

UV-B 조사에 의한 웨빙용 PET 필라멘트의 취화 거동

김유겸, 김갑진*

한국원사직물시험연구원, *경희대학교 환경-응용화학대학 고분자 및 섬유재료공학전공

Degradation behavior in UV-B irradiation of PET filaments for webbing

You-Kyum Kim and Kap-Jin Kim*

FITI Testing & Research Institute, Seoul, Korea

*Department of Polymer & Fiber Materials Engineering, Kyunghee University, Yongin, Korea

1. 서론

자동차에 장착되어 폐차시까지 사용되는 안전벨트용 웨빙은 일정 수준이상의 인장강도를 지속적으로 유지하여 착용자를 사고로부터 보호하는 중요한 역할을 하는 섬유 제품이다. 그러나 차량에 처음 장착되었을 때의 초기 인장강도가 사용 기간 증가에 따라 점차 저하된다. 웨빙의 사용 시간 증가에 따른 인장강도 저하의 주요 원인을 구성 PET 필라멘트의 취화로 생각할 수 있다. 따라서 웨빙의 구성 소재인 PET 필라멘트가 환경 요인에 의하여 취화되는 과정을 확인하고자 온도와 UV-B 자외선 조사에 의한 가속실험을 실시하였다. 가속실험을 통하여 웨빙 제작용 PET 필라멘트의 내부 미세구조의 변화 그리고 분자량 변화를 확인하여, 웨빙용 PET 필라멘트의 환경 요인에 의한 취화를 억제시켜 웨빙의 내구성을 향상시킬 수 있는 방법을 제시하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료

국내에서 제조된 PET 필라멘트(1500denier/150filament/301S)를 복합가속시험기[1]내에 무긴장 상태로 paper board에 감아 노출면은 UV-B 자외선이 조사되도록 하였으며, 반대쪽 면은 자외선에 노출되지 않고 온도에만 노출되도록 하였다. 실험전 유지 성분을 에틸알콜에 침지하여 제거하였다.

2.2. 온도/UV-B 자외선 조사 가속 실험

복합가속시험기에 준비된 시험편을 넣고 1, 10, 20, 50, 100, 150, 200시간 동안 70, 80, 90℃로 각각 처리하였다. 이때 챔버내의 순환에 의해 비노출면의 필라멘트가 고르게 온도와 산소에 접하도록 하였다. 이때 자외선 조사는 UV-B 형광램프에 의해 irradiance 0.55W/m²(at 313nm)로 하였다.

2.3. 인장강신도 측정

각 시간동안 온도/자외선 처리한 필라멘트를 3개씩 채취하여 인장강신도 시험기 (Instron Co. Model Instron 4302)를 이용하여 gauge length 200mm, crosshead speed 100mm/min으로 파단시 인장강신도를 측정하여 평균하였다.

2.4. 밀도 측정

온도/자외선 처리한 필라멘트를 채취하여 밀도구배관법에 의하여 밀도를 측정하였다. carbon tetrachloride($\rho=1.58\text{g/cm}^3$)와 *n*-heptane($\rho=0.68\text{g/cm}^3$)의 혼합액으로 채워진 밀도구배관(DAVENTEST, England)을 이용하여 23℃에서 측정하여 무게분율 결정화도를 계산하였다. 결정과 비결정 영역의 밀도는 각각 1.455g/cm³, 1.335g/cm³으로 계산하였다.

2.5. DSC에 의한 열분석

각 시간 동안 온도/자외선 처리한 필라멘트를 채취하여 40~280℃까지의 온도 범위에서 승온 속도 20℃/min로 질소 분위기하에서 DSC(Perkin Elmer, DSC-7) 분석을 실시하였다.

2.6. 고유점도 측정 및 분자량 계산

각 시간동안 온도/자외선 처리한 필라멘트를 채취하여 Phenol : 1,1,2,2- tetrachloroethane (60:40, w/w)의 혼합액을 용매로 하여 110℃에서 용해시킨 후 Cannon Ubbelohde Viscometer Type 1B 자동 점도 측정기 (TAMSON사, TV2000/AKV)를 사용하여 상대 점도를 30℃에서 측정하였다. 고유점도 $[\eta]$ 를 환산하고 이를 다음 식에 대입하여 수평균 분자량, M_n 을 계산하였다[2].

$$[\eta] = 1.070 \times 10^{-3} M_n^{0.648} \quad (2)$$

2.7. 전자현미경 관찰

각 시간동안 온도/자외선 처리한 필라멘트를 채취하여 Jeol사 전자현미경(Model JSM-820)으로 표면의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인장강신도 측정 결과

Fig. 1에서 각 온도에서 자외선 조사한 필라멘트 시료의 인장강도 저하율이 자외선 미 조사 시료에 비하여 가속실험 처리 시간이 길어질수록 매우 증가한다. 반면 자외선을 조사하지 않은 시료들은 Fig. 1(b), Fig. 2(b)와 같이 인장강도 및 신도의 변화가 거의 나타나지 않았다.

