

## Poly(butylene terephthalate) 필름의 연신과 열처리 조건에 따른 미세구조 형성과 물성

이선희, 강영아, 김경효, 조현혹  
부산대학교 섬유공학과

### Fine Structure Formation and Properties with Drawing and Heat Setting Conditions of Poly(butylene terephthalate) Films

Sun Hee Lee, Young Ah Kang, Kyoung Hou Kim, and Hyun Hok Cho  
Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

#### 1. 서론

Poly(butylene terephthalate)(PBT)는 우수한 기계적 성질을 갖고 있으며, 결정화 속도가 빠르고, 성형성이 좋기 때문에 공업적으로 중요한 원료로 각광받고 있다.

PBT는  $\alpha$ 형 및  $\beta$ 형 결정이 존재한다는 것이 X-선 회절[1] 및 적외선과 라만 분광분석[2]에 의해 광범위하게 연구되어져 있으며, 또한 두 결정은 기계적 변형하에서  $\alpha$ 와  $\beta$ 형간의 가역적인 결정변형이 존재한다[3]고 알려져 있다. 두 결정형은 모두 삼사정계에 속하는데,  $\alpha$ 형 결정의 격자상수는  $a=4.83\text{\AA}$ ,  $b=5.94\text{\AA}$ ,  $c(\text{fiber axis})=11.59\text{\AA}$ ,  $\alpha=99.7^\circ$ ,  $\beta=115.2^\circ$ ,  $\gamma=110.8^\circ$ ,  $\beta$ 형 결정은  $a=4.95\text{\AA}$ ,  $b=5.67\text{\AA}$ ,  $c(\text{fiber axis})=12.95\text{\AA}$ ,  $\alpha=101.7^\circ$ ,  $\beta=121.8^\circ$ ,  $\gamma=99.9^\circ$ 로서 결정단위포 반복길이는  $\alpha$ 형 결정보다  $\beta$ 형 결정이 더 길다. 이것은 PBT 분자내 tetra-methylene기의 conformation이  $\alpha$ 형보다  $\beta$ 형 결정이 더 펼쳐져 있기 때문이다.

Spuruell 등[4]은 PBT의 용융방사필라멘트의 구조와 기계적 성질에 대한 연구로 방사, 연신, 열처리조건에 의해 얻어지는 PBT 섬유의 구조와 물성에 대해 고찰하였고, Kaito 등[5]은 열과 연신조건이 연신된 PBT sheet의 구조형성에 미치는 영향에 대해 보고한 바 있다. 한편, PBT가 PET에 비해 수축율이 크므로 그 치수안정성을 위해 열처리를 행한 연구[6]도 있다. 하지만 결정전이과정의 광범위한 연구에 비해 고온 연신된 PBT에서의 구조형성, 즉 고강도 섬유화에 관한 보고는 거의 없으며 구조고정에 대한 연구도 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 PBT섬유의 고강도·고탄성물화를 장기적인 목표로 하여, 일단 PBT 필름의 연신조건에 따른 미세구조형성, 특히 연신온도에 따른 결정구조를 검토하고, 그 물성에 대해 알아보고자 한다. 또한 낮은 Tg(약 25~52°C)로 인한 경시변화와 치수안정성 문제에 대한 해결방안을 제시하고자 하며, 그 방법의 하나로 구조고정

화 공정을 택하여 여러 온도에서의 열처리를 행하여 그에 따른 미세 구조와 물성에 관해서 살펴보고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편 제작

PBT(IV=0.97) pellets을 255°C에서 400kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 용융프레스하고 얼음물에 급랭하여 두께 0.1mm의 평판상 필름을 제조하였다. 이때 얻어진 필름의 밀도는 1.290g/cm<sup>3</sup>로서 결정화도가 약 11%이었다.

### 2.2 연신 및 열처리

수동 연신기를 부착할 수 있는 항온조를 이용하여, 각각 50, 80, 100, 120, 150°C의 온도에서 20mm/min의 속도로 연신하였으며, 이때 시료는 폭 5mm, 길이 20mm로 하였다. 열처리는 50°C에서 연신한 시료를 정상상태에서 30분간 170, 180, 190, 200°C의 온도로 각각 행한 후 그 상태에서 충분히 응력을 완화시킨 후, 각 시료는 분석에 이용하기 전까지 20°C, 65%의 표준조건에서 보관하였다.

### 2.3 구조 분석

연신된 필름과 열처리한 필름의 결정구조를 확인하기 위해 Rigaku사의 D/max-III-A형의 X-선 회절장치로 Ni 필터로 여과한 CuK $\alpha$  선을 이용하여 적도선, 자오선 방향의 X선 회절 프로파일을 얻었다.

