

# PET 완전배향사의 열처리에 따른 내부구조 변화

최종명 · 조길수 · 김갑진\*

연세대학교 가정대학 의생활학과, \*경희대학교 공과대학 섬유공학과

## The Microstructural Changes of Heat Set PET Fully Drawn Yarns

Jong Myoung Choi, Gil Soo Cho, Kap Jin Kim\*

Dept. of Clothing and Textiles, College of Home Economics, Yonsei University, Seoul, Korea

\*Dept. of Textile Engineering, College of Engineering, Kyunghee University, Seoul, Korea

(1987.7.20 접수)

### Abstract

PET FDY was heat set at various temperatures and times and the microstructural changes was investigated through crystallinity, birefringence and melting behavior analyses.

Crystallinity of heat set PET increased as the treatment temperature and time increased. Birefringence also increased as temperature and time increased. The melting behavior of heat set PET was as follows: In most cases, PET showed double melting peaks. As temperature and time increased, form II crystal became sharp and increased in size, and form I crystal decreased in size. The slower the heating rate, the higher the programmed heating effect during DSC analysis.

### I. 서 론

의류 및 산업용으로 널리 쓰이고 있는 Polyethylene terephthalate(PET)는 제조공정에 따라 morphology가 변하는 결정성 고분자로서, 유리전이온도(Tg)이하에서 급속히 냉각시키면 무정형 상태(armorphous state)를 얻을 수 있으며, Tg이상에서 가열시키면 용융상태에서 결정화하는 경우와 마찬가지로 결정화가 일어나게 된다<sup>1)</sup>. 이처럼 열처리는 PET의 내부구조를 변화시키는데, 변화된 내부구조는 섬유의 물성을 변화시키므로, 원하는 물성을 가진 섬유를 얻기 위해서는 섬유의 내부구조를 파악하고 통제할 필요가 있다. 열처리는 열에너지가 고분자 시스템에 이용될 때 chain segment들의 완벽한 결정구조로 재결정을 일으키며, 부분적으로 또는 완전하게 초기 stress와 strain을 제거시킨다<sup>2)</sup>. 열처리가 PET의 결정화도 및 배향도에

미친 영향을 연구한 문헌<sup>3~9)</sup>은 많이 있으나, 열분석에 의한 이중 용융 peak의 원인규명과 미세구조 추정을 다룬 연구는 극히 드물다.

결정화물의 본성은 결정화의 반대과정인 용융거동을 측정함으로써 파악될 수 있다<sup>1)</sup>. DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 고분자 물질의 결정구조를 추정하는 방법은 열곡선상에서 나타나는 융점 peak의 위치나 형태가 그 고분자의 결정구조와 밀접한 관계가 있다는 가정하에서 이용된다. 열처리나 연신공정을 거친 섬유고분자의 용융거동은 DSC 열곡선상에서 종종 이중 용융 peak(double melting peaks)를 나타내는데<sup>10)</sup>, 이에 대한 원인은 종합해 보면 섬유내의 결정 morphology의 차이 즉, 섬유내부에 folded-chain lamella와 partially extended-chain crystal의 혼재에 기인한다는 것, 용해과정중 초기결정의 용융 및 재결정화와 재결정화된 결정의 용융에 의한 효과가 복합적으로 나타난다는 것과 결정의 크기나 완전성(per-

fection)이 서로 다른 것들의 혼재에 의한 것으로 나눌 수 있다<sup>11~19)</sup>. 아직까지 이러한 원인중에서 확실한 지지를 받고 있는 것은 없으나, 고분자 물질의 용융 peak의 크기나 형태는 그 물질의 결정구조와 밀접한 관계가 있다는 것에 대해서는 부인할 수 없다.

최근 열분석기기의 발달로 고분자물질의 내부구조 측정에 열분석의 이용이 활발해지고 있다. 그러나 어떤 분석방법도 마찬가지로, 열분석 그 자체만으로는 완벽한 결론을 내릴수 없으며 다른 분석방법의 도움을 필요로 한다. 또한 열처리온도가 섬유고분자의 미세구조에 미치는 영향을 보기 위하여 DSC를 이용하는 경우 본래의 열처리효과와 programmed heating에 의한 annealing 효과를 분리하여 열처리효과만의 영향을 고찰하는 것이 중요하다.

따라서 본 연구에서는 PET 필라멘트 완전배향사를 다양한 조건에서 열처리하여 열처리온도 및 시간이 결정화도와 배향도에 미치는 영향을 고찰하고, DSC 열분석으로 열처리 온도 및 시간에 따른 용융 peak의 원인 규명과 함께 미세구조를 추정해 보고자 한다. 뿐만 아니라 DSC 사용시 programmed heating에 의한 annealing 효과를 줄이거나 배제할 수 있는 적절한 승온속도를 제시하여 열분석의 섬유 고분자 이용에 도움이 되고자 한다.