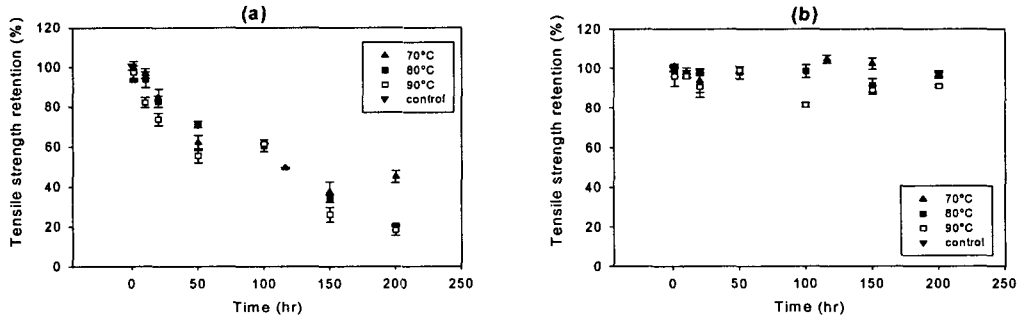


Figure 1. Changes in tensile strength retention (%) as a function of time during accelerated test for PET filaments at each temperature. (a) UV exposed, (b) UV unexposed.

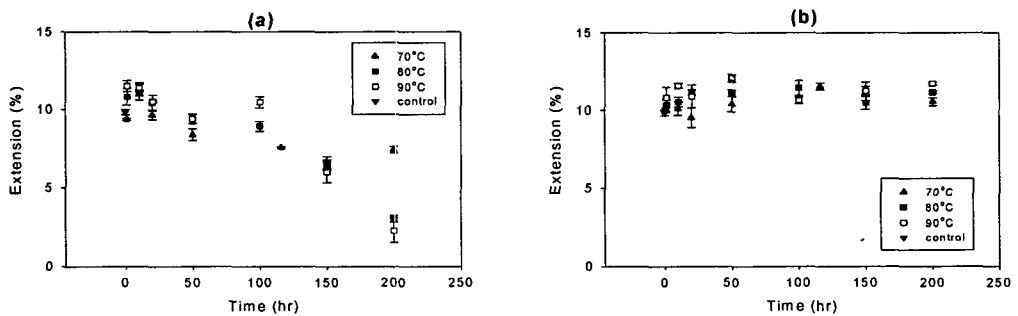


Figure 2. Changes in extension (%) as a function of time during accelerated test for PET filaments at each temperature. (a) UV exposed, (b) UV unexposed.

자외선을 조사하지 않은 시료는 온도 처리 효과에만 노출되었으므로 고온에서 산소와 결합하여 취화되는 thermal oxidation 현상이 발생하여 인장강도 저하를 초래할 것으로 예상되었으나, 복합 시험 처리 후 인장강도 측정 결과에서 이러한 현상이 발생한 것으로 판단하기 어렵다. 따라서 온도 처리에 의한 thermal oxidation으로 인장강도가 저하되는 현상은 관찰할 수 없었다. 그러므로 차량 실내 온도가 90℃에 이르더라도 PET 웨빙이 자외선 조사없이 고온에 의해 산화되어 인장강도가 급격히 저하될 가능성은 적을 것으로 생각된다.

3.2. 결정화도 변화

Fig. 3(a)에서 자외선을 조사한 시료들은 처리시간의 길어짐에 따라 각 온도에서 결정화도가 증가하는 경향을 보이고 있어 자외선 조사가 결정화도 증가에 직접적인 영향을 미치는 것으로 생각된다. 자외선 조사에 의해 결정화도가 증가되는 chemicrystallization[3]현상이, PET 필라멘트에서 대한 UV-B 자외선 조사에 의해서 발생된다. 이는 비결정 영역을 중심으로, 분자쇄가 절단시켜 낮은 온도에서도 결정을 형성할 수 있는 충분한 mobility를 갖게 하여 재결정을 생성하는 것으로 생각된다.

