

공중합 조성이 폴리에틸렌테레프탈레이트의 배향성 및 결정성에 미치는 영향

민병길 · 이상철 · 윤관한 · 손태원* · 김창환 · 이형욱
 금오공과대학교 고분자·섬유디자인공학부
 *영남대학교 섬유학부

1. 서 론

방사공정에 있어서 폴리에스테르 결정화의 추진력은 토출 후 냉각에 의한 과냉각(supercooling)정도가 주된 공정요인이지만, 고속방사에 있어서 on-line 결정화는 과냉각과 함께 높은 방사장력(spinning stress)에 의한 분자배향에 기인하는 엔트로피효과가 보다 중요한 결정화의 추진력이 된다.[1-3] 안정한 권취장치가 개발되면 7,000m/min에서 10,000m/min의 초고속방사로 폴리에스테르 섬유의 생산이 가능할 것으로 예상되는데, 방사공정의 개선만으로는 고속방사에 따른 문제점을 해결하기에 한계가 있을 것이므로, 공중합 등의 방법에 의한 초고속방사에 적합한 수지의 개선과 공정중의 장력 증가를 조절할 수 있는 수지의 유연학적 성질 등을 적절히 제어하는 것이 요구될 것으로 예상된다.

또한, 고속방사기술을 축적하기 위한 사전단계로서 부분연신사인 폴리에스테르 POY사의 방사속도를 높이는 것도 생산성 면에서 의미를 가지고 있다. POY사의 물성을 유지하면서 방사속도를 10-20% 높이면, 결과적으로 생산속도가 그 만큼 높아지게 되어 원가절감에 도움이 될 것이다.

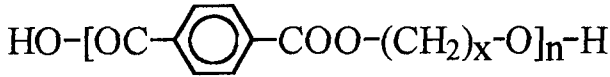
지난 번 연구에서는[4], 고속방사에 적합한 PET 수지의 조성을 결정하기 위한 기본 연구로서, diethylene glycol (DEG)과 isophthalic acid (IPA)를 공중합 시켰을 때 수지의 조성배향도가 폴리에스테르의 결정화속도에 미치는 영향에 대해서 발표하였다.

본 연구에서는 최근 공업적 생산이 가능하게 된 poly(trimethylene terephthalate)(PTT)가 소개된 것을 계기로 지방족 사슬기의 메틸렌기의 반복단위가 2,3,4인 PET, PTT, PBT (poly(buthylene terephthalate)) 단독 및 공중합체를 합성하고 섬유를 얻어, 조성에 따른 물성 변화에 대해서 고찰하였다..

2. 실 험

PET 단독중합체와 공중합체는 propane diol 및 butane diol을 BHET와 함께 Sb_2O_3 촉매를 사용하여 280℃, 진공하에서 일정 용융토포크에 도달할 때까지 반응시켜 제조하였다. 또한, PTT 와 PBT 단독중합체는 DMT와 propane diol 또는 butane diol을 각각 1:2 mol비로 혼합하여 촉매로서 titanium butoxide를 사용하여, 190℃ 및 230℃의 질소분위기에서 각각 4시간 및 2시간동안 반응시킨후에 260℃ 진공조건에서 일정 용융토포크에 도달할 때까지 반응시켜 제조하였다.

각 수지로부터 섬유의 제조는 capillary rheometer를 사용하여 직경 0.25mm의 die를 통



x=2: PET, x=3: PTT, x=4: PBT

열분석은 duPont TA시스템을 사용하였고, 섬유 배향 정도는 Zeiss사의 편광현미경과 compensator를 사용하여 측정하였다.

하여 spin draw ratio (SDR)를 30에서 90까지 변화시켜가면서 행하였다.

수지의 조성을 확인하기 위한 NMR분석은 trifluoroacetic acid를 용매로 사용하여 수행하였으며,

열분석은 duPont TA시스템을 사용하였고, 섬유 배향 정도는 Zeiss사의 편광현미경과 compensator를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

선행 연구에서[4], 지방족 및 방향족 공단량체로서 DEG와 IPA를 사용하여 제조한 공중합체로부터 얻은 섬유를 분석하였을 때, PET단독중합체 섬유에 비해서 공중합 PET섬유의 배향성이 덜 발달되는 결과를 얻었으며, 그 중에서도 공중합단량체로서 지방족 사슬의 glycol(diol)을 사용한 경우가 방향족 diacid를 사용한 경우에 비해서 동일한 방사속도에서 배향성이 낮게 나타났다. 복굴절율로 측정된 분자배향의 증가에 비례하여 결정화속도가 빨라지는 것은 단독이나 공중합체에 관계없이 동일한 경향을 보였으나, 지방족 공중합체의 경우가 방향족 공중합체의 경우에 비하여 결정화속도를 느리게 하는 데는 비효과적인 것으로 나타났다.