## II. 실험

### 2-1. 시료

PET 완전배향사 75 denier/36 filaments(Kolon Co.)를 열처리용 시료로 사용하였다.

### 2-2. 열처리

PET 필라멘트 완전배향사를 실리콘 오일속에서 정상상태로 열처리를 한 후 n-heptane으로 섬유표면에 부착된 실리콘 오일을 제거하였다. 열처리 온도는 150, 170, 190, 210, 230°C 이었고, 열처리 시간은 3, 15, 30 분이었다.

### 2-3. 결정화도 측정

결정화도는  $CCl_4$  ( $\rho: 1.594 \text{ g/cc}$ )와 n-heptane ( $\rho: 0.68 \text{ g/cc}$ )의 혼합액으로 이루어진 밀도구배관을 이용하여 23°C에서 시료의 밀도를 측정후 다음의 weight fraction percent crystallinity를 이용해서 계산하였다.

$$\beta(\%) = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

여기서  $\rho$ 는 시료의 밀도,  $\rho_a$ 와  $\rho_c$ 는 각각 순수 비결정 및 결정 PET의 밀도를 말하며 이때  $\rho_a$ 와  $\rho_c$ 의 밀도값은 각각 1.335, 1.455 g/cc<sup>20, 21)</sup>로 하였다.

### 2-4. 복굴절을 측정

Nikon polarizing microscope 상에서 quartz wedge와 Sénarmont compensator를 사용해서 시료의 retardation( $r$ )과 filar micrometer로 시료의 두께( $d$ )를 측정하여 단편이 원형이라는 가정하에서 다음식으로부터 복굴절률( $\Delta n$ )을 계산하였다.

$$\Delta n = \frac{r}{d}$$

### 2-5. 열 분석

열 분석은 Perkin-Elmer DSC-IV를 이용하였다. 질소분위기에서 온도는 30°C에서 280°C까지 승온속도를 20°C/min로 하여 모든 시료의 DSC 용융곡선을 얻었고, 열처리에 의한 용융거동의 위치와 형태의 변화를 좀더 명확히 알아보기 위해서 열처리 온도를 190~230°C범위로 한 시료는 승온속도 5°C/min와 40°C/min로 하여 DSC 용융곡선도 얻었다. 이때 DSC 측정온도는 Table 1에서 나타낸 바와 같이 indium의 용융점의 참값(156.6°C)과 각 승온속도별로 나타나는 측정용융점과의 차이, 즉 보정 factor 값을 더해서 보정을 행했다.

## III. 결과 및 고찰

### 3-1. 열처리에 의한 결정화도의 변화

열처리 온도에 따른 시료의 결정화도 변화를 열처리 시간별로 Fig. 1에 나타냈다. 열처리를 하지 않은 시료의 결정화도는 36.5%로 나타났으며, 열처리 온도가 상승하고 시간이 증가할수록 결정화도는 점차적으로 증가하여 230°C에서 30분동안 열처리를 한 시료의 결정화도는 64.8%이었다.

이처럼 PET 필라멘트사를 정상상태로 열처리시 열

Table 1. Melting points of indium and modifying factors\* according to DSC heating rates.

Heating rate (°C/min)	Observed melting point(°C)	Modifying factor(°C)
5	154.2	2.4
20	156.4	0.2
40	158.8	-2.2

\* True melting point of indium: 156.6°C.

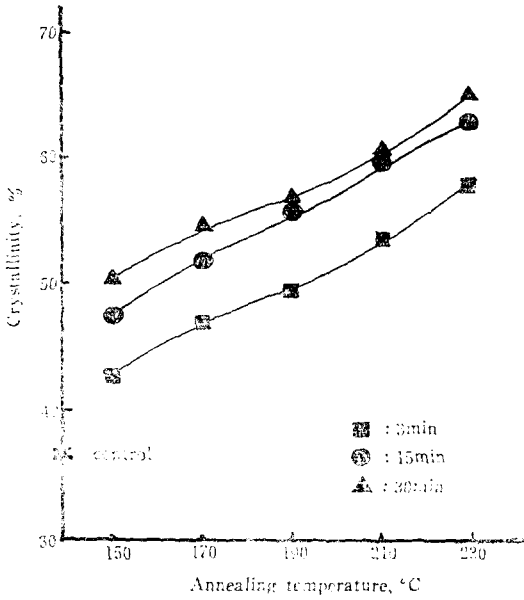


Fig. 1. Effect of heat setting temperature and time on crystallinity of PET FDY.

