

고무용
 纖維

폴리에스테르 (Polyester)

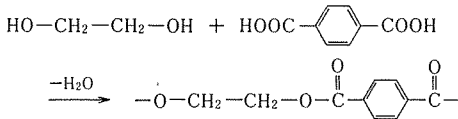
①

協 會 李 光 宰

[概 要]

폴리에스테르 타이어 코드는 強力, 彈性率, 耐疲勞性 등이 좋으며, 또 나일론보다도 Flat spot 性이 적으므로, 現在 乘用車用타이어의 카카스에는 대부분 폴리에스테르가 使用되고 있으며, 컨베이어벨트, V 벨트, 호스, 고무 리브 등의 고무用纖維에도 相當量이 使用되고 있다.

現在 市販되고 있는 일반적인 폴리에스테르纖維는 다음 式과 같이 Ethylene glycol 과 Terephthalic acid 를 重縮合하여 만든다.



여기서 얻는 폴리에스테르는 Polyethylene terephthalate (以後 PET 로 略함)이다.

PET는 構造 중에 벤젠環이 있으며 分子가 剛하므로 나일론에 비해 彈性率이 높은 것이 하나의 特徵이다. 本稿에서는 PET 纖維의 發明過程, 製造, 物性 및 다른 纖維와의 比較 등에 대해서 그 概略을 살펴보고자 한다.

위에서 말한 바와 같이 PET는 우수한 物性을 가지고 있으나, 나일론에 비하여 Hysteresis loss가 커서 發熱로 인하여 纖維가 劣化되기 쉬우므로 두꺼운 트럭·버스用 大型타이어에는 거의 사용하지 않고 있다. 또 濕熱에서는 加水分解가 되고, 高溫에서 amine 을 發生하는 고무加黃促進劑는 PET 를 劣化시킨다. 또한 熱

收縮이 상당히 크다는 問題도 있다.

이와같은 여러가지 問題點을 해결하고 改善하는 데는 많은 研究를 해왔으나, 實用上으로 매우 중요한 일이므로 앞으로 자세히 說明하기로 한다. 또 PET의 原料코스트는 다른 有機纖維, 예컨대 나일론 등에 비해 上昇率이 낮고, 長期的으로도 價格面에서 有利할 것으로 보아 폴리에스테르 高強力纖維는 使用量이 더욱 增加할 것으로 展望된다.

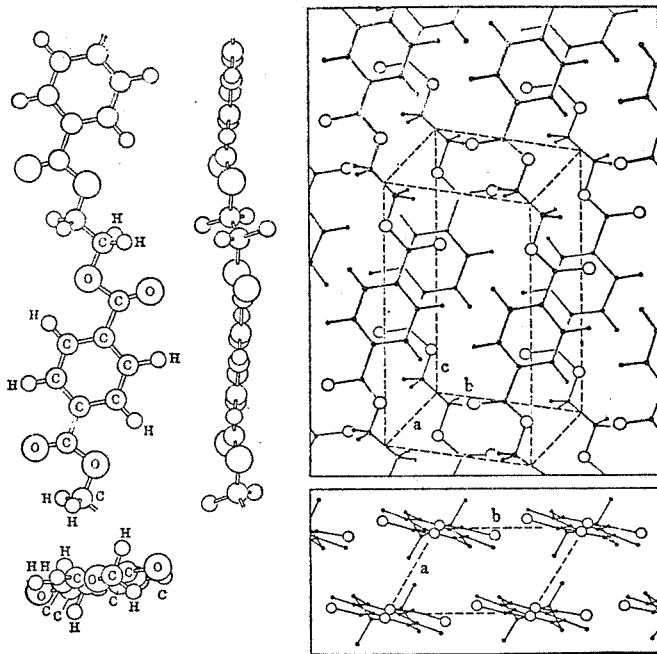
1. PET의 結晶構造

PET의 結晶構造는 그림 1과 같다. 單位格子는 三斜晶形이고, 分子鎖는 C 軸에 따라 거의 完全히 늘어난 形으로 되어 있다. 實際의 單位길이는 10.75Å이며 完全히 늘어났을 때의 計算値는 10.9Å이다. 分子鎖는 또 纖維軸에서 약간 기울어져 있다. Ethylene 基의 部分은 卷縮型이고, 分子鎖가 매우 充密되어 있어 空間部分이 거의 없다. 結晶 속에서는 分子鎖가 相互的으로 配列되어 芳香環이나 다른 部分이 纖維軸에 直角인 平面上에 있다.

