

# Poly(ethyleneterephthalate)(PET)/p-hydroxybenzonate (PHB) 열방성 액정섬유의 열처리

방윤혁, 이기환, 박종범\*, 조현호

부산대학교 섬유공학과, \*동부산대학 섬유디자인과

## 1. 서론

이방성 액정폴리머 중에서 성형가공이 비교적 용이한, 즉 주사슬 중에 유연한 기를 도입한 poly(ethylene terephthalate)(PET) 및 p-hydroxybenzonate(PHB)가 40/60 mole%로 공중합된 copolyester를 이용하여 고속용융방사를 통해 얻어진 섬유에 대하여 방사속도에 따른 미세구조의 변화를 일차적으로 검토한바가 있으며[1], 본 연구는 위의 시료를 사용하여 열처리조건에 따른 미세구조의 변화를 고찰하는 것이 주목적이다.

액정 copolyester의 열처리에 관한 연구는 많이 있다[1~6]. 한 예로 열처리는 분자사슬의 lateral order의 개선과 재결정화를 증가시킴으로써 열적체적안정성을 증가시키는 것으로 보고하고있다. 그러나 PET/PHB copolyester의 경우에는 열처리에 따른 미세구조의 연구는 단순한 polymorphic결정구조, 결정전이현상, 모폴로지차원의 해석등이 있으나 명확치 않으며, 특히 고속방사에 따른 열처리연구는 찾아보기 힘든 실정이다. 그래서 본 연구는 방사속도를 다르게 하여 만든 시료를 열처리온도와 시간을 달리 처리함으로써 결정구조등의 미세구조를 명확히 분리하여 고찰하고 열처리에 따른 미세구조와 기계적물성의 관련성을 찾고자하는데 주목적이 있다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시료

PET/PHB가 40/60 mole%로 공중합된 코폴리머를 원료로 하여 노즐의 직경 0.5mm, 총토출량 7.0g/min, 방사온도 260℃, 방사구금과 권취기 사이의 거리를 3.3m로하여 용융방사하였다. 권취속도를 0.5~4km/min로 변화시켜 얻은 섬유를 Table 1에서와 같은 조건으로 열처리하였다.

**Table 1.** Conditions of annealing

Spinning speed (km/min)	Annealing time(hour)	Annealing temperature(°C)	Condition
0.5	-	-	Vacuum No constraint
	2	180	
	4	180	
	8	180	
1	16	180	
	-	-	
	2	180	
	4	180	
3	8	180	
	16	180	
	-	-	
	2	180	
	4	180	
	8	140	
		160	
		180	
	200		
	220		
	240		
	16	180	

## 2.2 실험

Compensator법으로 시료의 retardation을 구한 후 섬유직경으로 나누어 복굴절률을 구하였으며, X선회절장치에서 섬유분말의 회절피크를 얻은 후에 피크분리를 하였으며 섬유상으로는 적도선 및 자오선방향으로 X선주사를 실시하여 결정에 관한 결과를 얻었다. 밀도는 사염화탄소(비중:1.59)와 헵탄(비중:0.60)의 혼합액을 이용하여 밀도구배관으로 온도 23°C에서 측정하였으며, 시차주사열량계를 이용하여 승온 속도는 10°C/min로 열분석을 하였다. 인장시험기를 이용하여 시료길이 20mm, 인장 속도 10mm/min의 조건으로 인장시험을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 열처리온도에 따른 PHB결정의 격자상수변화를 나타낸 것으로, 격자상수값은 Bragg spacing과 (110), (020), (004)면의 Miller지수를 기초로  $(1/d^2)=(h/a)^2+(k/b)^2+(l/c)^2$ 식을 이용하여 구하였다. 전체적인 격자상수값은 Kaito 등의 연구에서와 같이  $a=7.6\text{\AA}$ ,  $b=5.7\text{\AA}$ ,  $c=12.5\text{\AA}$ 에 가까운 결과를 나타내며[2], 또한  $a/b \approx 3^{1/2}$ 이므로 PHB결정은 사방정계를 가지는 것으로 생각된다. 열처리온도가 증가할수록 a, b, c축의 격자상수가 동시에 조금씩 증가하며 이는 열처리온도 및 시간이 각각 240°C와 8시간이하의 열처리에서는 PHB결정내의 사슬내 및 사슬간의 상

호작용에 있어 큰 변화가 없으며 이에 따라 결정전이도 일어나지 않음을 추정할 수 있다.

Figure 2는 열처리시간에 따른 복굴절률의 변화를 나타낸 것이다. 열처리시간이 증가함에 따라 복굴절률은 감소하며 방사속도가 큰 시료일수록 감소가 현저함을 볼 수 있다. 방사속도의 증가는 섬유축방향으로 작용한 응력의 증가를 의미하며 이는 섬유상에서 분자사슬내에 잠재하는 응력을 증가시킴으로써 열처리에 분자사슬의 완화가 크기 때문인것으로 생각된다.