Table 1 Physical properties of the PET POYs supplied by industries

POY종류	Chip 물성		열적 성질(°C)		기계적 특성			복굴절율 (x10 ³)
	IV (g/dl)	DEG 함량 (mole %)	결정화 온도	용융온도	절단응력 (g/d)	변형율 (%)	초기탄성율 (g/d)	
Regular	0.62	2.20	140.2	253	3.00	397.1	47.2	19.4
	0.64	3.83	110.6	247	2.80	123.6	41.0	14.1
Cation	0.63	8.21	112.3	236	2.76	124.6	39.0	12.4
	0.63	9.41	108.9	236	2.84	130.0	40.8	13.6
Dyeable	0.63	11.0	112.0	229	2.74	126.4	40.5	15.6
	0.62	2.41	123.1	235	3.75	134.2	41.2	18.7
High Shrinkage								

본 연구에서는 지방족 사슬기가 2,3,4인 PET, PTT, PBT의 단독중합체 및 공중합체를 합성하고, 방사과정을 거쳐 섬유를 얻어 물성을 비교하였다.

Table 1은 기업체로부터 제공받은 각 POY사들의 물성을 분석비교한 것이다. 일반적으로, 폴리머의 경우에 공중합 단량체가 들어가면 chip상태에서는 결정화가 방해되고, 결정화 속도도 느려지는 것으로 알려져 있다. 그러나, 본 분석결과에서 잘 알 수 있듯이, 섬유의 경

우에는 regular PET 즉, 단독중합체에 비해서 cation dyeable 또는 고수축 POY와 같이 공중합 PET인 경우에 더 낮은 온도에서 결정화가 일어난다는 것을 알 수 있다. 이는 결정화 속도가 오히려 빨라졌다는 것을 의미하는 것으로서, 배향된 섬유가 배향이 되지않은 chip과 상이한 결과를 보여주는 흥미로운 결과이다.

이 결과로부터, POY사의 방사속도를 높이거나, 고속방사를 목적으로 하여 결정화속도를 느리게 하기 위하여 공중합을 시도하는 것이 많이 알려져 있는데, 이 때 chip의 분석결과를 그대로 응용하여서는 안된다는 중요한 사실을 입증하고 있다. 표 최우측의 복굴절률 즉, 섬유의 분자배향도를 볼 때에는 거의 동일한 방사조건과 권취속도에서 얻어졌지만, 공중합 PET 경우 분자배향도는 오히려 낮아지는 결과를 보이고 있다. 특히, cation dyeable POY에서 분자배향의 지연효과가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.

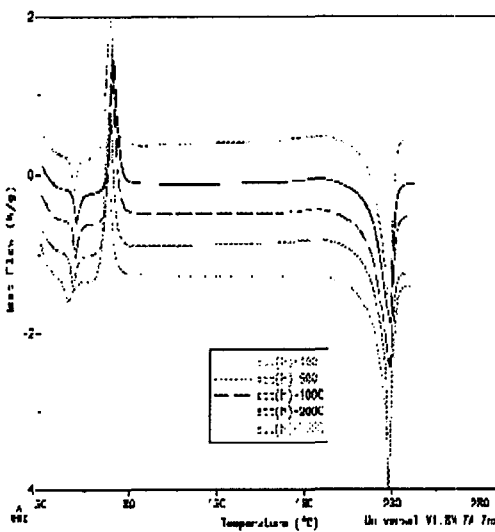


Figure 1. DSC thermograms of PTT filaments prepared with different spin draw ratio.