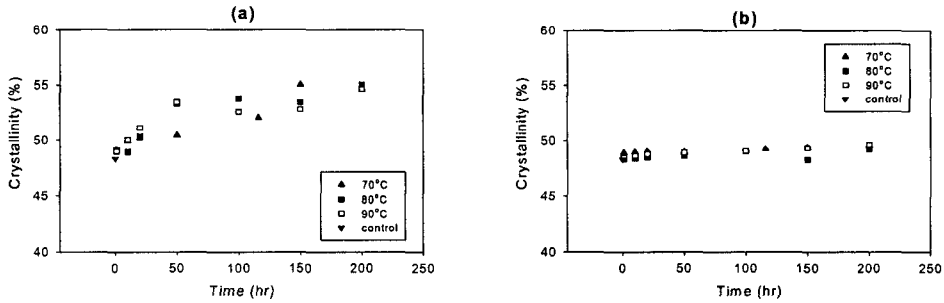


Figure 3. Changes in crystallinity (%) as a function of time during accelerated test for PET filaments at each temperature. (a) UV exposed, (b) UV unexposed.

3.3. DSC 분석

DSC 열분석 결과(Fig.4)에서, 첫째, 각 온도에서 자외선 조사 시료가 자외선 미 조사 시료보다 용융 피크가 크며, 둘째, 자외선 조사 시간이 증가할수록 피크의 폭이 좁아지고 반면 크기는 커진다. 셋째, 각 온도의 초기 100시간까지 자외선 조사 시료에서 이중 용융 피크(double melting peak)가 관찰된다. 넷째, 이중 용융 피크가 나타나는 자외선 조사 시료들은 처리 시간 증가에 따라 고온(256°C 내외)의 용융 피크가 작아지는 반면 저온(251°C 내외)의 용융피크는 커지는 현상을 보인다.

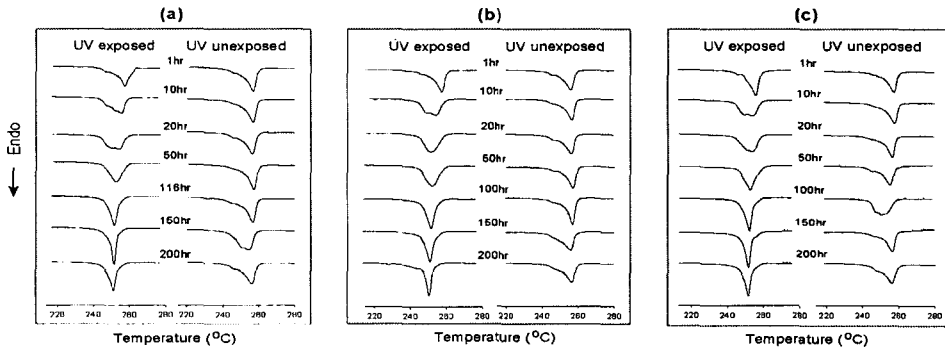


Figure 4. Changes of DSC thermogram as a function of time during accelerated test for PET filaments at each temperature in scan rate 20°C/min. (a) 70°C, (b) 80°C, (c) 90°C.

자외선 조사에 의하여 섬유 내부 고분자쇄의 mobility가 증가하여 비결정 영역이 결정 영역으로 확산되어 재결정이 형성되는 chemicrystallization이 진행되어 결정량은 증가하는 대신 결정의 크기는 작게 균일화되어 분포가 좁아지게 된다. 따라서 자외선 조사 시간 증가에 따라 용융피크의 폭이 좁아지지만 용융열은 증가한다. 반면 자외선을 조사하지 않은 시료들은 용융점의 저하 현상은 나타나지 않아 재결정 형성등의 내부 구조 변화는 없는 것으로 생각된다. 한편 승온속도 변화 실험을 통하여 이중 용융피크는 자외선 조사시 재결정에 의한 결정으로부터 발생하는 것으로 확인하였다. 따라서 자외선 조사에 의하여 웨빙의 결정화도는 증가할 수 있으며, 이러한 결정화도의 증가는 웨빙의 initial modulus는 증가시킬 수 있으나, 섬유의 결정 영역이 절단되고, 절단된 결정간의 계면이 증가되기 때문에 인장강도의 저하가 초래되는 것으로 생각된다.

