

〈研究論文(學術)〉

고속방사 PET Filament의 구조와 응력완화에 관한 연구

손길수 · 구자길* · 윤원식** · 장동호**

새한미디어, *갑을기술연구소, **영남대학교 섬유학부
(1996년 11월 15일 접수)

Structural Characteristics and Stress Relaxation Behaviors of PET Filament in High Speed Spinning

Kil Soo Son, Ja Gil Gu*, Won Sik Yoon** and Dong Ho Chang**

Saehan Media, Incheon, Korea

**Kabool Research Center, Taegu, Korea*

***School of Textile, Yeung Nam University, Taegu, Korea*

(Received November 15, 1996)

Abstract—The purpose of this study was to investigate the structural characteristics, mechanical properties, and stress-relaxation behavior of PET filament, which were prepared at various spinning speeds(1650, 3300, 4500, 5000, 5500, and 6000 m/min) and anneal(120°C, 20 min & 150°C, 40 min). In 4500 m/min of spinning speed the crystallinity, crystallite size, and degree of orientation of PET filament rapidly increased. By increasing spinning speed, the temperature dependence of stress-relaxation sharply decreased. Same results were obtained from heat-treated samples. As a result, activation energy for stress-relaxation increased with the crystallinity and spinning speed.

1. 서 론

PET의 고속방사는 공업적으로 21세기 화섬분야의 중요 기술로서 많은 관심을 모을 뿐만 아니라, 학문적으로 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다. Shimizu^{1,2)}는 고속방사에 따른 물성 및 분자배향에 관한 효과를 고찰하였으며, Kikutani³⁾ 등은 PET의

분자량이 고속방사에 주는 영향을 고찰하였고, Fujimoto⁴⁾ 등은 7,000~8,000 m/min. 이상의 고속방사에서 배향된 섬유표면에 응력집중이 강하고 섬유내부는 비결정 상태로 동결되어 skin-core 2층구조로 됨을 발표하였다. 한편, Iohara, Murase^{4~7)} 등은 고속방사시에 공기저항이 구조형성에 미치는 영향을 실험 고찰하였습과 동시에 10,000 m/min.의 고속

방사에서의 necking 거동을 고찰 발표 하였으며, Kikutani^{8,9)} 등은 섬유 단면방향의 단면구조의 불균일을 지적하였고, 또 방사시에 스테아린산 나트륨과 같은 핵을 이루는 물질을 미량 고속방사시에 투입하여 결정화도의 변화를 관찰하였고, 최근에도 일본 교토 국제화섬 심포지엄에서 Teijin(주)의 섬유가공연구소에 의하여 실제로 9,000~15,000 m/min.에 달하는 실험용 권취기를 제작하여, 초고속 방출사의 물성 및 구조에 대하여 새로운 해석수단을 도입하여, 단섬유의 단면방향의 구조와 skin-core 배열 등을 정량화하였는데 성공하였으며, 특히 이 연구에서 방사되고 있는 주행사의 온도변화를 비접촉 on-line 방법으로 측정가능한 장치를 개발하고, 그외 비접촉 on-line의 섬유직경 측정장치, 사장력계 및 주행사에서 취한 샘플의 분자배향, 결정의 해석 등을 더한 total spin-line 측정기술을 확립하고, 이것에 따라서 10,000 m/min.에 이르는 초고속 방사에서의 섬유구조 형성기구를 연구하고 있다.

위와 같은 연구의 대부분은 구조와 일반적인 역학적 성질에 관한 보고이며, 응력완화에 관한 연구는 드물다. 이 연구에서는 몇가지 속도로 고속방사한 PET 섬유와 이를 저온 열처리(120°C, 20분) 및 고온열처리(150°C, 40분)한 PET 섬유의 미세구조와 역학적 성질을 조사하고, 고분자의 시간-온도 등가성에 기인한 중첩원리를 이용하여¹⁰⁻¹³⁾, 이들 고속방사 PET 섬유의 응력완화 거동에 대하여 조사 연구하였다.

2. 실험

2.1 시 료

시료는 pilot 방사기를 이용하여 국내의 J사의 PET chip을 1650, 3300, 4500, 5000, 5500, 6000 m/min.의 6단계 방사속도로 용융방사하였다. 이때, 사용한 chip은 I.V.가 0.649인 의류용이었다.

