

## Poly(trimethylene terephthalate) 섬유의 고속방사에 따른 미세구조 형성과 물성

주시환, 조현혹, 鞠谷 雄士\*

부산대학교 섬유공학과, \*東京工業大學 大学院 有機高分子物質専攻

## Fine Structure Formation and Physical Properties of Poly(trimethylene terephthalate) Fibers in High-Speed Melt Spinning

Si Hwan Joo, 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

Poly(trimethylene terephthalate)(이하 : PTT)는 1941년 Caligo Printing Ink 사의 Whinfield와 Dickson에 의해 PET와 함께 처음으로 중합방법이 보고 되었으나, 원료인 1,3-propanediol의 제조가격이 너무 높아 지난 60년간 상업화 및 학문적 연구가 거의 이루어지지 않았다. 최근 미국의 Shell사와 독일의 Degussa(미국의 DuPont)에 의해 1,3-propanediol이 대량생산되면서[1] PTT섬유의 상업적 생산에 점점 관심이 집중되고 있다. 국내에서도 S사 및 H사 등에 의해 제품이 생산되는 등 많은 연구가 진행 중이다. PTT는 methylene unit의 수가 홀수이므로, 짝수인 PET나 PBT에 비해 신축성 및 염색성 등 여러 가지 물성이 뛰어나며, 전반적인 물성은 PET와 Nylon의 중간적 성질을 나타낸다[2]. 따라서 이러한 PTT섬유의 공업적 생산기술에 대한 연구가 절실히 요구되는 실정이다.

한편, 고속용융방사법은 현저한 분자사슬의 배향과 배향유도결정화가 동시에 발생하는 공정[3]으로 섬유를 연신공정을 거치지 않고 방사공정 단계만으로 제조할 수 있도록 하는 것이며, 생산성의 향상이라는 순수한 경제적 측면과 새로운 특성을 가지는 섬유용도의 개발이라는 기술적인 면을 동시에 만족시키는 것을 목적으로 하지만, 보다 큰 목적은 안정성이 높은 DTY(draw textured yarn)용 원사의 공급이라 할 것이다. 고속방사 공정에 있어서 섬유구조는 흔히 넥크상 변형(neck-like deformation)이라고 불리는 과도한 인장변형 하에서 발현하게 되는데, 일반적으로 이러한 고분자의 성형중에 형성되는 모폴로지적인 구조는 성형품의 물리적, 광학적 등 많은 물성에 영향을 미치게 되므로 고분자 성형거동의 실험적 및 이론적인 조사를 통한 구조 발현의

메카니즘을 분석하는 것은 매우 중요하다.

더욱이 PET섬유와는 달리 PTT에 대한 고속용융방사에 관한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 PTT섬유의 대량생산을 목표로 하여, PTT섬유의 고속방사를 통하여 얻어진 섬유의 구조형성과 물성을 검토하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 용융방사

사용한 PTT pellet은 I.V가 0.92(dl/g)이며, 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 3단계로 각각 3.90g/min, 4.96g/min, 6.20g/min으로 유지하여 방사하였으며, 이때 방사온도는 270℃이었다. 토출된 폴리머는 방사구름 아래 330cm에 위치한 고속권취장치에 의해 권취되었다.

### 2.2 섬유의 구조 및 물성

광각 X선 사진은 Rigaku사의 X선발생장치를 이용하여 Ni필터를 이용하여 단색화한 CuK $\alpha$  선을 광원으로 하여 R-AXIS DS3 Imaging Plate를 이용하여 촬영(측정조건은 40kV, 25mA, 30분)하였으며, 적도선 방향의 X-선 회절 강도분포곡선을 얻었다.

복굴절률의 측정은 Carl Zeiss사의 간섭현미경에 의해 측정하였다. 밀도는 밀도구배관을 이용하여 측정하였고, 사염화탄소와 헵탄의 혼합액을 이용하여 구배액을 만들어 측정하였으며, 측정온도는 23℃로 하였다.

