

폴리에틸렌테레프탈레이트의 조성과 분자배향도가 결정화 거동에 미치는 영향

민병길 · 윤관한 · 이상철 · 손태원*

금오공과대학교 고분자·섬유디자인공학부, *영남대학교 섬유학부

1. 서 론

폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET)는 산업용 섬유, 필름 및 PET병 용도로는 순수 PET가 주로 사용되는 반면에, 의류용 섬유로서는 다양한 기능 및 염색성의 향상을 위하여 copolymer의 사용이 점차 증대되어가고 있는 추세이다. PET는 결정성 고분자로서 각 용도에 있어서 결정 morphology 및 결정화 거동을 제어하는 것이 제조공정 뿐 만이 아니라 최종 물성에도 큰 영향을 미친다. 특히, 분자배향을 극대화시킨 섬유의 형태에 있어서는 분자배향에 의한 결정화 거동이 매우 중요한 인자가 된다. Comonomer를 첨가하여 개질 시키는 경우에 있어서는 주사슬에 comonomer가 도입됨으로써 PET의 결정화 거동 및 결정성에 큰 변화가 있을 것이라는 것은 충분히 예상할 수 있다. PET의 결정화 거동에 영향을 주는 대표적인 chemical unit인 diethylene glycol (DEG)의 존재에 의한 PET의 결정화에 미치는 영향에 대해서는 많은 연구가 이루어진 바 있다.[1] 이 것은, DEG가 인위적으로 도입되기 보다는 중합공정에서 피할 수 없이 얻어지기 때문이다.

최근 들어서, 자동화에 의한 생산성의 향상을 목적으로 분당 5,000m이상의 고속방사법 (high-speed spinning)으로 PET섬유를 제조하는 것이 추세이다. 고속방사법에 있어서 방사속도가 3,500m/min 이상이 되면 분자배향도가 급격히 증대되어 장력이 커짐으로써 on-line 결정화가 일어나는 것으로 알려져 있다.[2-4] 이 때, (높은 분자배향도에 기인한) 장력에 의한 결정화를 조절하는 것이 고속방사법에 있어서 key factor중의 하나이다. 이상의 배경을 바탕으로, 본 연구에서는 PET섬유의 기능 향상을 위하여, comonomer를 도입한 공중합 PET와 이로부터 얻은 PET filament에 있어서, 공중합체의 조성, 분자배향 및 장력이 PET의 결정화 거동에 미치는 영향을 열분석기인 DSC를 사용하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 PET homopolymer 및 copolymer 의 chip과 filament는 국내의 D사와 K사로부터 공급 받은 것이다. 모든 시료는 일정량의 TiO_2 를 포함하고 있는 Semidal급이다. Copolymer로는 테레프탈산 (TPA)을 이소프탈산 (IPA)을 TPA에 대해 8mol%포함하고 있는 HS-chip과 에틸렌글리콜 (EG)대신 sodium sulfonated comonomer를 1.4mol% 포함 한 CD-chip을 사용하였다.

또한, 실험실 규모의 batch식 폴리에스테르 중합장치를 사용하여 다양한 조성의 폴리에스테르 공중합체를 제조하고, 200MHz 핵자기공명분석기(NMR)를 사용하여 공중합 폴리에스테르의 조성을 분석하였으며, viscometry로 분자량을 측정하였다. DuPont사의 DSC를 사용하여 승온속도 20°C /min로 기업체로부터 제공받은 폴리에스테르 중합체 및 필라멘트의 열적 특성을 비교 분석하고, 직접 합성한 공중합체와 섬유의 조성 및 분자배향에 따른 결정화 거동과 용융 거동 등을 분석하였다. Capillary rheometer를 사용하여 합성한 공중합체를

원료로 하여 권취속도를 변화시켜 가면서 다양한 배향도의 실험용 섬유를 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 고분자의 결정화 거동은 등온결정화 방법을 이용하여 결정화 속도를 구하지만, 본 연구에서는 단순한 dynamic crystallization법으로 결정화 거동을 측정하여, PET의 조성과 분자배향 및 장력에 따른 유리전이온도(T_g), 승온에 의한 결정화온도 (T_c) 그리고 용융온도 (T_m)의 변화를 구하였다.

