

## Poly(butylene terephthalate) 섬유의 고속방사에 따른 섬유구조형성 ( I )

- 복굴절률의 온라인 계측과 섬유구조형성 -

김경호, 조현혹, 鞠谷 雄士\*

부산대학교 섬유공학과, \* 東京工業大學 有機材料工學科

## Formation of Fiber Structure During High-speed Spinning of Poly(butylene terephthalate) ( I )

- On-line Measurement of Birefringence and Formation of Fiber Structure -

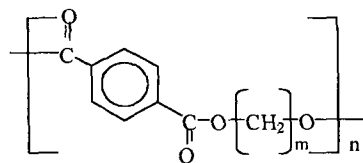
Kyoung Hou Kim, Hyun Hok Cho, and Takehashi Kikutani\*

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

\*Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology,  
Tokyo, Japan

### 1. 서 론

일반적으로 폴리에스테르계 폴리머는 아래와 같은 구조식을 갖는다.



여기서 m의 값에 따라서, m=2인 "poly(ethylene terephthalate) (PET)"; m=3인 "poly(trimethylene terephthalate) (PTT)"; m=4인 "poly(butylene terephthalate) (PBT)" 등을 들 수 있으며, 또한 벤젠 고리(benzene ring)의 자리에 나프탈렌 고리(naphthalene ring)가 치환된 "poly(ethylene naphthalate) (PEN)", "poly(butylene naphthalate) (PBN)"가 있다. m의 값은 그 합성 방법에 따라서 2~10 까지 가능하지만 이 중에서 섬유나 공업적인 재료로서 널리 이용되어 온 것은 주로 PET이었다. 왜냐하면 섬유용으로 사용되기 위해서 요구되는 기본적인 물성 - 예를 들면, 섬유나 필름 등으로의 성형을 위해서는 최소한 일정 온도 이상의 용융 온도 및 형태안정성을 나타내어야 하는데 앞의 3종류의 폴리에스테르계 폴리머들은 모두 이 범주에 든다 - 을 갖춘 것이 많지 않기 때문이었다. 한편, PBT의 화학구조는 glycol 부분이 tetramethylene으로 되어 있어 PET에 비해 좀더 유연한 분자 사슬을 가지는 폴리에스테이다. PBT에 관해서는 결정구조 즉 α형 결정

구조가 분자사슬의 연신에 따라  $\beta$ 형 결정구조로의 전이에 관한 연구가 많이 보고[1~3]되어 있으나, PET와는 달리 PBT에 대한 고속용융방사에 관한 연구는 아직 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 PBT를 권취속도 8km/min까지 고속 방사하고, 얻어진 섬유와 섬유구조형성과 물성을 검토하였다. 그리고 고속방사의 경우 방사선상에서 폴리머에 가해지는 응력에 의해 분자사슬이 배향하는 배향결정화 거동을 나타낸다. 이러한 고속방사과정중에 발생하는 분자배향과 배향유도결정화 현상을 검토하기 위하여 주행중인 필라멘트에 He-Ne laser를 조사하여 필라멘트의 직경과 광학적 비등방성을 on-line 계측법을 이용하여 복굴절률을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 용융방사

사용한 PBT pellet은 I.V가 0.85(dl/g)인 것을 사용하였으며, 진공건조기로 100℃에서 6시간 동안 예비건조후 160℃에서 8시간 결정화처리를 행하였으며, 방사직전까지 110℃, 감압상태로 유지하였다. 방사장치는 내경이 25mm인 extruder와 gear pump로 구성된 장치로, 직경이 0.5mm인 노즐을 통해서 토출량을 5.0g/min으로 유지하여 방사하였으며, 이때 방사온도는 275℃이었다. 토출된 폴리머는 방사구금 아래 330cm에 위치한 고속권취장치에 의해 권취되었다.

