

일축 연신에 의한 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)/ 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 블렌드의 구조 변화

전병환 · 김환기* · 강호중†

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과, *단국대학교 화학공학과
(2003년 8월 5일 접수, 2004년 1월 12일 채택)

Structure Development of Uniaxially Drawn Poly(trimethylene terephthalate)/ Poly(ethylene terephthalate) Blends

Byeong-hwan Jeon, Whanki Kim*, and Ho-Jong Kang†

Center for Advanced Functional Polymers,
Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,
#8 Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea
*Department of Chemical Engineering, Dankook University,
#8 Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea

†e-mail : hjkang@dku.edu

(Received August 5, 2003; accepted January 12, 2004)

초록 : 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)/폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PTT/PET) 블렌드의 저온 연신 시, 연신 온도와 연신 비에 의한 PTT/PET 100/0, 90/10 및 80/20 블렌드의 열적 특성, 결정화도 및 배향 특성을 살펴보고 이에 따른 수축률과 기계적 특성 변화를 고찰하였다. 연신에 의한 배향과 응력에 의한 결정화 발현에 의해 PTT/PET 블렌드의 상대 결정화도와 유리 전이 온도가 증가되는 반면 냉결정화 온도 및 냉결정화 엔탈피는 감소하였다. PET 유리 전이 온도 이하 연신의 경우 PET의 첨가에 의해 결정화도는 감소되나 배향도 증가에 의하여 인장강도 및 탄성계수가 증가하였다. 수축률은 주사슬 배향에 따라 증가되나 연신에 의한 결정화도 증가에 의하여 최소화될 수 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT : The effects of drawing temperature and draw down ratio on thermal properties, crystallinity and orientation of poly(trimethylene terephthalate)/poly(ethylene terephthalate) (PTT/PET) 100/0, 90/10, and 80/20 blends have been investigated. The crystallinity and glass transition temperature increased while cold crystallization temperature and cold enthalpy decreased due to the development of orientation and stress induced crystallization by the cold drawing. Introducing PET to PTT decreased the crystallinity of PTT. However, it enhanced the orientation of PTT/PET blends drawn at below the glass transition temperature of PET. This lead to the increase of tensile modulus and tensile strength of PTT/PET blends. The shrinkage increased with increasing orientation, which might be minimized by the development of crystalline morphology of PTT in the course of cold drawing.

Keywords : poly(trimethylene terephthalate), poly(ethylene terephthalate), blend, cold drawing, orientation, crystallization, shrinkage.

1. 서론

폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) (PTT)는 폴리(알킬렌 테레프탈레이트)의 일종으로 주사슬에 존재하는 테

레프탈레이트 사이에 홀수인 3개의 메틸렌기가 존재함으로써 부드러운 촉감 및 나일론과 같은 탄력성¹ 그리고 우수한 내 화학 특성을 지니는 소재이다. 또한 상대적으로 낮은 용융 온도로 인하여 가공 특성이 우수하

며 기존 사용되어지는 폴리에스테르에 비해 우수한 염색 성을^{2,3} 가지고 있어 차세대 섬유소재로서 그 활용 범위를 넓혀가고 있다.

PTT는 trans-gauche-gauche-trans (tggt)의 구조로 인해 zig-zag conformation을 지니고 있으며, 이러한 주사슬의 입체형태는 PTT의 결정구조^{4,5} 및 결정화거동에⁶⁻¹¹ 영향을 미칠 뿐만 아니라 섬유의 연신 특성에도 밀접한 관계를 갖는다. 따라서 가공 시 일어날 수 있는 이러한 PTT의 연신 특성에 대한 연구와¹²⁻²⁰ 열처리에 의한 PTT 섬유의 미세구조 변화에 대한 연구가²¹ 진행되어지고 있으나, PTT의 이론적인 최대 연신비가 75% 밖에는 되지 못하여 98%의 최대 연신비를 갖는 PET에 비해 연신 시 주사슬의 배향성이 상대적으로 떨어지게 되어 연신에 의한 기계적 특성의 증가가 적은 한계를 지니고 있다. 이러한 단점을 극복하고 우수한 기계적 특성을 갖는 PTT 섬유를 제조하기 위하여 최근 hot drawing과¹⁴ zone-drawing¹⁵ 그리고 고속방사에¹⁶ 대한 연구가 진행되어지고 있으며, 아울러 PTT 물성 개선을 위하여 다른 고분자와의 블렌드 연구가²²⁻²⁴ 시도되어지고 있으나 이들 블렌드의 연신 특성에 관한 연구는 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 탄성이 우수한 PTT 섬유의 기계적 특성을 개선하기 위하여 상대적으로 배향 특성이 우수한 PET를 블렌딩하여 이들이 PTT 배향 특성에 미치는 영향과 이에 따른 기계적 물성의 변화를 살펴보았다. 이를 위하여 PTT/PET 블렌드를 각기 다른 연신 온도 및 연신 비로 일축 냉연신하여 이에 따른 PTT/PET 블렌드의 열적 특성 변화, 결정화도 및 배향 특성 변화를 살펴보고 이러한 구조 변형이 PTT/PET 블렌드의 기계적 특성과 수축 특성에 미치는 영향을 고찰하여 보았다.

2. 실험

재료 및 시료 제조. 본 연구에서 사용된 PET와 PTT는 SKC와 Huvis사로부터 섬유용 grade를 각각 공급받아 사용하였다. PTT와 PET는 100 °C 진공 건조기에서 24 시간 동안 건조하여 수분을 완전 제거한 후 sigma blade를 갖는 Haake사 Rheomix 600P internal mixer를 사용하여 280 °C에서 5분 동안 용융 블렌딩하였다. 이 때 블렌드 조성 비 [PTT/PET]는 무게 비로 100/0, 90/10 및 80/20으로 하였다. L/D가 20이며 내경이 0.5 mm인 모세관 다이가 장착된 Instron사 모세관 점도계 (Model 3211)를 사용하여 255 °C에서 연신 비가 100인 PTT/PET 블렌드 단 섬유를 얻어 항온 chamber가 장착된 Instron 인장 시험기 (Model 4301)로 50, 70 °C 및 90 °C에서 100 mm/min의 연신 속도로 냉연신하여 연신 비 (SDR : second

draw down ratio)가 1~5인 연신 PTT/PET 블렌드를 제조하였다. 각기 다른 조건에서 연신된 PTT/PET 블렌드는 연신에 따른 열적 특성 및 결정화도 그리고 배향도 변화 측정과 수축률 및 기계적 특성 측정 시료로 사용하였다.

