

〈研究論文(學術)〉

## 고속방사 PET filament의 열처리에 따른 수축 및 Creep 거동에 관한 연구

박영근 · 구자길\* · 장동호\*\*

충남방직(주), \*갑을기술연구소, \*\*영남대학교 섬유학부  
(1997년 5월 1일 접수)

### Shrinkage and Creep Behavior of Annealed PET Filament in High Speed Spinning

Young Kun Park, Ja Gil Koo\*, and Dong Ho Chang\*\*

*\*Choongnam Spinning Co.,LTD, Taejeon, Korea*

*Kabool Research Center, Taegu, Korea*

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

(Received May 1, 1997)

**Abstract**—The purpose of the study was to investigate the shrinkage and creep behavior of PET filaments which were prepared at various spinning speeds(3,300, 4,000, 5,000, 6,000, and 7,000m/min) and anneal(120°C, 30min & 150°C, 40min). In order to determine the shrinkage and creep behavior with the crystallinity change, PET filaments were treated with low(120°C, 30min) and high(150°C, 40min) temperature conditions with hot air dryer under the constant tension. The results of the study were as follows : as the spinning speed increased, the degree of shrinkage and elongation of the sample treated by wet condition decreased. The sample with 0.01g/d of load under various spinning speeds showed shrinkage behavior and highest shrinkage ratio at 76°C which was T<sub>g</sub> of PET. The degree of shrinkage and elongation of the treated sample was less than those of the untreated sample by wet treatment. Especially, there was less degree of shrinkage and elongation of the sample treated by higher temperature condition. In 3,300m/min of spinning speed the draw ratio of undrawn yarn of a mixture of a-axis orientation and c-axis orientation was 2.0, which is similar to the value of the traditional drawn yarn. Finally, there was a big range of shrinkage and elongation by wet treatment in 3,300 m/min of spinning speed.

### 1. 서 론

PET(Polyethylene terephthalate)의 고속방사는 광업적으로 화섬분야의 중요 기술로서 여러 기업들에 의하여 시도적으로 생산되고 있으며, 그 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다. 일반적으로, 고속

방사한 PET filament는 방사속도에 따라 상이한 물성과 구조를 나타내고 있는 것으로 알려져 있으며 3,300m/min내외의 방사속도에서 방사한 PET filament는 수축 및 신장 거동에서 초고속사 및 일반사와 상이한 거동을 나타내어 고부가가치 Polyester 직물로 각광을 받고 있는 신탄섬 직물중 이수축 혼섬사에

이용되고 있다.

PET 고속방사에 관한 연구보고를 살펴보면 Heuvel<sup>1)</sup> 등은 고속방사한 PET 섬유의 구조와 물성의 조사에서 구조와 물성이 방사속도와 밀접한 관계가 있으며 특히, 4,000m/min 이상의 방사속도에서 실링 구조의 형성을 볼 수 있었고 방사속도의 증가와 함께 결정영역과 비결정영역내의 분자들의 배향이 증가됨을 보고하였다. Brody<sup>2)</sup>는 권취속도에 따르는 제반물성을 조사하여 연신성을 규명하였으며, George<sup>3)</sup>는 고속방사 섬유의 구조해석을 통하여 방사공정의 모형화를 시도하였다. 한편, PET 섬유의 열처리 조건에 따른 그 구조와 물성에 관한 연구로서 Gupta 등<sup>4)</sup>은 긴장 및 부긴장열처리한 PET 섬유의 미세 구조에 대하여 상세히 보고하고 있다. 임<sup>5)</sup>은 고속방사한 PET사와 기존 연신사의 stress-strain 기동을 비교 연구하였다. Shimizu 등<sup>6)</sup>은 고속방사에 따른 물성 및 분자 배향에 관한 효과를 고찰하였는데, 특히 기존 연신사에 비해 고속방사한 섬유가 가지는 특징을 조사하였고, 또한 PET의 분자량이 고속방사에 주는 영향도 검토하였다. PET 섬유의 열수축 기동에 관한 연구로서, Ribnick<sup>7)</sup>은 PET filament에 대한 열수축 및 온도변화에 따른 응력변화를 고찰하였으며, 지<sup>8)</sup> 등은 PET filament의 연신비와 연신온도 변화에 따른 열수축, 열응력을 조사하였다. 또, 켈<sup>9)</sup> 등은 PET filament의 열수축 거동에서 열수축의 온도 의존성을 3요소 모델을 틀어 고찰하였으며, 저자 등<sup>10)</sup>은 고속방사한 PET filament의 구조와 응력완화에 관한 연구 결과를 발표한 바 있다.

