

PET 부분배향사(POY)의 열처리에 따른 내부구조 및 물성변화

최 종 명 · 조 길 수

연세대학교 가정대학 의생활학과

The Changes of the Microstructure and the Physical Properties of Heat Set PET Partially Oriented Yarns

Jong Myoung Choi · Gil Soo Cho

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

(1988.7.18. 접수)

Abstract

This study was carried out to investigate the microstructure and physical property of PET POY which was taut-annealed under various conditions.

The DSC melting curves of annealed PET POY showed double melting peaks in most cases. 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. Crystallinity and birefringence of annealed specimens increased as the treatment temperature and time increased.

Breaking tenacity of specimens treated for 3 minutes increased as the treatment temperature increased, but others decreased. Elongation at break decreased as the annealing temperature and time increased. Dye uptake of annealed specimens decreased as the temperature increased up to 190~210°C, then the uptakes increased at higher temperatures. At the same temperature, dye uptake of the specimen decreased as time increased.

I. 서 론

본 연구는 PET 완전배향사의 열처리에 따른 내부구조¹⁾와 물성변화²⁾에 관한 연구에 이어서 PET 부분배향사(Partially Oriented Yarns)를 열처리시킴에 따른 내부구조 및 물성변화를 고찰한 것이다.

섬유의 물리적 성질은 내부구조가 직접적으로 영향을 미치게 된다. PET는 방사후의 미연선물이 거의 비

결정으로 형성되어 있다가 연신 및 열처리에 의해 그의 미세구조가 결정된다. 따라서 바람직한 물성을 가지는 PET 섬유를 얻기 위해서는 적절한 연신 및 열처리 조건이 적용되어야 한다.

PET의 연신 및 열처리에 따른 내부구조 및 물성에 관한 연구는 많이 있지만, 최근에 개발되어 용도가 확장되고 있는 부분배향사에 대한 연구는 극히 드물다. 부분배향사는 통상 염색성이 우수하고 crisp한 촉감을 주고 bulk성이 좋은 것으로 알려져 있다.³⁾

섬유 고분자는 semicrystalline state 이고, 화학적 구조, 구조의 규칙성과 분자간의 이차결합력등은 결정성을 이루는 중요한 요인이다. PET는 van der Waals 힘에 의하여 인접분자와 결합하며 결정영역을 형성하고 있으며, 용융상태에서 급냉하면 쉽게 무정형을 얻으며 이를 열처리하면 결정화하여 결정물을 얻을 수 있다. 한편 결정성 고분자를 연신한 섬유구조는 섬유상(fibrous)구조를 가지며, 특히 고온 열처리에 의해서는 결정을 연결하고 있는 분자(tie chain)가 이완된 상태로 형성되는 것으로 알려져 있다.⁴⁾

PET를 정상상태로 열처리시 내부구조 변화에 관한 연구를 고찰해 보면, 결정화도와 배향도는 연신비와 열처리 온도가 증가할수록 증가하며,⁵⁻⁸⁾ 열처리나 연신공정을 거친 섬유고분자의 용융거동은 DSC 곡선상에서 종종 이중 용융피크를 나타내며,⁹⁾ 이러한 이중 용융피크의 원인을 규명하려는 많은 연구¹⁰⁻¹²⁾가 이루어지고 있다.

열처리에 따른 물성변화를 고찰해 보면 연신비가 증가할수록 강도는 증가하나 신도는 감소하였고,^{4,13,14)} 열처리 조건에 따라서는 다양하게 보고되고 있으며,^{4,7,15)} 염색성은 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보였다.¹⁶⁻¹⁸⁾

따라서 본 연구에서는 텍스처사와 변물·제적용으로 널리 쓰이는 폴리에스테르 필라멘트 부분배향사를 다양한 조건에서 열처리시켜 열처리 온도와 시간이 결정화도, 배향도, 용융거동의 내부구조와 인장성질과 염색성등에 미친 물성변화를 고찰하고, 이들 내부구조와 물성간의 상호관련성을 규명하여 바람직한 물성을 갖는 폴리에스테르 부분배향사의 개발에 도움을 주고자 한다.