결정화 변화에 의한 응력완화를 조사하기 위해서 상기 6가지 시료를 열풍건조기에서 정장하에서, 120°C에서 20분간 저온열처리, 또 150°C에서 40분간 고온열처리하였다. 시료의 종류와 원료 chip 및 방사조건은 다음과 같다.

원료 chip		의류용 PET I.V. 0.649
건조조건		예비건조 15 min. at 110°C 본건조 60 min. at 150°C
방사 조건	ETR. 온도	285°C
	pack 압력, 온도	150kg/cm ² , 282°C
	냉각 air	19°C, 25 m/min.
방사속도(m/min.)		1650, 3300, 4500, 5000, 5500, 6000

2.2 구조조사

원시료, 저온열처리 시료, 고온열처리 시료에 대한 결정화도, 미결정의 크기 및 배향도 등의 미세구조를 조사하였다. 결정화도는 밀도법으로 조사하였으며, 밀도는 CCl₄와 ethylalcohol의 혼합액 중에서, 부침법으로 측정하여 Bunn¹⁴⁾ 등의 결정영역의 밀도 1.455, 비결정영역의 밀도 1.335를 이용하여 체적분율로서 결정화도를 계산하였다.

미결정의 크기는 X-선 회절기(Shimadzu사제)를 이용하여, 각 시료의 (100)면의 X-선 회절로부터, 공기산란, 비간섭산란 및 편광인자를 보정한 수정 곡선으로부터 반가폭을 구하여 Scherrer¹⁵⁾의 식에 의하여 계산하였다. 배향도는 (100)면의 X-선회절 방위각 회절도에서 반가폭을 구하여 神原 周¹⁶⁾ 및 Kakudo¹⁷⁾의 식(1)에서 결정배향계수를 계산하였다.

$$f_c(\%) = \frac{180^\circ - H^\circ}{180^\circ} \times 100 \quad (1)$$

여기서, f_c : 결정배향계수

H° : 반가폭

미결정의 크기, 배향도 측정에 사용된 측정조건은 다음과 같다.

Voltage	36 kV
Current	16 mA
Scanning Speed	1 deg./min.
Feeding Slit	2.0 mmφ
Receiving Slit	1.5 mmφ
Time Constant	1

2.3 역학적 성질의 측정

인장시험기(Shimadzu사, Autograph IS-500)를 이용하여 각 시료의 stress-strain 곡선에서 초기탄성률(initial modulus)과 항복응력(yield stress)를 구하였다. 측정시의 시료들은 RH 65%, 20°C의 실온에서 24시간 방치하여 측정하였다. 이 때 측정조건은 아래와 같다.

Cross-Head Speed	50 mm/min.
Sample Length	50 mm

각 시료의 초기탄성률은 응력-변형률 곡선상의 초기의 기울기에서 구하였으며, 항복응력은 각 시료의 응력-변형률 곡선에서 Meridith방법으로 측정하였다.

2.4 응력완화 탄성률의 측정 및 환산

응력완화 탄성률은 온도조절이 가능한 항온조를 Autograph에 부착하여 측정하였다. 측정온도는 258 K, 273K, 288K, 301K, 313K, 323K, 338K, 353K, 373 K로 9단계로 하였고, 시료의 길이를 300 mm로 해서 3,600 sec.동안 응력완화 탄성률을 측정하였다. 인장속도는 300 m/min.이고, 초기신장률은 2%로 하였다.

응력완화 탄성률의 환산은 Nagamatsu¹⁸⁾ 등이 제시한 방법으로 계산하였다.

2.5 Master Curve의 작성

시간-온도 등가성에 따라 301K(상온 28°C)를 기준온도로 하여, 응력완화 탄성률 곡선을 기준으로 해서, 각 온도에 대한 응력완화 탄성률 곡선을 시간축에 따라 이동시켜 중첩하여 master curve를 작성하고, shift factor도 구하였다. 앞으로 언급되는 응력완화 탄성률은 환산된 응력완화 탄성률을 의미하고, 기준온도는 301K이다.