### 2.2 On-line 복굴절률 측정의 원리

사용된 복굴절률 측정장치의 모식도는 Figure 1에 나타낸 것처럼 세 개의 back-illumination형의 직경측정장치로 이루어져 있다. 지연시간의 측정을 위해 광학계는 He-Ne laser source, polarizing filter, quarter-wave plates, rotating polarizing filter, beam splitter, beam expander, photo detector로 구성되어 있다. 시간에 따라 필라멘트를 투과한 광의 강도( $I_{mean}(t)$ )와 비교를 위한 투과하지 않은 광의 강도( $I_{ref}(t)$ )는 다음과 같이 표현된다[4~6].

$$I_{meas}(t) = A[1 - \cos(2\Phi(t) + \delta)] \quad (1)$$

$$I_{ref}(t) = A[1 - \cos 2\Phi(t)] \quad (2)$$

여기서  $A$ 는 광의 진폭,  $\Phi(t)$ 는 polarizing filter의 회전각이다. phase shift  $\delta$ 은  $I_{mean}(t)$ 와  $I_{ref}(t)$ 의 상관함수의 계산에 의해 분석된다. 방사선상의 복굴절률( $\Delta n$ )은 식(3)을 사용하여  $\delta$ 로부터 계산된다.

$$\Delta n = \left(N + \frac{\delta}{2\pi}\right) \frac{\lambda}{L} \quad (3)$$

여기서  $\lambda$ 는 광의 파장이고,  $L$ 은 필라멘트 단면에 대한 광의 투과거리이다. 간섭차수  $N$ 은 방사구금 근처에서는 0으로 가정되어지며, 방사선상의 끝 부분, 즉 권취점 근방에서는 방사된 섬유의 복굴절률로부터 평가하였으며, 계측점은 방사구금으로부터 30~230cm까지 10cm 간격으로 하였다.

### 2.3 섬유물성의 측정

광각X선 사진은 Rigaku사의 X선발생장치를 이용하여 Ni필터를 이용하여 단색화한 CuK $\alpha$  선을 광원으로 하여 R-AXIS DS3 Imaging Plate를 이용하여 촬영하였다. 측정조건은 40kV, 25mA, 30분이었다. 복굴절률의 측정은 편광현미경에 의해 Na-D (파장 589nm)를 광원으로 하고 Berek Compensator를 이용하여 측정하고, 또한 Carl Zeiss사의 간섭현미경에 의해 섬유축의 평행방향과 수직방향의 굴절률을 측정하여 평균굴절률과 편광현미경에서 측정한 복굴절률을 재평가하였다. 고속방사된 섬유의 밀도는 ASTM D1505-85에 따라 sodium bromide 용액을 이용하여 측정하였으며, 측정온도는 25℃로 하였다. 비결정분산의 정도를 검토하기 위하여 동적 점탄성측정장치(DVAI-200, Japan)를 이용하여 승온속도 2℃/min로 측정하였다. 열분석은 시차주사열량계(Shimadzu DSC-50)를 이용하여, 실온에서 300℃까지의 온도범위에서 승온속도는 10℃/min로 측정하였다. 기계적 물성의 평가는 인장 시험기(UTM Zwick, 1425)를 이용하여 시편길이는 20mm, 인장속도는 20mm/min로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구는 PBT 섬유의 고속용융방사에 관한 것으로 방사선상에서 on-line으로 복굴절률을 측정하였으며, 1~8km/min까지 방사하여 얻어진 섬유를 이용하여 섬유구조를 평가하였다.

Figure 2에는 방사속도에 따른 광각X선회절 패턴의 결과를 나타내고 있다. 1km/min에서 결정회절이 전체적으로는 브로드하고, 배향성이 아주 나쁘지만 적도선 방향으로 희미하나마 회절아크를 확인할 수 있으므로, 미결정으로부터 이미 결정화가 진행되어 있음을 알 수 있다. PET의 경우 낮은 권취속도에서는 배향만이 상승하고, 4km/min이후에는 배향유도결정화에 의한 결정의 회절아크를 확인할 수 있으나, PBT의 경우에는 2km/min부터 분명한 결정회절아크가 관찰되기 시작하여 4km/min까지는 거의 모든 결정회절아크를 확인할 수 있다. 이것은 고속방사의 특징인 배향유도 결정화에 의해 결정의 형성과 배향성이 현저히 증가함을 알 수 있다. 이곳에 나타내지는 않지만 복굴절률의 결과를 보아도 방사속도 4km/min까지는 복굴절의 현저한 증가를 확인할 수 있고 그 이후의 방사속도에서는 그 증가가 완만하게 이루어진다. 따라서 결정형성속도가 PET에 비해 훨씬 빠른 PBT의 경우는 1~4km/min의 방사속도에서 대부분의 배향유도결정화가 이루어짐을 알 수 있었다.

