

## 폴리에스테르 부분배향사의 용매처리에 따른 내부구조 및 인장성질의 변화

신 혜 원 · 柳 孝 仙

서울대학교 가정대학 의류학과

### The Changes of Microstructure, Morphology, and Mechanical Properties of Solvent Treated PET POY (Partially Oriented Yarn)

Hae Won Shin and Hyo Seon Ryu

Department of Clothing & Textiles, Seoul National University  
(1992. 11. 3 접수)

#### Abstract

Partially oriented polyester yarn (PET POY) was treated in the unrestrained state using various solvents at different temperatures. Interactions between PET POY & solvents were estimated by the changes of microstructure, morphology and mechanical properties. The correlation between the changes of microstructure & morphology and the changes of mechanical properties was also studied.

TCE, Dioxane, O-DCB, DMF, and BA were found to be active solvents, while Iso-AA and water were found to be weak solvents. PET POY was affected mainly by the solvents when treated with active solvents and affected mainly by heat when treated with weak solvents.

Changes by the solvent treatment in microstructure and morphology were : an increase in crystallinity, a change in birefringence, a shrinkage in length, and a change in DSC curve.

As for the changes in mechanical properties, findings in the PET POY when treated with solvents were : a decrease in stress-at-break, a change in yield stress, an increase in strain-at-break & yield strain, and a decrease in initial modulus.

Changes in microstructure and morphology directly affected the mechanical properties.

변화<sup>6~9)</sup>, 염색성의 변화<sup>9~12)</sup> 등 다방면으로 연구되어 왔다.

Hildebrand와 Scott<sup>13)</sup>에 의해 제안되고 그 후 Hansen<sup>14)</sup>에 의해 확장된 용해도 파라미터의 개념은 PET와 여러 유기용매와의 상호작용 즉 결정화도, 배향도, 길이 수축, 부피팽창 등의 성질을 기술하는 좋은 척도가 되고 있다.

Hansen<sup>14)</sup>은 Hildebrand<sup>13)</sup>의 1차원적 용해도 파라미

#### I. 서 론

섬유의 염색 및 가공공정의 매체로서 유기용매의 사용이 중요해짐에 따라 고분자와 유기용매의 상호작용에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)와 유기용매의 상호작용에 대해서는 용매에 의한 내부구조 및 형태의 변화<sup>1~5)</sup>, 인장성질의

터  $\delta$ 를 다음과 같이 분산력, 극성력 및 수소결합력의 기여에 의한 3성분으로 나누어 표현했다.

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

단,  $\delta_d$ : 분산력에 의한 용해도 파라미터

$\delta_p$ : 극성력에 의한 용해도 파라미터

$\delta_h$ : 수소결합력에 의한 용해도 파라미터

보통 고분자와 용매의 상호작용의 정도를  $\delta$  공간 상에서 고분자와 용매와의 거리  $\Delta$ 로 나타낸다<sup>15)</sup>.

$$\Delta = [(\delta_{2d} - \delta_{1d})^2 + (\delta_{2p} - \delta_{1p})^2 + (\delta_{2h} - \delta_{1h})^2]^{1/2}$$

단,  $\delta_1$  및  $\delta_2$ : 고분자 및 용매의 용해도 파라미터

Moore와 Sheldon<sup>16)</sup>이 유기용매의 용해도 파라미터가  $9.7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  및  $12.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 에서 PET와의 상호작용이 극대치를 나타내는 이중 특성 효과가 있음을 보인아래 그밖의 다른 연구<sup>2,3,17)</sup>에서도 이와 비슷한 결과가 보고되었다.

PET의 이러한 이중 특성 효과에 대해서는 Lewis의 산 염기설을 이용한 설명이 있으며<sup>18)</sup> Knox<sup>3)</sup>는 PET를  $\delta$ 가  $9.8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 인 방향족 잔기와  $12.1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 인 지방족 에스테르 잔기의 공중합체로 다루면서 특정한 유기용매는 PET의 방향족 및 지방족 에스테르 잔기에 선택적으로 작용함으로써 이중특성거동을 한다고 하였다.

섬유에 용매처리를 하면 용매는 확산에 의해 고분자 내부에 흡수되어 분자쇄간의 응집력을 파괴시키고 사슬의 유동성을 증가시킨다. 만일 고분자와 용매사이의 상호작용이 충분히 크다면 고분자쇄는 열역학적으로 더 낮은 에너지 상태, 즉 결정상태로 재배열하게 되어 고분자의 결정화도가 증가하게 된다.

실온에서 PET FDY(fully drawn yarn)에 용매처리 할 때 길이수축, 부피팽창 등의 형태의 변화와 절단강도와 항복강도의 감소, 신도의 증가, 초기탄성율의 감소등의 인장성질이 변화한다는 보고가 있다<sup>3,6)</sup>. 이처럼 섬유의 내부구조 및 형태가 변화하면 이에따라 인장성질이 직접적으로 영향을 받는다.

이처럼 PET FDY의 용매처리에 따른 내부구조 및 형태의 변화와 인장성질의 변화에 대해 각각 많은 연구가 있지만 현재 용도가 확장되고 있는 폴리에스테르 부분배향사(PET Partially Oriented Yarn(PET POY))에 대한 연구는 거의 없다. PET POY는 연신비가 낮으므로 내부구조가 PET FDY와 다르며 그러므로 PET POY는 용매처리에 의해 PET FDY 보다 좀 더 용이하

게 그리고 다른 경향으로 내부구조 및 형태가 변화해서 인장성질에 영향을 미칠 것이다.

그리므로 본 연구에서는 PET POY를 무진장하에서 여러가지 용매로 다른 온도에서 처리해, 그에 따른 결정화도, 복굴절율, 용융거동, 길이수축 등의 내부구조 및 형태의 변화와 절단 강신도, 항복 강신도, 초기탄성율 등의 인장성질의 변화를 살펴보고, 이를 내부구조 및 형태의 변화에 따른 인장성질의 변화와의 상호관련성을 살펴보고자 한다.

## II. 실험

### 1. 시료

연신비 1.7인 PET POY(255 D/32 filaments, 동양 폴리에스테로 주식회사 제공)를 사용하였다.

### 2. 용매

Tetrachloroethane (TCE), Dioxane, O-dichlorobenzene (O-DCB), Isoamyl alcohol (Iso-AA), N, N'-dimethylformamide (DMF), Benzyl alcohol (BA)은 특급품을 그대로 사용하였으며, 물은 2차 중류수를 사용하였다.

본 연구에서는 용매선정시 PET의 방향족 잔기에 선택적으로 작용할 것으로 기대되는  $\delta$ 가 9.85에 가까운 용매군과 PET의 지방족 에스테르 잔기에 선택적으로 작용할 것으로 기대되는  $\delta$ 가 12.1에 가까운 용매군인 2개의 용매군을 선정했다.

용해도 파라미터가 9.85에 가까운 용매군에서 TCE로 PET POY를 처리할 때 실이 약해져 인장성질을 측정할 수 없어 그와 비슷한 용해도 파라미터를 갖는  $\delta=10.0$ 인 Dioxane을 선택했다. 그리고 고분자와 용매의 상호작용은 용해도 파라미터가 비슷할 뿐만 아니라, 3성분 용해도 파라미터가 비슷한 것이 큰 상호작용을 나타낸다는 것을 고려해 용해도 파라미터는 같으나 3성분 용해도 파라미터가 다른 즉  $\delta=10.0$ 을 갖는 용매중 수소결합력이 강한 것(Iso-AA), 중간 것(Dioxane), 약한 것(O-DCB)을 택하였다.