PET의 格子常數는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 a &= 5.56\text{\AA}, \quad b = 5.94\text{\AA}, \quad c = 10.75\text{\AA} \\
 \alpha &= 98.5^\circ, \quad \beta = 118^\circ, \quad \gamma = 112^\circ
 \end{aligned}$$

(R. Daubeny, C. W. Bunn and C. J. Brown, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A., 226, 531 (1954)에 의함)



[그림 1] Polyethylene terephthalate의 結晶構造

2. PET 纖維의 發明과 製造工程, 延伸倍率, 分子量과 物性 등

Carothers(나일론 發明者)는 脂肪族 폴리에스테르에 대해서 詳細한 研究를 하였다. 즉, 두 개의 OH 基를 가진 $HO(CH_2)_m OH$ (glycol)과 $HOOC(CH_2)_{n-2} COOH$ 인 dicarboxylic acid의 重縮合, 또는 $HO(CH_2)_{n-1} COOH$ 인 oxyacid의 自己縮合反應 등을 研究하였다. 그러나 얻은 纖維는 融點이 낮고 加水分解가 되기 쉬워서 纖維로서는 價値가 적은 것이었다.

한편, J.R. Whinfield 등은 Carothers의 研究에는 芳香族에 관한 研究가 거의 없다는 것을 着眼(芳香族에서는, 이소프탈酸만 取扱하고 가장 중요한 테레프탈酸에 대해서는 取扱하지 않았다), 結晶性이 높은 芳香族의 폴리에스테르를 合成하면 좋은 纖維를 얻을 수 있을 것으로 보고 芳香族에 대해서 많은 重縮合實驗을 하였다. 그 結果 처음에 說明한 바와 같이 에틸