3.4. 분자량 변화

PET 필라멘트에 대한 가속 처리 후 분자량 측정 결과, Fig. 5와 같이 자외선을 조사한 경우 분자량의 감소가 크게 나타난 반면 자외선을 조사하지 않은 시료는 분자량 감소가 거의 나타나지 않았다. 즉 PET 필라멘트의 인장강도 저하는 자외선 조사에 의한 photodegradation으로부터 발생한 반면, 90°C이하의 온도 처리만으로는 분자량 변화와 인장강도 변화의 상관관계로부터 thermal oxidation이 발생하였다고 생각하기 어렵다.

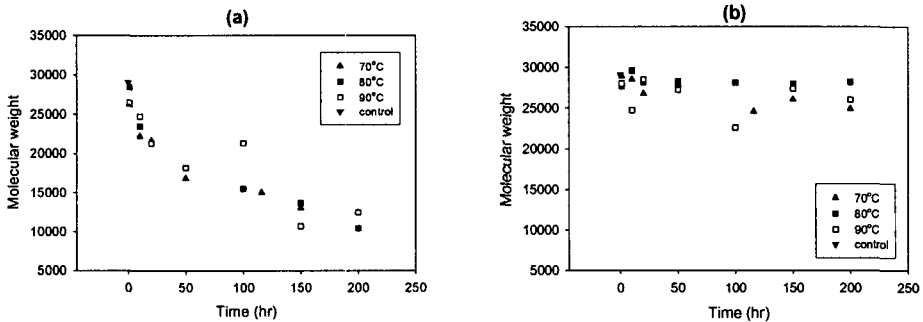


Figure 5. Changes in molecular weight as a function of time during an acceleration test for PET filaments at each temperature (a) UV exposed, (b) UV unexposed.

3.5. 전자현미경 관찰 결과

Fig. 6과 같이 자외선을 조사한 후 섬유축 방향으로 갈라지는 현상은 높은 연신비를 갖는 웨빙용 PET 필라멘트가 자외선 조사에 의해 섬유 축과 수직 방향으로의 molecule이 절단되어 fibril 형태로 갈라지기 때문으로 생각된다.

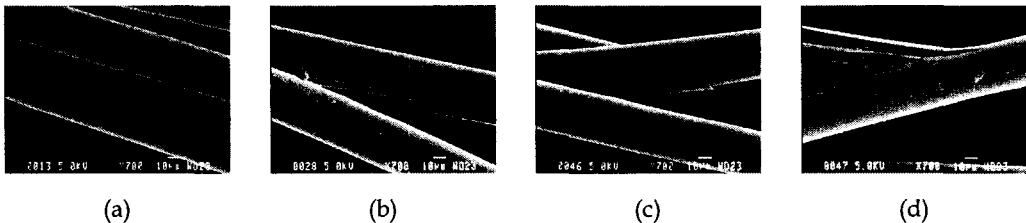


Figure 6. Surface observation for acceleration tested PET filaments with SEM. (a) control, (b) 80°C, 200hr, UV exposed, (c) 90°C, 150hr, UV exposed, (d) 90°C, 200hr, UV exposed.

4. 결론

웨빙용 PET 필라멘트에 대한 UV-B 조사시 자외선 조사 시간 증가에 따라 결정화도는 증가하는 chemicrystallization이 확인되었다. 자외선 조사에 의한 인장강도 저하는 분자량 감소에 따른 것이며, 90°C정도의 고온에서도 thermal oxidation은 발생하지 않지만, UV-B 조사에 의한 필라멘트 취화가 웨빙의 강도 저하를 유발하는 가장 직접적인 환경 원인으로 판단된다. 따라서 자동차 안전벨트용 웨빙을 제작하는 PET 필라멘트는 자외선에 대한 저항성이 갖도록 자외선 안정제를 첨가하거나 또는 염색시 자외선을 흡수하는 염료를 사용하는 등의 개선책이 제시될 경우 웨빙의 내구성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

5. 참고문헌

- [1] 기술표준원, 신뢰성평가기준 RS K 0005:2001 자동차안전벨트용 웨빙, (2001).
- [2] Geosynthetic Institute, GRI Test Method, GG-8, (2002).
- [3] Norman S. Allen, Michele Edge, Mehrdad Mohammadian, "Physicochemical aspects of the environmental degradation of poly(ethylene terephthalate)", *Polymer Degradation & Stability*, **43**, pp 229-237, (1994).