그리고 용해도 파라미터가 12.1에 가까운 용매군에서는 PET에 가장 많이 사용되는 용해인 DMF를 선정하고, 역시 같은 용해도 파라미터를 갖되 3성분 용해도 파라미터가 다른 BA를 택하였다.

그리고 가장 흔하고 값싼 용매인 물도 사용해 실험하였다.

본 연구에서 사용한 용매의 용해도 파라미터는 표 1과 같다.

### 3. 용매처리

20°C, 60°C, 80°C, 100°C의 oil bath 안에서 콘텐서를 부착한 삼각플라스크에 PET POY를 약 0.1g 정도 고리로 만들어 넣어 무긴장하에서 30분간 처리후 실온에서 48시간 진공건조했다. 용매의 양은 75 ml로 해서 시료가 충분히 침지되게 했다.

### 4. 열처리

용매처리가 실온에서만 행해진 것이 아니고 온도도 변화시켰기 때문에 온도가 오르면 용매 뿐만 아니라 열도 영향을 미치므로 60°C, 80°C, 100°C oven에서 공기중 무긴장하에서 30분간 열처리 하여 비교 검토하였다.

### 5. 밀도 및 결정화도의 측정

n-heptane과 사염화탄소 혼합용액을 채운 밀도 구배관을 사용하여 25°C에서 밀도를 측정한 후 다음식에 의

해 결정화도(X%)를 계산하였다.

$$X(\%) = \frac{d_{\text{exp}} - d_a}{d_c - d_a} \times 100$$

단,  $d_{\text{exp}}$ : 측정시료의 밀도

$d_a$ : 완전 비결정 PET의 밀도(1.335 g/cm<sup>3</sup>)

$d_c$ : 완전 결정 PET의 밀도(1.455 g/cm<sup>3</sup>)

### 6. 복굴절률 측정<sup>24)</sup>

Ernst Leitz Wetzlar GMBH 사의 Leitz Laborlux 12 Pol 형 편광현미경으로 Leitz Tilting compensator (K Type)를 사용해 시료의 retardation을 측정하고, 단면이 원형이므로 liquid paraffin을 mountant로 사용해 측면에서 두께를 측정해 복굴절률을 계산하였다.

### 7. 열분석<sup>25)</sup>

시차주사열량계(DSC 220 Seiko Instruments Inc.)를 사용해 질소기류(50 ml/min) 하에서 20°C/min의 승온 속도로 30°C에서 300°C 까지 DSC 곡선을 얻었다.

### 8. 길이 수축율 측정

용매처리 전후의 실의 길이를  $5 \times 10^{-3}$  gpd의 하중을

Table 1. Three dimensional solubility parameters of PET residues<sup>18,21,22,23)</sup> and solvents<sup>3,19,20,23)</sup>.

PET residues & solvents	$\delta$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_a$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_h$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
	10.78	9.30	4.25	2.94
	9.85	9.04	2.50	3.00
	12.10	9.66	16.70	12.85
Tetrachloroethane	9.85	9.15	2.6	2.0
Dioxane	10.0	9.3	0.9	3.6
O-dichlorobenzene	10.0	9.35	3.1	1.6
Isoamyl alcohol	10.0	—	—	—
DMF	12.14	8.52	6.7	5.5
Benzyl alcohol	12.1	9.0	3.1	6.7
Water	23.4	6.0	15.3	16.7

— : not found in literature

준 상태에서 0.05 mm 까지 측정해 다음식에 따라 계산 했다.

수축율 (%)

$$= \frac{\text{용매처리전 시료길이} - \text{용매처리후 시료길이}}{\text{용매처리전 시료길이}} \times 100$$

### 9. 인장성질의 측정

Instron Model 1130 Universal Testing Instrument를 사용해 다음과 같은 조건하에서 6회 측정해 평균값을 취했다.

시료길이	7 cm
crosshead speed	5 cm/min
chart speed	5 cm/min
최대하중	1 kg

## III. 결과 및 고찰

### 1. 내부구조 및 형태의 변화

#### 1) 결정화도

Fig. 1은 PET POY를 무진장하에서 용매처리할 때 결정화도의 변화를 온도별 용매별로 나타낸 것이다.

PET POY를 무진장하에서 용매처리할 때 상호작용이 클수록 처리온도가 높아질수록 결정화도는 증가한다. 용매는 화산에 의해 고분자 내부에 흡수되어 분자쇄간의 응집력을 파괴시켜 사슬의 유동성을 증가시키는데 만일 상호작용이 크다면 고분자쇄는 열역학적으로 더 낮은 에너지상태 즉 결정상태로 재배열해 결정화도가 증가하게 된다.

용매별로 보면 Dioxane, O-DCB, DMF, BA로 처리할 때처럼 실온에서 결정화도가 크게 증가하고 온도가 높아짐에 따라 계속적으로 결정화도가 증가하는 군과, Iso-AA과 물로 처리할 때처럼 20°C, 60°C에서는 결정화도에 거의 변화가 없다가 60°C 이상에서 결정화도가 급격히 증가하는 군으로 나누어 볼 수 있다. 즉 첫번째 군의 용매는 PET POY와 강한 상호작용을 나타내며 온도가 오를수록 용매의 작용에 열이 상승효과를 일으켜 보조작용을 하는 것으로 설명할 수 있다. 두번째 군의 용매는 PET POY와 약한 상호작용을 나타낸다. 여기서 열처리 할때의 결정화도를 보면 80°C까지는 변화가 없고 80°C 이상에서 결정화도가 증가하는데, Iso-AA과 물은 PET POY와 상호작용이 약하므로 저온에서는 거

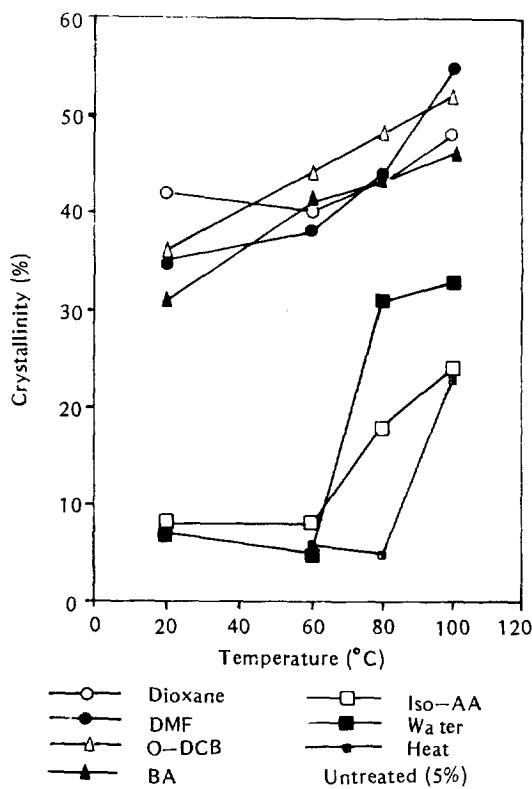


Fig. 1. Effect of temperature on the crystallinity of PET POY treated with various solvents.

