

〈研究論文(學術)〉

방사속도에 따른 타이어 코드용 PET섬유의 T.T.M. 분율과 초기탄성계수의 변화

조현혹 · 이기환 · 박종범* · 김성중** · 임무산**

부산대학교 공과대학 섬유공학과

*동래여자전문대학 섬유디자인과

** (주) 코오롱 기술연구소

(1994년 10월 25일 접수)

The Change of Fraction of T.T.M. and Initial Modulus for PET Tire Cord Fibers with Various Spinning Speed

Hyun Hok Cho, Kee Hwan Lee, Jong Bum Park*,
Sung Joong Kim** and Moo San Rhim**

Dept. of Textile Eng., College of Eng., Pusan National Univ., Pusan, 609-735, Korea

**Dept. of Textile Design, Tong-Nae Women's Junior College, Pusan, 612-080, Korea*

***Technical Research & Development Center, Kolon Industries, Inc., Kumi, 730-370 Korea*

(Received October 25, 1994)

Abstract—For the purpose of obtaining high modulus PET tire cord fiber by high spinning speed, the change of initial modulus and taut tie molecules (T.T.M.) fraction with the PET tire cord fibers by different spinning speed is investigated. Initial modulus decreased with increasing spinning speed but increased above spinning speed of 1500m/min. Therefore, high modulus PET tire cord fiber may be obtained above spinning speed of 3500m/min. It was found that the initial modulus of fibers depends on fraction of T.T.M.

1. 서 론

타이어 코드용 섬유는 고무와 복합되어 고무의 보강 및 치수안정용으로 사용되며 강도, 초기탄성계수, 내열성, 치수안정성, 고무와의 접착성 및 내피로성 등이 요구된다. 그러나 레이디얼 타이어의 출현으로 바이어스 타이어의 경제성 추구의 결과, 나일론섬유는 고강도화가 중요한 과제이며, 폴리에스테르(PET)섬유는 타이어의

조종성 및 균일성의 추구에 따라 초기탄성계수 및 낮은 열수축성의 향상이 큰 과제로 되어왔다.¹⁾

PET섬유는 고온에서 가수분해나 야민 열화하기 쉬우며 열수축이 상당히 일어나기 때문에 치수안정성이 큰 문제가 된다. 또한 손실탄성계수가 크기 때문에 발열이 쉬워 대형 타이어에는 잘 사용되지 않고 소형 승용차의 타이어에 많이 사용되고 있다.

이러한 문제점을 개량하여 고탄성률로 열수

축이나 손실탄성계수가 작고 내피로성이 우수한 PET섬유의 개발^{2,3)}이 계속되고 있으며, Rowan⁴⁾은 PET의 말단 카르복실기의 아민열화를 작게 하여 고탄성계수를 높이고 열수축을 작게 한 타이어 코드용 PET섬유를 개발하였으며 고탄성계수와 함께 치수안정성을 높이기 위한 저수축률(high modulus low shrinkage, HMLS) 특성과 주행중 타이어 내에서 이러한 성질을 가지도록 개선하여 조종성과 치수안정성을 향상시킨 보고⁵⁾도 있다.

또한 폴리에스테르 섬유의 화학적 개질을 통한 고탄성계수를 목적으로 한 폴리에스테르에테르 섬유⁶⁾, 디페닐디카본산공중합 PET섬유⁷⁾ 등의 보고도 있다.

본 연구는 HMLS 타이어 코드용 PET섬유를 개발함에 있어 연신된 섬유물성의 일반화된 개념과는 상반된 구조적 측면을 가지고 있는 물질, 즉 고탄성계수와 저수축성을 갖는 PET섬유를 개발하는 기초단계로서, 일차적으로 POY(partially oriented yarn)에 의한 저수축 물성 발현과 기지의 방사속도 증가에 따른 자연 연신비 감소에 의한 섬유강력 및 탄성계수 저하거동의 변곡점이 되는 방사속도의 포인트를 찾기 위한 것으로 방사속도가 서로 다른 일곱가지 시료를 사용하여 X-선 회절, 밀도, 초기탄성계수 및 이론적 model(Peterlin⁸⁾, microfibril⁹⁾)에 기초하여 계산한 T.T.M.(taut tie molecules)분율로 방사속도에 따른 초기탄성계수와 미세구조의 변화를 분석하였다.

2. 실험

2.1 시 료

(주) Toyobo에서 제공받은 방사속도가 서로 다른 일곱가지 시료를 사용하였으며 각 시료의 제조 조건 및 특성은 Table 1과 같다.