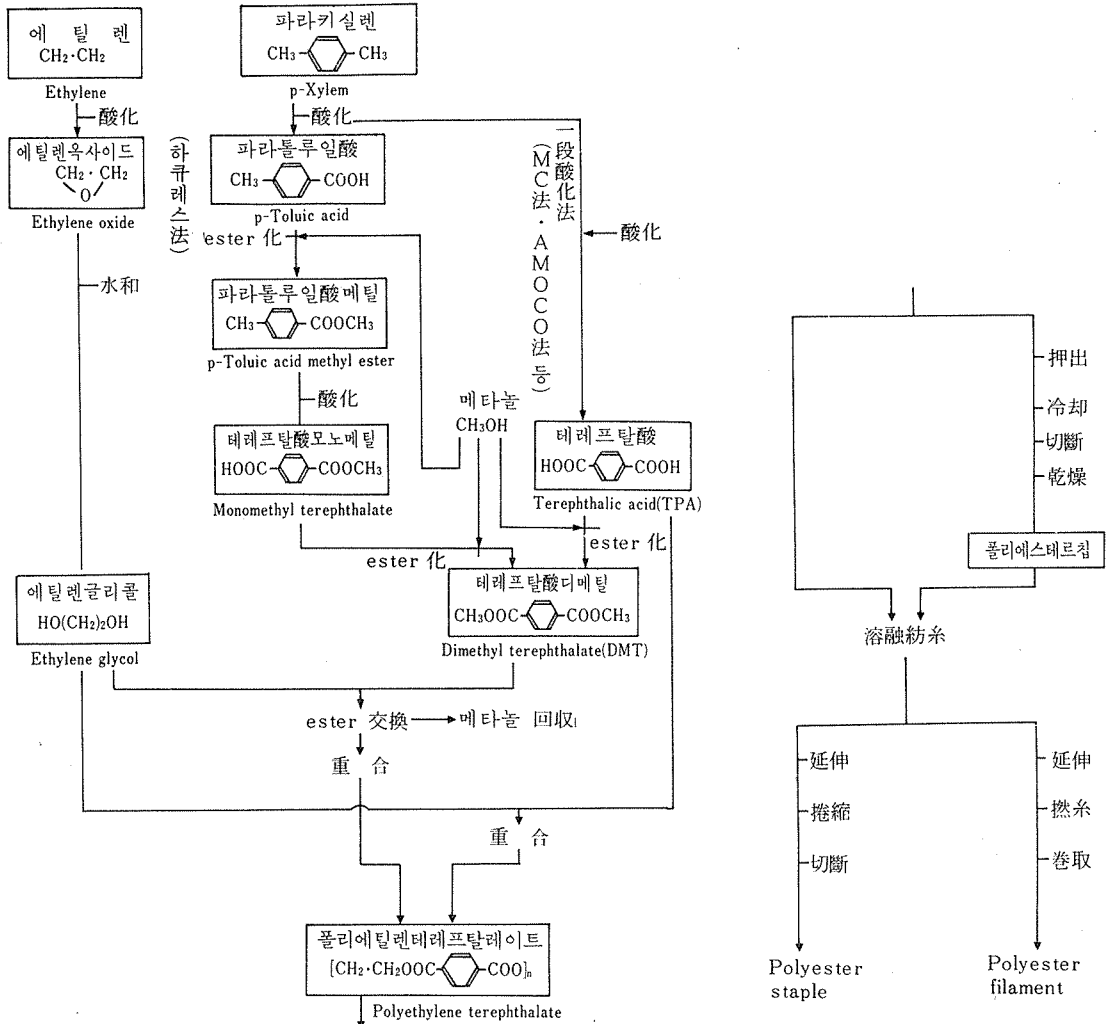
렌글리콜과 테레프탈酸의 重縮合으로 融點 約 $265^{\circ}C$ 의 物性이 매우 좋은 PET를 만드는데 成功하였다.

世界에서 生産되고 있는 合成纖維중 가장 많은 것은 폴리에스테르纖維이고 더우기 그 大部分은 全部가 PET 纖維이다. 또한 PET 纖維는 染色性이 좋지 않고, 剛하며, 또 Hysteresis loss가 크다는 등의 短點을 改良한 많은 種類의 共重合 폴리에스테르가 研究되어 일부에서 使用되고 있다.

(1) PET의 製造工程

그림 2에서 表示된 바와 같이 Ethylene과 p-xylene을 原料로 하여, Ethylene glycol과 Dimethyl terephthalate를 重縮合시켜 PET를 만든다.

最近에는 原價節減을 위해 그림 2에서와 같이 Dimethyl terephthalate를 사용하지 않고 直接 테레프탈酸과 에틸렌글리콜을 重縮合시키고 있다.

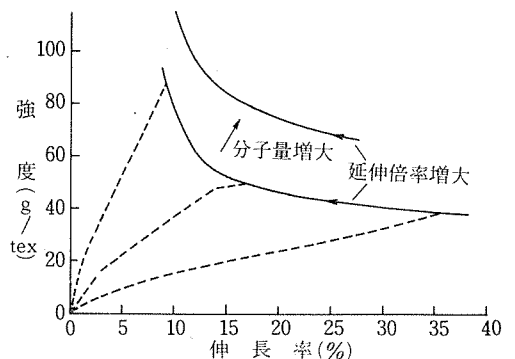


[그림 2] Polyester의 製造工程

PET의 분자량(重合度)은 産業用(타이어 코드 등) 纖維인 경우에는 특히 高重合度인 것이 사용되고 있다. 다음에서 說明되는 바와 같이 분자량이 增加되면 強度와 일의 量이 增加된다.