의 변화가 없다가 온도가 오르면서 60°C부터 용매가 열의 도움으로 쉽게 화산되어 결정화도가 크게 증가하며 80°C부터는 열에 의한 결정화도도 크게 증가하므로 계속 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

PET POY를 용매처리할 때 용해도 파라미터가 10.0으로 같은 값을 갖는 용매중 3성분 용해도 파라미터가 다른 즉 수소결합력이 중간값과 약한 값 그리고 큰 값을 갖는 Dioxane, O-DCB, Iso-AA로 처리했을 때, Dioxane과 O-DCB는 PET와의 3성분 용해도 파라미터의 차이가( $\Delta \chi^{15}$ ) 작으므로 강한 상호작용이 기대되었고 실제 실험결과도 강한 상호작용을 나타냈다. 그러나 강한 수소결합력을 갖는 Iso-AA<sup>19</sup>은 상호작용이 작게 나타났다. 그러므로 용해도 파라미터가 같을지라도 3성분 용해도 파라미터가 다르면 상호작용이 다르게 나타나며 PET POY와 용매의 상호작용은 수소결합력에 의해서 크게 좌우됨을 알 수 있었다.

그리고 용해도 파라미터가 12.1로 거의 같은 DMF와 BA는 3성분 용해도 파라미터가 다르므로 상호작용의 약간의 차이는 있으나, PET와의 3성분 용해도 파라미터의 차이가( $\Delta$ ) 작으므로 둘 다 강한 상호작용을 나타냈다. 또한 DMF와 BA는 용해도 파라미터가 12.1이어서 둘다 PET POY의 지방족 에스테르 잔기에 작용할 것으로 생각되나 3성분 용해도 파라미터를 살펴보면 DMF는 지방족 에스테르 잔기에, BA는 방향족 잔기에 각각 선택적으로 작용하리라는 것을 알 수 있다.

PET POY와 용매의 3성분 용해도 파라미터가 비슷 할수록 상호작용이 큰데, 이는 상호작용이 크면 가소화의 척도인  $T_g$ 의 감소가 크다는 사실을 의미한다<sup>2)</sup>. 즉 강한 상호작용을 나타내는 용매군은  $T_g$ 를 실온이하로 낮출 수 있다는 것이다<sup>6)</sup>.

그러나 Iso-AA이나 물처럼 상호작용이 작게 나타나는 경우는 평형상태에 도달하지 못함이 원인이 될지도 모른다. 왜냐하면 이런 용매는 PET의  $T_g$ 에 단지 조금 만 영향을 미치고, PET-용매계의  $T_g$  이하에서 용매의 확산은 매우 느리기 때문이다<sup>26)</sup>. 즉 이런 용매에 의해 낮아진 PET의  $T_g$ 는 실온 혹은 실온 이상에 놓여 있다는 것을 말한다. 이런 용매와 PET 사이의 극성력과 수소결합 능력에서의 큰 차이 때문에 사슬의 유동성과 PET-용매계의  $T_g$ 에 어떤 유의한 영향도 실온에서 미치지 못함을 의미한다<sup>6)</sup>. 그러나 고온에서는 즉 PET-용매계의  $T_g$  이상에서 상호작용은 더 커질 것이고 이는 결정화도, 복굴절율, 용융거동, 길이수축율 뿐만 아니라 인장성질에서의 실험결과와도 잘 일치한다.

## 2) 복굴절율

복굴절율로써 섬유내 분자 배향도를 알 수 있는데, Fig. 2는 PET POY를 무진장하에서 용매처리할 때 복굴절율의 변화를 온도별, 용매별로 살펴본 것이다.

이 복굴절율에서도 결정화도에서와 마찬가지로 두 군으로 나누어 볼 수 있다. PET POY와 강한 상호작용을 나타내는 용매군으로 처리할 때는 온도가 오르면서  $80^{\circ}C$  까지 배향도가 크게 증가하다가  $80^{\circ}C$  이상부터 급격히 감소함을 볼 수 있다. 열처리할 때의 결과와 비교해 봄으로써  $60^{\circ}C$  까지는 용매가 더 주된 영향을 미치다가  $80^{\circ}C$  까지는 용매의 효과를 열이 상쇄시켜 약간 증가하다가  $100^{\circ}C$ 에서는 열이 더 큰 영향을 미쳐 감소하는 결과를 나타낸 것으로 설명할 수 있다.

또한 Iso-AA로 처리할 때는  $60^{\circ}C$  까지는 별 변화가

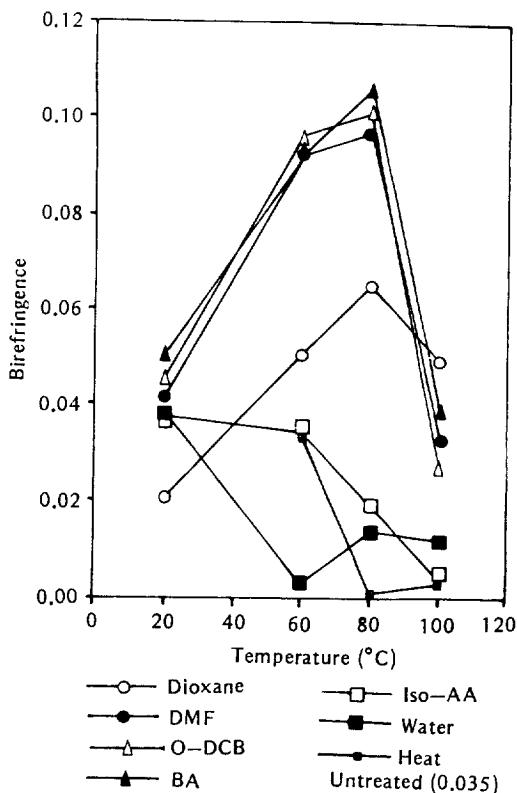


Fig. 2. Effect of temperature on the birefringence of PET POY treated with various solvents.

없다가  $60^{\circ}C$  이상에서 배향도가 감소함을 보이는데, 이는 열처리할 때와 같은 경향을 나타내는 것으로 상호작용이 작은 Iso-AA은  $20^{\circ}C$ ,  $60^{\circ}C$ 에서는 용매의 효과가 거의 없다가  $60^{\circ}C$  이상에서는 열이 주로 작용하고 용매가 열의 효과를 완화시키므로 그와 같은 결과는 나타내는 것으로 설명할 수 있다. 물로 처리할 때는  $60^{\circ}C$ 에서 배향도가 크게 감소하고  $80^{\circ}C$ ,  $100^{\circ}C$ 에서 약간 증가한다. 이것은 전열처리보다는 물로 열처리할 때가 좀더 쉽게 PET POY에 열이 전달되기 때문에  $80^{\circ}C$ 에 앞서  $60^{\circ}C$ 에서 복굴절율이 감소하는 것으로 설명할 수 있다.

그리고 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때가 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때보다 배향도가 크게 나타났다.