열적 특성 및 결정화도 측정. Mettler사의 시차 열분석기 (DSC 30)를 사용하여 얻어진 연신 PTT/PET 블렌드의 연신 비에 따른 열적 특성 및 결정화도의 변화를 확인하였다. 이때 시료의 무게는 약 5~10 mg으로 하여, 분당 10 °C의 승온 속도로 -30~300 °C까지 스캐닝하였다. 각 시료의 결정화도는 아래와 같이 용융 엔탈피에서 냉결정화 엔탈피를 뺀 상대 결정화도를 구하여 나타내었다.

$$\Delta H = \Delta H_{\text{melt}} - \Delta H_{\text{cold crystallization}} \quad (1)$$

배향도 측정. Tilting compensator가 장착된 Leitz사의 편광현미경을 사용하여 연신에 따른 retardation Γ_{λ} 를 측정하고 이를 직경 (D ; mm)으로 나누어 복굴절을 아래와 같이 계산하였다.

$$\Delta n_{12} = \frac{\Gamma_{\lambda}}{D} \quad (2)$$

기계적 특성 측정. 연신 PTT/PET 블렌드의 인장 특성은 Lloyd사의 모델 LR10K인 인장 시험기를 이용하여 측정하였다. 20 mm의 gauge length를 갖는 시편을 제작하고 500 N의 load cell을 사용하여 분당 20 mm의 속도로 인장실험을 수행하였다. 실험의 신뢰성을 위하여 같은 시료로 11번의 실험을 반복 수행하고 이때 최대 값과 최소 값을 제외한 결과를 평균하여 탄성계수, 인장강도 및 신율을 얻었다.

열 수축 실험. 열 수축률은 길이가 20 mm (l_0)인 연신된 PTT/PET 블렌드를 온도가 70 °C인 항온조에 20분 동안 체류시킨 후 아래와 같이 변화된 섬유의 길이 (Δl)를 측정하여 구하였다. 얻어진 데이터 처리는 기계적 특성 측정실험과 같은 방법으로 수축률을 계산하였다.

$$\text{Shrinkage ratio (\%)} = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100(\%) \quad (3)$$

상호에스테르 교환반응 측정. PTT/PET 블렌드의 상호에스테르 교환반응 정도를 측정하기 위하여 200 MHz Varian (Gemini 2000) ¹H NMR을 사용하였다. 상호에스테

르 교환반응 측정을 위하여 각 시료는 중수소로 치환된 클로로포름과 trifluoroacetic acid를 무게 비 70/30으로 만든 혼합용매에 녹여 블렌드에 포함되어 있는 에틸렌 수소의 chemical shift 변화를 고찰하였다.

3. 결과 및 토론

연신에 따른 PTT/PET 블렌드의 열적 특성 변화.

Figure 1에 70 °C에서 냉연신된 PTT/PET의 DSC 스펙트라를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PET를 20%까지 첨가하는 경우 연신 전 PTT/PET 블렌드의 유리 전이 온도가 단일 피크를 보이며, PET의 유리 전이 온도 쪽으로 PTT의 유리 전이 온도가 이동하는 것으로 보아 이들 블렌드가 상용성이 있음을 확인할 수 있다. 냉결정화 온도는 PET의 첨가에 의하여 증가하는 반면 용융 온도는 다소 낮아지나 크게 변화지 않음을 알 수 있다. 냉결정화 온도의 증가는 PET 첨가에 의해 DSC 승온 과정에서 PTT mesophase가 결정 상으로 변화되는 것을 방해하기 때문인 것으로 해석할 수 있다. Figure 1에서 보는 바와 같이 PTT/PET 블렌드를 연신하는 경우 냉결정화 온도 및 냉결정화 엔탈피가 현저히 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 연신에 따른 PTT 결정 영역의 증가에 기인된다.

Figure 2에 50 °C에서 연신된 PTT/PET 블렌드의 열적 특성 변화를 조성 비 및 연신 비에 따라 나타내었다. Figure 2(a)는 유리 전이 온도의 변화를 나타낸 것으로 앞에서 언급된 바와 같이 연신 전 PTT/PET 블렌드의 경우, PET 첨가에 의한 유리 전이 온도의 증가는 이들 블렌드의 상용성에 기인되는 것을 알 수 있으며, 연신에 의하여 유리 전이 온도가 증가되나 블렌드된 PET

의 함량 증가에 의하여 이러한 유리 전이 온도의 증가가 다소 둔화됨을 확인할 수 있었다. 또한 연신 비 4 이상에서는 DSC를 이용한 유리 전이 온도의 확인이 불가능함을 알 수 있으며, 이는 연신 비 4 이상에서 응력 결정화에 의한 결정 영역 증가에 따른 비결정 영역 감소에 기인하는 것으로 사료된다. 연신에 의한 유리 전이 온도의 증가는 비결정 영역 주사슬의 배향도 증가에 기인된다. 배향된 주사슬은 비배향 주사슬에 비하여 유연성이 떨어지며 따라서 온도에 의한 움직임이 둔화되고 그 결과, 연신 전에 비하여 다소 높은 유리 전이 온도를 보이게 된다. PET 유리 전이 온도보다 낮은 70 °C의 연신에서 PET 함량의 증가는 PET 주사슬의 경직성에 의하여 PTT 주사슬의 배향을 방해하는 인자로 작용하며, 따라서 순수 PTT에 비하여 PTT/PET 블렌드의 연신에 의한 유리 전이 온도 증가가 둔화됨을 알 수 있다.

Figure 2 (b)에 연신에 따른 냉결정화 온도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 연신에 따른 냉결정화 온도는 변화가 없음을 알 수 있다. 일반적으로 냉결정화 피크는 용융 연신에서 결정화에 적절하지 않은 냉각 조건에 의하여 형성된 PTT의 mesophase 영역이 DSC의 승온 과정에서 보다 결정 영역에 근접한 상으로 변화됨에 따라 발현된다. 따라서 냉결정화 온도는 이들 결정의 불완전한 정도를 나타내며 냉결정화 엔탈피는 이들의 양을 간접적으로 나타낸다. Figure 2 (b)에서 보는 바와 같이 50 °C에서 연신에 의한 냉결정화 온도의 변화가 없다는 의미는 각 조성비에서 발현된 결정의 불완전한 정도가 연신 비에 관계없이 유사함을 의미한다. 따라서 PTT의 유리 전이 온도 근처의 낮은 온도 연신에 의해서는 결정의 불완전한 정도를 바꾸지는 못하나 Figure 3의 연신에 의한 냉결정화 엔탈피

