

배향된 섬유의 열적 거동에 관한 연구

송현훈, 김종각, 김진모, *손양국, *최종인

한남 대학교 고분자 공학과, *호성 섬유 연구소 PET 연구팀

Thermal Behaviors of Oriented Poly(ethylene terephthalate) Fibers

Hyun Hoon Song, Jong Kahk Keum, Jin Mo Kim, Yang Kook Son, Joing In Choi

Department of Polymer Science & Engineering, Hannam University, Daejeon, Korea

* PET Textile Research Team, Hyosung Corporation, Anyang, Korea

1. 서론

고분자 재료로서의 Poly(ethylene terephthalate)는 섬유, 필름, 용기등 다양한 용도로 널리 이용되고 있으며, 이 용도는 대부분 변형 및 배향 결정화의 응용에 그 근거를 두고 있다. 그러나 등방성 고분자의 결정화 과정에 대한 연구에 비해 배향에 의해 유도되는 결정화 과정의 경우 그 명확한 메카니즘이 밝혀지지 않았으며, 최근 고속방사 기술의 개발과 더불어 배향 결정화 과정에 대한 관심이 집중되고 있다. 일반적으로 PET는 코일형의 무정형 사슬이 공처럼 뭉쳐있는 ball-like 구조를 가지며 결정 격자는 삼사정계 구조이다. 한편, 배향된 PET의 결정화 과정의 경우, 등방성 시료에서는 관찰되지 않는 배향부에 의해 중간 구조를 형성하는 것으로 알려져 있다. T. Asano등은 배향된 PET 박막의 결정화 과정 중 단사정계에서 삼사정계로 결정 격자가 전이된다는 연구내용을 발표한 바 있고 또한, T. Asano와 R. Bonart등은 네마틱→스펙틱→삼사정계 구조로의 전이를 발표한 바 있다. 본 실험에서는 배향된 PET 섬유의 온도의 증가에 따른 결정 격자 형성 과정 중 40~75°C의 온도 구간에서 $2\theta=8.8^\circ(d=10.46\text{\AA})$ 인 경도방향에서 산란 강도는 작지만 샤프한 라우에 반점을 관찰할 수 있었으며 이 중간상에 기인하는 산란 패턴의 면간 거리가 반복 단위의 길이 즉, 결정 격자의 c-축의 길이와 거의 같으므로 (001)m 면으로 명명하였다. 또한, 적도 방향에서 결정의 형성에 의한 산란 패턴이 관찰되기 시작되는 온도인 75°C 이상의 온도 구간에서의 경우, 온도가 증가함에 따라 (001)면에 의한 산란 강도가 급격히 감소함을 관찰 할 수 있었다. 본 연구팀에서는 위의 실험을 통해 비정형 배향부에 존재하는 중간상의 존재와 중간상에 의한 결정화 거동을 밝히고자 하였으며 더불어 이 중간상이 PET 섬유의 열변형(자기 신장 및 열 수축)에 미치는 영향과 메카니즘을 밝히고자 하였다.

2. 실험

실시간 X-선 산란 실험은 PAL(Pohang Accelerator Laboratory) 4C1 beam line에서 수행하였고 파장은 1.6083Å이었으며 beam size는 0.3×0.3mm(square beam)였다. X-선 산란 데이터의 검출은 position sensitive detector를 이용하였고 노출시간은 20초였으며 광각 산란 실험의 경우 시료에서 검출기 사이의 거리는 ~70mm였다. 시료는 각 filament의 평행성에 유의하여 bundle로 수행하였으며 결정 배향 인자와 amorphous orientation index를 구하여 비교하였다. 일반적으로 PET 섬유의 결정 배향도는 (105) 면의 동경분포로써 구하지만 산란 강도가 미약하므로 본 실험에서는 (010)면의 산란 강도의 동경 분포로써 계산하였으며 무정형부와 (011)에 의한 산란에 의해 겹치는 부분을 curve fitting을 통해 보정하여 순수한 (010)면의 동경각도에 따른 산란 강도의 분포로써 결정 배향도를 계산하였다.