2.6 활성화 에너지의 계산¹⁹⁾

활성화에너지는 W.L.F.식¹¹⁾으로 부터 유도된 다음

식(2)을 사용하여 Log aT를 온도의 역수(1/T)에 따라 plot한 직선의 기울기에서 계산하였다.

$$\Delta H_a = \frac{R \times d(\ln a_T)}{d(1/T)} = \frac{2.303 R \times d(\text{Log } a_T)}{d(1/T)} \quad (2)$$

여기에서, ΔHa : apparent activation energy

R : gas constant

a_T : shift factor

T : absolute temperature

3. 결과 및 고찰

3.1 결정구조

Fig. 1은 결정화도 변화를 도시한 것이다. 방사속도 상승에 따라 결정화도는 증가하고 있음을 알 수 있으며, 증가추세는 방사속도 4,500 m/min.이상에서는 급격히 증가하고 있으며, 이것은 Kikutani³⁾등의 연구보고와 비슷한 결과이다. 또한 열처리 한 경우는 열처리 하지 않는 원시료에 비하여 결정화도가 증가하고 있으며, 그 증가폭은 고온열처리의 경우가 현저하였다.

Fig. 2는 방사속도에 따른 미결정의 크기 변화를 도시한 것이다. Fig. 2의 미결정의 크기는 실험에 설명한 바 같이 (100)면의 X-선 회절도에서 계산한 섬유축 직각방향의 결정입자의 크기이다. 대체적으로 보아 Fig. 1의 결정화도 변화가 비슷한 경향으로 방사속도 상승에 따라 미결정의 크기가 증가하고 있으며, 방사속도 4,500 m/min.이상에서 증가경향이 큰 것을 알 수 있다. 열처리한 것과 하지 않은 것은 열처리한 것이 열처리 하지 않는 PET섬유보다 미결정의 크기가 증가하고 있으나 Fig. 1의 결정화도보다 증가폭이 적은 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 X-선회절의 방위각(azimuthal angle)방향 회절에서 계산한 결정배향도를 방사속도에 대하여 도시한 그림이다. 배향도의 경우도 Fig. 1의 결정화도, Fig. 2의 미결정의 크기 경우와 같이 방사속도 상승에 따라 배향도도 향상되고 있음을 알 수 있다. 특히 배향도의 경우는 4,500 m/min.이상의 방사속도에서 배향도의 경향이 결정화도, 미결정의 크기보다 더욱 뚜렷하게 나타나고 있음으로 보아

방사속도 4,500 m/min. 이상에서는 결정화도, 미결정의 증가와 더불어 결정의 방향성이 증가하여 배향결정이 현저히 일어나고 있음을 알 수 있다.

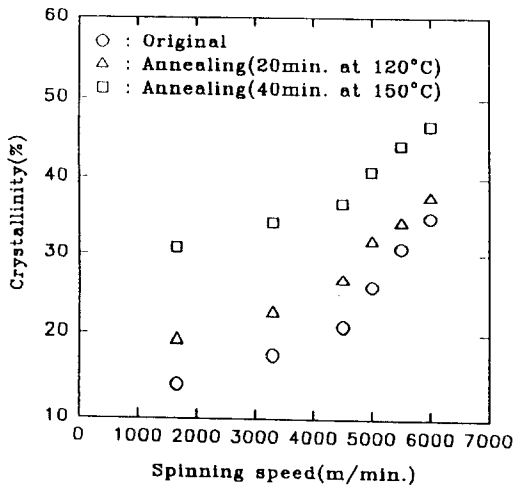


Fig. 1 Crystallinity of PET filament vs. spinning speed at two different annealing conditions.

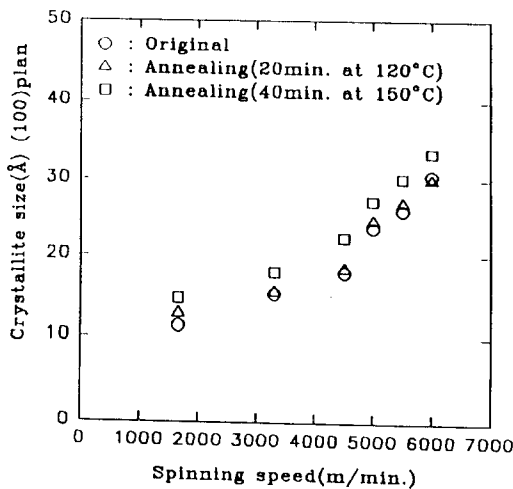


Fig. 2 Crystallite size of PET filament vs. spinning speed at two different annealing conditions.