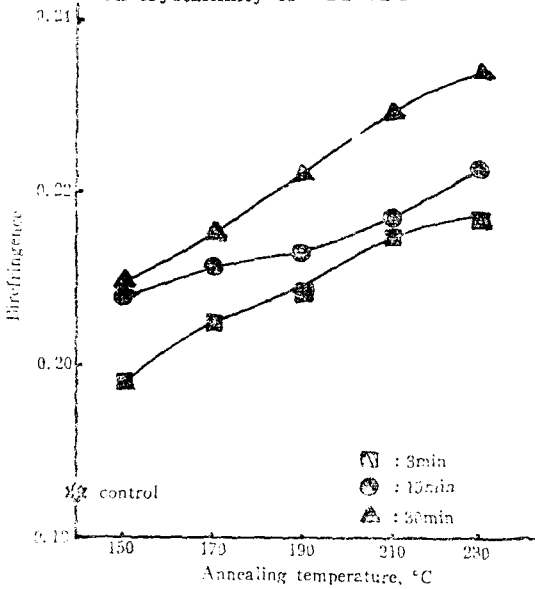


Fig. 2. Effect of heat setting temperature and time on birefringence of PET FDY.

처리 온도가 상승되고 시간이 증가함에 따라 결정화도가 커지는데, 이와 같은 결과는 열처리에 따른 결정화도 변화에 대한 기존의 연구결과<sup>3-9)</sup>와 일치한다. 이는 열처리에 의해 분자운동이 활발해지고 열처리 온도가 증가함에 따라 결정성장이 촉진되며, 시간이 길면 질수록 결정의 성장이 연속되므로 열처리 온도와 시간의 증가에 따라 결정화도가 증가하게 되는 것이라고 생각된다.

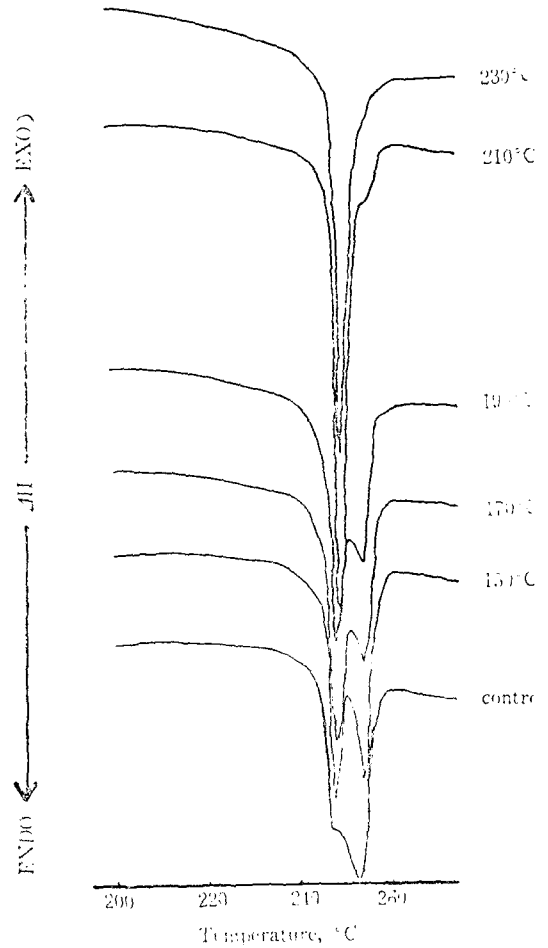


Fig. 3. DSC melting curves of PET FDY heat set for 30 minutes; DSC heating rate=20°C/min.

### 3-2. 열처리에 의한 배향도의 변화

열처리 온도에 따른 시료의 복굴절률 변화를 열처리 시간별로 Fig. 2에 나타냈다. 열처리된 모든 시료는 열처리를 하지 않은 시료보다 높은 복굴절률을 나타냈으며, 열처리 온도가 상승하고 시간이 증가할수록 복굴절률은 증가하는 경향이였다.

이러한 결과는 PET 필라멘트사를 정상상태로 열처리시 처리온도의 상승과 시간의 증가에 따라 복굴절률이 증가한다는 연구결과<sup>3,4,6-8)</sup>와 일치한다. 이는 정상상태로 열처리시 분자쇄 방향으로의 수축이 억제되면서 길이 방향의 분자배열이 좋아지기 때문이며, 열처리 온도가 상승되고 시간이 길어질수록 연신방향으로의 결정이 더욱 성장하여 복굴절률이 커짐으로서 배향도가 향상되는 것으로 생각된다.