Table 1. DSC data of PET chips and filaments

Filament code	Denier/ Filament	장력 유무	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
SD-Chip-Q	-	-	83.4	163.3	34.8	256.7	37.4
SD-POY	82/36	무	73.8	104.5	20.3	254.3	48.5
SD-POY-T	82/36	유	77.4	97.4	22.0	256.2	52.5
SD-HOY	75/24	무	76.6	(122.2)	(14.5)	261.7	55.6
120/72-SDF-T	120/72	유	73.2	97.4	30	255.8	-
80/12-205	80/12	무	75.0	139.2	31.3	253.3	-
80/12-205-T	80/12	유	76.2	139.4	31.0	256.8	38.2
CD-Chip-Q	-	-	76.0	168.0	25.3	233.5	27.1
CD-POY	124/24	무	69.7	108.6	17.4	230.2	36.8
CD-POY-T	124/24	유	73.3	98.7	20.8	231.8	52.0
CD-SDY	75/24	무	73.7	(123.5)	(28.5)	229.8	39.3
CD-SDY-T	75/24	유	70.5	111.7	-	230.2	-
HS-Chip-Q	-	-	79.8	167.1	32.1	236.7	30.9
HS-SDY	50/24	무	71.9	98.0	(24.7)	236.4	44.1
HS-SDY-T	50/24	유	68.5	97.0	-	239.4	-

표 1은 기업체에서 제공받은 각 시료에 대하여 구한 T_g , 승온에 의한 결정화온도 (T_c), T_m 를 모아놓은 것이다. 여기서, SD는 standard PET 즉 homo-PET를 의미하고, HS는 high shrinkage 즉, 고수축을 PET를 의미하며, CD는 cation dyeable 즉, 카치온 염료에 의한 염색이 가능한 공중합 PET를 의미한다. 또한, code뒤의 T는 일정길이 방식에 의하여 T_g 이상에서 장력을 발생하게 하면서 DSC 측정을 한 것을 말하고, Q는 용융점 이상인 280°C에서 5분간 유지한 후에 상온으로 급냉시킨 시료를 DSC분석한 것을 의미한다. POY라는 것은 일부만 연신한 partially oriented yarn을 의미하며, SDY는 take-up이전에 연속 공정으로 연신과정을 거친 spin-drawn yarn을, HOY는 고속방사법에 의하여 제조한 highly oriented yarn을 각각 의미한다.

먼저, T_g 에 있어서는 순수 PET에 비하여 공중합 PET인 HS-chip과 CD-chip의 경우에 낮게 나타났다. 이것은 SD의 경우 rigid한 *p*-linkage의 TPA만 사용한 homo-PET인데 비하여 HS와 CD의 공중합 PET에서는 보다 유연한 *m*-linkage의 comonomer를 사용하였기

때문인 것으로 생각된다. 또한, 8mole%의 comonomer가 포함된 HS-chip보다 1.4mole%의 comonomer가 포함된 CD-chip의 경우가 더 낮은 T_g 를 보이는 것은 ion화할 수 있는 sodium sulfonate기의 존재가 PET의 T_g 에는 부정적으로 작용한 다는 것을 보여준다. 한편, cold crystallization이 일어나는 T_c 에 있어서는 공중합 PET들이 순수 PET보다 높게 나타났다. 또한, superheating $\Delta T = T_c - T_g$ 에 있어서도 공중합 PET의 경우에 훨씬 높게 나타남으로써, comonomer의 존재로 인하여 PET의 결정화속도가 느려짐을 잘 알 수 있다. T_g 에서와 마찬가지로, CD-chip의 ΔT 가 HS-chip의 ΔT 보다 더 크게 나타난 것은 비록 comonomer의 함량은 작으나, sodium sulfonated comonomer가 결정화속도를 느리게 하는데 보다 효과적이라는 것을 의미한다. 결정의 용융점인 T_m 에 있어서는 공중합 PET의 경우가 훨씬 낮은 값을 보였다.