II. 실험방법

2-1. 시 료

PET FDY 75 denier 제조용 POY(115 denier/36 filaments, 코오롱사 제공)를 열처리용 시료로 사용하였다.

2-2. 열처리 방법

시료를 일물적으로 wrap reel 을 이용하여 일정한 장력으로 감은 후 실리콘 오일 속에서 정상상태로 열처리를 하였다. 열처리 후 n-heptane 으로 섬유에 부착된 실리콘 오일을 제거하였다.

열처리 온도는 150°C, 170°C, 190°C, 210°C, 230°C 이었고, 열처리 시간은 3분, 15분, 30분이었다.

2-3. 내부구조 측정

2-3-1. 열 분석

열 분석은 Perkin-Elmer DSC-IV 를 이용하여 온도는 30°C 에서 280°C 까지 승온속도는 20°C/min 로 하여 모든 시료의 DSC 용융곡선을 얻었다. 또한 190°C, 210°C, 230°C 에서 열처리된 시료에 대해서는 승온속도를 5°C/min 와 40°C/min 로 변화시켜서 programmed heating 효과를 배제시킬 수 있는 열분석에 적절한 승온속도를 규명 하고자 하였다.

2-3-2. 결정화도와 복굴절률

결정화도는 밀도구배판으로 밀도를 측정하여 weight fraction percent crystallinity 관계식을 이용해서 계산하였다.

배향도는 Nikon polarizing microscope 상에서 quartz wedge 와 S'enamont compensator 를 사용하여 시료의 retardation 을 측정하고 filar micrometer 로 두께를 측정하여 복굴절률을 계산하였다. 자세한 측정방법은 전보¹⁾에 제시하였다.

2-4. 인장성질 측정

인장성질은 다음과 같은 기기와 조건하에서 KSK 0412-71(필라멘트사의 인장강도 및 신도시험법)에 준해서 10 cm 당 8회의 꼬임을 주어서 측정하였다.

사용기기 : UTM(Model: Autograph SD-100, Shimadzu, Japan)

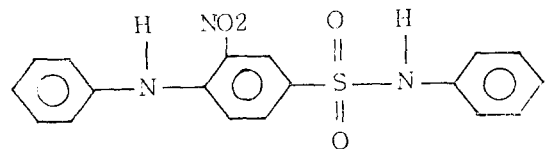
full scale: 500 g

crosshead speed: 5 0mm/min

chart speed: 40 mm/min

2-5. 염색성 측정

염료는 시판 분산염료 Miketon Polyester Yellow YL, MDW (C.I. Disperse Yellow 42, 10338)를 사용하였다. 분자구조식은 다음과 같다.



염색은 Mathis Laboratory Jet Dyeing machine 을 사용하여 120°C 에서 90분간 염색하였다. 염색후 soaping 하여 건조된 시료를 DMF 로 섬유가 흡착한 염료를 추

출하여 Spectrogard Spectrophotometer (Pacific Scientific, USA)를 사용하여 420 nm 에서 흡광도를 측정 한 후 미리 작성된 검량선으로 부터 농도를 계산하고 이로부터 염료흡착량을 산출하였다.

III. 결과 및 고찰

3-1. 열분석에 의한 용융거동 변화

PET 부분배향사를 열처리 하여 승온속도 20°C/min 에서의 용융곡선을 얻어 30분 동안 처리시의 열처리 온도에 따른 차이를 Fig. 1 에 나타냈으며, 열처리 온도 230°C 에서 시간에 따른 차이를 Fig. 2 에 나타냈다. 여기서 미처리 시료는 단일 용융피크를 나타내는데 비해서 열처리한 시료는 열처리 온도나 시간에 관계없이 용융 피크의 위치나 형태가 거의 비슷한 이중 용융피크를 나타냈다. 그렇지만 동일 열처리 온도에서는 열처리 시간이 길어질수록 고온쪽 용융피크(form I 용융피크)가 짧아지다가 열처리 시간 30분에서는 거의 사라졌다. 다음은 열처리 온도 190°C 부터 230°C 까지 30분동