2.2 측정방법

2.2.1 결정화도

n-Heptane(비중 : 0.68)과 사염화탄소(비중 : 1.59) 혼액의 밀도구배관을 이용하여 23°C에서 밀도를 측정하였다. 측정된 밀도를 이용하여 아래 식으로 결정화도를 계산하였다.

$$X = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

여기서, ρ : 시료의 밀도

ρ_c : 완전결정의 밀도(1.455g/cm³)

ρ_a : 완전비결정의 밀도(1.335g/cm³)

2.2.2 X-선 회절에 의한 장주기 및 결정화도

Ni-filter로써 단색화한 CuK_{α} 선을 사용한 소각 X-선 회절장치를 이용하여 시료의 장주기(L_p)를 측정하였으며, 광각 X-선 회절장치로 ($\bar{1}05$)회절을 측정하여 미결정의 크기(L_{105})를 계산하였고, 이 값을 장주기로 나누어 X-선법에 의한 결정화도(linear degree of order), (L_{105}/L_p)를 구하였다.

Table 1. Processing conditions and structural characteristics of the samples

Test number	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
Spinning speed(m/min)	550	1000	1500	2025	2450	3450	3525
Draw ratio	5.73	4.53	3.07	2.47	2.16	1.74	1.7
Heat set temp.(°C)	240	240	240	240	240	240	240
Heat set time(sec.)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
IV(dl/g)	0.899	0.899	0.908	0.913	0.906	0.908	0.9
Denier	1519	1516	1515	1504	1501	1507	1523
Birefringence	0.186	0.182	0.176	0.174	0.179	0.180	0.179

2.2.3 초기탄성계수

Rheovibron(DDV-III, Toyo Baldwin Co., Japan)을 이용하여 시료장 50mm, 온도 25°C, 습도 65% RH, 주파수 110Hz의 조건으로 측정하였으며 시료의 초기탄성계수(E)는 아래와 같이 구하였다.

$$E = ((L + L_d) \cdot 2/V) \times (\Delta F / \Delta L) \times 3.2 \exp 8$$

(dyne/cm²)

- 여기서, V : 시료의 체적(cm³)
- L : 시료길이(cm)
- L_d : 시료의 길이변화분(cm)
- ΔF : 진동부여후 발생 응력(g)
- ΔL : 진동부여후 발생한 시료길이의 변화(cm)

2.2.4 T.T.M.분율

T.T.M.분율은 Peterlin model⁸⁾과 microfibril model⁹⁾ 두 가지를 이용하여 계산하였다. Peterlin model은 Fig. 1에 나타낸 것처럼 고분자의 구조가 결정 부분, 비결정 부분 그리고 결정과 비결정을 연결하는 T.T.M.이 균일하게 분포되어 있다고 가정한 것이다.

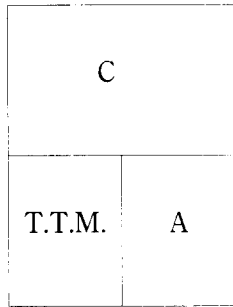


Fig. 1. Series parallel model for a structural unit element after Peterlin⁸⁾. T. T.M. taut tie molecules ; A, non-stretched molecular proportion of non-crystalline region ; C, crystalline material.

여기서, (L₁₀₅/L_p)을 linear degree of order로 사용하면 탄성계수는 아래 식에 의해 구해진다.
 $E = E_c(\beta + (1-\beta)E_d/E_c) / (1 - L_{105}/L_p)(1-\beta)$

$$\cdot (1 - E_d/E_c)$$

여기서, E_a : 완전비결정부분의 축방향 탄성계수,

E_c : 단결정의 축방향 탄성계수(110 GPa)

E : 시료의 축방향 탄성계수

β : T.T.M.분율

L_p : 장주기

L₁₀₅ : (105)면의 미결정의 크기

E_a는 E_c에 비해 대단히 작기 때문에 탄성계수와 (L₁₀₅/L_p)를 알고 있으면 T.T.M.분율은 아래의 식에 의해 구해진다.

$$\beta = E(1 - L_{105}/L_p) / (E_c(1 - E(L_{105}/L_p)/E_c))$$

또한 microfibril model⁹⁾에 의해서도 T.T.M.분율은 구해질 수 있다.