## 3) 용융거동의 변화

Fig. 3은 PET POY의 DSC 곡선과 PET POY를 용매처리 했을 때의 DSC 곡선중 대표적 예로  $20^{\circ}C$ 에서

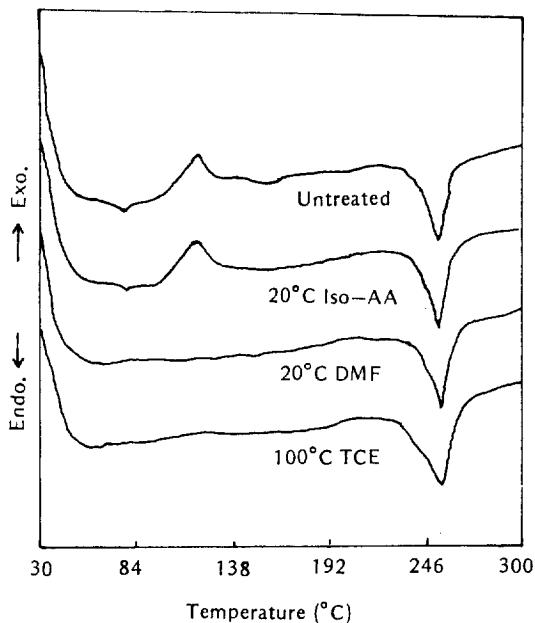


Fig. 3. DSC curves of PET POY, PET POY treated respectively with Iso-AA and DMF at 20°C, and PET POY treated with TCE at 100°C.

Iso-AA과 DMF로 각각 처리된 PET POY, 그리고 100°C에서 TCE로 처리된 PET POY의 DSC 곡선을 나타낸다.

PET POY의 DSC 곡선은  $T_g$ 가 나타나면서 재결정이 곧 시작되어  $T_g$  부근에서 조그만 peak가 나타나고,  $T_c$ 에서는 재결정의 발열 peak가 그리고  $T_m$ 에서는 흡열 peak가 나타난다.

20°C에서 Iso-AA과 물로 처리할 때만 미처리 시료의 DSC 곡선과 같이  $T_g$  부근과  $T_c$ 에서의 peaks가 남아 있고, 그외의 용매처리 조건에서는  $T_g$  부근과  $T_c$ 에서의 peaks가 사라지고  $T_m$ 에서의 흡열 peak만 남았다. 이 사실은 20°C에서 Iso-AA와 물은 거의 PET POY와 상호작용을 하지 않았다는 것을 말하고, 나머지 용매처리 조건에서는 PET POY가 용매처리에 의해 용매와 열의 작용을 받아서 이미 내부구조적인 성질이 변하였으므로 DSC 곡선에서는  $T_g$  부근과  $T_c$ 에서의 peaks가 사라지고  $T_m$ 에서의 흡열 peak만 남았다는 것을 나타내 준다.

그리고 TCE로 100°C에서 처리할 때만 뚜렷한 용융열의 증가를 나타내는 것을 제외하고는 나머지 용매처리 조

건에서는 용매간에 그리고 온도에 따라 큰 차이가 나타나지 않았다.

#### 4) 길이 수축

실의 수축은 비가역적 즉 섬유구조에서 영원한 변화를 의미하는데<sup>6)</sup> PET의 열적 수축은 잘 알려져 있다. 즉  $T_g$  이상에 노출될 때 길이의 큰 수축이 관찰된다. 열수축은 내부구조의 부분적인 용해를 초래하는 열에너지의 유입인데 반해, 용매에 의한 수축은 분자쇄 간의 유동성을 증가시키며 내부구조의 부분적인 화학적 용해를 초래하는 화학적 에너지의 유입이다. 분자간 응집력의 파괴를 이끄는 화학적 에너지는 아마도 고분자와 용매 사이의 상호작용에 의해 생기며 용매처리할 때의 길이수축은 이런 상호작용의 결과이다. 심한 경우에는 고분자 구조 내에서 solvated bonding sites를 형성한다. 이는 열과 용매에 의한 수축의 중요한 차이이다<sup>3)</sup>.

용매에 의한 수축 정도는 섬유의 구조와 용매의 종류

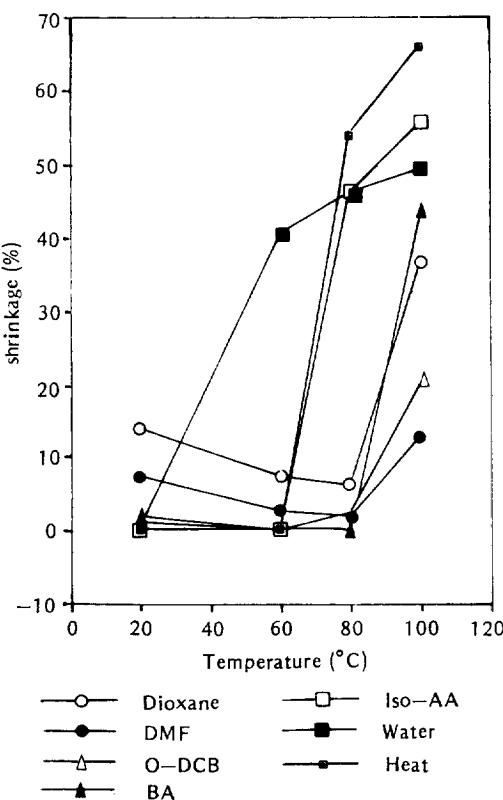


Fig. 4. Effect of temperature on the shrinkage of PET POY treated with various solvents.

그리고 처리온도, 시간, 상태 등에 의존한다고 하였다<sup>1)</sup>.

Fig. 4는 PET POY를 무진장하에서 용매처리할 때 길이수축율을 온도별, 용매별로 살펴본 것이다.

용매처리할 때 온도가 높아질수록 수축율이 커짐을 알 수 있으며, 용매별로 살펴보면 여기서도 두군으로 나뉘어지는 것을 볼 수 있다.

실온에서 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때는 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때보다 수축율이 더 커 상호작용이 큼을 잘 나타내고, 온도가 오르면서 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때는 100°C에서 수축현상이 크게 나타나고, 상호작용이 작은 Iso-AA로 처리할 때는 60°C 이상에서부터 수축현상이 크게 나타난다. 물로 처리할 때는 60°C에서 큰 수축현상이 나타나고, 80°C, 100°C에서 계속 수축율이 증가한다. 이는 상호작용이 큰 용매들로 처리할 때는 100°C가 되면 열의 영향이 용매의 영향보다 크게되어 수축현상이 크게 나타나나, Iso-AA은 PET POY와 상호작용이 작으므로 열수축이 일어나는 60°C 이상에서 수축현상이 나타난다. 그리고 100°C에서는 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때가 즉 열에 의한 영향을 주로 받는 용매군으로 처리할 때가 상호작용이 큰 군으로 처리할 때보다 더 큰 수축율을 나타냈다. 이것은 100°C에서 용매가 섬유내부에 확산되어

들어가 열에 의한 수축을 방해하기 때문인 것으로 설명 할 수 있다. 즉 열에 의한 수축율이 열과 용매가 동시에 작용할 때의 수축율보다 더 큼을 알 수 있다.

이 길이 수축율 결과는 Fig. 2의 복굴절율 변화와 잘 일치한다. 즉 수축율이 커지면 복굴절율은 작아진다. 그리고 인장성질중의 절단신도와 상관 관계가 높음을 알 수 있다.