(2) PET 纖維의 延伸倍率, 분자量 변화와 強度·伸長率과의 關係

폴리에스테르纖維의 性質은 분자량과 실의 製造條件에 따라 變한다. 溶融紡糸만 된 필라멘트糸는 非晶性이며, 따라서 延伸條件의 選擇에 따라 延伸糸의 性質을 大폭 變化시킬 수 있다. 이것은 그림 3의 曲線을 보면 잘 알 수 있다.



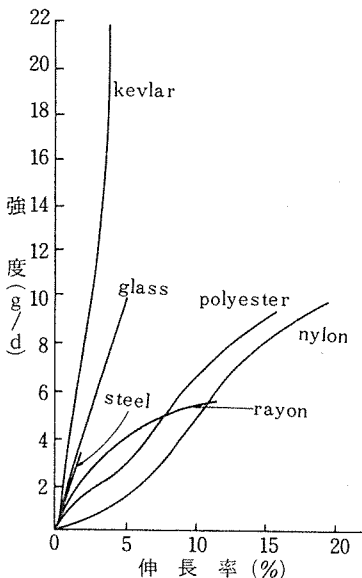
[그림 3] 延伸倍率, 분자量의 變化와 強度·伸長率과의 關係

첫째, 延伸倍率를 增加시키게 되면 強度는 커지나 伸長率은 작아진다. 즉, 高倍率로 延伸하여 充分히 配向시킨 실일수록 強度는 커진다. 둘째, 分子量을 增加시키면 화살표의 右上曲線에서 알 수 있는 바와 같이 強度와 伸長率이 다 같이 增加된다(일의 量이 增加).

즉, 分子量과 延伸倍率은 強度와 伸長率을 支配하는 중요한 因子이다. 이러한 關係는 Nylon, Rayon, Kevlar 등도 마찬가지이다(強度를 支配하는 因子로는 分子量, 結晶化度, 配向度, 微細構造因子 등이 있다).

3. PET 纖維와 나일론, 레이온 등의 比較

그림 4는 PET 및 各種 타이어用纖維의 強度-伸長率 曲線을 나타낸 것이다. PET의 彈性率(初期)은 나일론 6보다도 높고 有利하나, 強力이나 Toughness는 나일론보다 약간 못하다는 것을 알 수 있다. 이와같이 彈性率이 높으므로 燃糸할 때의 強力利用率이 表 1에 表示된 바와 같이 나일론에 비해 낮다. 燃糸할 때, 彈性率이 높고 伸長率이 적은 纖維는 強力利用率이 크게 低下된다.

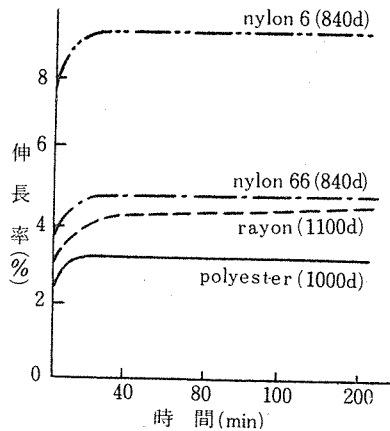


[그림 4] 各種 (타이어用) 纖維의 應力-伸長率 曲線

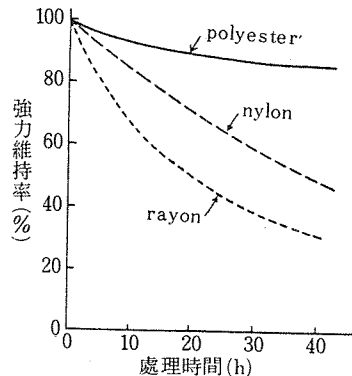
[參考] 일반적으로 強力利用率을 向上시키기 위해서는 terminal modulus 라고 하는 纖維特性을 低下시키면 된다는 것을 알고 있다. 즉, S-S 曲線에서 右上의 纖維의 切斷直前의 彈性率을 될수록 낮게 하면 된다.