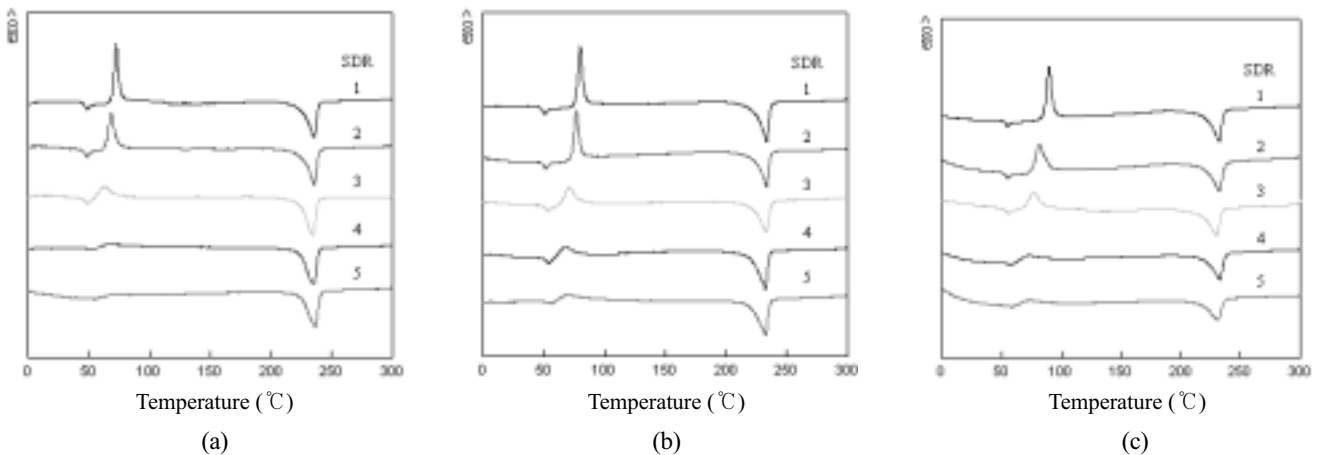


Figure 1. DSC spectra of PTT/PET blends drawn at 70 °C. (a) 100/0, (b) 90/10, and (c) 80/20.

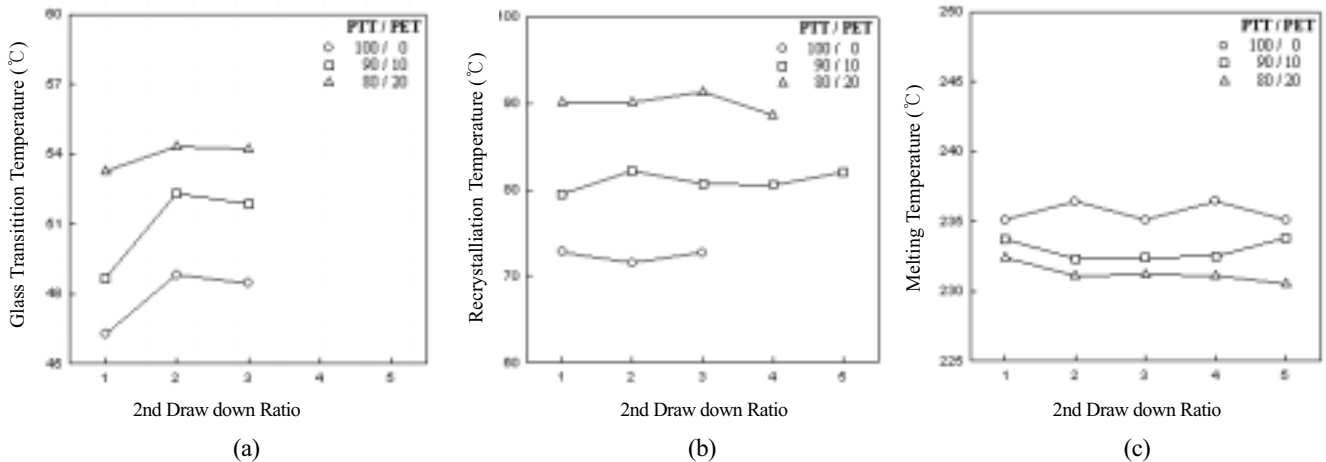


Figure 2. Thermal properties of PTT/PET blends drawn at 50 °C. (a) glass transition temperature, (b) cold crystallization temperature, and (c) melting temperature.

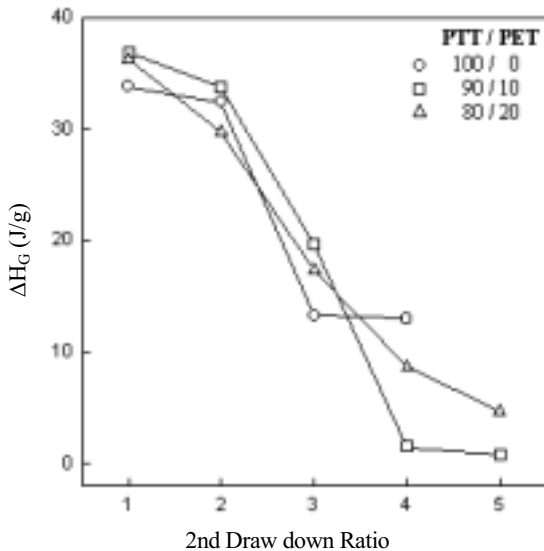


Figure 3. Cold crystallization enthalpy of PTT/PET blends drawn at 50 °C.

감소로 확인되는 바와 같이 연신 시 가해지는 응력에 의하여 용융 가공에 의해 발현된 PTT의 mesophase의 양이 감소하며, 이들은 보다 완전한 결정에 근접한 상으로 변화됨을 의미한다.

Figure 2(c)에 연신 비와 연신 온도에 따른 용융 온도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PET 블렌딩에 의하여 용융 온도가 감소함을 알 수 있다. 이는 PET 블렌딩에 의하여 PTT 결정 완전성이 감소됨을 의미한다. 또 다른 이유로는 용융 블렌딩에 의하여 발현된 상호에스테르 교환반응에 따른 PTT-PET 공중합체의 형성을 들 수 있다. Figure 4에 상호에스테르 교환반응이 발현되지 않은 PTT/PET 블렌드와 가공시 열이력에 의

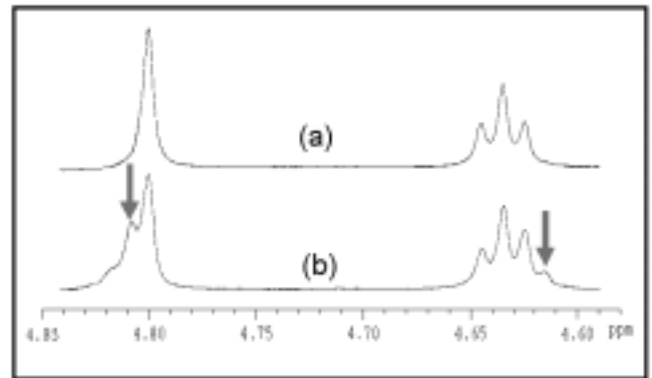


Figure 4. ¹H NMR spectra of PTT/PET blends. (a) without transesterification and (b) with transesterification.

하여 상호에스테르 교환반응이 발현된 PTT/PET 블렌드의 NMR 스펙트라를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PET의 경우 4.8 ppm의 ethylene moieties의 피크와 PTT의 경우 4.63 ppm의 trimethylene moieties의 triple 피크를 확인하였으며, 상호에스테르 교환반응이 발현된 PTT/PET 블렌드의 경우 이들 피크의 chemical shift로부터 상호에스테르 교환반응에 의한 PTT-PET 공중합체가 발현됨을 확인할 수 있었다. 이러한 상호에스테르 교환반응에 의한 공중합체의 형성은 용융 온도 감소를 초래할 것으로 생각된다. 하지만 연신에 의한 용융 온도의 변화는 다른 열적 특성에 비하여 상대적으로 작음을 알 수 있다.