열수축 실험의 경우, 약 72시간의 이완 과정을 거친 시료의 온도의 증가에 따른 수축력의 변화를 관찰하였다. 시료의 길이는 60mm였고 승온 속도는 3°C/min였으며 data acquisition time은 1초로 하였다. 실시간 load-relaxation test는 SHIMADZU, AG-5000G에 heating block을 부착하여 수행하였다. Thermal shrinkage test의 경우 시료에 외력을 제거한 상태에서 수행하였으며 시료의 길이와 승온 속도는 위 이완 실험과 동일하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1, 2에 온도의 증가에 따른 수축력의 변화와 실시간 X-선 산란 패턴의 변화를 각각 도시하였다. 약 40-75°C의 온도 구간(화살표)에서 수축력이 급격히 증가함을 관찰할 수 있는데, 그림 2를 보면, 이 온도 구간에서 중간 구조의 형성에 의한 (001)m 면의 산란 패턴이 관찰되기 시작함을 볼 수 있으며 온도가 증가할수록 그 산란 강도가 증가함을 관찰할 수 있다. 또한, 적도 방향에서 결정 peak이 관찰되기 시작하며 극 방향에서 (001)m 면에 의한 산란 강도가 감소하기 시작하는 75°C이상의 온도에서의 경우 수축력이 감소함을 관찰할 수 있다. 그림 2의 약 75°C의 온도 구간의 경우, 적도 방향에서 결정 peak이 관찰되기 시작하며 극 방향에서 (001)m 면에 의한 산란 패턴의 산란 강도가 감소하는 것은 내부 미세 상전이, 즉, 중간 구조에서 삼사정계로의 전이를 의미하며 수축력의 감소는 미세 상전이 시 나타나는 사슬의 sliding에 한 것으로 생각된다.

그림 3에 온도의 증가에 따른 면간 거리의 변화와 결정화도의 변화를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 면간 거리 변화의 경우, 약 140°C를 기준으로 감소하다가 다시 증가함을 볼 수 있고, 결정화도 변화의 경우, 기울기의 변화가 나타남을 관찰할 수 있다. 위의 온도 구간에서의 면간 거리의 변화와 결정화도의 변화는 다음과 같이 이해할 수 있다. 즉, 140°C이하의 온도 구간에서의 온도 구간에서의 면간 거리의 감소와 급격한 결정화도의 증가는 배향 결정화에 의해 중간상을 갖는 사슬이 먼저 결정을 형성하기 시작하여 온도가 증가할수록 조밀한 구조를 형성하는 것으로 생각할 수 있으며 140°C이상의 온도 구간에서의 면간 거리의 증가와 완만한 결정화도의 증가의 경우 덜 배향된 얇은 사슬이 온도의 증

가에 의해 덜 완전한 결정을 형성하기 시작하므로 나타나는 현상으로 생각할 수 있다. 본 연구팀에서는 이를 2-stage crystallization으로 명명하였다.

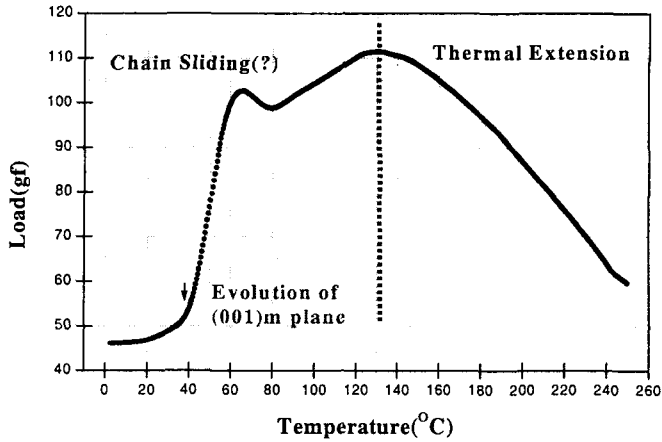
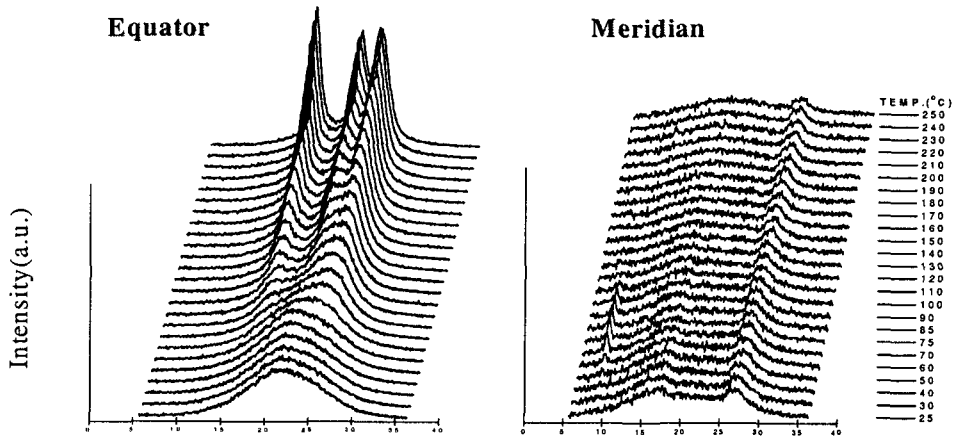