3.2 역학적 성질

Fig. 4는 방사속도 변화에 따른 초기탄성률의 변

화를, Fig. 5는 항복응력의 변화를 도시한 것이다. 초기탄성률과 항복응력은 다 같이 방사속도 증가에 따라 역학적 성질이 향상되고 있으며, 이 향상경향은 4,500 m/min. 이상에서는 크다. 이와같은 결과는 앞의 결정화도, 미결정의 크기 및 배향도의 미세구조 경우와 비슷한 것으로 Peterlin²⁰⁻²²⁾ 등의 초기탄성율은

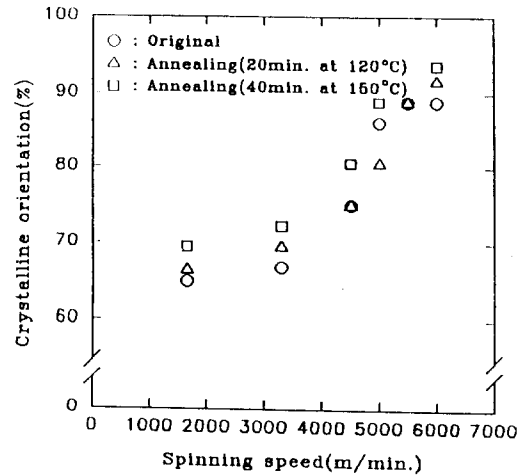


Fig. 3 Crystalline orientation of PET filament vs. spinning speed at two different annealing conditions.

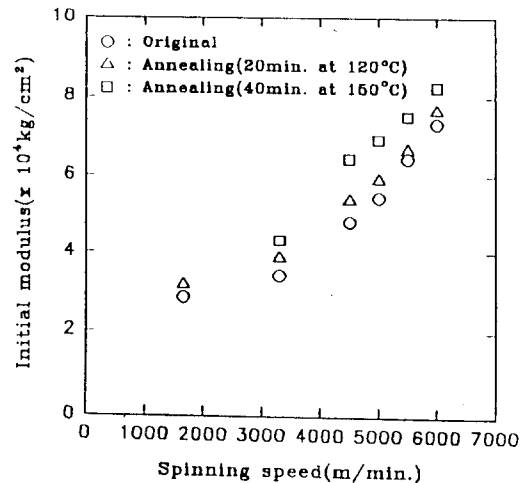


Fig. 4 Initial modulus of PET filament vs. spinning speed at two different annealing conditions.

비정영역에 속하는 tie chain의 수와 긴장의 정도에 기인한다는 연구 결과와 비교하여 보면 4,500 m/min. 이상의 방사속도에서는 결정화도가 증가하여 결정 배향의 증가와 더불어 비결정의 배향이 증가함에 따라 tie chain의 긴장이 크게 증가하여 초기탄성율과 항복응력이 큰 폭으로 증가하며, PET 고속방사의 경우 방사속도 4,500 m/min.이상에서 일축연신하여 배향결정화시킨 경우와 같은 섬유구조가 형성되는 것으로 생각된다.

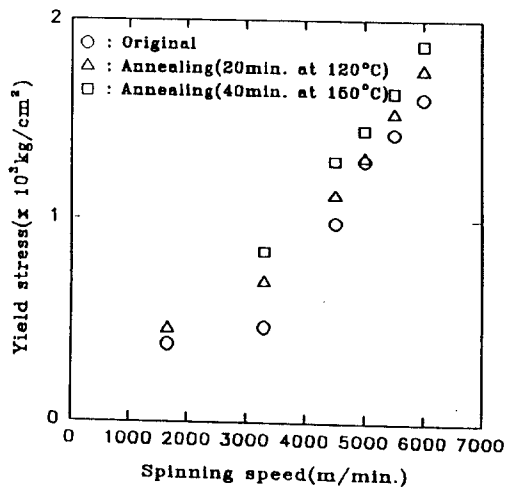


Fig.5 Yield stress of PET filament vs. spinning speed at two different annealing conditions.