PTT/PET 블렌드의 냉연신 특성. Figure 5에 순수 PTT와 PTT/PET 블렌드의 연신 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PTT의 유리 전이 온도 이상 (70 °C)

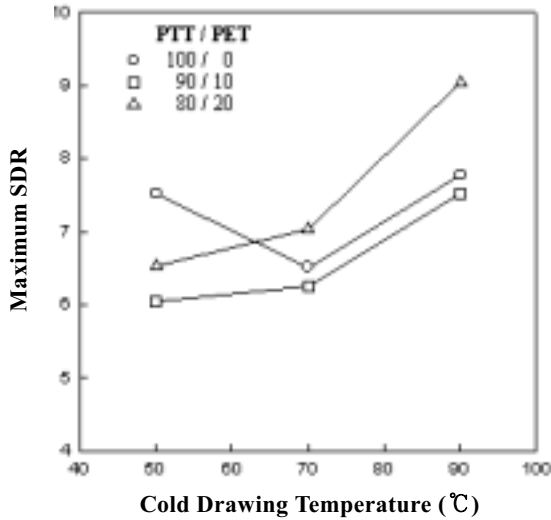


Figure 5. Effect of blend composition on drawability of PTT/PET blends at various temperatures.

의 연신에서는 90/10 블렌드의 최대 연신 비의 경우 순수 PTT보다 다소 감소하나 80/20 블렌드는 순수 PTT 보다 최대 연신 비가 증가됨을 알 수 있다. 90/10 블렌드의 경우, Figure 2(a)에서 알 수 있듯이 PET와 PTT는 상용성이 있는 블렌드로 알려져 있으나 이들 사이에 필연적으로 존재하는 계면은 연신 시 파단 요인으로 작용되고 그 결과, 최대 연신 비 감소를 초래하는 것으로 보인다. 80/20 블렌드의 경우, 순수 PTT보다 최대 연신 비가 증가하는 이유는 PET가 PTT에 비하여 이론적인 연신 비가 우수한 tt conformation 구조를 가지고 있어 90/10 블렌드에서 확인된 두 고분자의 계면에 따른 연신 비 감소의 영향보다는 PET의 우수한 연신능에 의한 영향이 커져 상대적으로 높은 최대 연신 비를 보임을 알 수 있다. 이러한 현상은 PET 주사슬의 유연성이 보다 우수할 것으로 예상되는 90 °C의 연신에서 더 두드러짐을 확인할 수 있다. 하지만 PET의 유리 전이 온도보다 낮은 50 °C의 연신에서는 PET 주사슬의 유연성이 감소되어 이에 따른 연신능 감소에 의해 PTT보다도 낮은 최대 연신 비를 가짐을 알 수 있다. Figure 5에서 한 가지 특이한 사항은 순수 PTT의 최대 연신 비가 70 °C 연신에서 현저히 감소함을 보인다. 일반적으로 폴리에스터의 연신에서 연신 온도의 증가에 따라 최대 연신 비가 증가하는 것이 보편적인 결과이다. 하지만 Figure 5에서 보는 바와 같이 PTT의 경우 연신 온도 70 °C에서 50 °C와 90 °C에 비하여 낮은 최대 연신 비를 갖는다. 이는 Figure 1과 Figure 2에서 보는 바와 같이 연신 온도 70 °C에서 발현되는 PTT의 냉결정화에 의하여 PTT의

결정 영역이 증가되고 이러한 형태학적인 변화는 연신을 방해하는 인자로 작용하여 최대 연신 비의 감소가 나타나는 것으로 유추된다.

연신에 따른 PTT/PET 블렌드의 결정화. Figure 6에 연신 온도와 연신 비에 따른 연신된 PTT/PET 블렌드의 상대 결정화도 변화를 나타내었다. 용융 연신된 PTT/PET 단섬유 블렌드는 연신된 PTT/PET 블렌드에 비하여 상대적으로 낮은 상대 결정화도를 가지며, PET의 함량이 20%인 블렌드의 경우 상대 결정화도가 가장 낮음을 알 수 있다. 이는 용융 연신 시 용융 상태에 가해지는 응력

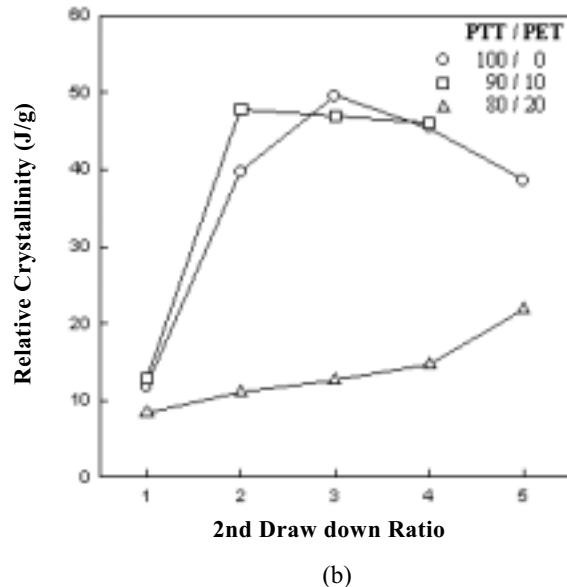
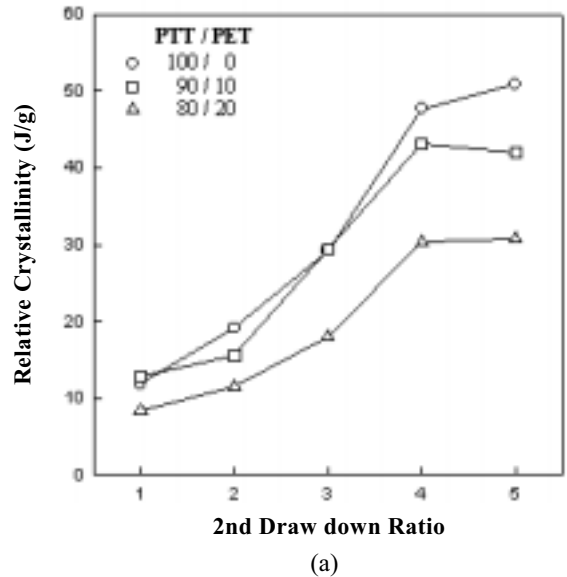
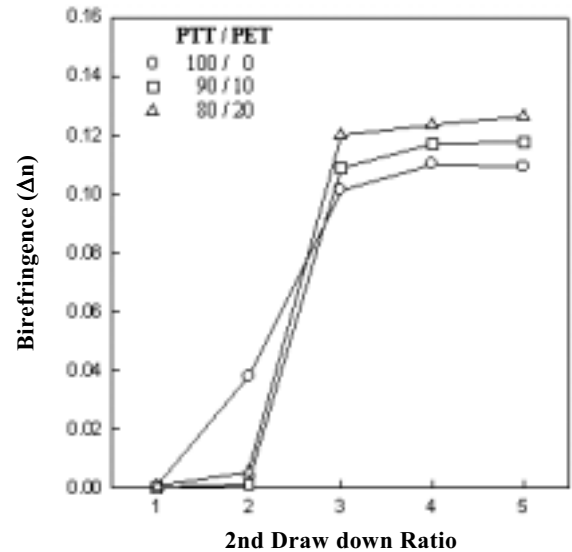


Figure 6. Relative crystallinity of PTT/PET blends drawn at (a) 50 °C and (b) 90 °C.