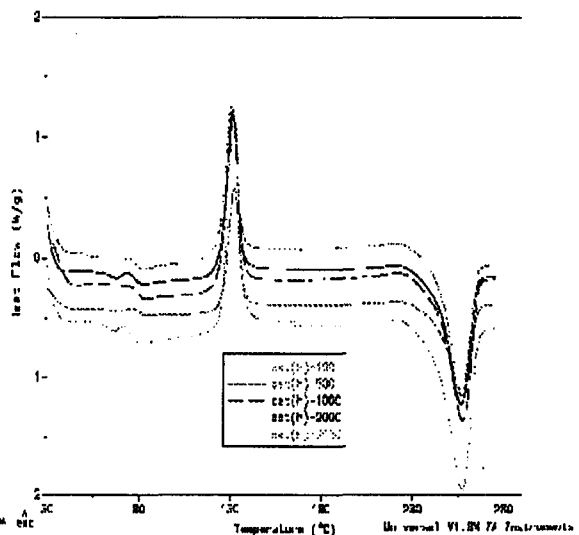


Figure 2. DSC thermograms of PET filaments prepared with different spin draw ratio.

Figure 1과 2는 spin draw ratio (SDR)를 달리하면서 제조한 PTT섬유와 PET섬유의 DSC열분석 곡선으로서, PTT는 PET보다는 상당히 낮은 약 47°C의 T_g 와 229°C의 T_m 을 가지고 있음을 알 수 있다. 따라서, 섬유를 가열했을 때 나타나는 냉결정화온도도 PET에 비하여 크게 낮은 온도에서 나타났다. 반면에, 결정화속도가 매우 빠른 PBT 섬유의 경우에는 승온결정화가 날라지 않았다.

Figure 3과 4는 각각 propane diol과 butane diol을 10mol% 공중합시킨 섬유의 승온결정화 거동을 보여주는 것으로서, propane diol을 사용한 경우에 결정화 지연 효과가 큼을 보여주고 있다. 이는 수지의 조성과 SDR에 따른 승온결정화온도를 보여주는 figure 5에서 잘 알 수 있다. Propane diol을 함유한 공중합체의 경우가 더 높은 승온결정화온도를 보임으로써 결정화속도가 상대적으로 느려짐을 알 수 있다.

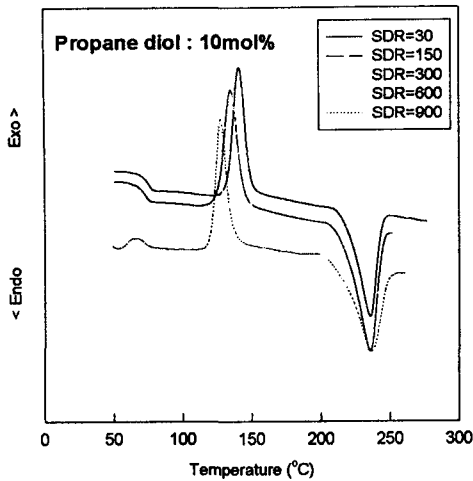


Figure 3. DSC thermograms of filament prepared from the PET copolymer containing 10mol% of propane diol.

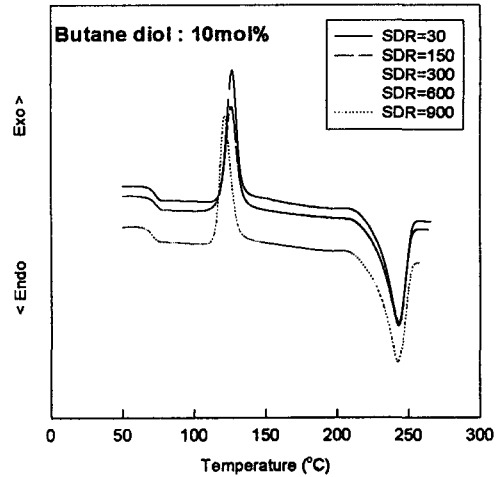


Figure 4. DSC thermograms of filament prepared from the PET copolymer containing 10mol% of butane diol.

또한, figure1과 2에서와 같이 낮은 T_g 로 인하여 PTT 단독중합체가 PET에 비해서 더 낮은 승온결정화온도를 가졌으나, 공중합이 되었을 때에는 순수 PET첨유의 승온결정화속도를 느리게 하는 효과가 나타났다. 이에 반해서, 단독중합체인 PBT가 매우 빠른 결정화온도를 가지는 butane diol을 함유한 PET 공중합체 첨유의 승온결정화온도는 PET 첨유의 그것

에 비해서 더 빠른 것으로 나타난 것은 흥미로운 결과이다.