각 시료의 열적 특성을 알아보기 위하여 시차주사열량계(DSC-50, Shimadzu)를 이용하여, 실온에서 260℃까지의 온도범위에서 N<sub>2</sub> 분위기하 승온속도 10℃/min로 실시하였다.

온도에 따른 비결정분산의 정도는 동적 점탄성측정장치(Rheovibron DDV-II-C, Toyo Baldwin)를 이용하여 승온속도 2℃/min로 측정하였다.

그리고 섬유의 기계적 물성을 평가하기 위하여 인장 시험기(Tinius Olsen 1000)를 이용하였으며, 이로부터 초기탄성률을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 4.96g/min의 토출량에 대해 방사속도에 따른 X선 회절 사진 결과를 나타낸 것이다. 1~2km/min에서는 무정형의 halo를 나타내고, 3km/min부터 결정회절이 전체적으로는 브로드하고, 배향성이 아주 나쁘지만 적도선 방향으로 회미하나마 회절아크를 확인할 수 있으므로, PTT섬유의 경우도 고속방사의 특징인 배향유도결정화가 3~4km/min에서 나타남을 알 수 있다.

Figure 2는 PTT섬유의 적도선 방향의 X선 회절 강도분포곡선을 나타낸 것으로, 방사속도 2km/min까지는 회절곡선이 완만하며, 3km/min에서  $2\theta = 15.6^\circ$  부근에서

(010)면의 회절이 나타나기 시작하여 방사속도가 증가할수록 회절곡선은 예리해짐을 볼 수 있다. 이것은 방사속도에 따른 배향결정화에 의한 것으로 Figure 1에서의 X선 회절사진과 일치함을 볼 수 있다.

Figure 3은 방사속도에 따른 PTT섬유의 복굴절률을 나타낸 것이다. 방사속도가 증가함에 따라 복굴절률은 4km/min까지 급격한 증가를 나타낸 후 5~6km/min에서는 복굴절률의 증가를 나타내지 않았다. 이러한 결과를 광각 X선 회절사진의 결과와 함께 검토해 보면, 방사속도에 따라 배향에 따른 결정성은 증가하지만 비결정영역의 분자배향은 방사속도 4km/min를 기준으로 오히려 낮아지는 것으로 생각할 수 있다.

Figure 4는 방사속도에 따른 PTT섬유의 DSC thermogram을 나타낸 것으로, 방사속도의 증가에 따라 저온결정화 피크( $T_c$  cold)의 크기는 감소하고 피크 온도는 저온쪽으로 이동하고 있다. 이는 PTT섬유의 방사과정중에 방사속도가 증가할수록 섬유의 고화에 앞서 방사된 섬유내에서의 분자배향의 증가 때문이며 복굴절률과 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있다. 즉, 피크 크기의 감소는 방사속도의 증가에 의한 결정화의 진행을 의미하며, 피크 온도의 저하는 미결정화 부분의 결정화의 진행을 의미하는 것이다[4]. 방사속도 3~4km/min에서 저온결정화 온도가 사라지는 것으로부터 이 속도 부근에서 배향결정화가 크게 진행됨을 알 수 있다. 그러나, 방사속도가 증가할수록 일반적으로 고속방사에서 보이는 용점상승은 나타나지 않았다.

#### 4. 참고문헌

- 1) Br. Patent 578,097
- 2) I. M. Ward and M. A. Wilding, *J. Polym. Sci., Poly. Phys.*, **14**, 263(1976)
- 3) J. Shimizu et al. *Sen-i Gakkaishi*, **33**, 5(1977)
- 4) E. A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Chap. 7, Academic Press, N. Y., 1983