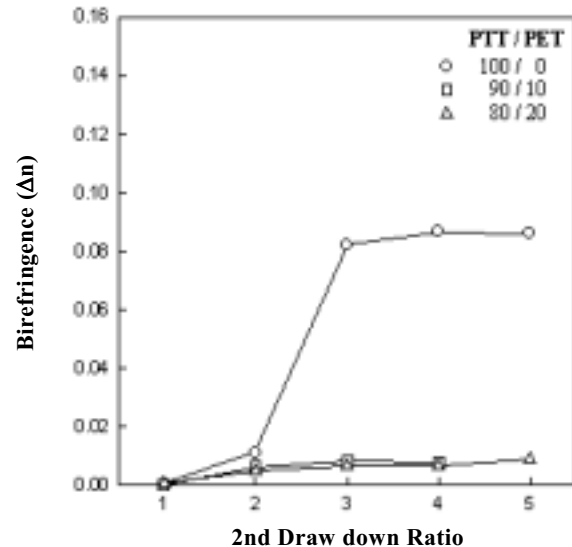
이 매우 작고 용융 연신 과정의 냉각 조건이 PTT의 결정화에 적절치 않으며 PET와의 블렌딩에 의하여 결정화가 더욱 어려워짐을 의미한다. Figure 6(a)에서와 같이 PET 유리 전이 온도 이하인 50 °C 연신의 경우, 연신 비의 증가에 의하여 상대 결정화도가 증가하는 것을 알 수 있으며, PET의 함량이 증가될수록 연신에 의한 상대 결정화도의 증가가 순수 PTT에 비하여 작음을 알 수 있다. 이러한 상대 결정화도의 증가는 연신 과정에서 발현하는 응력에 의한 결정화에 기인되는 것이며, 연신 비 4 이상에서는 연신 비를 더 이상 증가시켜도 결정화도가 증가되지 않는 것으로 보아 응력에 의한 결정화가 더 이상 발현하지 않음을 알 수 있다. 이에 반해 Figure 6(b)의 PET의 유리 전이 온도 이상인 90 °C 연신의 경우, 순수 PTT와 90/10 블렌드는 낮은 연신 비에서 50 °C의 연신에 비하여 연신에 의한 상대 결정화도의 증가 폭이 크며 연신 비를 증가시켜도 더 이상의 결정화도의 증가가 발현되지 않음을 알 수 있다. 이와는 달리 80/20 블렌드의 경우, 50 °C의 연신에 비하여 상대 결정화도의 증가가 매우 작음을 알 수 있다. 응력에 의한 결정화는 연신 시 가해진 힘의 크기와 연신 온도에 의한 mesophase 영역 주사슬의 움직임 거동에 좌우된다. 따라서 90 °C 연신의 경우 응력 감소에 의한 결정화의 감소와 mesophase 영역의 움직임이 유연하여 발생하는 결정화의 증가를 동시에 예상할 수 있다. 본 연구에서 실험 결과는 순수 PTT와 90/10 블렌드의 경우 mesophase의 움직임이 결정화에 주요 요인으로 작용하여 90 °C 연신에서 상대 결정화도가 크게 증가하는 반면 80/20 블렌드의 경우, PET 첨가에 의하여 PTT의 mesophase의 움직임이 둔화되며 상대적으로 높은 온도의 연신에 따른 응력 감소에 의하여 낮은 상대 결정화도를 보이는 것으로 생각된다.

연신에 의한 PTT/PET 블렌드의 배향 특성. Figure 7에 연신 비와 연신 온도에 따른 연신 PTT/PET의 배향 특성을 복굴절 변화로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 연신 비가 증가될수록 복굴절이 증가됨을 알 수 있으나 연신 온도 및 블렌드 조성비에 따라 서로 다른 경향성을 가짐을 알 수 있다. 일반적으로 연신에 의한 복굴절 변화는 stress optical law에 의하여 가해진 응력의 크기에 의하여 결정되며 semi crystalline 고분자인 폴리에스터의 경우 연신 방향으로 결정 배향과 비결정 주사슬 배향에 의하여 발현되며 이를 아래의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta n_{12} = X\Delta n_c + (1 - X)\Delta n_a \quad (4)$$



(a)



(b)

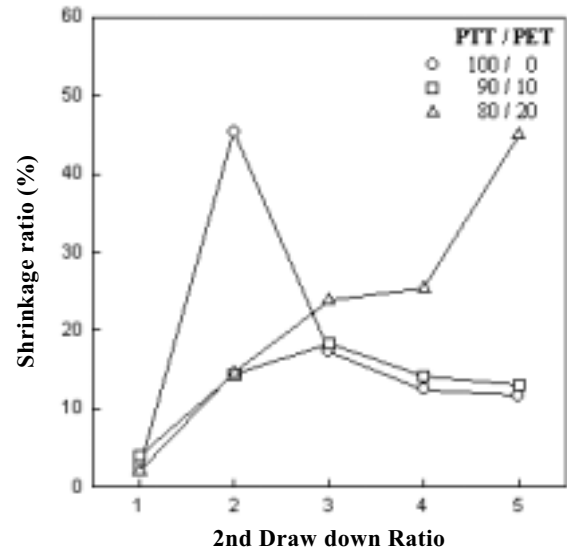
Figure 7. Birefringence of PTT/PET blends drawn at (a) 50 °C and (b) 90 °C.

여기서 X 는 결정화도를 의미하여 Δn_c 와 Δn_a 는 결정 영역과 비결정 영역의 복굴절 변화를 각각 의미한다.