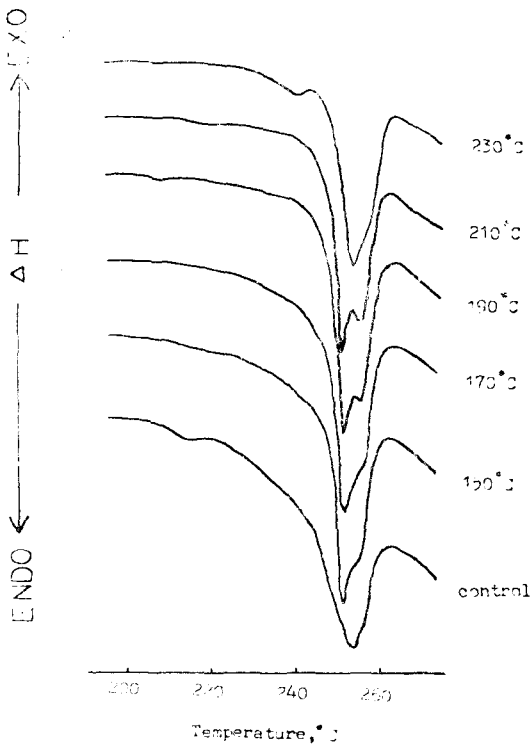


Fig. 1. DSC melting curves of PET POY annealed for 30 minutes; DSC heating rate=20C/min.

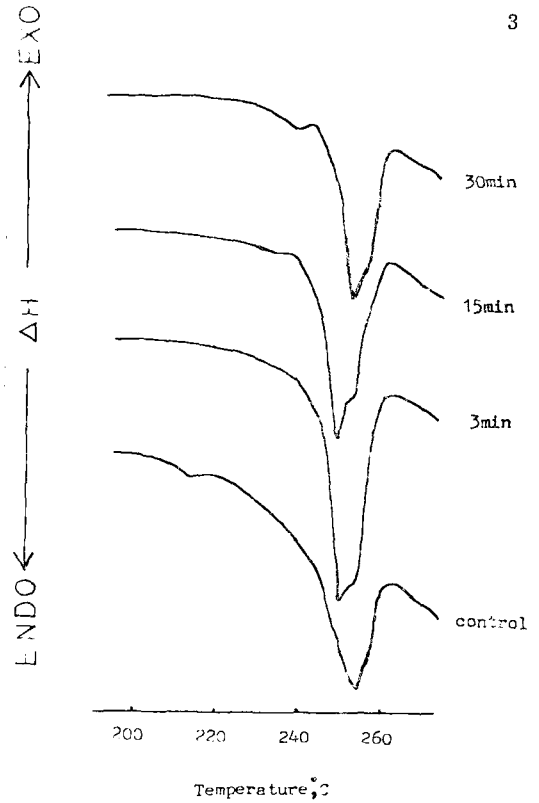


Fig. 2. DSC melting curves of PET POY annealed at 230°C; DSC heating rate=20°C/min.

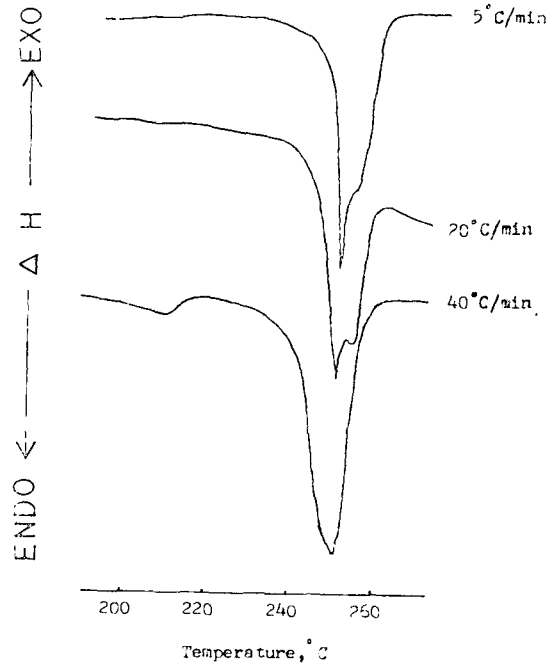


Fig. 3. DSC melting curves according to heating rates of PET POY annealed at 190°C for 30 minutes.