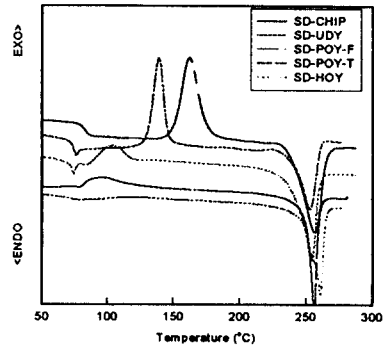
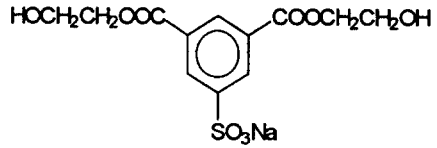
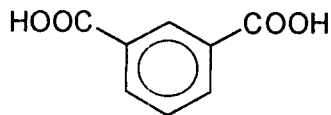
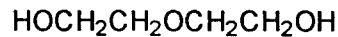


Fig.1. DSC thermograms of PET filaments.

IPA와 DEG를 첨가하여 합성한 공중합 폴리에스터 수지의 NMR조성분석 및 열적 특성 분석은 다음 표와 같다.



Isophthalic acid (IPA)



Diethylene glycol (DEG)

Table 2. Composition and properties of PET copolymers

Polymer Code	조성 분석 (mol%)		I.V. (dl/g)	열적 특성 분석 (°C)		
	Feed	NMR		T_g	T_c	T_m
PET	0	0	0.64	79.5	149.4	258.0
IPA3	3	3.42	0.65	79.6	151.0	251.6
IPA5	5	4.92	0.63	79.3	157.4	247.1
IPA7	7	6.49	0.63	78.5	158.7	243.6
IPA10	10	9.85	0.63	77.2	161.9	236.7
DEG3	3	2.01	0.61	74.9	140.0	253.4
DEG5	5	4.25	0.56	74.9	142.3	249.1
DEG7	7	7.47	0.63	70.5	143.5	243.6
DEG10	10	11.86	0.63	70.9	145.3	236.9

Comonomer의 도입에 따라서 T_g 와 T_m 이 낮아지는 반면에 결정화는 지연됨을 알 수 있

었다. 지방족 DEG가 방향족 IPA보다 T_g 의 저하가 크게 나타났고, 결정화 속도의 지연효과도 상대적으로 낮게 나타났다.

공중합 조성과 섬유의 배향정도가 결정화 거동에 미치는 영향을 조사하였다.

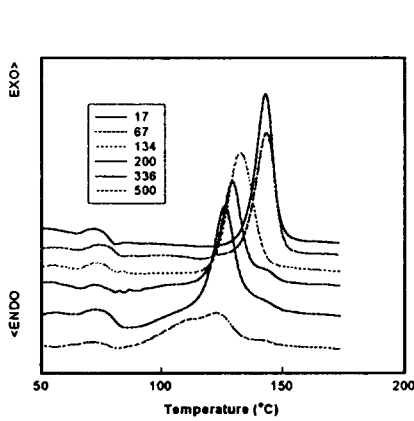


Fig. 2. Effect of spin-draw-ratio (SDR) on the crystallization of PET fibers.

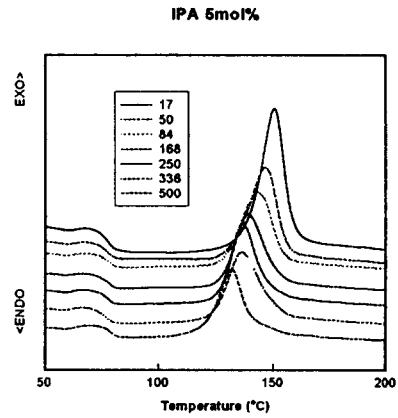


Fig. 3. Effect of spin-draw-ratio (SDR) on the crystallization of IPA-PET fibers.