본 연구에서는 고속방사한 PET filament를 온도와 하중을 달리한 습열처리로 인한 수축 및 신장 creep 거동을 조사하여 방사속도 변화에 따른 수축 및 신장 Creep 거동과 이에 따른 구조변화와의 관계를 조사 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시 료

시료는 K사의 일반 연신사(1,350m/min) 및 pilot 방사기를 사용하여 방사속도를 3,300, 4,000, 5,000, 6,000, 7,000m/min의 5단계로 용융방사한 섬유이다.

방사한 시료의 종류와 방사조건은 다음과 같다.

원료 chip		의류용 PET IV. 0.65
건조조건		예비건조 3Hr. at 120°C 본건조 9Hr. at 160°C
방사 조건	ETR, 온도, 압력	285°C, 120kg/cm <sup>2</sup>
	방사 온도	282°C
방사속도(m/min)		3,300, 4,000, 5,000, 6,000, 7,000

방사속도별로 고속방사한 filament의 결정구조 변화에 따른 수축과 creep 거동을 조사하기 위하여 일용 건조기에서 정상하에서, 120°C 30분간 저온열처리, 또 150°C 40분간 고온열처리 하였다.

### 2.2 구조조사

미처리, 저온열처리, 고온열처리 시료에 대한 결정화도, 길보기 미결정의 크기 및 배향도 등의 미세구조를 조사하였다.

#### 2.2.1 결정화도

결정화도는 밀도법으로 조사하였으며 밀도는 CCl<sub>4</sub>와 ethylalcohol의 혼합액 중에서 부침법으로 측정하여 Bunn<sup>11)</sup> 등의 결정영역의 밀도 1.455, 비결정영역의 밀도 1.335를 이용하여 체적분율로서 식(1)에서 결정화도를 계산하였다.

$$X_c (\%) = \frac{d - d_a}{d_c - d_a} \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $X_c$ : 결정화도(%)

$d$ : 측정된 시료의 밀도

$d_c$ : 비결정 영역의 밀도

$d_a$ : 결정영역의 밀도

#### 2.2.2 배향도

배향도는 (010)면의 X-선 회절 방위각 회절도에서 반가폭을 구하여 식(2)<sup>12)</sup>에서 결정 배향계수를 계산하였다.

$$fc (\%) = \frac{180^\circ - H^\circ}{180^\circ} \times 100 \quad (2)$$

여기서,  $f_c$  : 결정배향계수

$H^\circ$  : 반가폭

미결정의 크기, 배향도 측정에 사용된 조건은 다음과 같다.

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

### 2.2.3 미결정의 크기

미결정의 크기는 각 시료의 (010)면의 X-선 회절로 부터 공기산란, 비간섭 산란 및 편광 인자를 보정한 수정 Profile로부터 적분폭을 구하여 식(3)<sup>19)</sup>에 의해 구하였다.

$$B = \frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

여기서, D : 미결정의 크기

B : 반가폭

$\lambda$  : X선의 파장(CuK $\alpha$  = 1.542Å)

$\theta$  : Bragg Angle

K : Scherrer 상수(0.94)

## 2.3 수축 및 신장 Creep 조사

온도 조절이 가능한 water bath에서 방사속도를 달리하고, 열처리를 달리한 PET filament에 하중을 변화하여 아래의 두가지 방법에 의해 수축 및 신장을 조사하였으며, 승온 및 등온시 동일 시간에서의 수축과 신장 creep의 변화량을 정확히 조사하기 위하여 micro renz를 부착한 Nikon FM-2 카메라로 그 상태를 촬영한(카메라 사용방법은 일반 카메라와 동일) 다음 인화한 사진에서 reading microscope로 변화량을 조사하여 실제 수축 및 신장량으로 계산하였다.