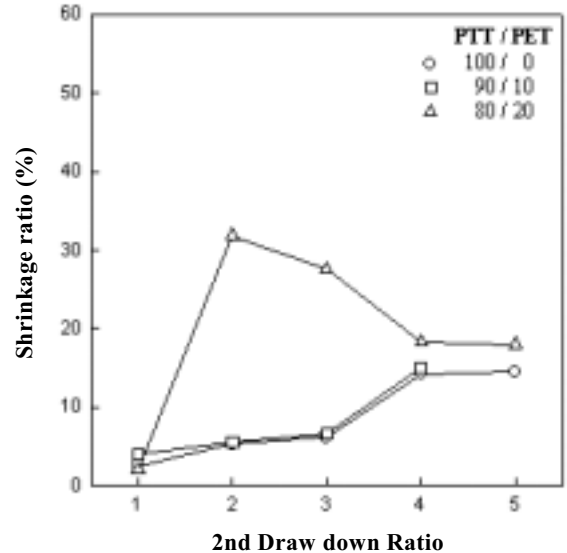
연신 비 증가에 의하여 가해진 응력이 증가되어 복굴절은 증가되는 반면 연신 온도의 증가는 응력이 감소를 초래하여 복굴절이 상대적으로 감소하게 된다. Figure 7(a)에서 보는 바와 같이 PET 유리 전이 온도 이하인 50 °C의 연신에서 연신 비 2이하의 경우, 순수 PTT에 비하여 PTT/PET 블렌드의 배향이 잘 이루어지지 않음을 알 수 있다. 이는 낮은 온도에 의하여 PET의 결정 및 비결정

주사슬의 유연성이 떨어져 PTT 주사슬의 배향을 방해함에 기인된다. 하지만 상대적으로 응력이 큰 연신 비 3 이상에서는 PET가 tggt 구조를 갖는 PTT와는 달리 tt 구조를 가져 상대적으로 높은 이론적 최대 연신 비를 가짐에 따라 PTT/PET 블렌드의 배향성이 순수 PTT에 비하여 높으며, PET의 함량이 증가됨에 따라 배향성이 우수해짐을 알 수 있다. 이러한 50 °C 연신에서 PTT/PET 블렌드의 PET 첨가에 의한 배향성 증가는 Figure 6(a)에서 보는 바와 같이 PTT/PET 블렌드가 상대적으로 낮은 결정화도를 가짐에 따라 식 (4)에서 결정에 의한 영향 (Δn_c)보다는 비결정 주사슬 배향 (Δn_a)에 의한 결과임을 알 수 있다. 연신 비를 4 이상 증가시켜도 조성비에 관계없이 굴절률이 증가하지 않음을 보이는데 이는 연신 비 4 이상에서 응력이 증가하여도 이미 PTT와 PTT/PET 블렌드 주사슬의 배향이 최대한 이루어져 더 이상의 배향이 발현되지 않음을 의미한다. Figure 7(b)에서 보는 바와 같이 PET의 유리 전이 온도 이상인 90 °C의 연신에서는 앞에서 언급된 바와 같이 가해진 응력 감소에 의하여 전반적인 복굴절 감소를 확인할 수 있다. 특히 이러한 복굴절의 감소는 순수 PTT 보다는 PTT/PET 블렌드의 경우 두드러짐을 보인다. 90 °C의 연신에서는 PTT/PET 블렌드의 PET 주사슬이 받는 응력이 현저히 감소하여 배향이 잘 이루어지지 않고 이러한 배향 특성은 PTT 주사슬의 배향에도 영향을 미쳐 PTT/PET 블렌드 배향성을 감소시킴을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 PTT/PET 블렌드 배향 특성은 결정의 배향보다는 비결정 주사슬의 배향에 보다 의존적이며, PTT/PET 블렌드의 우수한 배향성을 얻기 위해서는 PET의 유리 전이 온도 이하에서 이들 블렌드를 연신하여야 함을 알 수 있다.

연신에 따른 PTT/PET 블렌드의 수축률 변화. Figure 8에 수축 온도 70 °C에서의 연신 PTT/PET 블렌드의 수축률 변화를 나타내었다. 일반적으로 연신 폴리에스터의 수축률은 비결정 영역 주사슬의 배향도와 결정 영역의 결정화도에 직접적인 영향을 받는다. 수축률은 고분자의 점탄성 성질에 의하여 연신된 주사슬이 원래의 모양으로 돌아가려는 성질에 기인되므로, 따라서 수축 온도가 주사슬이 배향되었던 연신 온도로 근접하게 되면 연신된 주사슬의 수축이 발현하게 된다. 연신된 폴리에스터에 결정이 존재하는 경우 형태학적으로 주사슬의 구조를 경직시키며, 따라서 수축 온도가 증가하여도 쉽게 주사슬이 원래 모양으로 돌아가는 것이 힘들어진다. 그러므로 연신에 의한 결정화도의 증가는 주사슬의 수축을 억제하는 요인으로 작용하게 된다. Figure 8(a)에 50 °C에서 연신된 PTT/PET 블렌드의 연신 비에 따른 수축률의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같



(a)



(b)

Figure 8. Shrinkage ratio of PTT/PET blends drawn at (a) 50 °C and (b) 90 °C.

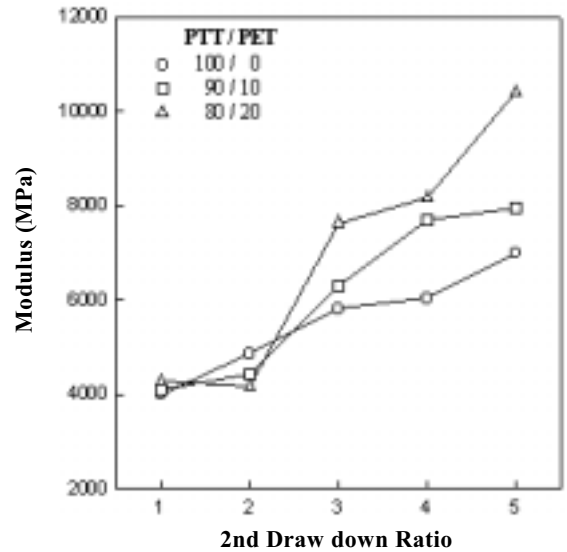
이 순수 PTT의 경우 연신 비 2에서 45% 정도의 수축률을 보이는 반면 PTT/PET 블렌드의 경우 15% 정도로 수축률이 감소하게 된다. 이는 Figure 7(a)에서 보는 바와 같이 연신 비 2에서 순수 PTT의 배향이 PTT/PET 블렌드에 비하여 높음에 기인된다. 이때 상대 결정화도는 20% 정도 되나 이 정도의 결정화도는 수축률을 억제하는 요인으로 작용하지 못함을 알 수 있다. 연신 비 3의 경우 순수 PTT의 수축률이 10% 이내로 급격히 감소함을 알 수 있다. 이 경우 연신 비 2에 비하여 배향은 증

가하나 Figure 6(a)에서 보는 바와 같이 결정화도가 30% 정도로 증가됨에 따라 결정에 의한 구조적인 경직성에 의하여 수축률이 현저히 감소함을 알 수 있다. 연신 비 3 이상에서는 PTT/PET (80/20) 블렌드의 수축률이 가장 높으며, 순수 PTT와 90/10 블렌드와는 달리 연신 비가 증가됨에 따라 수축률이 증가함을 알 수 있다. 이는 Figure 7(a)에서 보는 바와 같이 50 °C에서 연신된 단섬유의 경우 연신 비 3 이상에서 80/20 블렌드의 배향도가 가장 높으며, 아울러 상대 결정화도는 Figure 6(a)에서 보는 바와 같이 가장 낮음에 따라 수축률이 가장 높으며 연신 비의 증가에 따라 수축률이 증가함을 알 수 있다. 90/10 블렌드의 경우는 연신 비 3 이상에서 순수 PTT와 매우 유사한 수축특성을 보이며 이는 연신에 따른 배향도 및 결정화도의 정도가 PTT와 유사함에 기인된다.