밀도는 사염화탄소(CCl<sub>4</sub>, d=1.59)와 헵탄(n-heptane, d=0.68)의 혼합용액으로 23°C에서 밀도구배관법에 의해 측정하였다. 결정화도( $x_c$ )는 시료의 밀도로부터 중량분율에 의한 식(1)에 의해 계산하였으며, 결정( $\alpha$ -결정으로 가정)과 비결정( $\beta$ 결정)의 밀도값은 각각 1.369g/cm<sup>3</sup>, 1.281g/cm<sup>3</sup>를 사용하였다[5].

$$x_c = \frac{\rho_c \cdot (\rho - \rho_a)}{\rho_a \cdot (\rho_c - \rho_a)} \times 100 \quad (1)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 연신온도에 따른 구조변화

Figure 1은 미연신 및 각각의 연신 온도별로 연신된 PBT 필름의 자오선 방향의 X선 회절 프로파일을 나타내었다. PBT는 일반적으로 자오선 방향에서  $\alpha$ 형 결정의 ( $\bar{1}04$ ), ( $\bar{1}05$ ), ( $\bar{1}06$ )면의 회절피크는 각각  $2\theta = 31.5^\circ$ ,  $39.6^\circ$ ,  $47.5^\circ$ 에서 관찰되며,  $\beta$ 형 결정은 ( $\bar{1}04$ ), ( $\bar{1}06$ )면의 회절피크가 각각  $2\theta = 28.2^\circ$ ,  $42.6^\circ$ 에서 관찰된다고 알려져 있다. 연신온도가 50, 80°C인 경우는  $\beta$ 형이, 100, 120°C인 경우에는  $\alpha, \beta$ 형 결정이 혼재되어 있으며, 150°C에서 연신한 경우  $\alpha$ 형의 결정이 우세한 것으로 보인다.

Figure 2는 미연신 및 각각의 연신 온도별로 연신된 PBT 필름의 적도선 방향의 X선 회절 프로파일을 나타내었다.  $2\theta = 17.2^\circ$ ,  $23.6^\circ$ 에서 각각 PBT의 (010), (100)면의 회절피크가 나타난다고 알려져 있다. 연신온도가 증가할수록 (010), (100)면의 피크가 발달되고 있다. 연신온도가 50°C의 경우 (010)면을 나타내는 피크는 거의 완만한

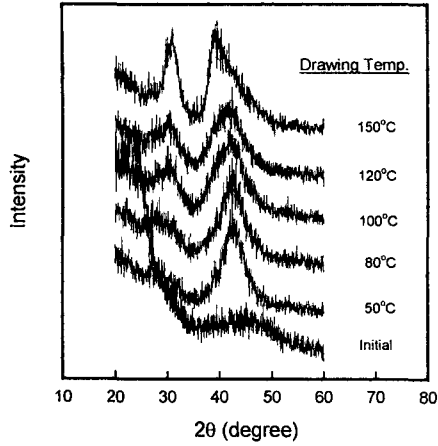


Figure 1. Change of WAXD meridional profiles of drawn PBT films with various drawing temperature.(draw ratio = 3.5)

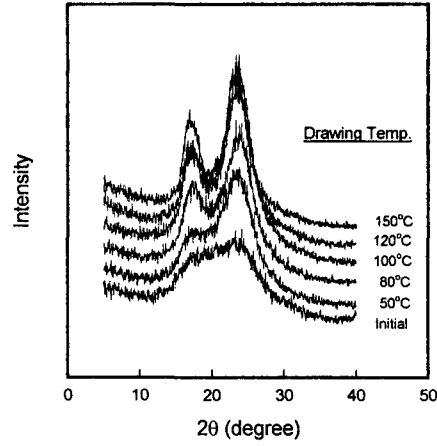


Figure 2. Change of WAXD equatorial profiles of drawn PBT films with various drawing temperature. (draw ratio = 3.5)

피크형태를 보이고 있다. Tadokoro 등[1]은 PBT의 사슬패킹형식을 설명하고 있는데, (010)면은 메틸렌기의 결정배열을, (100)면은 벤젠기의 배열을 나타낸다고 볼 수 있으며, 따라서 50°C에서 연신한 경우 메틸렌기의 배열이 아직 완전하지 못하다고 볼 수 있다. 한편, 연신온도가 증가할수록  $\alpha$  결정의 양이 증가함에도 불구하고 적도선 방향 회절피크위치는 영향이 없는데 이것은 두 결정의 결정격자상수가 비슷하기 때문이다.

### 3.2 열처리온도에 따른 구조변화

Figure 3 은 50°C에서 연신한 필름을 각각의 온도별로 열처리한 PBT 필름의 자오선 방향의 X선 회절 프로파일을 나타내었다. 50°C에서 연신한 필름은  $\beta$ 형 결정이었으나 열처리 온도가 증가할수록 결정구조가  $\alpha$ 형 결정으로 나타나며, 열처리 온도가 200°C인 경우 ( $\bar{1}04$ )면의 회절피크가 발달하고 있음을 볼 수 있다.