그림 5는 素材別 Creep 曲線인데 PET는 나일론, 레이온보다도 좋은 값을 나타내고 있다. 그러나 케블라는 이보다도 더욱 좋다. 그리고 PET의 耐(乾)熱性도 良好하다(그림 6).

PET 纖維(타이어코드用)와 나일론 6 纖維(타이어코드用)의 物性を 比較해 보면 表 1과 같다. 同表에서 알 수 있는 바와 같이 PET도 나일론과 같이 熱收縮性이 많아서 問題였다. 따라서 이번에는 熱收縮率이나 收縮應力을 적게 한 Polyester 系와 Nylon을 表 2에서 比較해 보았다.



[그림 5] 素材別 Creep 曲線의 例(溫度 80°C, 荷重 2 kg, 타이어코드用 原糸使用)



[그림 6] Polyester 纖維의 熱劣化(180°C)

(表 1) Polyester 纖維의 物性 (Nylon 6 과의 比較)

項 目	測 定 條 件	Polyester	Nylon 6
Yarn 物 性			
比 重		1.38	1.14
denier (d)		1000	840
filament 数 (本)		192	136
融 點 (°C)		255~260	215~220
切 斷 強 力 (kg)		8.9	1.9
切 斷 伸 長 率 (%)		11.2	17.5
中 間 伸 長 率 (%)	4.5kg	8.3	8.5
強 度 (g/d)		8.9	9.4
Young's Modulus(g/d)	{ 250°C, 55% R.H. " 75% "	110	45
		103	30
伸 張 回 復 率 (%)	{ 1.5% 3.0% 5.0% 7.0%	99	97
		81	91
		72	86
		60	87
熱 收 縮 率 (%)	160°C	10.7	8.7
boil 收 縮 率 (%)		8.6	13.1
Cord 物 性			
Cord 構 成		1000/2	840/2
切 斷 強 力 (kg)		15.4	14.9
撚 糸 強 力 利 用 率 (%)		86	94
結 節 強 力 比 (%)		50	60
引 掛 強 力 比 (%)		100	128
耐 熱 性 (%)	{ 乾 200°C 2 時 間 " " 16 "	92	90
		72	55
耐 濕 熱 性 (%)	{ 180°C, 65% R.H. 2 時 間 " 80% " "	76	80
		74	溶融
屈 曲 疲 勞 性 (%)	belt flexing test 1,000回	81	97
耐 候 性 (%)	유리 箱 子 內 1.5年 間	84	57
Creep 性 (%)	4 kg 荷 重	2.0	6.1
熱 收 縮 率 (%)	160°C	4.8	7.3
C - S index		6.8	13.4

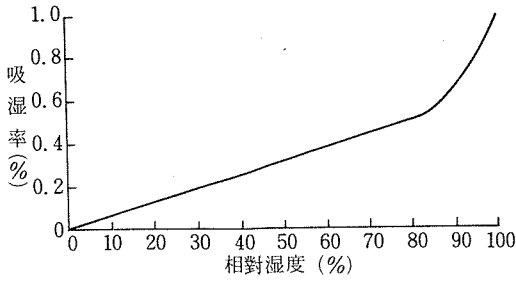
Enka Glanzstoff 社의 低 收 縮 糸

(表 2) (同社 카탈로그에서)

	Polyester Diolen (174 S)	Nylon 66 Enka Nylon 155HRS	Nylon 6 Enkalon 432HRS
強 度 (g/d)	8.3	8.2	7.1
伸 長 率 (%)	18	24	28
熱 水 收 縮 率 (%) (30分 間)	1.0	1.5	3.5
乾 熱 收 縮 率 (%) (160°C, 4 min.)	0.5	2.0	—
(190°C, 15min.)	1.8	1.2	3.2
熱 收 縮 應 力 (g/d) (160°C, 4 min.)	0.6	2.2	—