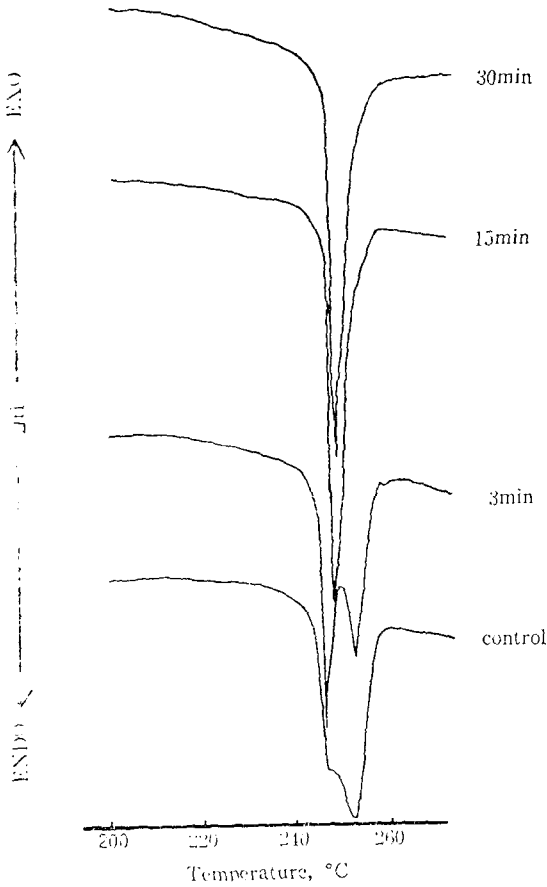


Fig. 4. DSC melting curves of PET FDY heat set at 230°C; DSC heating rate=20°C/min.

3-3. 열처리에 의한 용융거동의 변화

Fig. 3은 30분동안 열처리한 시료를 승온속도 20°C/min로 하여 얻은 DSC 용융거동곡선을 열처리 온도별로 나타낸 것이며, Fig. 4는 230°C에서 시간별 열처리한 시료를 20°C/min로 승온하면서 얻은 용융거동곡선을 나타낸 것이다. 여기서 보면 열처리를 한 시료의 용융점들은 열처리 온도 및 시간에 관계없이 미처리 시료의 용융점(252.7°C, 246.8°C)과 위치에서 대체로 큰 차이없이 모두 이중 용융 peak를 나타내다가 열처리 온도 210°C부터는 고온쪽 용융 peak의 크기가 작아지면서 230°C에서는 저온쪽 용융 peak만 나타났다. 미처리 및 3분간 열처리한 시료는 처리온도에 관계없이 모두 이중 용융 peak를 나타냈지만, 처리온도의 상승에 따라 고온쪽 용융 peak의 크기는 감소하고 저

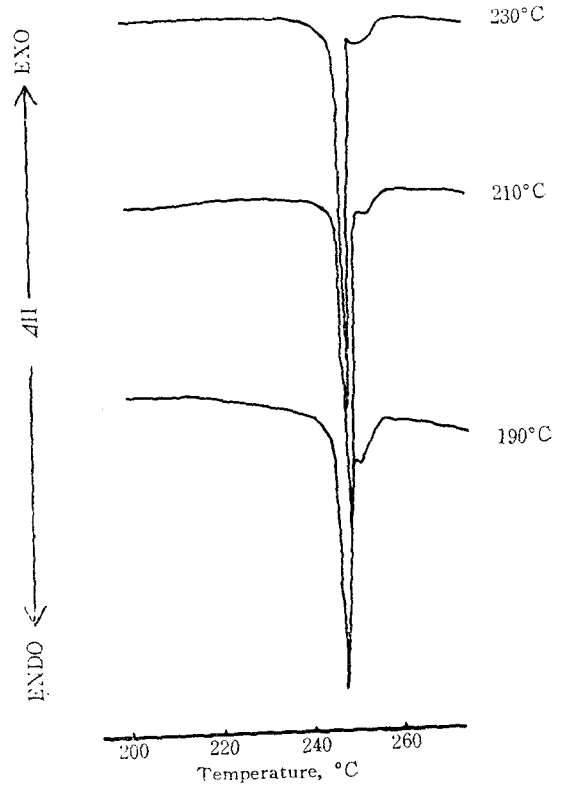


Fig. 5. DSC melting curves of PET FDY heat set for 30 minutes; DSC heating rate=5°C/min.

온쪽 용융 peak의 크기는 증가하였으며, 열처리 시간이 길어질수록 이러한 현상은 더욱 뚜렷하였다. Fig. 4에서 보면 열처리 온도가 동일한 경우에는 열처리 시간이 길수록 고온쪽 용융 peak가 작아지면서 저온쪽 용융 peak가 sharp해졌으며, 230°C에서 30분동안 열처리하는 저온쪽 용융 peak만 나타났다.