### 2.3.1 실험 방법

1. 상온에서 96°C까지 1°C/90sec의 승온속도로 승온 시키면서, 4°C 간격으로 수축 및 신장량을 조사하였다.

2. 상온에서 소정의 온도(40, 75, 95°C)까지 1°C/90 sec의 로 승온시키고, 그 온도에서 온도를 고정하여 초기 100분 동안은 10분 간격으로, 다음 100분 동안은 25분 간격으로 수축 및 신장량을 조사하였다.

### 2.3.2 실험 조건

다음은 온도 및 하중의 조건을 나타내었다.

시 료	미열처리시료, 저온열처리 시료, 고온열처리 시료
온 도	40, 75, 95°C
하 중	0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.5g/d

수축 및 신장은 식(4)에서 계산하였다.

$$S(\%) = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100 \quad (4)$$

여기서, S : 수축 및 신장률

$L_0$  : 원시료길이(30cm)

L : 수축 및 신장후 길이

## 2.4 X-선 회절 조사

미처리, 저온열처리, 고온열처리 시료에 대한 자오선방향 및 적도방향의 X-선 회절을 조사하였다. 측정에 사용된 조건은 미결정의 크기, 배향도 측정에 사용된 조건과 같다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 구조 조사

고속방사 PETament방사에서 방사속도 증가에 따른 결정화도, 미결정의 크기, 배향도 등의 결정구조의 변화는 C의 고속방사 PET filament를 사용한 연구결과<sup>16)</sup>와 거의 비슷하였다.

Fig. 1은 방사속도를 달리한 PET filament에 대한 결정화도의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 보면, 방사속도 4,000m/min이상에서는 급격히 증가하고 있으며, 열처리한 것이 미처리보다 결정화도가 높음을 알 수 있다.

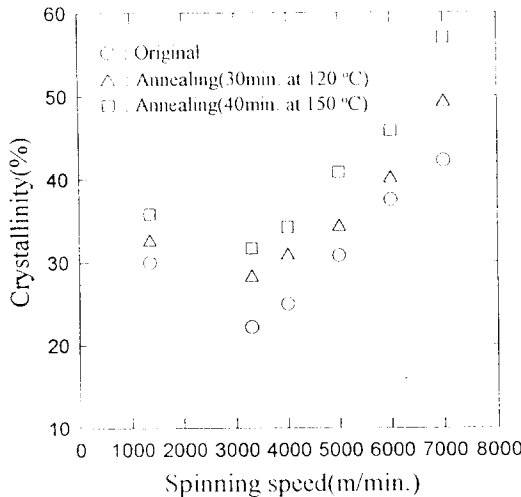


Fig. 1 Crystallinity of PET filament vs. spinning speed at two different annealing conditions.

Fig. 2는 방사속도를 달리한 PET filament의 (010)면 X-선 회절의 방위각(azimuthal angle) 회절에서 계산한 결정영역의 배향도 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로, 방사속도의 증가에 따라 배향도도 증가하고 있으며, 방사속도 3,300~4,000m/min사이에서의 배향도 변화보다는 5,000, 6,000, 7,000m/min에서의 배향도 향상이 큼을 알 수 있다.

Fig. 3은 방사속도를 달리한 PET filament에 대한 미결정 크기 변화를 나타낸 것이다. 미결정의 크기는 실험에 설명한 바와 같이 (010)면의 X-선 회절에서 계산한 섬유축의 직각 방향의 미결정 크기로서 전술한 결정화도와 비슷한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 대체적으로 보아 Fig. 1의 결정화도 변화와 비슷한 경향으로 방사속도가 상승함에 따라 미결정의 크기도 증가하고 또한, 열처리한 것의 미결정 크기가 미처리보다 더 증가하나 방사속도 6,000m/min이상

에서는 열처리에 의한 미결정의 크기변화가 크게 나타나지 않음을 알 수 있다. 이와같이 결정화도, 미결정 크기, 배향도등의 조사에서는 방사속도 4,000~5,000m/min에서 크게 배향결정화가 이루어짐을 알 수 있다.