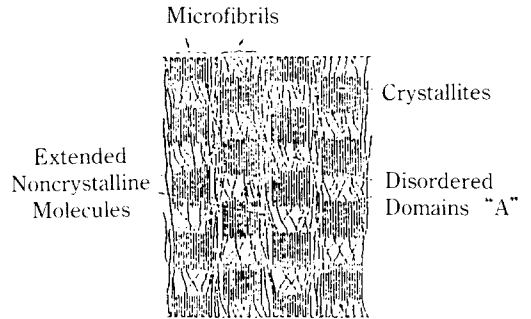


Fig. 2. Schematic structure of PET fibers.

microfibril model은 Fig. 2에 나타낸 것처럼 고분자의 구조를 결정 부분과 비결정 부분으로 나누고 비결정 부분에 chain ends, folds, loops, coiled, tangled 그리고 신장된 세그먼트분자쇄가 있다고 가정한 것으로, 탄성 컴플라이언스는 결정 부분의 탄성계수(E_c)와 비결정 부분의 탄성계수(E_a)로 아래 식으로 정의된다¹⁰⁾.

$$\frac{1}{E} = \frac{d\varepsilon}{d\sigma} = \alpha \frac{d\varepsilon_c}{d\sigma} + (1-\alpha) \frac{d\varepsilon_a}{d\sigma} = \frac{\alpha}{E_c} + \frac{1-\alpha}{E_a}$$

$$= \frac{\alpha}{E_c} + \frac{1-\alpha}{\beta \cdot E_c + (1-\beta)E_a}$$

여기서, α : 제적결정화도
 ε : 신장

σ : 응력

E_u : 미연신 사슬의 축방향 탄성계수

E_u 가 E_c 에 비해 대단히 작기 때문에 탄성계수는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$E \approx E_c \frac{\beta}{1-\alpha(1-\beta)}$$

따라서 T.T.M. 분율은 아래식에 의해 구해진다.

$$\beta = \frac{(1-\alpha)\left(\frac{E}{E_c}\right)}{1-\alpha\left(\frac{E}{E_c}\right)}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 장주기의 변화

Fig. 3은 방사속도에 따른 장주기의 변화를 나타낸 것으로 고속방사-저배율로 연신된 시료의 경우가 저속방사-고배율 연신에 의해 제조된 시료보다 결정 부분과 비결정 부분의 합한 크기에 해당하는 장주기가 작은 값을 보이고 있으며, 이러한 거동은 방사속도가 증가함에 따라 장주기는 단조감소의 경향을 보이고 있다. 즉 방사속도가 증가함에 따라 섬유고분자의 거시구조가 보다 치밀한 구조를 가지게 된다고 할 수 있다.

방사속도의 증가에 따라 장주기가 감소하는 원인¹¹⁾은 결정화도 및 미결정의 크기가 방사속도에 따라 유사한 값을 가지는 것으로 보아, 저속방사-고배율연신에 의해 비결정 부분의 분자쇄들이 긴장된 상태로 다소 길게 분포하여 비결정 부분의 크기가 커지기 때문에 장주기가 증가하는 것으로 생각된다.

3.2 결정화도의 변화

Fig. 4는 방사속도에 따른 밀도법에 의한 결정화도 및 X-선회절법에 의한 결정화도를 나타낸 것으로 특이한 경향은 보이지 않으나, 측정방법에 따라 방사속도 550m/min인 시료와 방사속도

3525m/min인 시료간에 약간의 차이를 보이고 있다.

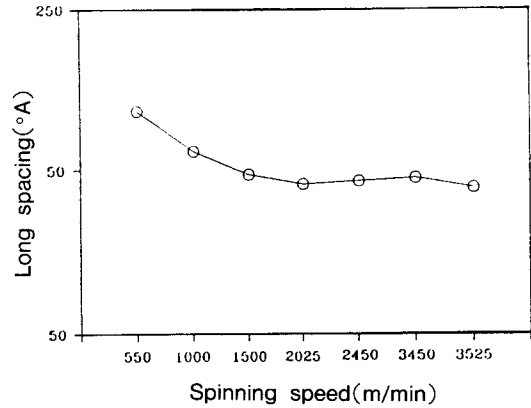


Fig. 3. Plot of spinning speed versus long spacing with various spinning speed.