## 2. 인장성질의 변화

Fig. 5는 PET POY와 80°C에서 DMF로 처리한 그리고 100°C에서 Iso-AA로 처리한 PET POY의 하중-신장곡선을 나타내는데, PET POY의 하중-신장곡선에서는 plastic flow region과 2차 항복영역이 관찰된다.

상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때는 전 온도범위에서 plastic flow region과 2차 항복영역이 사라졌는데 80°C에서 DMF로 처리할 때를 예로 제시했다. 상호작용이 작은 Iso-AA로 처리할 때는 20°C, 60°C에서는 큰 변화가 없고, 80°C, 100°C에서는 plastic flow region은 남아 있으나 2차 항복영역이 관찰되지 않았다. 물처리 또는 열처리한 PET POY의 하중-신장곡선은 전 온도범위에서 plastic flow region과 2차 항복영역이 관찰

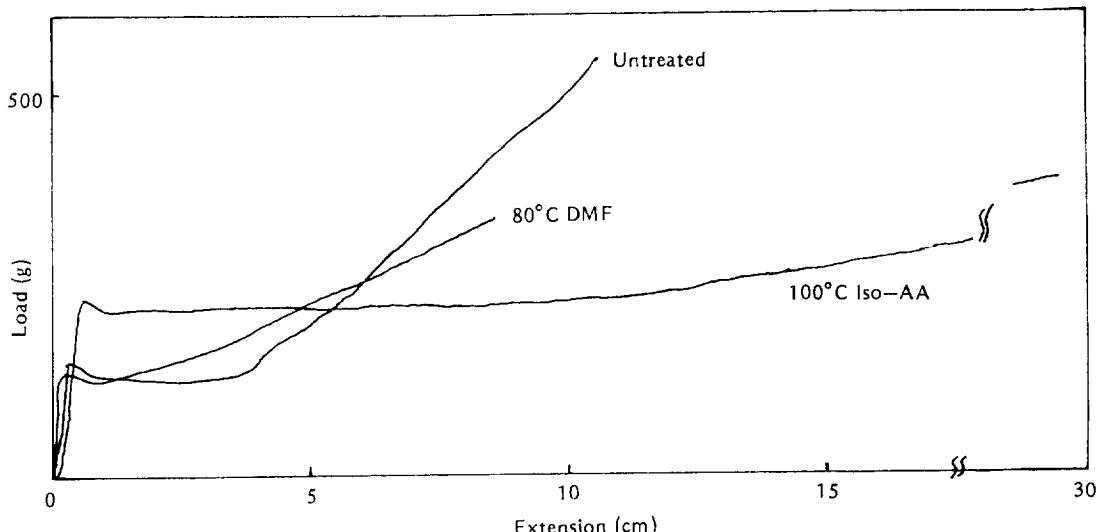


Fig. 5. The load-extension curves of PET POY and PET POY treated respectively with DMF at 80°C and with Iso-AA at 100°C.

〃 : 변곡점이나 level off 없이 절진적인 증가이므로 편의상 생략함.

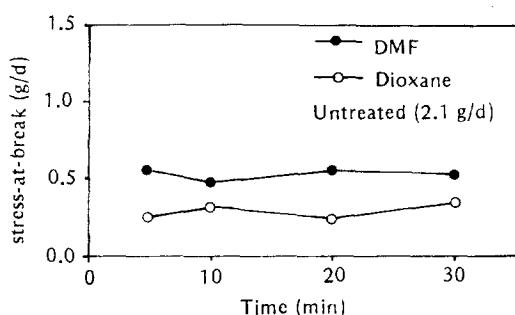


Fig. 6. Effect of time on the stress-at-break of PET POY treated with DMF & Dioxane at 20°C.

되었다. 즉 PET POY의 하중-신장곡선과 형태상에서는 별 차이가 없고 단지 크기의 변화만 있었다.

PET POY를 TCE로 처리할 때는 전 온도 범위에서 약해져 인장성질 측정이 불가능했다. Dioxane으로 20°C에서 처리할 때는 매우 약해져 절단점만이 측정 가능했으나 (Fig. 7, 9 참조) 나머지 온도 범위에서는 (60°C, 80°C, 100°C) 인장성질 측정에 별 무리가 없었다. 위 사실에서도 TCE가 PET POY와 가장 상호작용이 큰 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 20°C에서 Dioxane과 DMF로 처리시간을 바꿔주면서 무긴장하에서 PET POY를 처리했을 때의 절단강도의 변화를 나타낸 것이다. 20°C에서 Dioxane, DMF로 처리시간을 5분, 10분, 20분으로 줄여보았을 때도 같은 결과를 나타내는 것으로 미루어 30분은 강한 상호작용을 갖는 용매이면 평형에 도달하기에 충분한 시간임을 알 수 있었다. 이런 결과는 절단강도 뿐만 아니라 결정화도, 복구율 및 다른 인장성질에서도 같게 나타났다.

### 1) 절단강도

Fig. 7은 PET POY를 무긴장하에서 용매처리할 때 절단강도의 변화를 온도별, 용매별로 살펴본 것이다.

용매처리할 때 모든 처리조건에서 절단강도의 감소를 초래했는데 상호작용이 클수록 절단강도가 크게 감소했다.

용매별로 보면 역시 두 군으로 나누어 볼 수 있다. 상호작용이 큰 용매군은 실온에서 절단강도가 상당히 감소하는데 특히 Dioxane과 DMF로 처리할 경우 미처리 PET POY의 절단강도의 1/4 수준까지 감소하였다. 그리고 처리온도가 높아짐에 따라 80°C까지 절단강도가

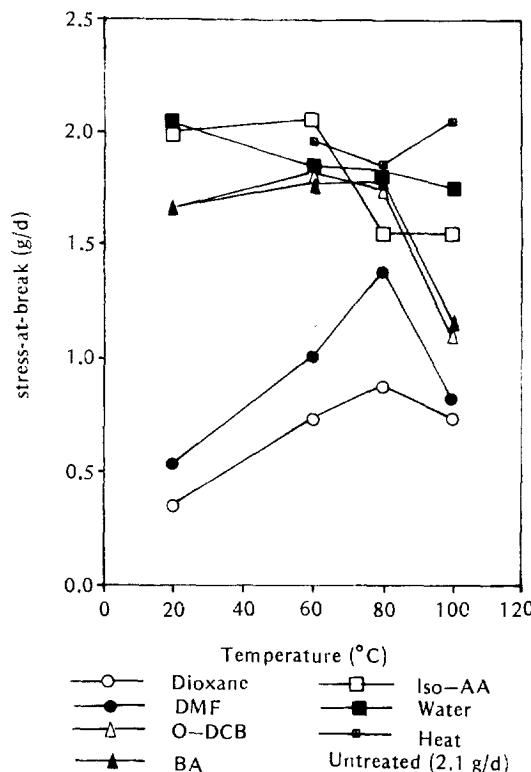


Fig. 7. Effect of temperature on the stress-at-break of PET POY treated with various solvents.