승온속도 20°C/min로 하여 얻은 DSC 용융거동곡선에서 용융 peak의 형태와 크기의 변화가 많았던 열처리 온도 190°C부터 230°C까지 30분동안 열처리한 시료를 승온속도 5°C/min와 40°C/min로 하여 열분석한 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타냈고, 동일한 조건으로 열처리한 시료의 승온속도에 따른 용융거동곡선의 변화를 Fig. 7~Fig. 9에 나타냈으며, Table 2에는 각 온도별 30분 동안 열처리한 시료의 용융점변화를 DSC 승온속도에 따라 나타냈다. Fig. 3~Fig. 9를 서로 비교해 보면 동일한 조건으로 열처리한 시료를 열분석했음에도 불구하고 승온속도가 느릴수록 고온쪽 용융 peak의 크기가 작아지고 저온쪽 용융 peak의 크기는 커지면서 sharp해졌다. 이처럼 승온속도에 따라 용융 peak의 형태와 크기가 변화했을 뿐 아니라

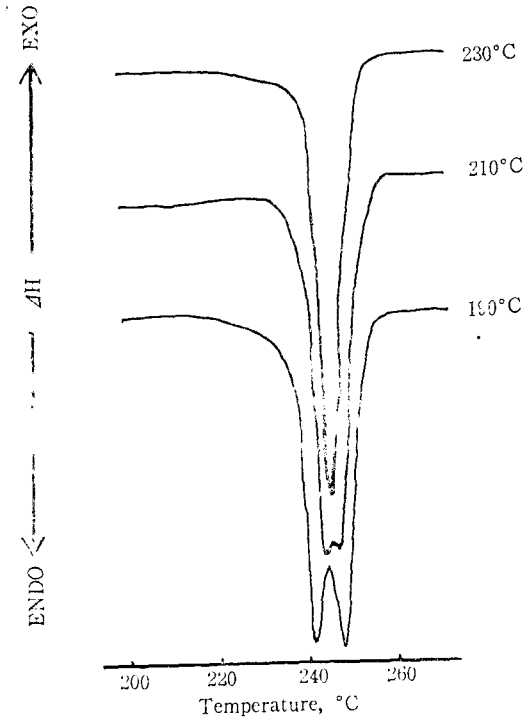


Fig. 6. DSC melting curves of PET FDY heat set 30 minutes; DSC heating rate=40°C/min.

Table 2에서 보드시 용융점 또한 변화하였다. 이와 같은 열처리 조건과 승온속도에 따른 용융거동의 변화이 유물 기존의 연구결과<sup>11~19)</sup>를 토대로 고찰해 보면 다음과 같다.

반약 이중 용융 peak의 원인이 섬유내에 morphology가 다른 결정의 혼재에 의한 것이라면, 동일한 시료에 대해서 승온속도를 변화시킬 경우에도 용융거동 특성이 변화가 없어야 하고, 또한 이중 용융 peak이 초기결정의 용융 및 DSC상에서의 programmed heating에 의한 재결정화된 결정의 용융에 의한 것이라면, 동일시료를 열분석시 승온속도가 빨라질수록 DSC상에서의 annealing 효과가 상대적으로 감소하여 재결정화된 양도 줄어들게 되어 재결정의 용융 peak에 해당되는 고온쪽 용융 peak 즉 form I peak의 크기가 점차 감소하여야 한다. 그리고 결정의 크기나 완전성이 서로 다른 것이 혼재함으로써 이중 용융 peak이 나타난다면, 동일시료를 열분석시 승온속도가 느릴수록 DSC상에서의 annealing 효과가 상대적으로 커져서 보다 완전(perfect)하고 결정의 크기가 큰 결정이 많았으므로 form I peak는 보다 커지고 form II peak는 작아지고 sharp해져야 한다. 그런데 PET 완전배향사를 동일한 조건으로 열처리한 시료의 용융거동은