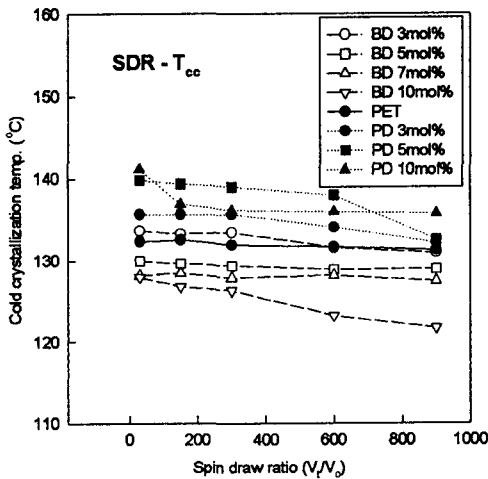


Figure 5. Change of birefringence as a function of polymer composition and SDR of filaments.

Figure 6와 7은 propane diol과 butane diol을 사용한 PET 공중합체로부터 얻은 첨유의 SDR에 따른 직경의 변화와 복굴절율의 변화를 보여주는 것이다. 직경변화에 있어서는 PET의 조성과 상관없이 일정한 경향을 나타내었으나, 배향도에 있어서는 propane diol을 함유한 경우에 높은 SDR영역에서 상대적으로 butane diol을 포함한 경우보다 더 높은 배향도를 보이고 있다. 이는 앞의 승온결정화거동 결과와는 상반되는 것으로서, 방사공정 도중에 분자배향이 상대적으로 잘 일어나는 것이 결정화속도가 빠른 것과 직접적으로 연관되어 있지 않다는 것을 의미하지만, 이에 대해서는 더 많은 연구가 필요하다고 생각한다.

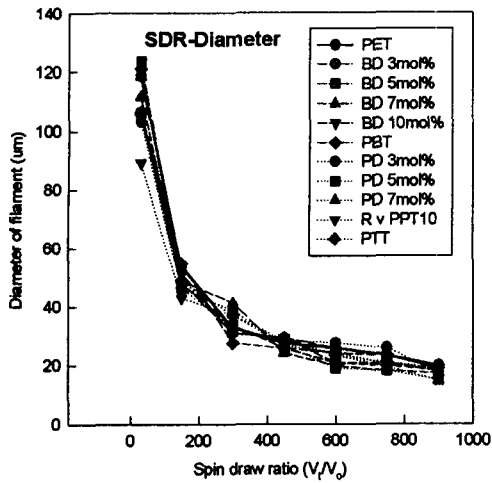


Figure 6. Variation of diameter of PET fibers.

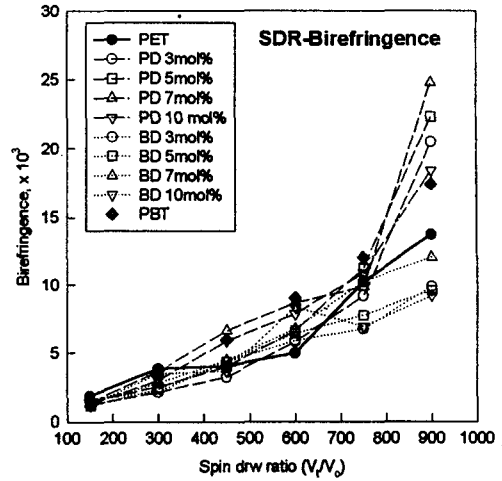


Figure 7. Variation of birefringence of PET fibers.

참고 문헌

1. D.L. Tzou, P. Desai, A.S. Ashiraman, and T.-H. Huang, *J. Polym. Sci.*, **29**, 49 (1991).
2. K. Fujimoto, K. Iohara, S. Ohwaki and Murase Y, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1509 (1991).
3. H.H. George, A. Holt, and A. Buckley, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 95 (1983).
4. 민병길, 이상철, 윤관한, 손태원, 섬유공학회 춘계학술발표회, p.291, 1997.

감사의 글

본 연구는 영남대학교에 설치된 과학재단 지역협력센터(RRC)인 “고감성 폴리에스테르 섬유제품 개발연구센터”의 연구비 지원으로 수행되었습니다.