

타이어코드용 PEN섬유의 반복신장 피로에 따른 미세구조와 물성

김명우, 조현혹, 박종범*

부산대학교 섬유공학과

*동부산대학 섬유디자인과

Fine Structure and Physical Properties of PEN Fiber with the Repeated Extension Fatigue

Myung Woo Kim, Hyun Hok Cho and Jong Bum Park*

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

*Department of Textile Design, Dongpusan College, Pusan, Korea

1. 서 론

Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate)(PEN)은 그 주사슬에 PET의 벤젠고리 대신 나프탈렌 고리로 치환된 구조로 인하여 PEN섬유는 내열성, 탄성계수(modulus), 형태안정성(dimensional stability), 내화학성 등에서 PET에 비해 우수한 장점을 갖고 있으며, 따라서 고온, 고습한 환경에서도 기계적 성질을 오랫동안 유지할 수 있다. 그리고 중합 및 방사 등의 제조 공정이 PET와 유사하여 향후 고강력, 고품태안정성 산업용사에서 획기적인 변화를 가져올 것으로 기대된다. 또한 Aramid에 비해 저가이며, Nylon, Rayon과는 달리 수분이 증가할 때에도 탄성계수, 강력, 크리이프(creep), 내구성이 비교적 안정하게 유지된다. 이러한 PEN의 특성으로 섬유부문에서 가장 적용이 확실시되는 분야로는 타이어코드를 꼽을 수 있다. PEN은 뛰어난 형태안정성, 내열성, 내습윤성 및 내화학성 등의 성질을 가지고 있으므로 타이어 보강재로 사용하기에 가장 적합하다. PEN의 높은 가격으로 인하여 호스(hose), 벨트, 전기절연체, 산업용 여과지와 같은 분야에서 사용되지 않고 있지만, 타이어코드 분야에서는 이미 일본의 Bridge Stone사는 PEN을 보강재로 사용한 타이어를 생산 중에 있으며(Regno-7000[®] series), 유럽의 Pirrelli사도 PEN을 이용한 고성능 타이어(PZero[®])를 생산하고 있다[1].

PEN, PET, Nylon 등과 같이 타이어코드용으로 사용되는 섬유는 타이어 내에서 계속적인 신장, 굽힘 및 압축변형을 받기 때문에 이들로 인하여 내피로성이 아주 중

요한 의미를 가진다. 이러한 타이어코드용 섬유의 내피로성에 가장 큰 영향을 미치는 것은 섬유의 미세구조중 주로 결정영역보다는 비결정영역의 구조이고, 피로를 가했을 때 크랙의 성장으로 인해 내피로성이 감소하며 파단이 일어난다. 따라서 내피로성을 증가시키기 위해서는 미세구조를 제어하는 것이 필수적이며, 명확하지는 않지만 일반적으로 미결정의 크기가 작고, 결정을 연결하는 tie chain이 많은 구조일수록 내피로성이 좋다고 알려져 있다[2].

Cho 등[3, 4, 5]은 PET섬유에 반복신장 피로를 가한 후 TL법으로 섬유의 내피로성 평가를 하여 섬유의 장주기 구조가 내피로성에 미치는 영향을 검토하였으며, 반복신장 피로에 따른 PET섬유의 미세구조와 물성을 피로횟수의 변화에 따라 검토하였다. Lee[6]는 반복신장 피로에 따른 미세구조와 물성의 변화에 있어 피로초기에는 strain-hardening현상의 기여가 우세하고, 피로횟수가 증가하면 분자사슬의 절단현상의 기여가 우세하다고 하였고, 장주기가 작은 미세구조를 가진 시료일수록 경과시간에 따른 물성의 변화가 적다는 것을 알아내었다.

본 연구에서는 타이어코드용 PEN 섬유에 있어 반복신장 피로에 따른 피로초기 및 피로횟수의 증가에 따른 구조와 물성의 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 시료

실험에서 사용된 시료는 H사에서 제조한 PEN 타이어코드용 원사이며, 이 원사의 방사조건은 Table 1 과 같다.

Table 1. Spinning conditions of PEN fiber

Intrinsic viscosity (dl/g)	0.93
Spinning speed (m/min.)	380
Spinning temperature (°C)	315
Draw ratio	6.58
Denier	1500/249

2.2 피로시험

본 실험실에서 제작된 반복신장 피로시험기를 이용하여 상온에서 시료에 1×10^4 , 3×10^4 , 10×10^4 , 30×10^4 , 50×10^4 사이클의 피로를 부가하여 시료를 준비하였다. 반복신장 피로조건은 Table 2와 같다.

2.3 X선 회절분석

Rigaku사의 D/max-III-A형의 X-선 회절장치로 Ni 필터로 여과한 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이

용하여 적도선 방향의 광각 X선 회절 강도 분포곡선을 얻었다.

Table 2. Condition of repeated extension fatigue

Specimen length	50 cm
Extension	3 %
Pretension	25 gf
Frequency	5 Hz

2.4 열적 특성

각 시료의 열적 특성을 알아보기 위하여 시차주사열량계(DSC-50, Shimadzu)를 이용하여 측정하였다. 시료 무게는 3mg으로 하였고, N₂ 분위기하에서 측정하였다. 승온 속도는 10℃/min로 하였고 30℃에서 330℃까지 측정하였다.