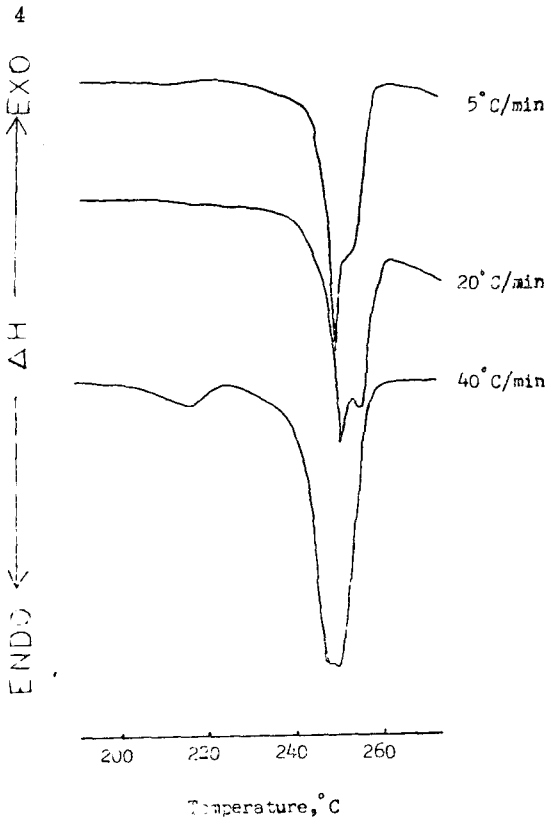


Fig. 4. DSC melting curves according to heating rates of PET POY annealed at 210°C for 30 minutes.

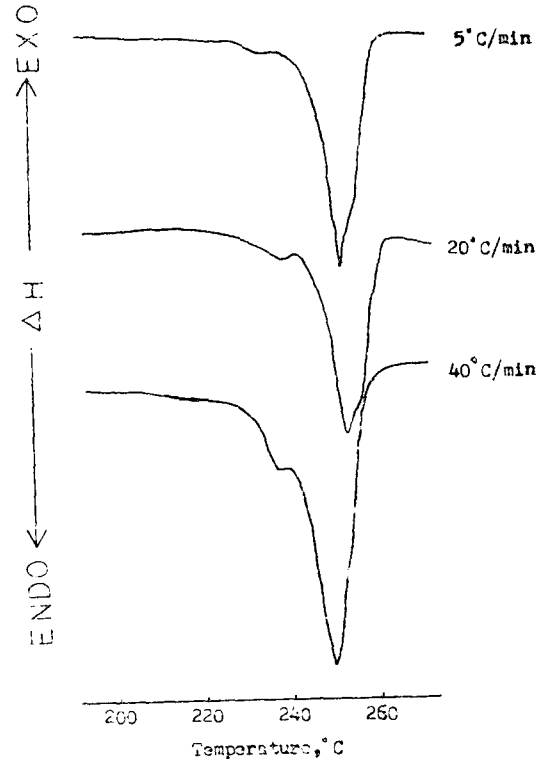


Fig. 5. DSC melting curves according to heating rates of PET POY annealing at 230°C for 30 minutes.

안 열처리한 시료에 대해 승온속도를 5°C/min, 20°C/min, 40°C/min로 변화시켜 열 분석한 결과를 Fig. 3~5에 나타냈다. 여기서 동일시료를 열 분석 했음에도 불구하고 승온속도에 따라 용융피크의 형태와 위치가 변화하여 승온속도가 느릴수록 오른쪽 용융피크 즉 form I 용융피크는 작아지면서 저온쪽 용융피크 즉 form II 용융피크의 크기가 커지고 sharp 해졌다.