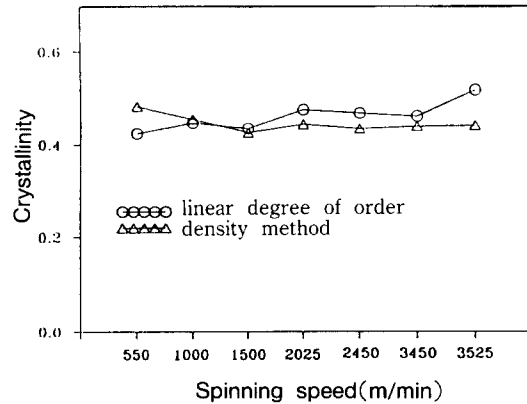


Fig. 4. Plots of spinning speed versus crystallinity with various spinning speed.

이러한 차이는 방사속도 550m/min인 시료의 경우 밀도법에 의한 결정화도가 X-선회절법에 의한 결정화도 보다 약간 높은 값을 가지는 것은 저속방사-고배율 연신에 의하여 비결정 부분 분자쇄의 긴장으로 인하여 방사속도 3525m/min인 시료에 비해 복굴절률이 높기 때문인 것으로 생각된다. 방사속도 3525m/min인 시료의 경우

밀도법에 의한 결정화도가 X-선회절에 의한 결정화도보다 낮은 값을 가지는 것은 비결정 부분의 밀도가 저하하기 때문으로 생각되며, 특히 비결정 부분의 크기가 작기(compact한 거시적 구조)때문에 장주기의 변화가 반영되어 X-선 회절에 의한 결정화도는 큰 값을 나타내는 것으로 생각된다.

3.3 초기탄성계수의 변화

Fig. 5는 방사속도에 따른 초기탄성계수의 변화를 나타낸 것으로 방사속도의 증가에 따른 연신비 감소로 방사속도 1500m/min까지는 초기탄성계수가 감소하는 일반적인 경향을 보이고 있으나, 그 이상의 방사속도에서는 초기탄성계수가 증가하여 방사속도 3500m/min 부근에서는 고배율로 연신된 방사속도 550m/min 수준의 초기탄성계수를 보이고 있다. 이와 같이 방사속도 1500m/min 이상에서 초기탄성계수가 증가를 보이고 있는 것은 비결정 부분의 T.T.M.이 증가하기 때문으로 생각되어진다. 이는 방사속도 3500m/min 정도의 고속방사에서도 고탄성계수를 갖는 원사의 제조가 가능하다는 결론을 내릴 수 있음을 말한다.

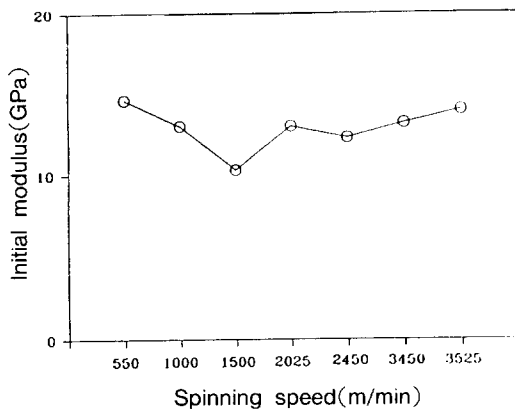


Fig. 5. Plot of spinning speed versus initial modulus with various spinning speed.

3.4 T.T.M. 분율의 변화

T.T.M.은 PET섬유의 배향도가 높을 때 또는 초고분자 구조에서 발생하며, 이것은 all trans

구조로 하나의 피브릴에 있어서 미결정과 미결정사이를 연결하는 비결정부분에 존재하는 것으로 미결정 세그먼트의 축방향 탄성계수와 동일한 값을 가지는 것으로 평가된다¹²⁾.

Fig. 6은 방사속도에 따른 Peterlin model과 microfibril model에 의해 계산된 T.T.M.분율의 변화를 나타낸 것으로 섬유내 T.T.M.분율은 Fig. 5의 방사속도의 변화에 따른 초기탄성계수의 변화와 동일한 경향을 나타내고 있다. Fig. 7은 T.T.M.분율의 증가에 따른 초기탄성계수의 변화를 나타낸 것으로 초기탄성계수는 분자내 T.T.M.분율에 의존하고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 6에서 나타난 것처럼 각 모델에 따라 T.T.M.분율은 약간의 차이를 보이는데, 이는 Peterlin model에서는 X-선 회절에 따른 결정화도, microfibril model에서는 밀도에 의한 결정화도로 T.T.M.분율이 계산되기 때문에 T.T.M.분율의 차이가 나타난 것이다.