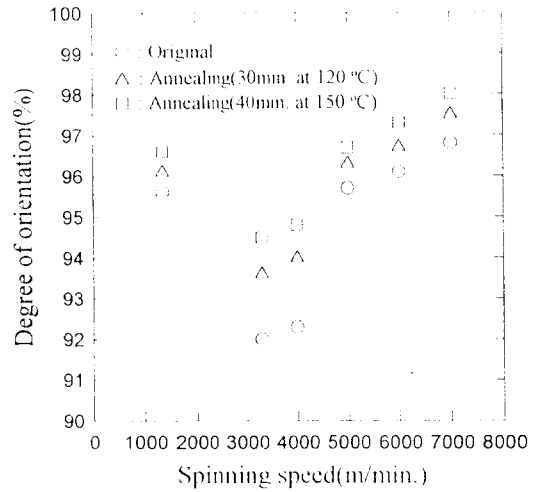


Fig. 2 Degree of orientation of PET filament vs. spinning speed at two different annealing conditions.

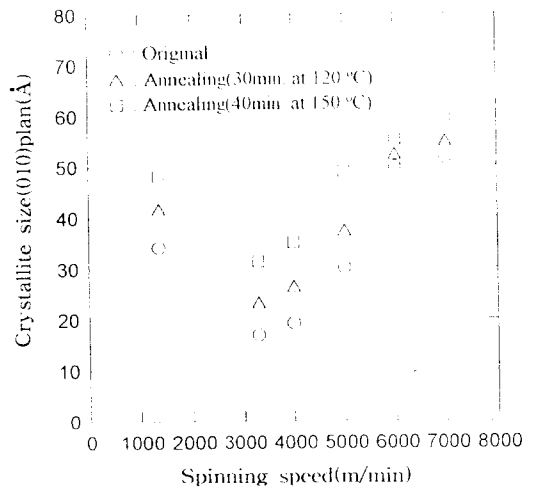


Fig. 3 Crystallite size of PET filament vs. spinning speed at two different annealing conditions.

3.2 수축 및 신장 Creep 조사

Fig. 4, 5, 6은 일반연신사와 고속방사한 PET filament를 상온에서 96℃까지 1℃/90sec의 승온속도로 상승시키는 과정에서의 수축과 신장변화를 도시한 것이며, Fig. 4는 미처리, Fig. 5는 저온열처리(120℃, 30min), Fig. 6은 고온열처리(150℃, 40min)한 것이다.

Fig. 4에서 보면 대체적으로 방사속도 5,000m/min 이상의 시료들은 온도 상승에 따른 수축과 신장변화가 미미하나 방사속도 3,300m/min, 4,000m/min의 경우는 하중에 따라 수축과 신장의 변화가 크다. 하중의 영향을 보면 하중 0.01g/d에서 모든 시료들은 수축을 하고 있으며 특히, 3,300, 4,000m/min은