이상의 결과로 볼 때 PET 부분배향사의 열처리 조건과 승온속도에 따른 용융거동은 완전배향사의 연구 결과²⁾와 비슷한 경향을 보이고 있다. 따라서 PET 부분배향사는 열처리에 의한 활발한 분자운동으로 form I 결정과 form II 결정이 성장하는 동시에 programmed heating에 의해 form I 결정의 일부가 form II 결정으로 전환되므로, form I 피크의 크기가 감소하고 form II 피크의 크기가 커지는 것으로 생각된다. 또한 승온속도가 느릴수록 DSC 상에서의 programmed heating에 의한 annealing 효과가 커져 form I 결정에서 form II 결정으로의 변화량이 많아지고 form II 결정의 완

전성이 더욱 좋아지기 때문에 form I 피크의 크기는 감소하지만 form II 피크의 크기가 커지면서 sharp해지는 것으로 보인다. 따라서 DSC를 이용한 PET 부분배향사의 열 분석시 완전배향사와 마찬가지로 승온속도를 40°C/min로 하는 것이 programmed heating에 의한 annealing 효과를 최대한 줄여 줌으로써 원래의 열처리 효과를 잘 나타낼 수 있다고 생각된다. 또한 열신경도의 차이로 결정화도와 배향도가 작고 결정의 완전성이 떨어지는 부분배향사의 용융피크가 완전배향사의 경우 보다 덜 sharp하고 이중 용융피크도 덜 뚜렷함을 알 수 있다.

3-2. 결정화도 및 배향도 변화

열처리 온도에 따른 PET 부분배향사의 결정화도와 북굴절률의 변화를 열처리 시간별로 각각 Fig. 6과 Fig. 7에 나타냈다.

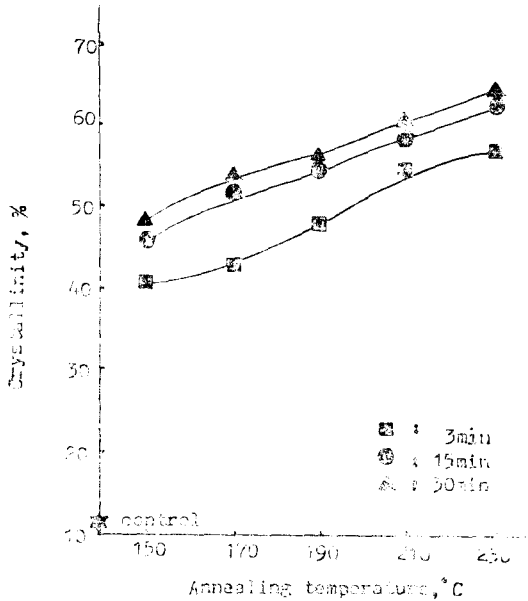


Fig. 6. Effect of annealing temperature and time on crystallinity of PET POY.

Fig. 6에서 보면 열처리된 모든 시료는 미처리 시료보다 높은 결정화도를 나타냈으며, 열처리 온도가 상승하고 시간이 증가할수록 결정화도는 점차로 증가하여 PET 완전배향사의 연구 결과¹¹⁾와 같은 경향을 보였다. 이와 같은 결정화도의 증가는 열처리에 따른 활발한 분자운동으로 기존의 결정이 성장하고, 열처리 온도가 증가함에 따라 결정성장이 촉진되고 시간이 길수록 결정의 성장이 연속되는데 기인하는 것으로 생각된다. 여기서 PET 부분배향사와 완전배향사는 연신 정도의 차이로 초기 결정화도의 차이가 크지만 열처리에 의해서 그 차이가 감소하는 것은 결정화도가 연신보다 열처리 조건에 더욱 영향을 받기 때문이라고 생각된다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 열처리된 모든 시료는 미처리 시료보다 높은 복굴절률을 나타냈으며, 열처리 온도가 상승하고 시간이 증가할수록 복굴절률 또한 점차적으로 증가함을 알 수 있었다. 이는 정장상태로 열처리시 분자쇄 방향으로의 수축이 억제되면서 길이 방향의 분자배열이 좋아지기 때문이며, 또한 열처리 온도가 상승되고 시간이 길어질수록 석유축 방향으로의 결정이 더욱 성장하기 때문이다. PET 부분배향사의 복굴절률은 완전배향사의 복굴절률보다 낮게 나타났는데, 이는 부분배향사의 연신 정도가 완전배향사보다 낮기 때문이며, 열처리에 의해서 원래의 배향도 차이가 결정화도만큼 줄어들지 않음을 알 수 있었다.