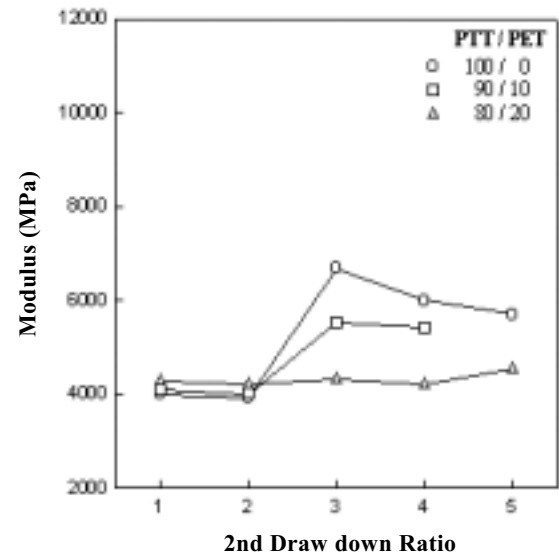
Figure 8(b)에 90 °C 연신에서의 수축률을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 80/20 블렌드의 수축률이 가장 높음을 알 수 있다. 이는 Figure 7(b)에서의 배향도는 순수 PTT와 90/10 블렌드와 매우 유사하나 Figure 6(b)에서 보는 바와 같이 상대 결정화도가 10% 이내로 매우 낮아 가장 높은 수축률 변화를 보임을 알 수 있다. 연신 비 3 이상에서도 80/20 블렌드가 가장 높은 수축률 변화를 보이며 연신 비가 증가할수록 수축률이 다소 감소함을 알 수 있다. 연신 비 3 이상에 80/20 블렌드의 배향도는 순수 PTT와 90/10 블렌드에 비하여 매우 낮으나 결정화도 증가 또한 이들에 비하여 월등히 낮아 상대적으로 높은 수축률을 보임을 알 수 있다. 이상의 결과로 보아 PTT/PET 블렌드의 수축률은 이들의 배향도 및 결정화도와 밀접한 관계를 가지고 있으며, 연신에 의한 결정화도의 증가에 의하여 수축률이 조절가능함을 알 수 있다.

연신에 따른 PTT/PET 블렌드의 기계적 특성 변화.

Figure 9는 연신 PTT/PET의 연신 비와 연신 온도에 따른 탄성계수의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 조성비에 관계없이 연신에 의하여 탄성계수가 증가됨을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 연신에 의한 배향도 증가와 결정화도의 증가에 기인된다. 그림에서 보는 바와 같이 50 °C에서 연신된 PTT/PET 블렌드가 가장 높은 탄성계수를 가짐을 알 수 있다. 이때 순수 PTT에 비하여 PTT/PET 블렌드가 더 높은 탄성계수를 가짐을 알 수 있다. Figure 6(a)에서 보는 바와 같이 PTT/PET 블렌드의 경우 상대 결정화도는 순수 PTT보다 낮으나 배향 특성이 우수함에 따라 탄성계수가 상대적으로 높음을 알 수 있으며 따라서 PTT의 탄성계수는 상대 결정화도보다는 배향도에 더 의존적임을 알 수 있다.



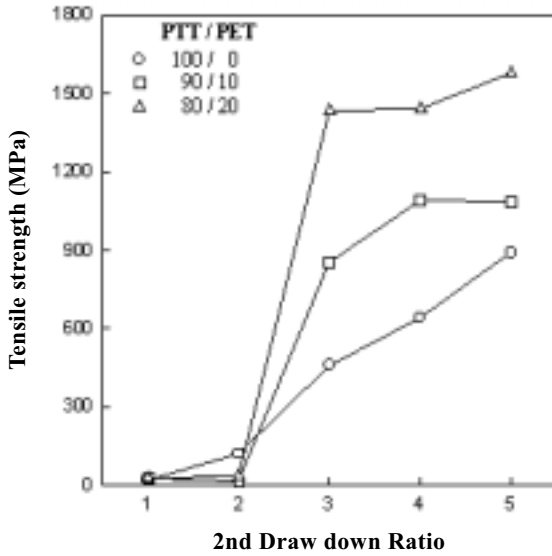
(a)



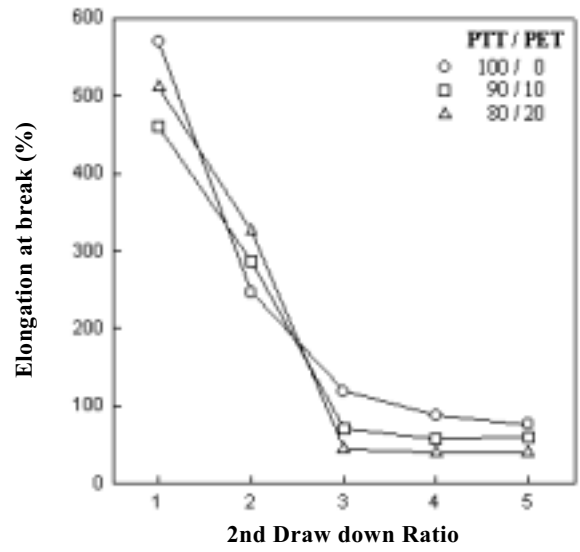
(b)

Figure 9. Tensile modulus of PTT/PET blends drawn at (a) 50 °C and (b) 90 °C.

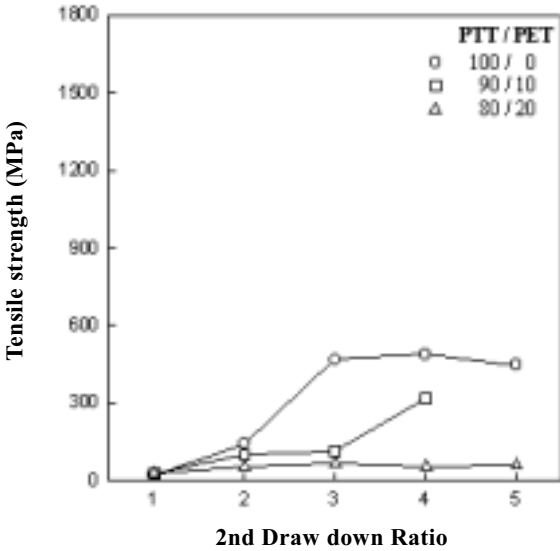
이와는 달리 90 °C 연신의 경우 PTT/PET 블렌드 특히 80/20의 경우, 탄성계수가 다른 블렌드에 비하여 매우 낮으며 연신 비의 증가에 의하여 증가되지 않음을 알 수 있다. 이는 Figure 6(b)와 Figure 7(b)에서 확인된 바와 같이 낮은 배향도와 결정화도에 기인되는 것으로 생각된다. Figure 10에 연신 비와 연신 온도에 따른 인장강도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 앞의 탄성계수와 매우 유사한 특성을 보여주고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과로 보아 순수 PET의 유리 전이 온도 이하의 연신인 경우 PET를 PTT에 소량 첨가함으로써 PTT의 기