4. 吸 湿 性

PET 纖維는 吸 水 性 이 극 히 작 아 서 65% RH, 20°C 에 서 의 吸 湿 量 은 0.4% 에 不 過 하 다 (나 일 론 6 의 公 定 水 分 率 은 4.5% 임). 그 램 7 에 는 湿 度 에 따 른 吸 湿 量 이 表 示 되 어 있 으 나, 이 數 值 는 20~90°C 의 範 圍 에 서 는 温 度 에 따 른 變 化 는 거 의 없 다. 따 라 서 纖 維 의 力 學 的 性 質 도 水 分 에 의 해 서 는 별 로 影 響 을 받 지 않 는 다. 더 우 기 P



[그림 7] 相對湿度와 吸濕率

ET는 고무工場에서 여름철의 水分吸收로 인한 고무 被覆布의 가장자리의 收縮現象이 작아서 有利하다(나일론 및 레이온은 이 現象이 심해서 夏期에 스크랩 發生이 많다).

5. PET의 加水分解性, 耐藥品性

폴리에스테르에 化學反應이 일어나면 分子鎖가 끊어져 分子量이 적어지고 物理的性質이 나빠진다. 加水分解는 가장 중요한 反應으로서, 溫度가 높아지면 물과의 反應이 빠르다. 70°C에서는 PET를 數週間 물에 담가놓아도, 특히 強度低下는 눈에 띄지 않았으나, 100°C가 되면 3週間에 強度의 60%가 損失된다고 한다.

○ 酸의 影響: 室溫에서는 酸의 影響이 극히 적다. 예컨대, 濃度 30% 鹽酸의 경우, 40°C에서 48時間 處理하여도 纖維의 強度低下는 없으며, 醋酸의 경우도 마찬가지이다. 그러나 이들이 高溫이 되면 劣化가 극히 심해진다.

○ 鹼基性物質의 影響: 여기에는 두가지 型이 있다. 水酸化나트륨이나 珪酸나트륨 등에서는 纖維의 表面만이 溶解될 뿐이다.

한편, 文獻에 의하면 암모니아나 有機鹼基는 纖維構造중에 浸透하여 分解를 일으키므로 強度가 많이 低下된다. 예컨대, 20°C에서 15%의 암모니아 水溶液에 Polyester 纖維를 담가 놓으면 強度低下가 24時間에 5%, 10일에 30%나 된다. 100°C가 되면 分解가 빨라져 10時間에 強度가 50%나 低下된다. 메틸아민도 이와 같은 分解를 일으킨다. PET 纖維는 일반적 인 纖維漂白劑에 대해 강한 抵抗性을 가지고 있

으며, 또 적당히 熱處理하여 충분히 結晶化되어 있으면 보통의 有機溶媒는 아무런 影響도 미치지 못한다.

6. Polyester 타이어코드의 室內走行試驗에 의한 強力 및 極限粘度數 [η]의 變化

參考的으로, 타이어의 室內走行에 의한 폴리에스테르 코드의 變化에 대한 研究結果를 表3에 引用하였다. 가혹한 條件下에서 모델走行試驗을 한 후, 타이어 各部에서 빼낸 코드의 強力과 [η]를 調査해 보면 屈曲變形 및 溫度上昇이 가장 심한 솔터部(타이어의 肩部)의 코드에서 [η]가 低下되었다는 것이 明白히 나타났다. 이러한 傾向은 다른 纖維를 使用한 Bias 타이어의 경우에도 마찬가지이다.