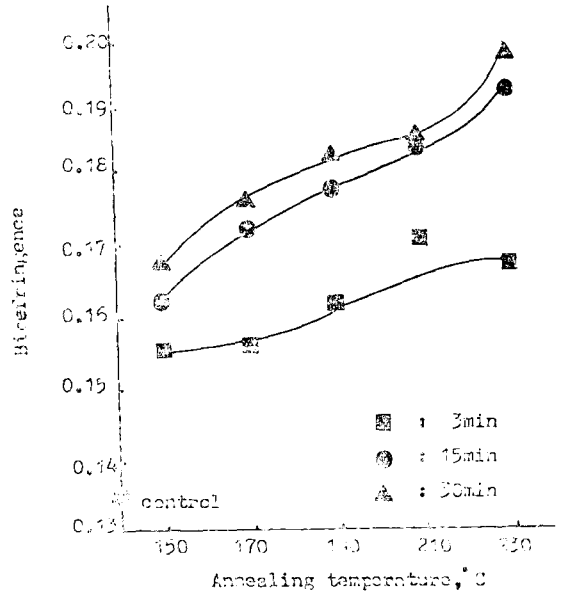


Fig. 7. Effect of annealing temperature and time on birefringence of PET POY.

3-3. 인장성질 변화

열처리 온도에 따른 PET 부분배향사의 절단강도 및 절단신도 변화를 열처리 시간별로 각각 Fig. 8과 Fig. 9에 나타냈다.

Fig. 8에서 보면 3분과 15분동안 열처리시는 모든 시료의 절단강도는 미처리 시료보다 크게 나타났으나, 30분동안 열처리시는 150°C를 제외 하고는 미처리 시료보다 적게 나타났다. 3분동안 열처리시 열처리 온도가 높을수록 결정화도와 복굴절률의 증가로 절단강도는 증가하였지만, 30분동안 열처리시 높은 결정화도와 복굴절률에도 불구하고 절단강도는 감소하였다. 이는 절단강도가 결정화도와 복굴절률의 변화 뿐 아니라 tie molecule의 수와 상태의 변화^{6,10)}에 의해서도 영향을 받기 때문에 열처리 온도와 시간의 증가에 따라 결정화도와 복굴절률은 모두 증가하였지만, tie chain의 일부가 결정으로 되어 그 수가 감소하기 때문에 절단강도가 고온에서 장시간 열처리시 감소한다고 생각된다.

시료의 절단신도는 Fig. 9에서 보듯이 미처리 시료보다 적게 나타났으며, 열처리 온도가 상승하고 시간이 증가할수록 감소하는 경향이였다. 이는 열처리에 의해 결정의 성장이 촉진되고, 그에 수반하여 변형가능한 비결정 영역이 줄어들기 때문이며, 또한 정장 열처리로 인한 분자쇄 운동이 방해받지 않을 때 결정영역의 배향도의 증가와 tie chain의 길이가 짧아지기 때문이라

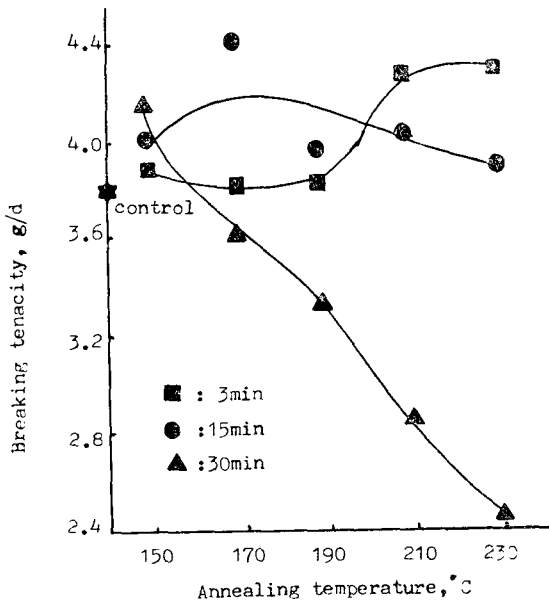


Fig. 8. Effect of annealing temperature and time on breaking tenacity of PET POY.