3.3 응력완화 거동

Fig. 6은 방사속도별 각 온도(258~373K, 9단계)에 대한 응력완화 곡선을 도시한 것이다. 온도에 따른 응력완화 곡선의 차이는 저속 방사시는 대단히 크며 방사속도 증가에 따라 크게 줄어들고 있으며, 열처리한 것이 열처리 하지 않은 것에 비하여 적다.

Fig. 7은 Fig. 6의 각 온도에서의 응력완화 곡선을 301K를 기준온도로 하여, 시간축에 따라 중첩하여 나타낸 방사속도별 master curve이다. Fig. 7에서 보면 방사속도 증가에 따라 응력완화 속도가 낮고 열처리한 것이 하지 않은 것보다 응력완화속도가 늦은 것을 알 수 있다.

Table 1은 방사속도와 열처리한 각종 PET섬유의 응력완화 거동에서 실험(2.6)에서 설명한 바에 따라 응력완화 활성화에너지(activation energy)를 계산한 값이고, Fig. 8이 활성화 에너지를 결정화도에 대하여 도시한 그림이다. 여기서 보면, 응력완화 활성화 에너지는 결정화도와 거의 정비례관계에 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 것은 앞서 설명한 바와 같이 방사속도가 빠른 것이 또한 열처리한 것이 결정화도가 크기 때문에 미결정이 분자쇄를 엮는 cross-link나 망목구조와 같은 역할을 함으로써 결정부분의 증가와 배향도의 증가에 의해 응력완화를 위한 분자유동을 어렵게 함으로서 활성화 에너지의 값이 크게 되는 것으로 생각된다.

Table 1. Activation energy of PET filament with spinning speed(kcal/mol)

Spinning Speed (m/min.)	original Filament	Annealed Filament (40min. at 150°C)
1,650	32.12	—
3,300	34.08	38.96
4,500	36.02	40.89
6,000	39.40	45.76

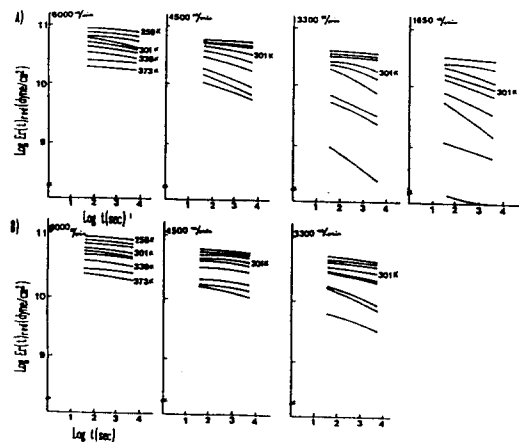


Fig. 6 Stress relaxation curves of PET filaments prepared at various spinning speeds (A : original, B : Annealing 40min. at 150°C C)

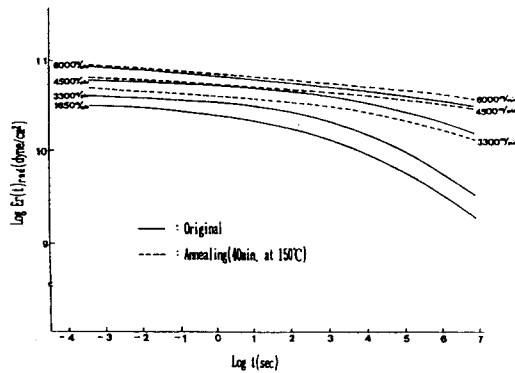


Fig. 7 Master curves of PET filaments prepared at various spinning speeds (The reference temperature is 301K)

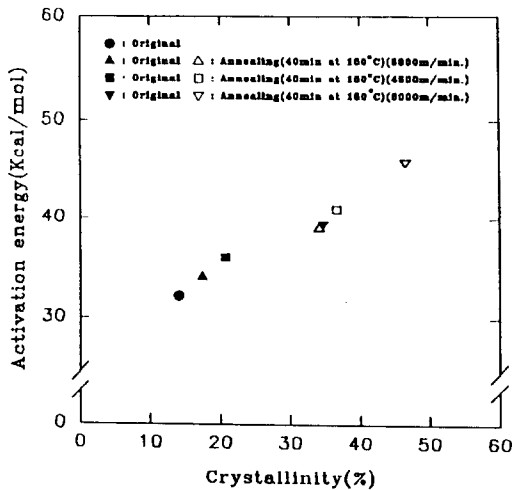


Fig. 8 Activation energy vs. crystallinity of PET filaments prepared at several spinning speeds.