2.5 인장강신도

섬유의 기계적 물성은 인장시험기(Fategraph-M, Texttechno Co., Germany)를 이용하여 상온에서 측정하였으며, 시료길이는 20mm, 인장속도는 20mm/min의 조건으로 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 반복신장 피로에 따른 시료의 적도선 방향의 X선 회절 강도 분포 곡선을 나타낸 것이다. 회절곡선은 $2\theta = 15.6, 23.3, 27.1^\circ$ 에서 각각 α 형 결정의 (010), (100), ($\bar{1}$ 10)면에 해당하는 피크가 나타나는 것으로 보아 본 실험의 시료는 대부분 α 형 결정으로 이루어져 있으며, 배향이 잘되어 있음을 알 수 있다[7]. 피로횟수의 증가에 의한 회절곡선의 변화는 거의 보이지 않고 있다. 이는 Lee[6]가 타이어코드용 PET 섬유의 피로시험에서 보인 것처럼, 본 실험 조건에 따른 반복신장 피로에 의해서는 결정영역의 미세구조가 변화하지 않음을 알 수 있다. Figure 2는 반복신장 피로에 따른 시료의 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 피로횟수가 증가하여도 용융온도(T_m)의 변화는 거의 없음을 알 수 있다. 이 결과 역시 X선 회절 강도 분포 곡선에서 나타난 것처럼 반복신장 피로에 따른 결정영역의 변화가 거의 없음을 나타내고 있다.

Figure 3은 반복신장 피로에 따른 시료의 파단강도의 변화를 나타낸 것이다. 피로 횟수 50만 사이클의 피로에 의한 파단강도가 많이 감소하고 있다. 이는 반복신장에 의해 비결정영역의 분자사슬이 절단되어 defect가 증가하기 때문이라고 생각할 수 있다. Figure 4는 반복신장 피로에 따른 시료의 파단신도의 변화를 나타낸 것이다. 피로횟수의 증가에 따라 파단신도는 조금씩 감소하고 있다. 이는 반복신장 피로가 증가할수록 비결정영역의 가역적인 분자사슬의 절단효과가 크기 때문이라고 할 수 있다.

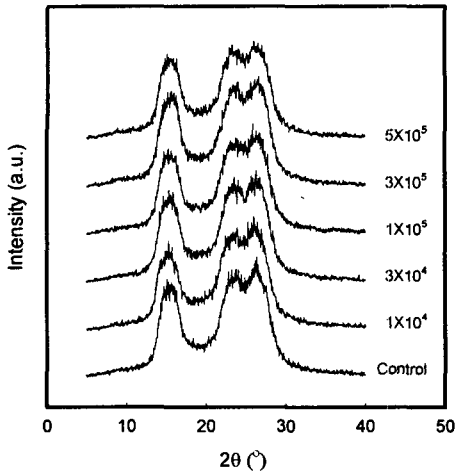


Figure 1. WAXD equatorial scans of PEN fiber with the number of fatigue cycles.

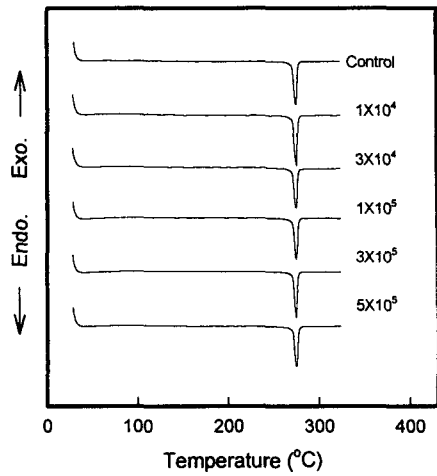


Figure 2. DSC thermograms of PEN fiber with the number of fatigue cycles.

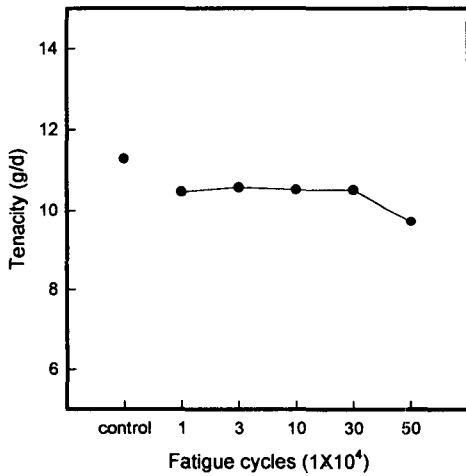


Figure 3. Change of tenacity of PEN fiber with the number of fatigue cycles.

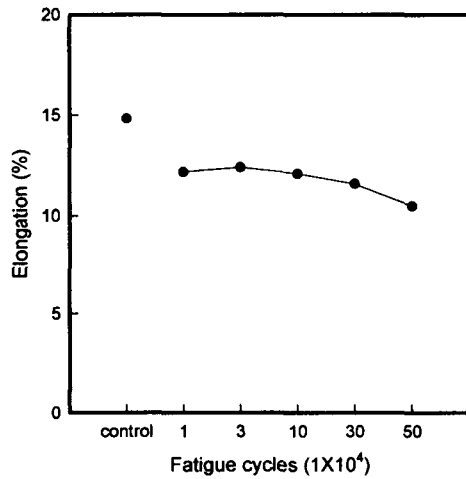


Figure 4. Change of elongation of PEN fiber with the number of fatigue cycles.

4. 참고문헌

- 1) 특허청, "2000신기술 동향조사 보고서-고기능성 섬유소재", 2000.
- 2) 劉嘉慧, 団野哲也, 橋本壽正, 宮坂啓象, 三石幸夫, *日本纖維學會誌*, **40**, 57(1984).
- 3) H. H. Cho, S. J. Kim, and M. S. Rhim, *J. Korean Fiber Soc.*, **29**, 57(1992).
- 4) H. H. Cho and K. H. Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **31**, 780(1994).
- 5) H. H. Cho, K. H. Lee, and Y. H. Bang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 90(2000).
- 6) K. H. Lee, Ph.D. Dissertation, Pusan National University, Pusan, 1998.
- 7) C.J.M. van den Heuvel, E.A. Klop, *Polymer*, **41**, 4249(2000).