증가하다가 그 이후에 감소하였다. 이는 온도가 높아짐에 따라 용매와 열의 작용으로 결정화도와 배향도가 증가해서 절단강도가 증가하다가 100°C에서는 섬유를 가소화시키는 용매의 효과가 열에 의해 상승작용이 일어나 즉 배향도가 현저히 감소해, 절단강도가 감소하는 것으로 생각된다. 여기서 절단강도는 결정화도보다 배향도에 더 크게 영향 받음을 Fig. 2와 비교하여 알 수 있다.

상호작용이 작은 Iso-AA과 물로 처리할 때는 실온에서 절단강도가 약간 감소하고 온도가 높아짐에 따라 계속 감소하는데, 이는 온도가 높아짐에 따라 결정화도는 증가하나 배향도는 절단강도의 감소경향과 거의 비슷하게 감소하므로 배향도에 더 큰 영향을 받아 절단강도가 감소하는 것으로 설명할 수 있다. 즉 이들 군은 용매와 상호작용이 작으므로 열의 영향이 더 크게 나타나 위와 같은 결과를 나타내는 것으로 생각된다.

위 사실에서 절단강도를 결정짓는 최약점은 결정화도보다 배향도에 상대적으로 더 큰 영향을 받는 것을 알 수

있다.

그리나 용매처리할 때 결정화도와 배향도가 미처리시로보다 증가함에도 불구하고 절단강도는 감소하며 또한 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때가 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때보다 결정화도 배향도가 더 큼에도 불구하고 절단강도는 더 작게 나타난다. 이는 절단강도는 배향도 및 결정화도의 변화외에도 내부구조의 변화를 나타내는 다른 요인 그중 하나로 tie molecule의 수와 상태에 의해서도 영향받는 것으로 생각된다<sup>27~29</sup>.

### 2) 항복강도

Fig. 8은 PET POY를 무긴장하에서 용매처리할 때 항복강도의 변화를 온도별, 용매별로 살펴본 것이다.

상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때는 실온에서 항복강도가 감소하고 온도가 높아짐에 따라 계속 감소한다. 그러나 상호작용이 작은 Iso-AA이나 물로 처리할 때는 실온에서 거의 변화가 없다가 온도가 높아짐에 따라 항복강도가 커져 미처리시료의 항복강도보다 훨씬 더 커진

다. 여기서 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때는 열보다 용매의 효과가 더 크고, 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때는 용매보다 열의 효과가 더 큼을 잘 알 수 있다.

상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때는 처리온도가 높아짐에 따라 항복강도가 감소하는데, Fig. 1, 2의 결정화도 배향도의 결과와 비교하면 온도가 오르면서 결정화도는 계속 증가하고 배향도는 증가하다가 80°C부터 급격한 감소를 보인다. 절단강도에서는 결정화도보다 배향도에 더 큰 영향을 받아 100°C에서의 절단강도의 감소량이 크나, 항복강도는 배향도 보다는 결정화도에 더 큰 영향을 받아 100°C에서의 항복강도의 감소량이 작게 나타난다. 그리고 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때는 결정화도는 증가하고 배향도는 감소하는데 결정화도가 배향도보다 더 큰 영향을 미쳐 항복강도는 계속 증가함을 보인다. 여기서 항복강도는 배향도보다 결정화도에 상대적으로 더 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다.

또한 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때 결정화도 배향도가 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때보다 큼에도 불구하고, 항복강도가 더 작게 나타나는데 이는 절단강도에서 설명한 것처럼 용매처리에 의해 결정화도, 배향도 외에 다른 내부구조적인 요인이 변하므로 이에 영향받아 나타나는 현상이라고 말할 수 있다.

### 3) 절단신도

Fig. 9는 PET POY를 무긴장하에서 용매처리할 때 절단신도의 변화를 온도별, 용매별로 살펴본 것이다.

온도가 높아짐에 따라 절단신도가 증가함을 볼 수 있다. 용매에 크게 영향받는 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때는 실온에서 거의 변화가 없다가 온도가 오르면서 100°C에서 신도가 크게 증가하고, 용매와 상호작용이 작은 Iso-AA로 처리할 때는 열의 영향을 크게 받아 60°C 이상부터 신도가 크게 증가함을 볼 수 있다. 물로 처리할 때는 60°C에서 신도가 크게 증가했다.

이 신도의 변화는 Fig. 2의 복굴절율과 Fig. 4의 길이수축율의 변화와 매우 잘 일치하는데, 온도가 높아짐에 따라 복굴절율이 작아질수록, 수축율이 커질수록 절단신도가 증가한다.

또한 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때의 절단신도가 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때의 절단신도보다 훨씬 크게 나타나는데, 이는 열에 의한 수축이 열과 용매에 의한 수축보다 크므로 즉 상호작용이 작은 용매

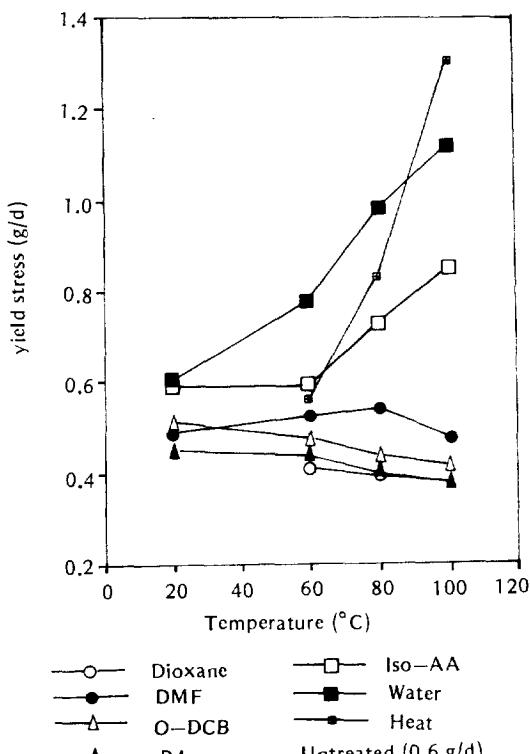


Fig. 8. Effect of temperature on the yield stress of PET POY treated with various solvents.

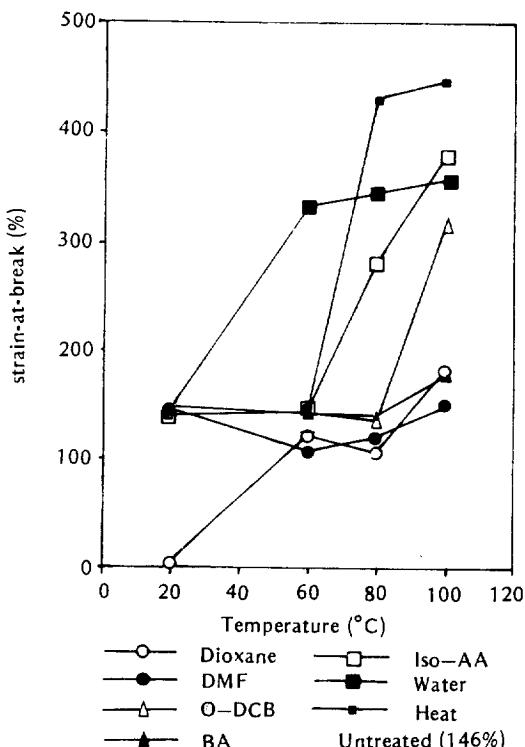


Fig. 9. Effect of temperature on the strain-at-break of PET POY treated with various solvents.