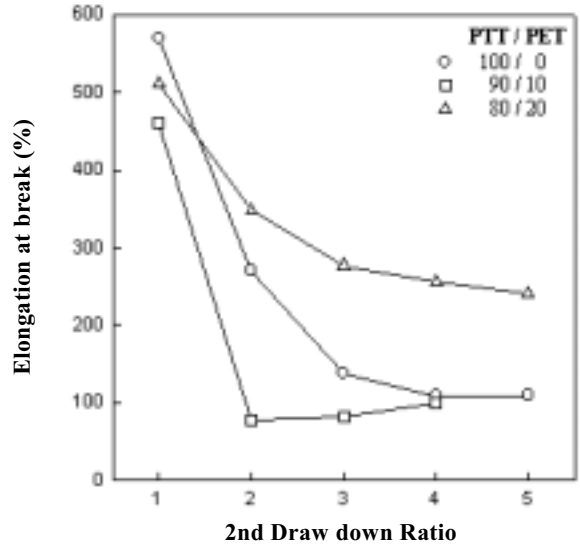
(a)



(a)



(b)



(b)

Figure 10. Tensile strength of PTT/PET blends at drawn (a) 50 °C and (b) 90 °C.

Figure 11. Elongation at break PTT/PET blends drawn at (a) 50 °C and (b) 90 °C.

계적 강도를 높일 수 있음을 알 수 있다.

Figure 11에 PTT/PET 블렌드의 연신 비와 연신 온도에 따른 신율의 변화를 나타내었다. 미연신의 경우 PET의 첨가에 의하여 신율이 감소함을 보이는데 이는 본 연구에서 사용한 PTT/PET 블렌드가 상용성이 있다 하더라도 PTT와 PET의 계면이 필연적으로 존재하고 연신 시의 파단이 이 계면으로부터 발현되는 결과로 해석할 수 있다. Figure 11에서 보는 바와 같이 연신 비가 증가함에 따라 신율이 급격히 감소함을 알 수 있으며, 이는

냉연신에 의한 주사슬의 배향에 따른 결과이다. 또한 PET의 유리 전이 온도 이상인 90 °C 연신의 경우 예측한 바와 같이 배향도와 상대 결정화도가 가장 낮은 80/20 블렌드의 신율이 가장 높음을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 PTT/PET의 연신 비와 연신 온도에 따른 열적 특성, 결정화도 및 배향 특성의 변화를 살펴보

고 이를 연신 PTT/PET의 수축률과 기계적 특성 변화와 연관지어 해석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PTT/PET는 연신에 의하여 응력에 의한 결정화가 발현되고, 그 결과 유리 전이 온도의 증가와 냉결정화 온도의 감소 및 냉결정화 엔탈피의 감소를 확인할 수 있었다.

2) PET의 유리 전이 온도 이하 연신에서는 PET의 첨가에 의하여 PTT/PET 블렌드의 배향도는 향상되고 상대 결정화도는 감소하는 것을 알 수 있었으며, PET의 유리 전이 온도 이상 연신인 경우 PET의 첨가에 의하여 배향도 및 상대 결정화도 모두 감소함을 확인할 수 있었다.

3) PTT/PET 블렌드의 수축률은 주사슬의 배향에 따라 증가되나 연신 온도에 따른 결정화도 증가에 의하여 수축률을 최소화시킴을 확인하였다. PET를 PTT에 첨가할 경우, 결정화도 감소에 의하여 수축률이 증가함을 알 수 있었다.

4) PET 유리 전이 온도 이하의 연신인 경우, PET의 첨가에 따른 배향도 증가에 의하여 인장강도 및 탄성계수의 증가를 확인할 수 있었으며, PET 유리 전이 온도 이상의 연신에서는 PET 첨가에 의한 배향도 감소에 따라 인장강도와 탄성계수가 감소함을 알 수 있었다.

감사의 글 : 이 연구는 21C 프론티어 사업을 통한 차세대 소재성형 사업단의 지원과 2002년도 기능성 고분자 신소재 연구센터를 통한 한국과학재단의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. M. Ward, M. A. Wilding, and H. Brody, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **14**, 263 (1976).
2. R. Reinicker, A. Pangelinan, and I. Greschler. *ANTEC Tech. Paper*, **46**, 2599 (2000).
3. Y. H. Kim, H. M. Lee, and J. C. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **37**, 118 (2000).
4. I. J. Desborough, I. H. Hall, and J. Z. Neisser, *Polymer*, **20**, 545 (1979).
5. S. P. Daudurand, S. Perez, J. F. Revol, and F. Brisse, *Polymer*, **20**, 419 (1979).
6. B. J. Bulkin, M. Lewin, and M. Kim, *Macromolecules*, **20**, 830 (1987).
7. B. J. Bulkin, M. Lewin, F. DeBlase, and M. Kim, *J. Polym. Mat. Sci. Eng.*, **54**, 397 (1986).
8. B. J. Chisholm and J. G. Zimmer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1296 (2000).
9. Y. H. Kim, K. J. Kim, and K. M. Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**, 860 (1997).
10. K. M. Lee, K. J. Kim, and Y. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **23**, 56 (1999).
11. J. E. Lim, J. K. Lee, and K. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **27**, 293 (2003).
12. I. M. Ward, M. A. Wilding, and H. Brody, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 263 (1976).
13. J. Grebowicz, H. Brown, H. Chuah, J. M. Olvera, A. Wasiak, P. Sajkiewicz, and A. Ziabicki, *Polymer*, **42**, 7153 (2001).
14. H. H. Chuah, *Macromolecules*, **34**, 6985 (2001).
15. J. Wu, J. M. Schultz, J. M. Samon, A. B. Pangelinan, and H. H. Chuah, *Polymer*, **42**, 7161 (2001).
16. W. S. Lyoo, H. S. Lee, B. C. Ji, S. S. Han, K. Koo, S. S. Kim, J. H. Kim, J. Lee, T. W. Son, and W. S. Yoo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 3471 (2001).
17. G. Wu, H. Li, Y. Wu, and J. A. Cuculo, *Polymer*, **43**, 4915 (2002).
18. B. H. Jeon, W. K. Kim, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **27**, 477 (2003).
19. P. R. Oh, K. J. Kim, and Y. H. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **36**, 132 (1999).
20. K. J. Kim, J. H. Bae, and Y. H. Kim, *Polymer*, **42**, 1023 (2001).
21. S. H. Hong, R. Kim, C. N. Choi, H. Choi, W. E. Lee, and S. Y. Cho, *Polymer(Korea)*, **27**, 106 (2003).
22. J. M. Huang and F. C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 850 (2002).
23. P. L. Wu and E. M. Woo, *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, **40**, 1571 (2002).
24. J. M. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2247 (2003).