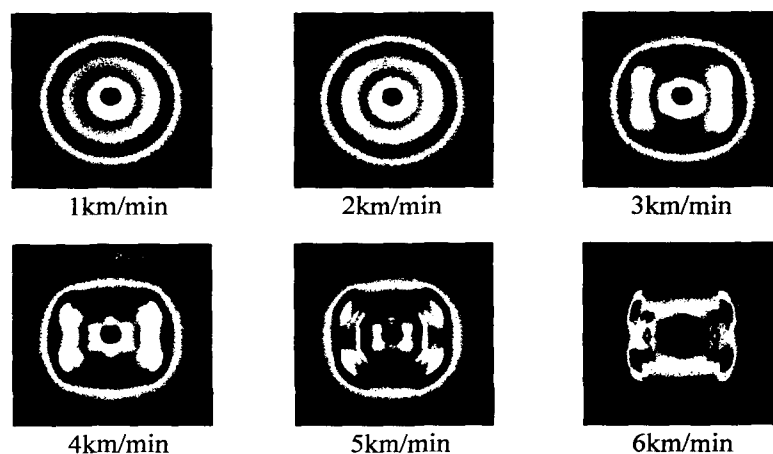
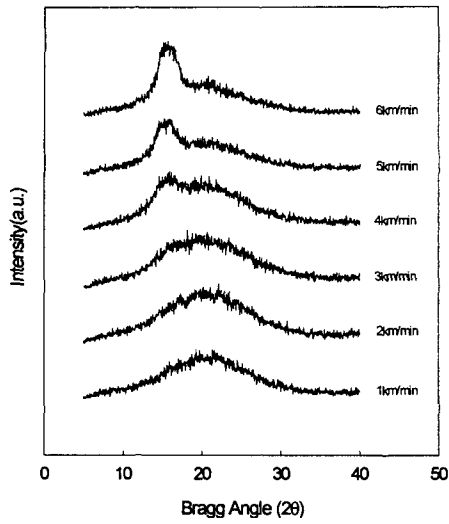
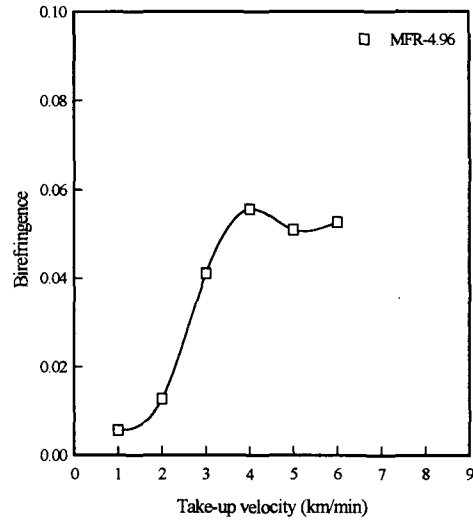


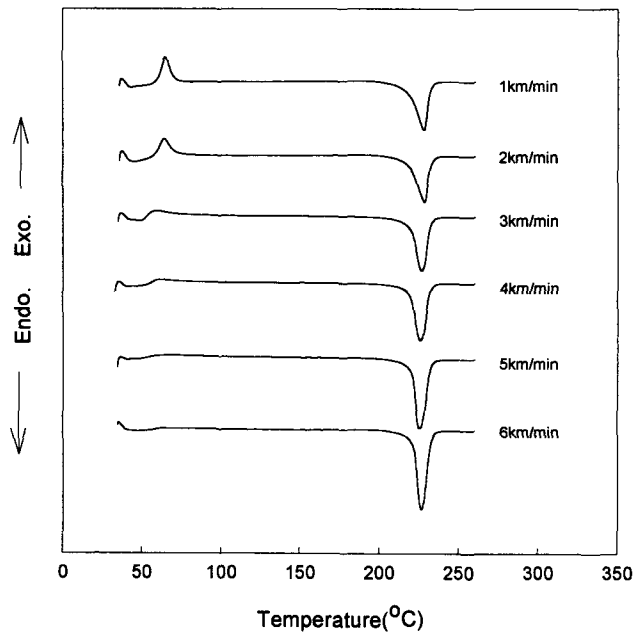
Figure 1. Wide angle X-ray diffraction patterns with take-up velocity for PTT fibers.



**Figure 2.** Wide-angle X-ray equatorial scans of PTT fibers vs. the take-up velocity.



**Figure 3.** The change of birefringence with take-up velocity for PTT fibers.



**Figure 4.** DSC thermograms for PTT(MFR=4.96g/min) fibers produced at various take-up velocities.