그림 1. 온도의 증가에 따른 수축력의 변화



20

그림 2. 온도의 증가에 따른 적도 및 극 방향에서의 X-선 산란 패턴

한편, 본 연구팀은 열수축과 자기 신장 등의 열변형이 사슬의 중간상에 의해 지대한 영향을 받음을 관찰할 수 있었으며 중간상을 사슬의 배향된 정도에 따라 partially oriented amorphous와 extended amorphous로 세분화하였다. Partially oriented amorphous는 배향되어 있으나 온도의 증가에 의해 원상 회복할 수 있는 가역적인 비정형부를 의미하며 extended amorphous는 결정에 가까운 구조를 갖으며 원상 회복할 수 없는 비가역적인 비정형부를 의미한다. 그림 4에

배향도에 따른 열변형(열수축, 자기신장)의 변화를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 일정 배향도 이상의 구간에서 열변형 정도가 급격히 변화함을 관찰할 수 있다. 이는 사슬의 중간상이 partially oriented amorphous 성분과 extended amorphous 성분으로 엄연히 구분되어지며 열처리에 따른 열적 거동의 차이가 명확히 나타남을 보여준다.

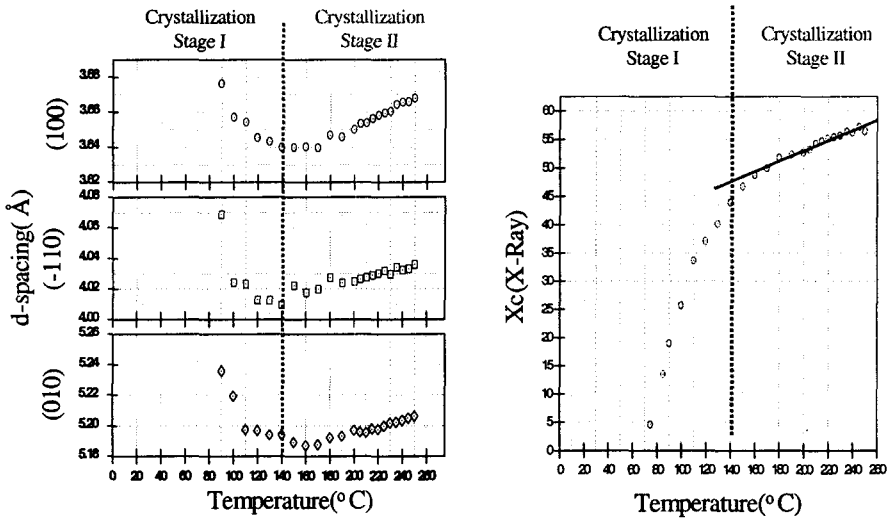


그림 3. 온도의 증가에 따른 변간 거리 및 결정화도의 변화

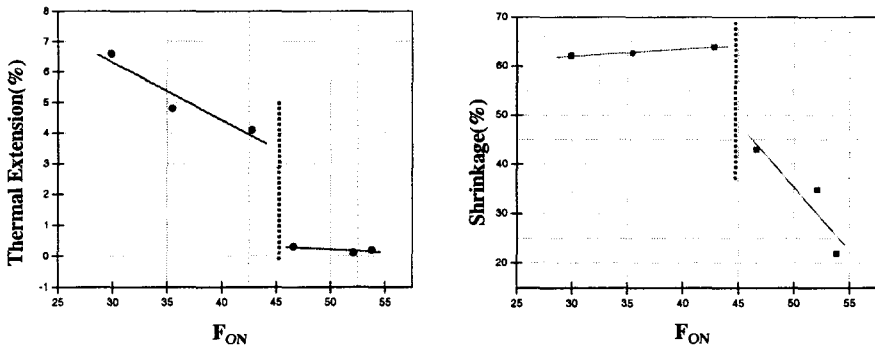


그림 4. 온도의 증가에 따른 열변형의 변화(자기신장, 열수축)

4. 참고문헌

1. Biundel DJ, MacKerron DH, Fuller W, Mahendrasingam A, Martin C, Oldman RJ, Riekel C, Polymer 1996;37:3303.
2. Asano T, Zdeick-Pickuth HG. J Mater. Sci. 1989;24:1967
3. Bonart R. Kolloid-Z 1966;213:1.