고장력 열처리한 Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) 섬유의 미세구조와 물성

김준희, 김경효, 박종범*, 조현혹
*부산대학교 섬유공학과, *동부산대학 섬유디자인과*

Fine Structure and Physical Properties of Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) Fibers with High Tension Annealing

Joon Hee Kim, Kyoung Hou Kim, Jong Bum Park* and Hyun Hok Cho
Deparment of Textile Engineering, Pusan National University, Busan, Korea
**Deparment of Textile Design, Dongpusan College, Busan, Korea*

1. 서 론

Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate)(PEN)는 주사슬에 PET의 벤젠링 대신에 나프탈렌링을 가지고 있어서 PET보다 분자사슬이 훨씬 더 강직하여 보다 좋은 기계적 물성과 치수안정성을 가진 소재로 알려져 있다. 또한 PEN섬유는 열수축률과 탄성률이 레이온 섬유에 가장 근접해 있고 PET보다 높은 유리전이 온도를 가짐으로써 열안정성이 우수하며 화학적 안정성 또한 뛰어나므로 타이어 코드용 섬유로 널리 알려져 있다.

열처리는 배향성을 가진 고분자 물질의 결정화 공정에서 매우 중요한 단계 중 하나이다. 그러므로 PEN섬유의 열처리에 따른 분자 배향성, 결정화 거동 등의 구조적인 변화와 기계적 물성 등에 관한 연구 또한 활발하게 이루어져 왔다. 그러나 PEN섬유는 강직한 나프탈렌링 때문에 분자 사슬의 유동성이 부족하여 일반적인 열처리를 통해서는 안정된 분자 사슬을 얻기 힘든 결점이 있다.

열처리 방법에 관한 수많은 연구 중에 고장력 열처리는 높은 초기 탄성률과 인장 강도를 부여함으로써 기계적 물성을 향상시킨다고 보고되어 있다[1,2]. 현재까지의 PEN 섬유의 제조는 1km/min 이하로 방사된 POY를 최대연신비 4배 이상 연신하여 소정의 물성을 얻는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 연신된 시료와 유사한 배향 및 결정화 정도를 가질 것으로 생각되어지는 4km/min로 고속 방사된 PEN섬유에 고장력 열처리를 도입함으로써 분자 사슬의 불완전한 배향성과 결정성을 향상시키는데 목적을 두었다. 그리고 이러한 미세구조의 제어를 통하여 PEN섬유의 미세구조 분석 및 물성 평가를 수행하였다.

2. 실 험

2.1. 방 사

고상 중합에 의해 제조된 I.V가 0.91(dl/g)인 PEN pellet을 사용하여 진공건조기로 140℃에서 8시간 이상 예비 건조하였다. 방사장치는 내경이 25mm인 extruder와 gear pump로 구성된 장치로, 직경이 1mm인 노즐을 통해서 토출량을 5g/min으로 고정하여 방사하였고, 이때 방사온도는 315℃이었다. 토출된 폴리머는 방사구금 아래 330cm 지점에 설치된 고속권치장치를 이용하여 4km/min의 속도로 권취하였다.

2.2. 열처리

열처리에 사용된 시료는 방사속도가 4km/min인 섬유로, 고장력 열처리와 정장 열처리를 130℃, 160℃, 190℃, 220℃에서 각각 수행하였으며, 고장력 열처리는 130℃, 160℃, 190℃, 220℃에서의 파단 강도의 90%에 해당하는 장력을 부여했다.

2.3. 미세 구조 분석

결정 구조 변화를 관찰하고자 X선 회절장치(D/max-III-A type, Rigaku Co. Japan)에서 40kV-20mA의 조건으로 형성되는 X선을 Ni필터로 여과한 CuKα선을 이용하여 광각 X선 회절 곡선을 얻었다. 밀도는 사염화탄소(비중 : 1.59)와 헵탄(비중 : 0.68)의 혼합액을 사용한 밀도구배관을 23℃로 유지한 상태에서 측정하였다. 복굴절은 편광현미경(Olympus B201, Berek compensator)을 이용하여 시료의 지연시간과 직경을 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 정장 열처리에 따른 PEN섬유의 적도선 방향 광각 X선 회절 강도 분포 곡선을 나타낸 것이다. 4km/min의 속도로 방사된 PEN섬유는 2θ=18.6°, 26.9°에서 회절피크가 발달하고 있는데, 이것은 PEN의 β형 결정의 (020), (200)면에 해당한다. 정장 열처리한 PEN섬유는 온도가 160℃, 190℃, 220℃로 높아짐에 따라 회절피크의 큰 변화는 보이지 않았으나, 2θ=15.7°부근에서 약간의 피크의 흔적이 보이며 이것은 PEN의 α형 결정의 (010)면에 해당한다. 하지만 정장 열처리에 의한 PEN섬유의 결정전이는 거의 없다고 보여진다. Figure 2는 고장력 열처리에 의한 PEN섬유의 광각 X선 회절 강도 분포 곡선을 나타내었다. 고장력 열처리 온도가 증가함에 따라 2θ=18.6°의 β형 결정에 해당하는 회절 피크는 소실되고 2θ=15.7°, 23.3°, 27.1°에서 회절피크가 발달하는데, 이것은 PEN섬유의 α형 결정의 (010), (100), ($\bar{1}$10)면에 해당한다.

상기의 실험 결과를 통해 분자사슬의 운동이 활발한 220℃의 고온 영역에서라도 정장 열처리와 같이 장력이 거의 0에 가깝다면 결정의 전이는 거의 없음을 알 수 있고, 고장력 열처리와 같이 내부 사슬에 작용하는 응력이 크게 되면 130℃의 비교적 낮은 온도에서도 코일형의 β형 결정에서 분자 사슬이 신장된 α형 결정으로 쉽게 전이됨을 확인할 수 있었다.

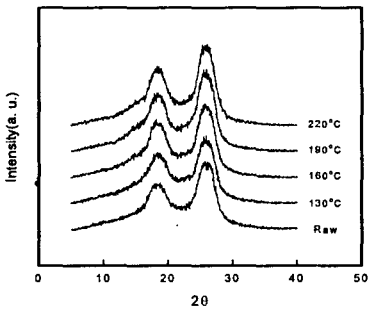

Figure 1. WAXD diagrams with various annealing temperatures for constant length annealing.

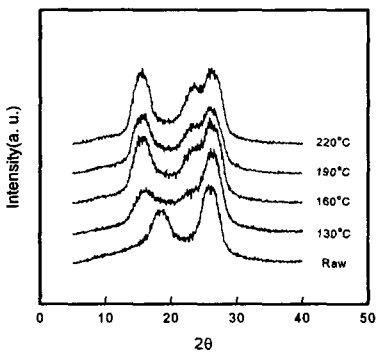

Figure 2. WAXD diagrams with various annealing temperatures for high tension annealing.

4. 참고 문헌

1. A. Susuki and C. Koide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 61-67(2000)

2. A. Nagai, Y. Murase, T. Kuroda, M. Matsui, Y. Mitsuishi and T. Miyamoto, *Sen-i Gakkaishi*, **51**, 10(1995)