## 4. 참고문헌

- 1) R. Jakeways, I. M. Ward, M. A. Wilding, I. H. Hall, I. J. Desborough, and M. G. Pass, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 799 (1975)
- 2) I. M. Ward, M. A. Wilding, and H. Brondy, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 263 (1976)
- 3) R. Jakeways, T. Smith, I. M. Ward, and M. A. Wilding, *J. Polym. Sci.*,

*Polym. Lett. Ed.*, 14, 41 (1976)

4) T. Kikutani, T. Matsui, A. Takaku, and J. Shimizu, *Sen'i Gakkaishi*, 45, 441 (1989)

5) Japanese Patent Application 79-1076, P. H. Harris, I.C.I. (1979)

6) T. Kikutani, K. Nakao, W. Takarada, and H. Ito, *Proceedings of International Symposium on Orientation of Polymers : Application to Films and Fibers*, 235 (1998)

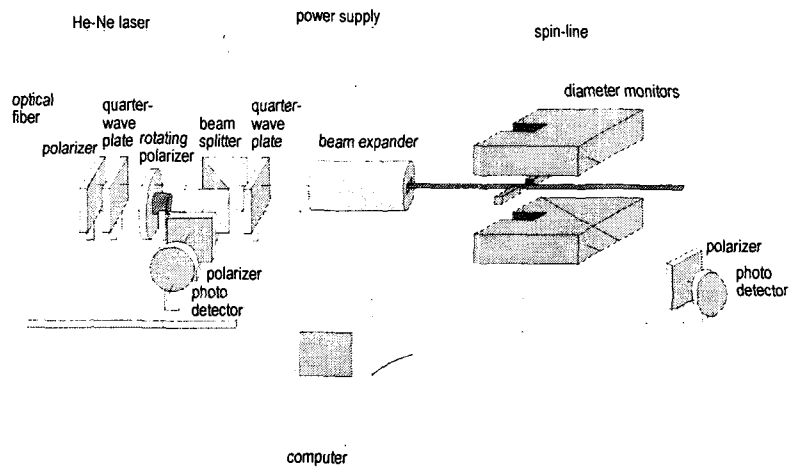


Figure 1. Schematic diagram of diameter and retardation on-line measurement apparatus.

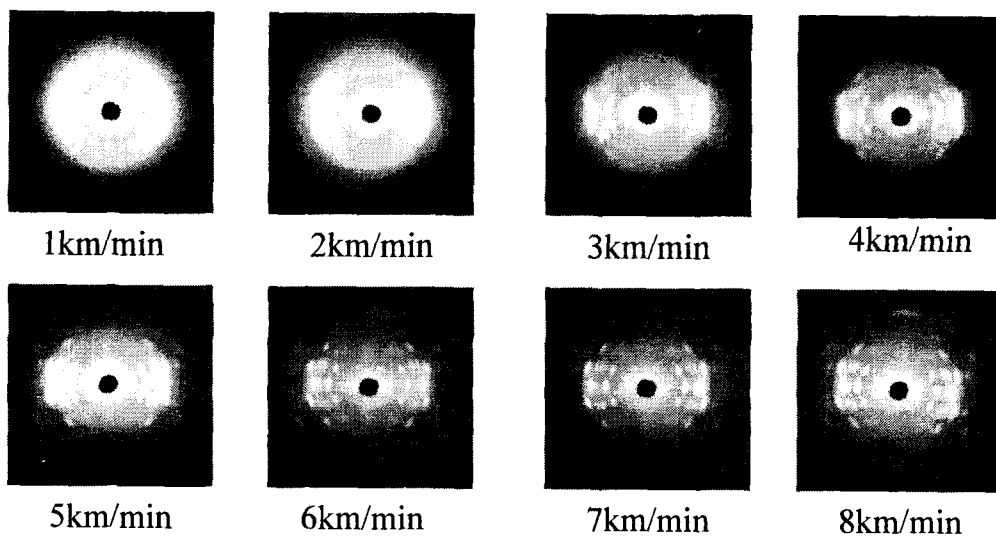


Figure 2. Wide angle X-ray diffraction patterns of PBT fibers spun at various take-up velocities.