Polyester 타이어코드의 室內走行試驗에 <表 3> 의한 強力 및 極限粘度數[η]의 變化

코드의 狀態	強力(kg)	[η]
未處理 코드	15.2	0.80
處理 코드	14.7~14.9	0.79
未走行 타이어	15.5	0.76
走行後 타이어		
크라운部	14.2~14.3	0.79
솔더部	9.0~9.4	0.52
사이드월部	14.2	

코드: 1000D/2, 49.2×49.2T/10cm
 速度: 60km/hr 距離: 8000km
 走行時溫度: 튜브内部 123~125°C
 솔더部 146°C

7. EHM (Extra High Modulus) PET

Radial 타이어용 belt cord 素材는 타이어의 成長을 방지하고 性能을 좋게 하기 위하여 彈性率이 높고, 伸長率이 낮으며, Creep 性이 작아야 한다. 그래서 低重合度인 Polymer를 사용하든가, 熱處理를 強化하여* 結晶化度を 增加

* 過度한 熱處理로 結晶化도를 높이면 耐疲勞性이 低下된다.

시켜 彈性率을 될수록 높인 EHM·PET 코드가 벨트用材로 開發되었다. 그러나 強度나 耐疲勞性이 보통의 카카스用에 비해 못한 傾向이 있다. PET 타이어코드의 改質에 대해서는 最近에 많은 研究가 進行되고 있다.

8. PET 코드의 熱延伸 條件과 接着處理

各種 有機코드는 熱延伸處理, 接着處理를 거쳐 고무속에 넣어서 사용하게 되나, 이들 處理는 同一한 裝置에서 하게 되는데, 일반적으로 Dipping 이라고 한다. 參考的으로 나일론, 레이온, PET 등을 比較해 보기 위하여 이들 코드의 熱延伸溫度와 正味延伸率의 例를 보면 表 4 와 같다.

이 表에서 알 수 있는 것과 같이 處理溫度는 레이온이 最低, PET가 最高이고, 正味延伸率은 PET가 最低, 나일론 6이 最高이다. 溫度와 延伸率은 原料코드의 物性이나 使用條件 등에 따라 다르다.

나일론, 레이온, 비닐론 등과 고무의 接着處理는 RFL(Resorcin, Formalin, Latex)의 混合接着液 1 浴만으로 끝난다. 그러나 PET는 보통의 RFL 만으로는 고무와의 接着力이 不充分하여 미리 epoxy 樹脂水溶液 등으로 前處理한 후에 RFL 處理를 한다. 즉, 2 浴處理를 하게 되므로 時間과 費用이 더 소모된다.

이와같은 2 浴處理로 인한 時間消費를 없애

Rayon, Nylon, PET 등의 典型的인 熱延伸 條件의 比較

〈表 4〉

	熱 延 伸 溫 度		正味延伸率 (%)
	(°C)	(°F)	
乘用車用타이어			
rayon	155~165	310~329	1.5~3.0
nylon 6	205~210	401~410	5.0~9.0
nylon 66	220~230	428~446	4.0~7.0
polyester	235~245	455~473	0~4.0
트럭用타이어			
nylon 6	207~212	404.6~413.6	6.0~10.0

기 위하여 製造工程中에 接着液處理 과정을 넣어서 고무工場에서는 일반적인 RFL 1 浴處理만으로 接着力을 발휘시키는 폴리에스테르 코드가 市販되고 있다.

其他 接着劑(PET 用)는 다음과 같다.

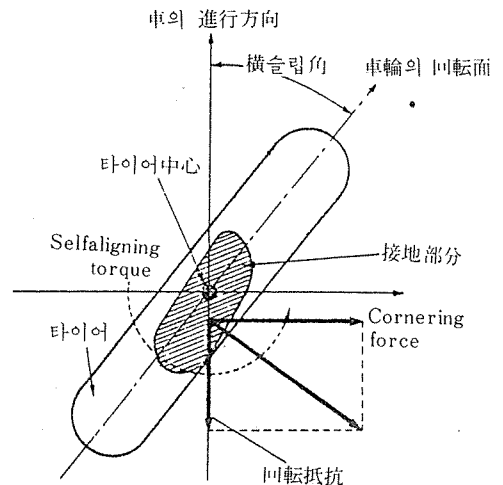
- ① Isocyanates, blocked isocyanate,
- ② Ethyleneureas,
- ③ Modified polyvinylchloride,
- ④ Polyepoxides,
- ⑤ N 3, Pexul