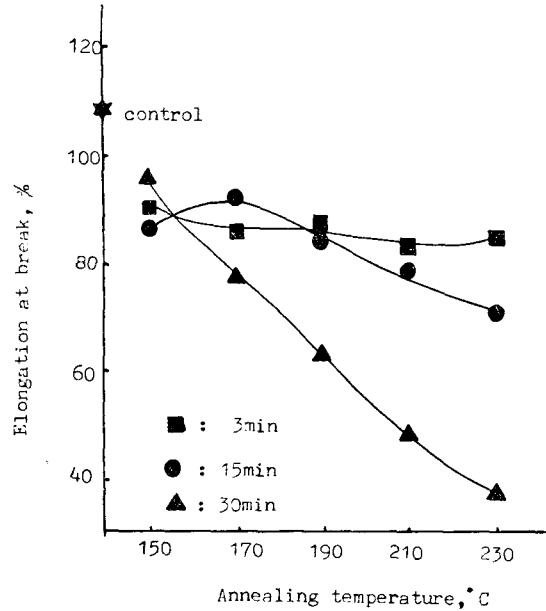


Fig. 9. Effect of annealing temperature and time on elongation at break of PET POY.

고 생각된다.

3-4. 염색성의 변화

여러 조건에서 열처리 된 PET 부분배향사의 염료흡착량의 변화를 Fig. 10에 나타냈다. Fig. 10에서 보인 열처리된 모든 시료는 미처리 시료보다 염료 흡착량이 적게 나타났으며, 열처리 온도가 상승할수록 3분동안 열처리 시료는 210°C 까지, 15분과 30분동안 열처리 시료는 190°C 까지는 염료흡착량이 감소하다가 다시 증가하였으며, 동일 열처리 온도에서는 시간이 길어질수록 염료 흡착량은 감소하였다.

이와 같이 열처리된 시료의 염료 흡착량이 미처리 시료보다 적게 나타난 것은 열처리에 의한 결정화도와 분자결합의 증가로 비결정 영역이 감소하고, 배향성이 향상되어 염료가 침투할 수 있는 부분이 감소되었기 때문이라고 생각된다. 또한 일정온도까지는 염료흡착량이 감소하다가 다시 증가하는 것은 열처리에 의해 섬유 내부에 미결정의 생성과 성장에 의한 결정화도는 커지지만, 열처리 온도가 더욱 높아질수록 미결정의 용융으로 결정의 크기가 커지면서 상대적으로 미결정의 수가 줄어들므로 미결정간의 void structure의 증가¹⁷⁾에 기인한다고 생각된다.

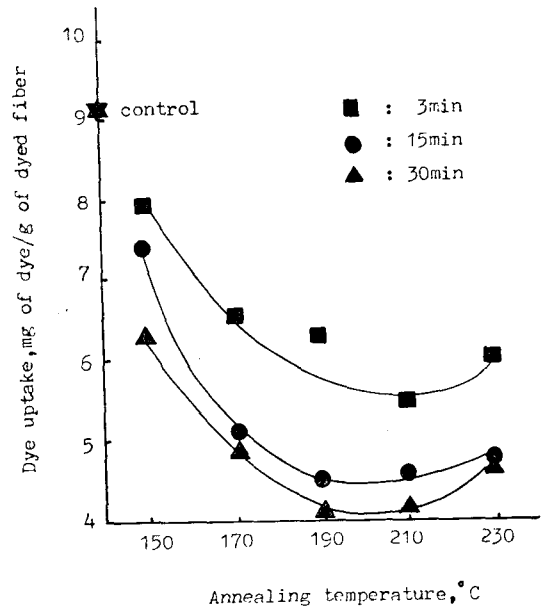


Fig. 10. Effect of annealing temperature and time on dye uptake of PET POY.

IV. 결 론

PET 부분배향사를 정상상태로 열처리하여 내부구조 및 물성변화를 조사하고, 그 상호관계등을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열 분석에 의한 용융거동은 거의 이중 용융피크를 나타내어 morphology가 다른 두종류의 결정이 혼재하고 있음을 시사하고, 열처리 온도가 높고 시간이 길수록 또는 승온속도가 느릴수록 저온쪽 용융피크의 크기가 커지면서 sharp 해지고 고온쪽 용융피크의 크기가 감소한 것은 열처리에 의한 form I 결정이 form II 결정으로의 변화와 form II 결정이 완전해지기 때문이다.