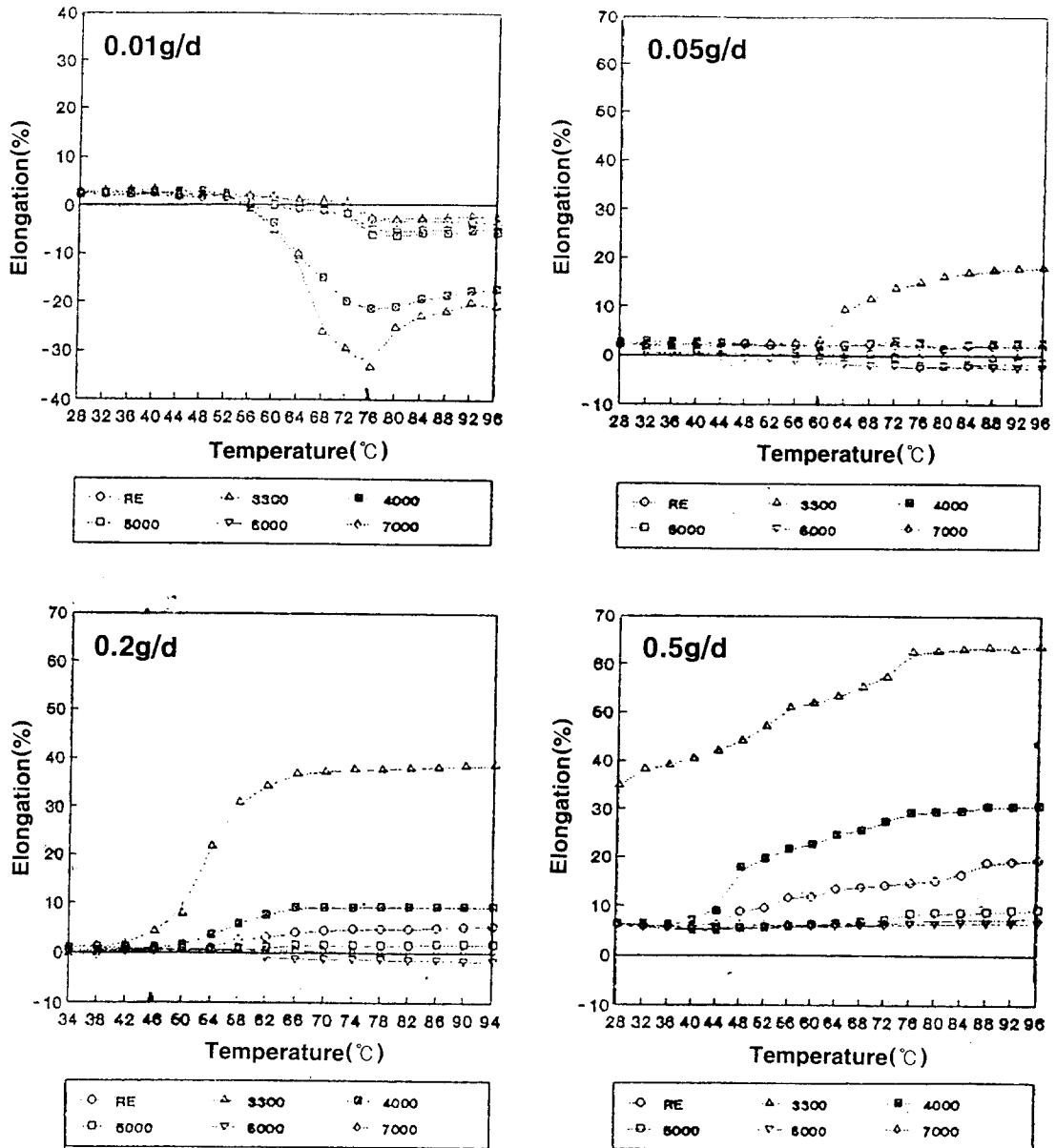


Fig. 4 Elongation vs. temperature of PET filaments prepared at various spinning speeds(original)

Tg 부근인 76°C에서 각각 33%, 21%의 큰 수축 거동을 보이고 있다. 0.05g/d이상의 하중에서는 대부분 신장을 하고 있으며 방사속도가 클수록 수축 및 신장의 폭이 적음을 알 수 있다. 또한 3,300m/min의 경우 하중 증가에 따른 신장의 증가가 뚜렷하게

나타나고 있다.

Fig. 4, 5, 6에서 보면 저온열처리한 시료들은 미처리 시료에 비해 수축과 신장의 폭이 작고, 고온 열처리한 경우 모든 시료들은 신장 거동만 보이고 있으며 미처리, 저온열처리 시료에 비해 신장의 변화