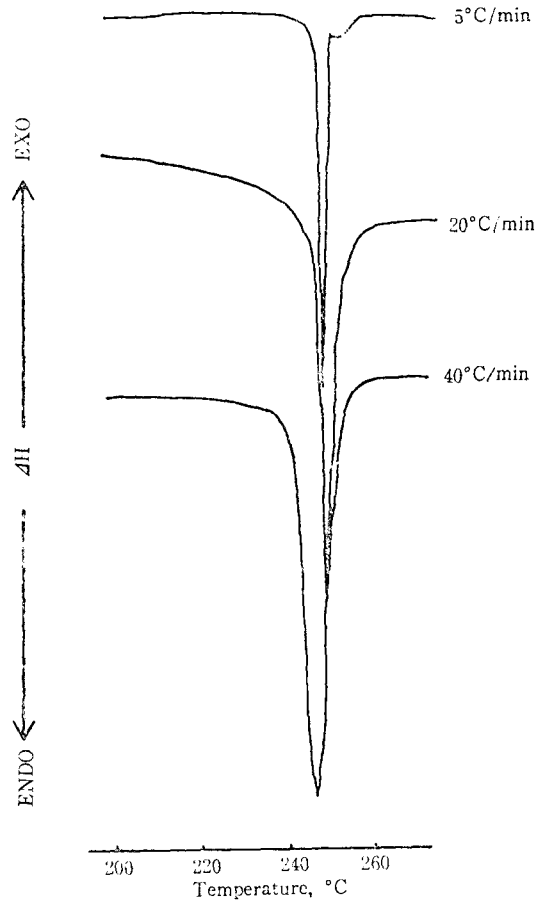


Fig. 7. DSC melting curves according to heating rates of PET FDY heat set at 190°C for 30 minutes.

승온속도가 느릴수록 form I peak의 크기는 작아지는 반면에, form II peak의 크기가 커지고 sharp해졌다.

한편 Table 2에서 보면 승온속도 5°C/min와 20°C/min인 경우에는 열처리 온도에 관계없이 고온쪽 용융점(Tm<sub>1</sub>)과 저온쪽 용융점(Tm<sub>2</sub>)이 비슷하게 나타나지만, 승온속도 40°C/min에서는 Tm<sub>1</sub>과 Tm<sub>2</sub> 모두 5°C/min와 20°C/min보다 낮게 나타났으며, 열처리 온도가 높을수록 Tm<sub>1</sub>과 Tm<sub>2</sub>는 증가하는 것으로 나타났다. 이는 승온속도가 20°C/min 이하에서는 DSC상에서의 annealing 효과가 대단히 커져서 form I, form II 각 결정의 완전성이 거의 포화치에 도달해 열처리 온도에 관계없이 모든 시료의 Tm<sub>1</sub>과 Tm<sub>2</sub>가 유사하게 나타나는 것이라고 생각되며, 반면에 승온속도 40°C/min에서는 DSC상에서의 annealing 효과가 상대적으로 감소

Table 2. Melting temperatures\* of PET FDY heat set at various temperatures for 30 minutes according to DSC heating rates.

Heat setting temp. (°C)	H.R. (C/min)	5		20		40	
		T <sub>m1</sub>	T <sub>m2</sub>	T <sub>m1</sub>	T <sub>m2</sub>	T <sub>m1</sub>	T <sub>m2</sub>
Control		—	—	252.7	246.8	—	—
150		—	—	253.6	247.2	—	—
170		—	—	254.2	247.8	—	—
190		252.4	248.1	254.8	247.8	248.4	242.3
210		254.7	249.8	256.1	251.2	248.5	244.4
230		—	249.3	—	248.2	—	244.0

\* All melting points were corrected by subtracting the difference between the observed and true (156.6°C) melting point of indium at each heating rate.

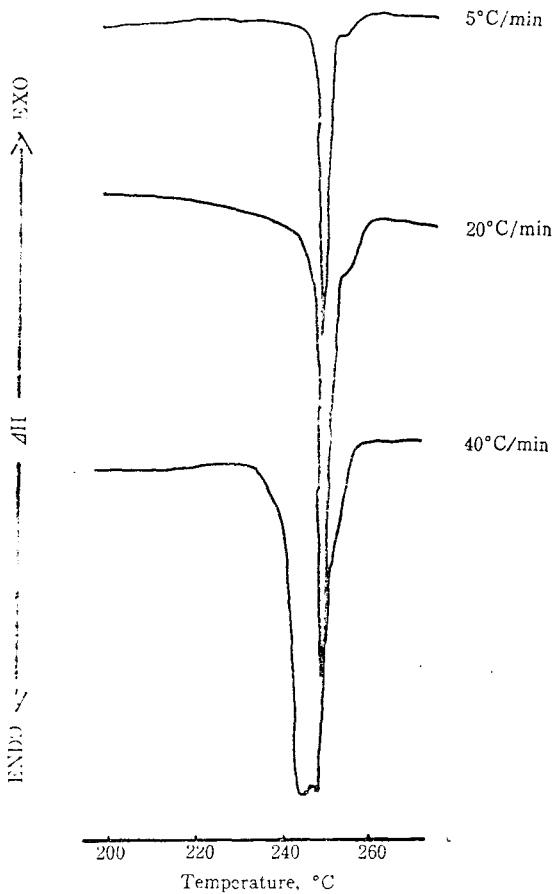


Fig. 8. DSC melting curves according to heating rates of PET FDY heat set at 210°C for 30 minutes.