Capillary Rheometer를 이용하여 PET homopolymer와 IPA, DEG 공중합 PET를 원료로 spin draw ratio ($SDR = \text{권취속도} / \text{토출속도}$)를 10-500까지 변화시킨 섬유시료를 제조하고, SDR에 따른 결정화 거동의 변화를 DSC를 이용하여 분석하였다. 단독 PET와 공중합 PET 모두 SDR, 즉 분자배향의 증가와 함께 냉결정화 (cold crystallization) 온도가 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 분자배향의 증가로 인하여 결정화가 빨리 일어난다는 것을 의미한다.

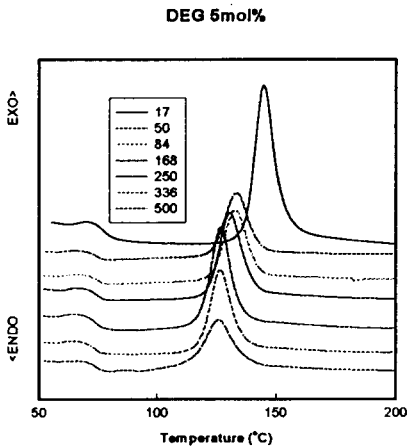


Fig. 4. Effect of spin-draw-ratio (SDR) on the crystallization of DEG-PET fibers.

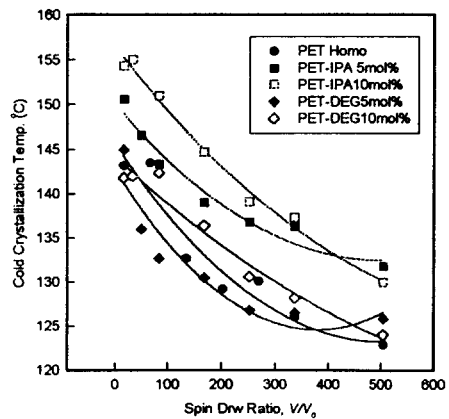


Fig. 5. Effect of composition and SDR on the crystallization of PET fibers.

Comonomer 의 종류에 따른 결정화 거동에 있어서는 위의 그림에서 알 수 있는 바와 같이 방향족 IPA가 포함된 섬유에 있어서는 결정화속도 지연에 상당히 효과적이었으나, 지방족 구조인 DEG를 포함한 섬유는 단독 PET섬유에 비해 차이를 나타내지 않았다. 따라서, 방사시에 결정화를 지연시키는데 있어서는 IPA가 DEG보다 효과적인 comonomer인 것으로 판단된다.

PET에 있어서, 분자배향 및 stress에 의한 결정화 거동은 고속방사법으로 섬유를 제조할 때 매우 중요한 인자가 된다. 본 연구에서는 간편한 DSC로 고분자의 분자배향 및 stress에 의한 결정화 거동을 분석할 수 있는 방법 즉, winding법에 의한 일정길이 방식을 처음으로 적용함으로써 배향 및 외부stress가 PET의 결정화속도와 최종 결정화도에 큰 영향을 준다는 사실을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Patkar M.; Jabarin S.A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1749.
2. Tzou D.L.; Desai P.; Ashiraman A.S.; Huang T.-H. *J. Polym. Sci.*, **1991**, *29*, 49.
3. Fujimoto K.; Iohara K.; Ohwaki S.; Murase Y. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1991**, *42*, 1509.

감사의 글

본 연구는 영남대학교 지역협력센터(RRC)인 "고감성 폴리에스테르 섬유제품 개발연구센터"의 연구비 지원으로 수행되었습니다.