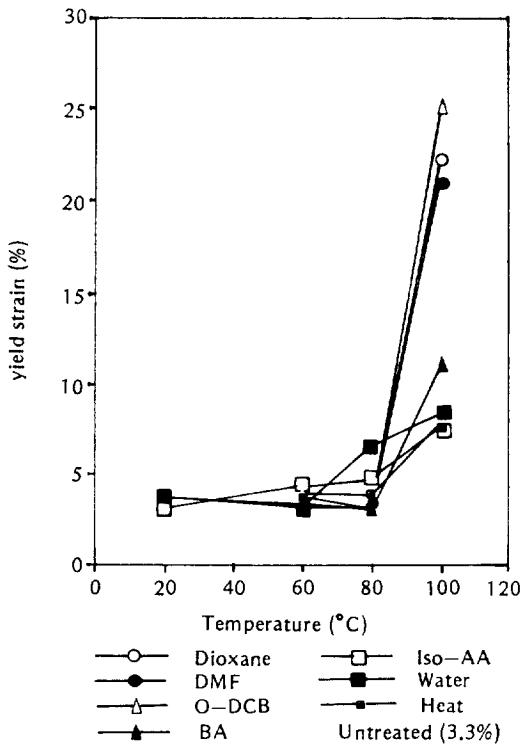


Fig. 10. Effect of temperature on the yield strain of PET POY treated with various solvents.

근으로 처리할 때 더 많이 수축하므로 절단신도는 더 크게 나타난다고 볼 수 있다.

그리고 결정화도, 배향도의 변화 정도와도 잘 일치하는데, 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때는 결정화도와 배향도가 더 크게 나타나므로 절단신도는 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때에 비해 조금만 증가한다.

Fig. 7의 절단강도와 같이 살펴볼 때 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때 즉 절단강도가 작은 것은 절단신도도 작고, 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때 즉 절단강도가 큰 것은 절단신도도 큼을 나타내 준다. 이는 항복점후 계속 인장됨으로 섬유가 연신되면서 최약점에서 끊어져 절단점을 이루게 되므로 이런 현상이 나타난다고 볼 수 있다.

#### 4) 항복신도

Fig. 10은 PET POY를 무진장하에서 용매처리할 때 항복신도의 변화를 온도별, 용매별로 살펴본 것이다.

온도가 높아짐에 따라 항복신도는 증가한다. 용매별로 보면 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때는 실온에

서 거의 변화가 없다가 온도가 오르면서 100°C에서 항복신도가 상당히 커짐을 보이며, 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때 역시 100°C에서 항복신도가 증가하나 이는 열처리할 때의 항복신도와 비슷하며 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때의 항복신도보다 훨씬 작다. 이는 100°C에서의 절단신도의 경향과 반대이다.

Fig. 8의 항복강도와 함께 살펴볼 때 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때 즉 항복강도가 작으면 항복신도도 크게. 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때 즉 항복강도가 크면 항복신도는 작게 나타나므로 강도가 커지면 신도는 작아지고, 강도가 작아지면 신도는 커진다는 일 반적인 견해와 잘 일치한다.

#### 5) 초기탄성율

Fig. 11은 PET POY를 무진장하에서 용매처리할 때 초기탄성율의 변화를 온도별, 용매별로 살펴본 것이다.

상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때는 실온에서 초기탄성율이 감소하고 온도가 오르면서 약간 증가하다가 100°C에서 현저히 감소한다. 상호작용이 작은 Iso-AA

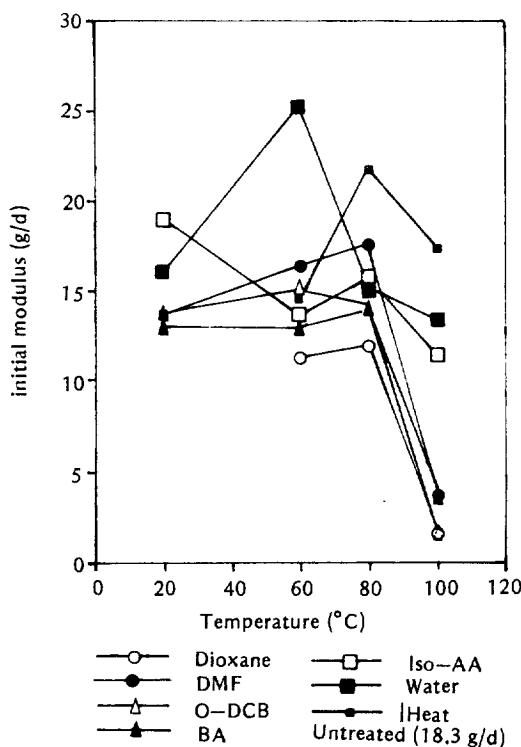


Fig. 11. Effect of temperature on the initial modulus of PET POY treated with various solvents.

과 물로 처리할 때는 역시 열의 영향을 크게 받아 열처리 할 때와 비슷한 경향을 나타내며, 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때보다는 초기탄성율이 덜 감소한다. 즉 상호작용이 클수록 초기탄성율은 많이 감소해 작은 값을 갖는다. 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때가 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때보다 결정화도 배향도가 큼에도 불구하고 더 작은 초기 탄성을 갖는 것은 앞서 설명한 바와 같이 결정화도 배향도 외에 다른 내부구조적인 요인이 관계하기 때문이라고 생각된다.

#### IV. 결 론

연신비 1.7인 PET POY를 무긴장하에서 여러 용매로 온도를 변화시키며 처리할 때 결정화도, 배향도, 용융거동, 길이수축 등의 내부구조 및 형태의 변화와 절단강신도, 항복강신도, 초기탄성율 등의 인장성질의 변화를 살펴보고 이들의 상호관련성을 살펴보았다.

실험 결과는 다음과 같다.

1) PET POY와 용매의 상호작용은 3성분 용해도 파라미터가 서로 비슷한 것일수록 상호작용이 커졌다. 내부구조 및 형태의 변화와 인장성질의 변화 모두에서 TCE, Dioxane, O-DCB, DMF, BA 등의 상호작용이 큰 용매군과 Iso-AA, 물 등의 상호작용이 작은 용매군으로 나뉘어짐을 볼 수 있었다.

상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때는 주로 용매의 영향을 받고 열이 보조작용을 하는데 반해, 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때는 주로 열의 영향을 받고 용매가 보조작용을 하는 것을 알 수 있었다.

2) 결정화도는 용매처리에 의해 상호작용이 클수록 온도가 오를수록 증가했다.

3) 복굴절율은 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때는 온도가 높아짐에 따라 80°C까지 증가하다가 그 이후에 급격히 감소하는 반면, 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때는 온도가 오르면서 복굴절율은 계속 감소했다.

4) 용융거동에서 PET POY는 Tg 부근과 Tc, Tm에서 peaks가 나타났는데, 20°C에서 Iso-AA과 물로 처리할 때를 제외하고는 Tg 부근과 Tc에서 peaks가 사라지고 Tm peak만 남았다. 그리고 용매간에는 100°C에서 TCE로 처리할 때만 용융열이 커지는 것을 제외하고는 큰 차이가 없었다.

5) 길이수축은 실온에서는 상호작용이 클수록 수축율이 크게 나타나나, 온도가 높아지면 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때가 더 크게 수축했다.