하므로 승온속도 5°C/min 와 20°C/min 보다 낮은 T<sub>m1</sub> 과 T<sub>m2</sub>를 나타내며, 열처리 온도가 높을수록 form

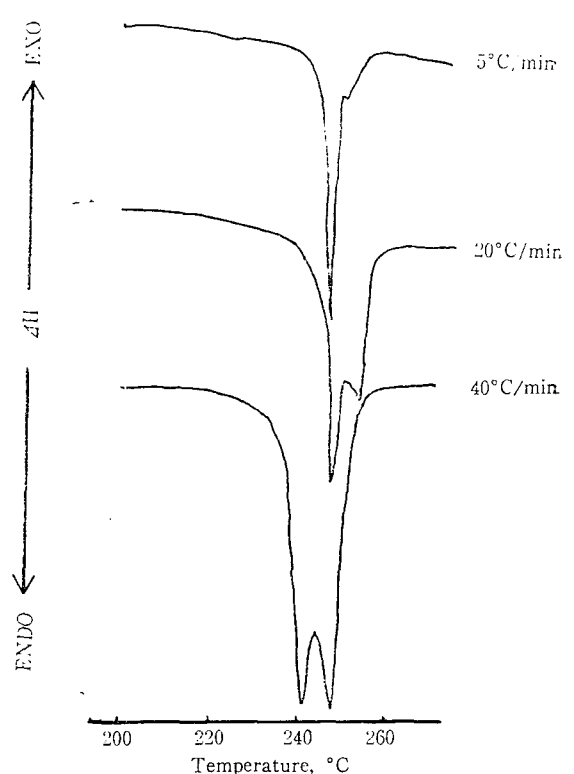


Fig. 9. DSC melting curves according to heating rates of PET FDY heat set at 230°C for 30 minutes.

I, form II 각 결정이 더욱 완전해져서 T<sub>m1</sub>과 T<sub>m2</sub> 모두 증가하는 것으로 생각된다.

이상의 결과로 볼 때 PET 완전배향사는 기존 이론으로는 해석이 불가능한 열적 성질이 다른 2종류의 결정이 혼재하는 것으로 생각된다. 다시 말하면 열처리에 의한 활발한 분자운동으로 form I 결정과 form II

결정이 성장하는 동시에 programmed heating에 의해 form I 결정의 일부가 form II 결정으로 전환되고, form II 결정은 재배열(reorganize)이 용이하여 쉽게 완전화 될 수 있는 결정으로서, 열처리에 의해 점차완전해져 용융 peak가 sharp해지는 것으로 보인다. 특히 열처리 온도가 높을 수록 활발한 분자운동으로 form I 결정에서 form II 결정으로의 변화량이 증가하고 처리시간이 길수록 이런 현상이 지속되므로 그 변화가 더욱 뚜렷해진다. 또한 승온속도가 느릴수록 DSC 상에서의 programmed heating에 의한 annealing 효과가 커져 form I 결정에서 form II 결정으로의 변화량이 많아지면서 form II 결정의 완전성이 더욱 좋아지기 때문에, form I peak의 크기는 감소하지만 form II peak의 크기가 커지면서 sharp해지는 것으로 보인다.

따라서 DSC를 이용한 열분석시는 승온속도를 5°C/min 나 20°C/min로 하는 것보다는 40°C/min로 하는 것이 DSC 상에서의 programmed heating에 의한 annealing 효과를 최소화하거나 또는 완전히 배제할 수 있어, 원래의 열처리 효과를 잘 나타낼 수 있다고 생각된다.

#### IV. 결 론

PET 완전배향사를 정상상태로 실리콘 오일속에서 150, 170, 190, 210, 230°C로 각 3, 15, 30분동안 열처리한 후 시료의 결정화도, 배향도 및 용융거동을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열처리 온도와 시간의 증가에 따라 기존 결정의 완전화 및 성장으로 결정화도는 증가하고, 기존 결정의 완전화 및 성장과 함께 정장처리에 의한 분자쇄 길이 방향으로의 수축억제로 섬유축 방향으로의 결정 및 비결정의 배향이 좋아져 부굴절률도 증가하였다.

2. 열분석에 의한 용융거동은 거의 이중 용융 peak를 나타내어 morphology가 다른 2종류의 결정이 혼재하고 있음을 시사하고, 열처리에 의해 form I 결정이 form II 결정으로 변화하며, form II 결정은 더욱 완전해져서 열처리 온도가 높고 시간이 길수록 또는 승온속도가 느릴수록 저온쪽 용융 peak의 크기가 커지면서 sharp해지고 고온쪽 용융 peak의 크기는 감소하였다.