Figure 3은 열처리시간에 따른 겉보기 밀도변화를 나타낸 것으로 8시간 열처리 시에 가장 높게 나타남을 알 수 있다. Blackwell등이 PHB를 320°C에서 열처리할 경우에 결정격자의 부피가13%이상으로 증가하며 이는 밀도의 감소를 가져온다는 결과[3]와 비교하면 다른 경향을 보이며 본 실험의 조건에서는 밀도에 영향을 미치는 요소가 다른 부분임을 알 수 있다.

#### 4. 참고문헌

1. H. H. Cho, J. B. Park, Y. A. Kang and Y. H. Bang, *J. Kor. Fiber Sci.*, **35**, 663(1998).
2. A. Kaito, M. Kyotani and K. Nakayama, *Macromol.*, **23**, 1035(1990).
3. J. Blackwell, G. Lieser and A. Gutierrez, *Macromol.*, **16**, 1418(1983).
4. T. H. Sauer, J. H. Wendorff and H. J. Zimmermann, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **25**, 2471(1987).
5. T. Shimoda, T. Kimura and E. Ito, *Macromol.*, **30**, 5045(1997).
6. H. Muramatsu and W. R. Krigbaum, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **25**, 2303(1987).

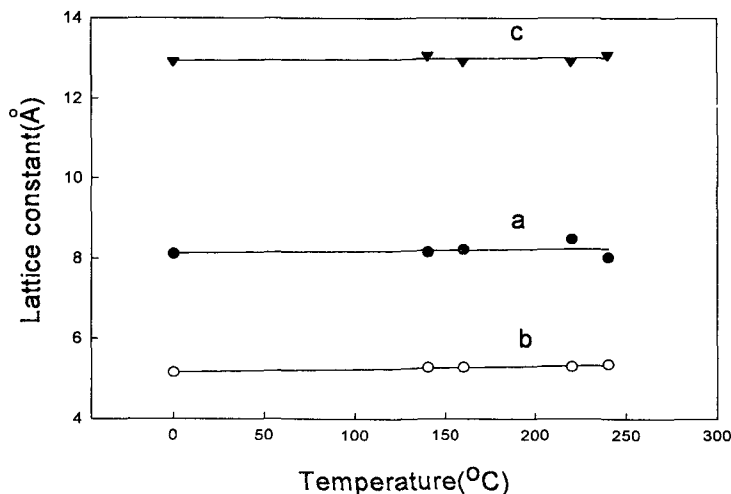


Figure 1. Effects of annealing temperature on the lattice constant

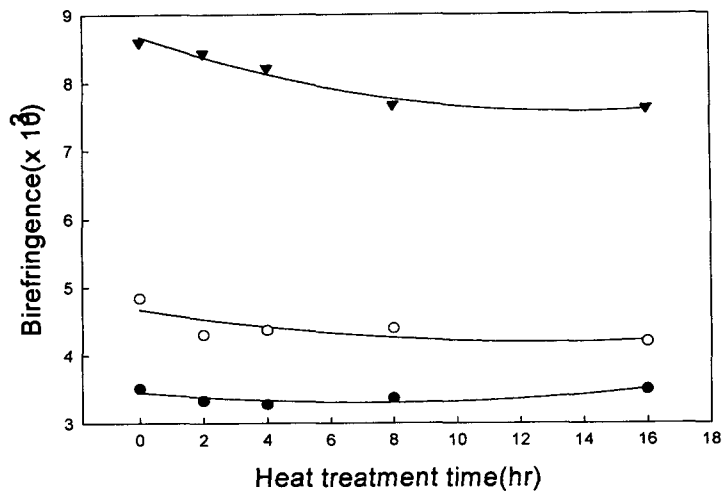


Figure 2. Effects of annealing time on the birefringence.

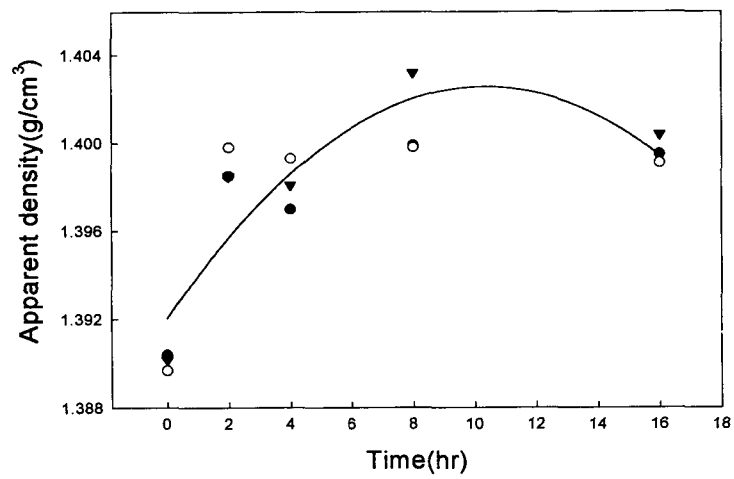


Figure 3. Effects of annealing time on the apparent density.