Figure 4 는 50°C에서 연신한 필름을 각각의 온도별로 열처리한 PBT 필름의 적도선 방향의 X선 회절 프로파일을 나타내었다. 50°C에서 연신한 필름의 경우 브로드한 피크형태를 나타내고 있으며 열처리온도가 높아질수록 (010)면의 피크가 커지고 (100)면의 피크는 작아지고 있다. 앞서 설명했듯이 (010)면은 결정내에서 메틸렌기의 배열면을, (100)면은 벤젠기의 배열면을 나타내므로, 정상상태에서 열처리를 하는 경우 분자내 메틸렌기 부분이 벤젠고리 부분보다 상대적으로 결정화하기 쉬운 조건이 되므로 메틸렌기의 배열정도가 증가될 것으로 보인다.

### 3.3 연신온도와 열처리온도에 따른 밀도변화

Figure 5 에 각 연신온도별, 열처리 온도별의 밀도변화를 나타내었다. 연신온도가 증가할수록 밀도는 증가하고, 연신온도 150°C에서는 밀도가 가장 큰 값을 나타내고 있다. 하지만 50°C에서 연신한 시료의 경우 원시료보다 낮은 밀도를 나타내고 있는데,

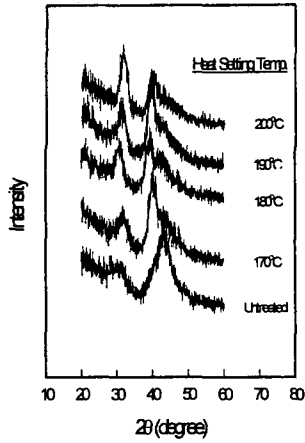


Figure 3. Change of WAXD meridional profiles of drawn PBT films with various heat setting temperature.(drawn at 50°C)

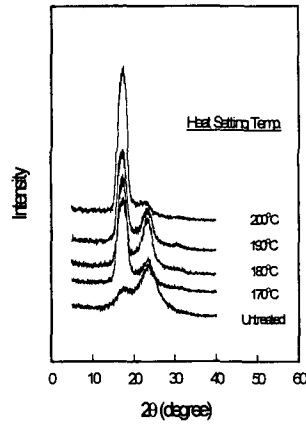


Figure 4. Change of WAXD equatorial profiles of drawn PBT films with various heat setting temperature. (drawn at 50°C)

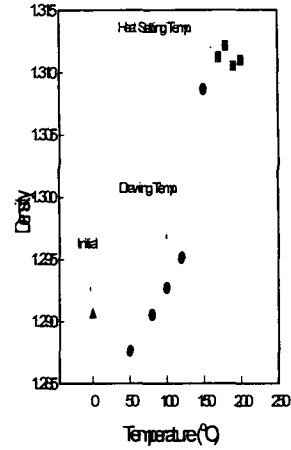


Figure 5. Change of density of drawn PBT films with various drawing and heat setting temperatures.

이것은 연신온도에 따른 결정구조의 차이에서 나타나는 현상으로 보인다. 즉  $\beta$ 형 결정은 메틸렌기의 구조가 모두 trans 구조로서 gauche-trans-gauche의 구조를 가지는  $\alpha$ 형 결정에 비해 그 밀도가 상대적으로 낮으며[1], 또한 연신거동상 네킹이 발생하는 온도대로서 연신이 될수록 결정구조가 마이크로피브릴구조로 전이되는 과정[6]에서 그 내부 구조상에 치밀성은 감소하는 것으로 여겨진다.

열처리온도별로 살펴보면 원시료, 즉 50°C에서 연신한 시료보다 열처리한 시료의 밀도가 매우 증가하였으며, 결정화도는 약 35~37%사이의 값을 나타내고 있다. 따라서 열처리 과정에 의해 시료의 결정화를 촉진시킬 수 있으며, 또한 X-선 회절분석결과와 함께  $\beta$ 형 결정보다  $\alpha$ 형 결정의 구조가 더 치밀함을 확인할 수 있다.

#### 4. 참고문헌

- 1) Mitsuru Yokouchi, Yoshio Sakakibara, Yozo Chatani, Hiroyuki Tadokoro, Tamotse Tanaka, and Kentaro Yoda, *Macromolecules*, **9**, 266(1976).
- 2) I. M. Ward and M. A. Wilding, *Polymer*, **18**, 327(1977).
- 3) Kohji Tashiro, Yuzo Nakai, Masamichi Kobayashi, and Hiroyuki Tadokoro, *Macromolecules*, **13**, 137(1980).
- 4) Fu-Min Lu and J.E. Spuruell, *Journal of Applied Polymer Science*, **31**, 1595(1986).
- 5) P. L. Carr, R. Jakeways, I. L.Klein, I.M.Ward, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **35**, 2465(1997).
- 6) Manisha R. Mathur, Sanjeev R. Shukla, and Prafulla B. Sawant, *Polymer Journal*, **28**, 189(1996).