6) 절단강도는 상호작용이 클수록 많이 감소하는데, 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때는 온도가 오르면서 증가하다가 100°C에서 감소하나, 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때는 계속 감소했다.

7) 항복강도는 온도가 오르면서 상호작용이 큰 용매군으로 처리할 때는 감소하나 상호작용이 작은 용매군으로 처리할 때는 크게 증가했다.

8) 절단신도는 온도가 오르면서 증가하는데 상호작용이 작을수록 크게 증가했다.

9) 항복신도도 온도가 오를수록 증가하는데 상호작용이 클수록 크게 증가했다.

10) 초기탄성율은 상호작용이 클수록 온도가 오를수록 감소했다.

## 참 고 문 헌

- 1) Ribnick, A.S., Weigmann, H.-D., and Rebenfeld, L., Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part II: Isothermal Shrinkage Kinetics of a Polyester Yarn, *Text. Res. J.*, **43**, 176-183, (1973)
- 2) Ribnick, A.S. and Weigmann, H.-D., Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part III: The Dynamic Shrinkage of Polyester Yarns in Organic Solvents, *Text. Res. J.*, **43**, 316-325, (1973)
- 3) Knox, B.H., Weigmann, H.-D., and Scott, M.G., Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part V: Application of the Solubility Parameter Concept to Polyester Fiber-Solvent Interactions, *Text. Res. J.*, **45**, 203-217, (1975)
- 4) Makarewicz, P.J. and Wilkes, G.L., Diffusion Studies of Poly (ethylene Terephthalate) Crystallized by Nonreactive Liquids and Vapors, *J. of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **16**, 1529-1544, (1978)
- 5) Jameel, H., Noether, H.D., and Rebenfeld, L., The Effects of Orientation and Crystallinity on the Solvent-Induced Crystallization of Poly (ethylene Terephthalate) II. Physical Structure and Morphology, *J. of Applied Polymer Science*, **27**, 773-793, (1982)
- 6) Ribnick, A.S., Weigmann, H.-D. and Rebenfeld, L., Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part I : Effects of Solvents on the Mechanical Properties of a Polyester Yarn, *Text. Res. J.*, **42**, 720-726, (1972)
- 7) Weigmann, H.-D. and Ribnick, A.S., Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part IV: Effects of Solvents on the Mechanical Properties of Various Textile Yarns, *Text. Res. J.*, **44**, 165-173, (1974)
- 8) Makarewicz, P.J., Wilkes, G.L., and Budnitsky, Y., Mechanical Property Studies of Poly (ethylene Terephthalate) Crystallized by Nonreactive Liquids, *J. of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **16**, 1546-1557, (1978)
- 9) Ugbolue, S.C.O. and Ekpenyon, O.E., The Dyeability and Properties of Some Structurally Modified Poly (ethylene Terephthalate) Filaments, *J. of Applied Polymer Science*, **36**, 1627-1637, (1988)
- 10) Weigmann, H.D., Scott, M.G., Ribnick, A.S., and Rebenfeld, L., Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part VII: Dyeability of Polyester Yarns After Heat and Solvent-Induced Structural Modifications, *Text. Res. J.*, **46**, 574-587, (1976)
- 11) Weigmann, H.-D., Scott, M.G., Ribnick, A.S., and Matkowsky, R.D., Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part VIII: Mechanisms of Dye Diffusion in Solvent-Treated Polyester Yarns, *Text. Res. J.*, **47**, 745-754, (1977)
- 12) Hanna, H.L., Shakra, S. and Hebeish, A., Solvent Pretreatment to Modify Polyester Dyeability, *American Dyestuff Reporter*, **71**, 24-28, (1982)
- 13) Hildebrand, J.H. and Scott, R.L. "The Solubility of Non-Electrolytes", 3rd Ed., Reinhold Publ. Corp., New York, (1949)
- 14) Hansen, C.M. and Beerbower, A., "Encyclopedia of Chemical Technology", Suppl. Vol., 2nd ed., A. Standened., 889-901, (1971)
- 15) Froehling, P.E., Koenhen, D.M., Bantjes, A., and Smolders, C.A., Swelling of Linear Polymers in Mixed Swelling Agents; Predictability by means of Solubility parameters, *Polymer*, **17**, 835-836, (1976)
- 16) Moore, W.R. and Sheldon, R.P., The Crystallization of Poly (ethylene Terephthalate) by Organic Liquids, *Polymer*, **2**, 315-321, (1961)
- 17) Makarewicz, P.J. and Wilkes, G.L., Structural Rearrangement in the Liquid-Induced Crystallization of Cold Drawn Poly (ethylene terephthalate), *Text. Res. J.*, **48**, 136-143, (1978)
- 18) Knox, B.H., Bimodal Character of Polyester-Solvent Interactions I. Evaluation of the Solubility Parameters of the Aromatic and the Aliphatic Ester Residues of Poly (ethylene Terephthalate), *J. of Applied Polymer Science*, **21**, 225-247, (1977)
- 19) Seymour, R.B., "Introduction to Polymer Chemistry", McGraw-Hill Book Company, 39-51, (1971)
- 20) Brandrup, J., Immergut, E.H., "Polymer Handbook", 3rd Ed. Wiley Interscience, 535-559, (1989)
- 21) Knox, B.H., Bimodal Character of Polyester-Solvent Interactions II. Evaluation of the Chemical Structures of the Aromatic and Aliphatic Ester Residues of Poly (ethylene Terephthalate), *J. of Applied Polymer Science*, **21**, 249-266, (1977)
- 22) Knox, B.H., Bimodal Character of Polyester-Solvent Interactions III. The Effects of Morphology on the Nature of the Interaction of Nonaqueous Solvents with the Aromatic and the Aliphatic Ester Residues of Poly (ethylene Terephthalate), *J. of*

- Applied Polymer Science*, **21**, 267-276, (1977)
- 23) 강석주, 하완식, 2성분 혼합 용매에 의한 폴리에틸렌 태래프탈레이트의 팽윤거동, *한국섬유공학회지*, **21**, No. 1, 40-52, (1984)
- 24) 김갑진, 광학현미경에 의한 섬유 및 필름의 굴절율 및 복굴절율 측정, *한국섬유공학회지*, **21**, No. 5, 59-79, (1984)
- 25) 曺元鎬, 열분석의 이론과 실제 -섬유물질에의 응용-, *한국섬유공학회지*, **17**, No. 3, (1980)
- 26) Fujita, H., "Diffusion in Polymers", Eds. J. Crank, and G.S. Park, New York, Academic Press, Ch. 3,
- (1968)
- 27) 최종명, 조길수, PET 부분배향사(POY)의 열처리에 따른 내부구조 및 물성변화, *한국의류학회지*, **12**, No. 3, 343-350, (1988)
- 28) 박문수, 임승준, 최영엽, PET filament의 연신 및 열고정조건이 결정성과 역학적 성질에 미치는 영향, *한국섬유공학회지*, **20**, 38-47, (1983)
- 29) 박종별, 최석철, 조현혹, 연신에 의한 PET filament의 내부구조 및 물리적 성질에 관한 연구, *부산대학교 가정대학 연구보고*, **10**, 31-40, (1984)