 메틸렌기를 가지기 때문에 분자쇄가 PET보다 훨씬 유연하다는 사실에 기인하는 것이다. 이같이 열처리 온도의 증가에 따라 E'' 피크온도가 증가하다가 최고치를 보이고 이어 다시 감소하는 현상을 보이는 것은 PET에서도 보고되고 있다.[3]

미배향 PTMT사를 서로 다른 온도에서 열처리한 뒤 DMA로 측정할 때의 길이 변화를 나타낸 것이 Fig. 6이다. 동일 조건에서 측정할 때 미열처리 시료의 경우 약 40°C 부근에서부터 길이의 급격한 증가 현상이 시작되고 있으며 이때가 유리전이에 해당함을 알 수 있다. 그러나 열처리한 시료들의 경우 매우 작은 신장이 일어나고 있으며 열처리 온도가 높을수록 전체적으로 신장 정도도 작아짐을 볼 수 있다. 이는 열처리에 의해 결정화도가 증가하면서 아울러 열고정이 일어나고, 열처리 온도가 증가함에 따라 열고정 정도도 증가함을 나타낸다.

또한 열처리 온도 100℃까지는 미열처리사에서와 같은 계단 형태의 신장 거동을 보이고 있고, 길이가 신장되기 시작하는 온도가 고온 쪽으로 이동하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 열처리 온도 120℃부터는 전혀 다른 양상의 신장 거동을 보이고 있어 이것이 앞에서 언급한 결정 크기의 성장에 의한 back shift 현상과 무관하지 않음을 알게 한다.

참고문헌

1. Shell Chemical, *Plastic Technology*, **June**, 13(1995).
2. H. L. Traub, P. Hirt, and H. Herlinger, *Melliand Textilber.*, **76**, 702(1995).
3. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering: Vol.5, Dynamic Mechanical Properties", p.309, Wiley-Interscience, New York, 1986.
4. T. Murayama, "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material", p.69, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1978.

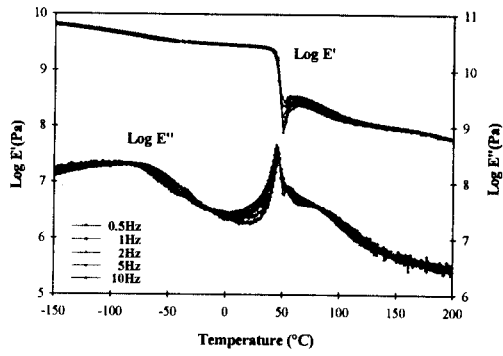


Fig. 1. Temperature dependence of E' and E'' for amorphous PTMT fiber at different frequencies.

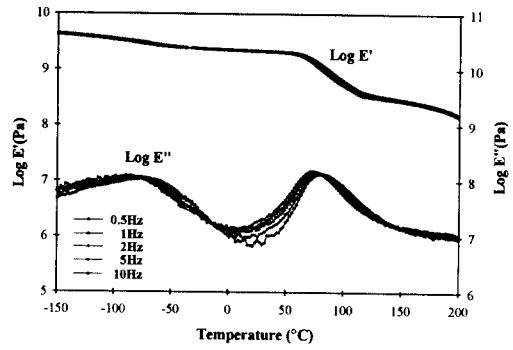


Fig. 2. Temperature dependence of E' and E'' for annealed (100°C, 1 hour) PTMT fiber at different frequencies.

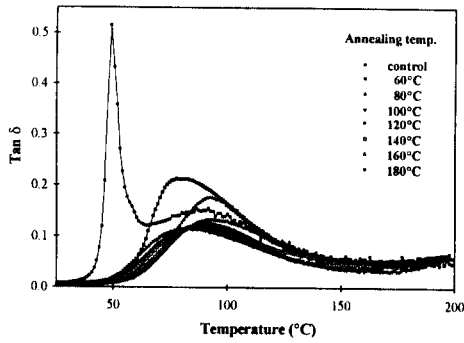


Fig. 3. Temperature dependence of $\tan \delta$ measured at 10Hz for PTMT fibers with different annealing temperatures.

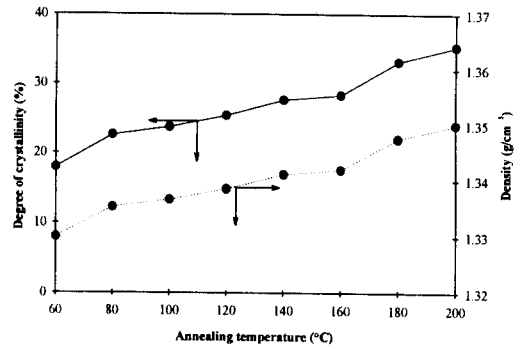


Fig. 4. Weight fractional crystallinity and density of PTMT fibers annealed at various temperatures.

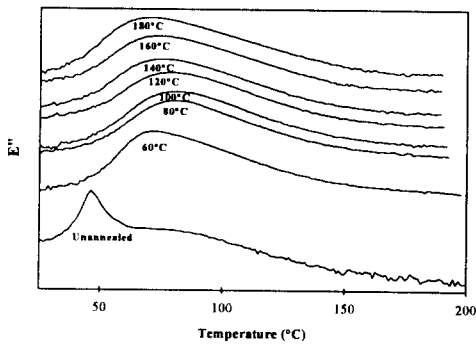


Fig. 5. Loss modulus curves measured at 10Hz for PTMT fibers annealed at various temperatures.

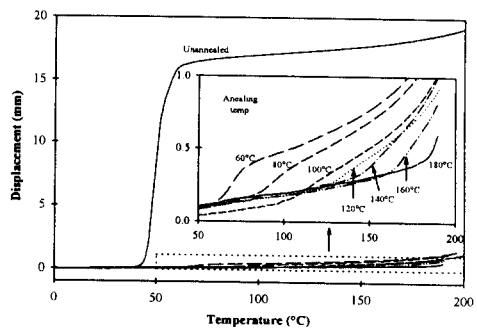


Fig. 6. Temperature dependence of displacements measured at 10Hz for PTMT fibers annealed at various temperatures.