3. DSC를 이용한 열분석시는 승온속도를 5°C/min 나 20°C/min로 하는 것보다 40°C/min로 하는 것이 programmed heating에 의한 annealing 효과를 최대

한 줄여 줌으로써 원래의 열처리 효과를 관찰하는데 보다 적당하였다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 국윤환, 송주호, 저온 열처리에 의한 Poly(ethylene terephthalate)의 결정화에 관하여, 한국섬유공학회지, 22, 90-99, (1985)
- 2) 정상훈, 김성철, 폴리에스테르 연신 필름의 구조와 물성, 폴리머, 9, 3-12, (1985)
- 3) Venkatesh, G.M., Bose, P.J., Shah, R.V. and Dweltz, N.E., Studies on Heating and Cooling of Synthetic Fibers, Yarns, and Fabrics. I. Properties of Nylon and Polyester Filament Yarns on Heat Setting in Silicone Oil, J. Appl. Polym. Sci., 22, 2357-2377, (1978)
- 4) 백문수, 임승순, 최영엽, PET Filament의 연신 및 열고정조건이 결정성과 역학적 성질에 미치는 영향, 한국섬유공학회지, 20, 38-47, (1983)
- 5) Warwicker, J.O., The Structural Causes of Variations in Dyeing Properties of Terylene Yarn Subjected to Dry and Wet Heat, J. Soc. Dyers and Col., 88, 142-148, (1972)
- 6) 장동호, 유덕환, 장봉진, 서문호, 우법식, 합성섬유의 미세구조가 물성에 미치는 영향—습연신 Polyethylene Terephthalate의 구조와 물성—, 한국섬유공학회지, 16, 188-194, (1979)
- 7) Gupta, V.B. and Kumar, S., The Effect of Heat Setting on the Structure and Mechanical Properties of Poly(ethylene Terephthalate) Fiber. I. Structural Changes, J. Appl. Polym. Sci., 26, 1865-1876, (1981)
- 8) Gupta, V.B., Ramesh, C. and Gupta, A.K., Structure-Property Relationship in Heat-Set Poly(ethylene Terephthalate) Fibers. I. Structure and Morphology, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3115-3129, (1984)
- 9) Park, G.C., Effect of Heat Treatment on the Tensile Properties, Dyeability and Crystallinity of Nylon and Polyester Filament Yarns, Unpublished Doctoral Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, (1984)
- 10) 조원호, 열분석의 이론과 실제—섬유물질에의 응용—, 한국섬유공학회지, 17, 200-208, (1980)

- 11) Nealy, D.L., Davis, T.G. and Kibler, C.J., Thermal History and Melting Behavior of Poly(ethylene Terephthalate), *J. Polym. Sci., A-2*, **8**, 2141-2151, (1970)
- 12) Sweet, G.E. and Bell, J.P., Multiple Endotherm Melting Behavior in Relation to Polymer Morphology, *J. Polym. Sci., A-2*, **10**, 1273-1283, (1972)
- 13) Groeninckx, G., Reynaers, H., Berghmans, H. and Smets, G., Morphology and Melting Behavior of Semicrystalline Poly(ethylene Terephthalate). I. Isothermally Crystallized PET, *J. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1311-1324, (1980)
- 14) Groeninckx, G. and Reynaers, H., Morphology and Melting Behavior of Semicrystalline Poly(ethylene Terephthalate). II. Annealed PET, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **18**, 1325-1341, (1980)
- 15) Gupta, V.B., Ramesh, C. and Gupta, A.K., Structure Property Relationship in Heat-Set Poly(ethylene Terephthalate) Fibers. II. Thermal Behavior and Morphology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3727-3739, (1984)
- 16) Bell, J.P., Slade, P.E. and Dumbleton, J.H., Multiple Melting in Nylon 6.6, *J. Polym. Sci., A-2*, **6**, 1773-781, (1968)
- 17) Roberts, R.C., PET Morphological Changes on Annealing, *Polymer*, **10**, 117-125, (1966)
- 18) Todoki, M. and Kawaguchi, T., Origin of Double Melting Peaks in Drawn Nylon 6, *J. Polym. Sci., A-2*, **15**, 1067-1075, (1977)
- 19) Rao, M.V.S, Kumar, R. and Dweltz, N.E., Studies on the Structural Dependence of Melting Behavior of Poly(ethylene Terephthalate) by Differential Scanning Calorimetry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4439-4451, (1986)
- 20) Daubeny, R.P., Bunn, C.W. and Brown, C.J., The Crystal Structure of Polyethylene Terephthalate, *Proc. Roy. Soc. A***226**, 531-542, (1954)
- 21) Thompson, V.B. and Woods, D.W., Density of Amorphous Polyethylene Terephthalate, *Nature*, **176**, 78, (1955)