9. PET, Nylon, Rayon, Steel 타이어 코드의 彈性率과 타이어의 Cornering force, Selfaligning torque 와의 關係

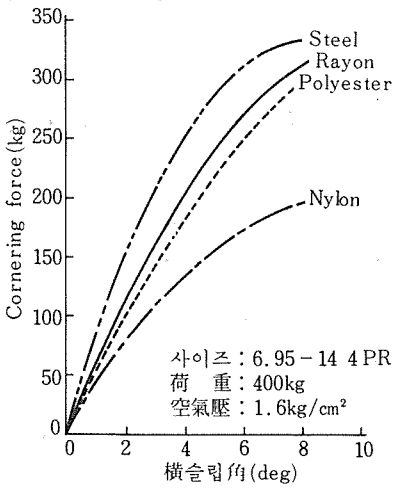
PET는 나일론에 비해 彈性率이 높고, 타이어의 操縱 및 安定性의 重要因子인 Cornering force, self-aligning torque (復元 torque) 등의 特性에 影響을 주고 있다. 이들 特性은 타이어 코드素材의 彈性率에 밀접한 關係가 있으므로 약간의 說明을 가하고자 한다.

Cornering force, Aligning torque 에 대해서는 앞에서 詳細한 解說이 있었으므로 여기서는 그 概略과 各種타이어코드의 比較例를 들어 보기로 한다.

타이어가 回轉하면서 前進할 때 進行方向에



[그림 8] 타이어에 作用하는 힘

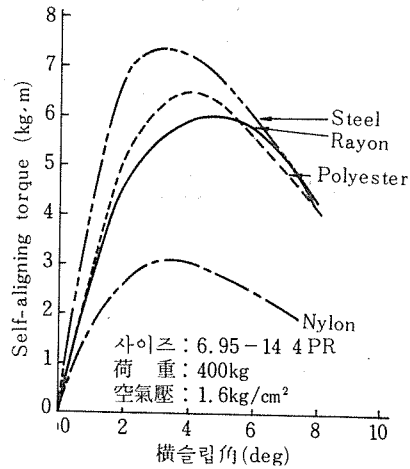


[그림 9] Cornering force

대해서 回轉面에 어떤 角度를 주게 되면, 그림 8에 表示된 바와 같이 橫方向으로는 抗力(Cornering force), 타이어中心의 돌레에는 torque 反力(Self-aligning torque)이 각각 발생한다. 이 때 주어진 角度를 橫슬립角(slip 角)이라 한다.

各種 타이어코드를 사용하여 만든 Bias 타이어의 橫슬립角과 Cornering force 및 Self-aligning torque 의 關係를 보면 그림 9, 10 과 같다.

橫슬립角에 대한 Cornering force 는 그림 9 에서와 같이 나일론, 폴리에스테르, 레이온, 스



[그림 10] Self-aligning torque

틸의 順으로 커지는 傾向이 있고, 素材의 彈性率은 클수록 커진다. 한편, Self-aligning torque 는 그림 10에 表示된 바와 같이 레이온과 폴리에스테르의 順位가 바뀌었을뿐, 대개 Cornering force 와 같은 傾向이며 操作力은 나일론이 가볍다고 할 수 있다.

以上으로 纖維素材의 彈性率은 타이어의 重要特性에 얼마나 큰 영향을 미치고 있는가를 알 수 있을 것이다. 그리고 PET 코드는 고무用纖維로서의 좋은 特性을 가지고 있으므로 乘用車用타이어, 벨트, 호스 등에 널리 사용되고 있으나, 또한 問題點도 있다. (다음 號에 계속)

☆

☆

☆

品質向上 다지는 길 輸出늘려 잘사는 길