2. 열처리에 따른 활발한 분자운동으로 온도와 시간이 증가함에 따라 기존 결정의 성장으로 결정화도는 증가하고, 기존 결정의 성장과 함께 정장처리에 의한 분자쇄 길이 방향으로의 수축억제로 섬유축 배열이 좋아져 북극결틀이 증가함을 알 수 있다.

3. 절단강도는 열처리 온도와 시간의 증가에 따라 결정화도와 배향도가 증가 함에도 불구하고 tie chain의 수의 감소로 감소하였고, 절단신도도 결정화도와 배향도의 증가와 함께 tie chain의 길이가 짧아지기 때문에 감소하여, 인장성질은 결정화도와 배향도의 변화뿐만 아니라 tie molecule의 수 및 상태변화에 기인한다고 생각된다.

4. 염료흡착량은 결정화도와 배향도의 증가로 일정 온도까지는 감소하지만 온도가 상승함에 따라 다시 증가하는데, 이는 결정의 성장과 재결정화로 결정의 크기가 커지면서 결정의 수의 감소로 인한 미결정간의 void structure의 증가에 기인한 것이다.

따라서 앞으로의 과제는 tie molecule의 수와 상태를 정량적으로 측정할 수 있는 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

- 1) 최중명·조길수·김갑진, PET 원재배향사의 열처리에 따른 내부구조 변화, 한국의류학회지, 11, No. 3, 33-40, (1987)
- 2) 조길수·최중명, 열처리가 폴리에스테르 필라멘트사의 인장성질과 염색성에 미치는 영향, 연세대학교 생활과학연구소 생활과학논집, 2, 11-16, (1988)
- 3) Joseph, M.L., Introductory Textile Science, 4th Ed., New York: Holt Rinehart and Winston, 112-113, (1981)
- 4) 김상용·장동호·최영엽, 섬유물리학, 서울:이우출판사, 32-39, (1982)
- 5) 장동호·류덕환·장봉진·서문호·우법식, 합성섬유의 미세구조가 물성에 미치는 영향—습연신 Polyethylene Terephthalate의 구조와 물성—, 한국섬유공학회지, 16, 188-194, (1979)
- 6) 백문수·임승순·최영엽, PET Filament의 연신 및 열고정조건이 결정성과 역학적 성질에 미치는 영향, 한국섬유공학회지, 20, 38-47, (1983)
- 7) Venkatesh, G.M., Bose, P.J., Shah R. V. and D-weltz, 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)
- 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) 조원호, 열분석의 이론과 실제—섬유 물질에의 응용, 한국섬유공학회지, 14, 25-32, (1977)
- 10) 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)
- 11) 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)
- 12) 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)
- 13) 최영엽, PET filament의 연신 및 열처리 조건이 역학적 성질에 미치는 영향, 한국섬유공학회지, 14, 25-32, (1977)
- 14) 박중범·최석철·조현욱, 연신에 의한 PET filament의 내부구조 및 물리적 성질에 관한 연구, 부산대학교 가정대학 연구보고, 10, 31-40, (1984)
- 15) Gupta, V.B. and Kumar, S., The Effect of Heat Setting on the Structure and Mechanical Properties

- of Poly(ethylene Terephthalate) Fiber. IV. Tensile Properties other than Modulus and their Dependence on Structure, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1897—1905, (1981)
- 16) Dumbleton, J.H., Bell, J.B. and Maragana, T., The Effect of Structural Changes on Dye Diffusion in Poly(ethylene Terephthalate), *J. Appl. Sci.*, **12**, 2491—2508, (1968)
- 17) 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)
- 18) Gupta, V.B., Gupta, A.K., Rajan, V.V.P. and Kasturia, N., Dye Diffusion in Poly(ethylene Terephthalate) Fibers, *Text. Res. J.*, **54**, 54—60, (1984)