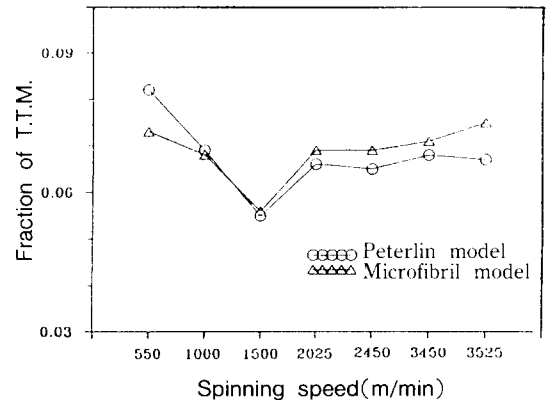


Fig. 6. Plots of spinning speed versus fraction of T.T.M. with various spinning speed.

제조공정 조건과 관련하여 불 때 microfibril model을 적용할 경우 시료의 초기탄성계수 E, 체적결정화도 α 측정만으로도 T.T.M.분율의 계산이 비교적 용이하나, 특별히 Micro 및 Macrostructure가 고려되어야 할 경우에는 Peterlin model을 사용하는 것이 좋다고 할 수 있다.

이상의 결과로 부터 현재 타이어 코드용 섬유의 제조공정중 super tenacity 나일론에서 응

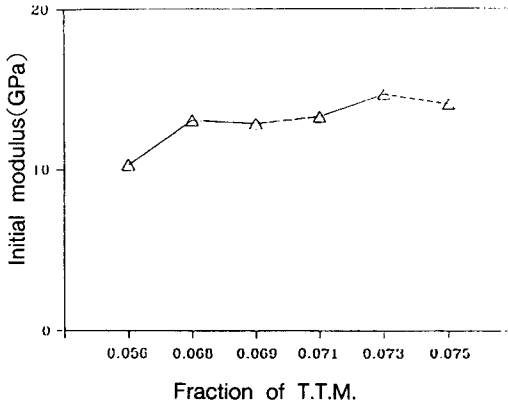


Fig. 7. Plot of fraction of T.T.M.(microfibril model) versus initial modulus.

용되고 있는 저속방사-고배율 연신에 의한 섬유 제조조건이 아닌 고속방사-저배율의 조건에서도 초기탄성계수가 높은 PET섬유를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구는 타이어 코드용 PET섬유의 HMLS 제조공정의 기초연구로서 방사속도 고속화에 따른 고탄성률 섬유를 얻기 위한 목적으로, 방사속도를 달리하여 권취한 후 연신기에서 별도연신을 거친 약 1500 Denier의 타이어 코드용 PET섬유를 가지고 초기탄성계수와 T.T.M.분율의 변화를 검토하였다.

방사속도의 증가에 따라 초기탄성계수는 감소하다 방사속도 1500m/min 이상에서 증가하는

경향을 보이며, 방사속도 3500m/min 이상에서도 고탄성 섬유의 제조가 가능함을 알 수 있었다. 그리고 초기탄성계수는 섬유구조내의 T.T.M.분율에 의존함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 高橋修二, 纖維學會誌(日本), 50, 399(1994).
2. 福原節雄, 纖維學會誌(日本), 40, 358(1984).
3. 福原節雄, *ポリマの友*, 21, 167(1984).
4. R. School, *Rubber and Plastics News*, June 18, 22(1984).
5. 横浜ゴム, 特開平2-118189, 東京製綱, 特開平4-73280, 베칼 노트, 特開昭54-50640, 프리지스톤, 實開平60-178204.
6. 水野正春, 藤岡辛太郎, 特開昭15-143516, 特開昭 58-76519.
7. 井上俊英, 水野正春他, 特開昭57-143516, 特開昭 57-143517.
8. A. Peterlin, in "Ultra High Modulus Polymers" (Eds. A. Ciferri and I. M. Ward), Applied Sci. Publishers, London(1979).
9. D. C. Prevorse, P. J. Harget, R. K. Shama, and A. C. Reimschuessel, *J. Macromol. Sci. Phys.*, B8, 127(1973).
10. F. Schultze-Gebhardt, Dormagen, *Chemiefasern/Textilindustrie*, 40/92, E49(1990).
11. H. H. Cho, S. J. Kim, and M. S. Rhim, *J. Korean Fiber Soc.*, 29, 57(1992).
12. D. Hormann, U. Göschel, E. Walenta, D. Geiß and B. Philipp, *Polymer*, 30, 242(1989).