4. 결 론

방사속도를 달리하여 고속방사한 PET섬유와 이를 열처리한 PET섬유의 미세구조와 역학적 성질 및 응력완화 거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 방사속도 4,500 m/min.이상의 방사속도에서 결정화도, 미결정의 크기, 결정 배향도 등의

미세구조와 초기탄성율, 항복응력 등의 역학적 성질이 뚜렷이 향상하여 배향결정화된 섬유구조를 형성하는 것을 알 수 있었다.

2. 응력완화 탄성율변화의 온도의존성은 방사속도 증가에 따라 현저히 감소하였으며, 열처리한 경우가 열처리 하지 않은 경우에 비하여 응력완화 탄성율 감소의 폭이 적었다.
3. 응력완화 활성화에너지(activation energy)는 결정화도와 정비례관계를 나타내고 있었다.

참고문헌

1. Jiro Shimizu, Ko-Inchro Toriumi, and Ken-ichiro Tomai, *Sen-i Gakkaishi*, 33(5), 208(1977)
2. Jiro Shimizu, Norimasa Okui, Takeshi Kikutani, and Ko-Inchro Toriumi, *Sen-i Gakkaishi*, 34(3), 93(1978)
3. Takeshi Kikutani, Jiro Shimizu, and Norimasa Okui, *Sen-i Gakkaishi*, 37(4), 135(1981)
4. Kazushi Fujimoto, Koichi Iohara, Shiji Owaki, and Yasuhiro Murase, *Sen-i Gakkaishi*, 44(4), 171(1988)
5. Kazushi Fujimoto, Koichi Iohara, Shiji Owaki, and Yasuhiro Murase, *Sen-i Gakkaishi*, 44(8), 394(1988)
6. Kazushi Fujimoto, Koichi Iohara, Shiji Owaki, and Yasuhiro Murase, *Sen-i Gakkaishi*, 44(2), 53(1988)
7. Kazushi Fujimoto, Koichi Iohara, Shiji Owaki, and Yasuhiro Murase, *Sen-i Gakkaishi*, 38(6), 1(1985)
8. Takeshi Kikutani, Jiro Shimizu, Norimasa Okui, Akihiro Ono, and Akira Takaku, *Sen-i Gakkaishi*, 37(4), 143(1981)
9. Takeshi Kikutani, Hironori, Tamada, Akira Takaku, and Jiro Shimizu, *Sen-i gakkaishi*, 44(7), 317(1988)
10. Leaderman. H., "Elastic and Creep properties of filamentous Materials and Other High Polymer", Washington.D.C. The Textile

- Foundation, 1943
11. Arthur V. Tobolsky, "*Properties and Structure of Polymers*" (1960)
 12. I.Ferry, "Mechanical Behavior of High Polymers", Interscience Publishers, New York, (1956)
 13. M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J.Am.Chem.Soc.*, 77, 3701(1955)
 14. C. W. Bunn, *Proc.Royal.Sci(London)*, A226, 531 (1966)
 15. 仁田 勇, *X-線結晶學(上)*, 丸善株式會社, 東京, 140 (1975)
 16. 神原 周, *高分子の高次構造*, 公立出版株式會社, 東京, 54(1965)
 17. M. Kakudo and N. Kasai, "*X-Ray Diffraction By Polymer*", Kodansha, Tykyo, 255(1972)
 18. K. Kakamatsu, T. Yoshitomi, and K. Kosiyama, *J.Polym. Sci.*, 27, 335(1958)
 19. Tosshio Kunugy, Yukihiro Isobe, Katsumi Kimura, Yoshimasa Asanuma, and Minoru Hashimoto, *J.Appl. Polym. Sci.*, 24, 923(1979)
 20. A. Peterlin, *Int. J. of Fracture*, 11(5), 761(1975)
 21. A. Peterlin, *J.Appl. Physics*, 48(10), 4099(1977)
 22. A. Peterlin, *Polym. Eng. Sci.*, 19(2), 118(1979)