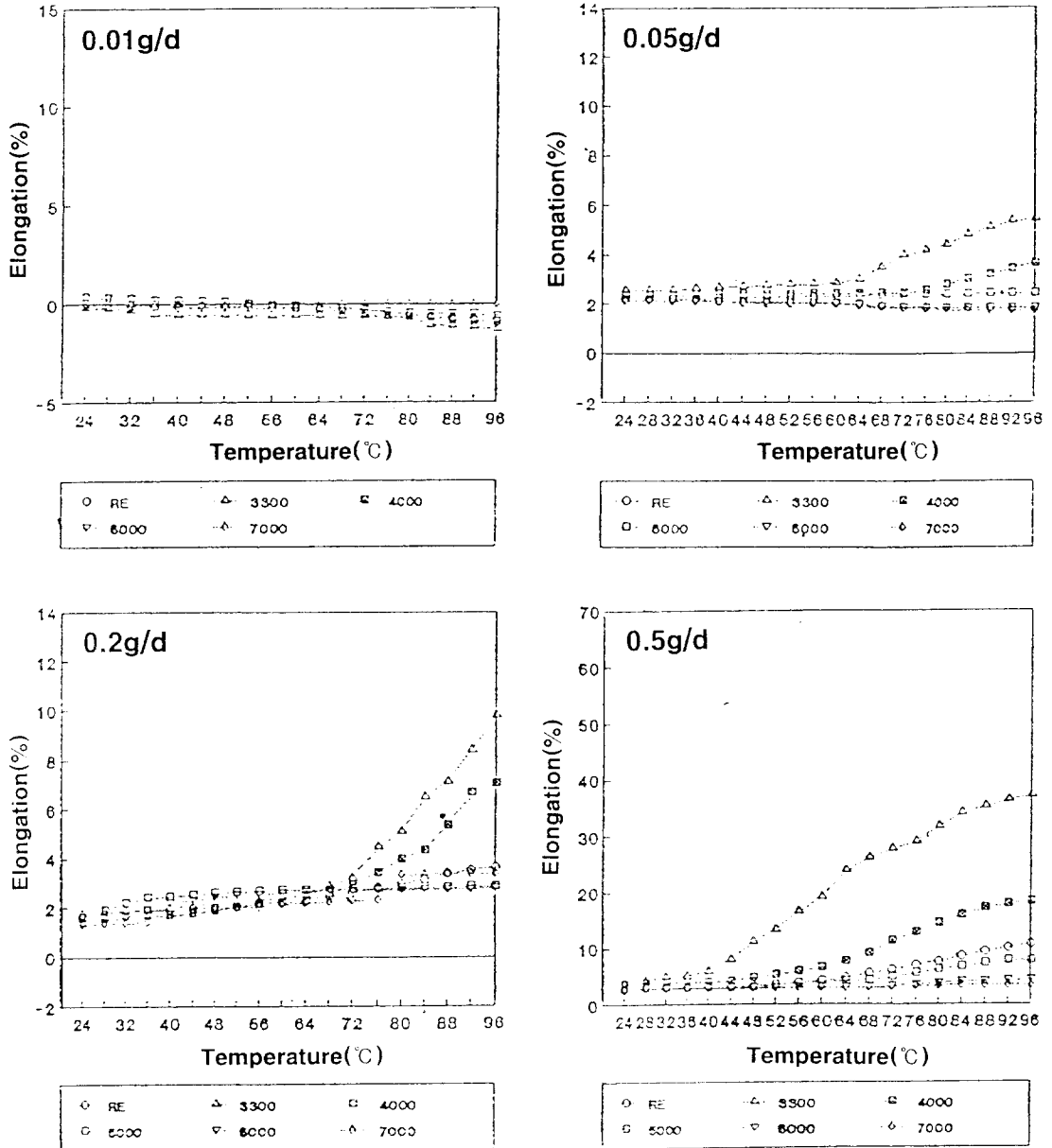


Fig. 5 Elongation vs. temperature of PET filaments prepared at various spinning speeds(annealing 120°C, 30min)

폭이 적다. 이는 구조조사<sup>16)</sup>에서 본 바와 같이 방사속도가 증가하고 정상 열처리 온도가 높을 수록 결정화가 증가하고, 그로 인해 결정영역이 cross link와 같은 작용을 하며, 상대적으로 비결정영역의 분자사슬도 수축 및 신장하려는 분자운동을 억제

하기 때문이라 생각된다.

Fig. 7은 전술한 Fig. 4의 미처리 3,300m/min의 경우 온도에 따른 수축 및 신장의 변화가 크게 나타났으므로 방사속도 3,300m/min와 4,000m/min의 결과를 하중을 중심으로 도시한 것이다. 여기에서

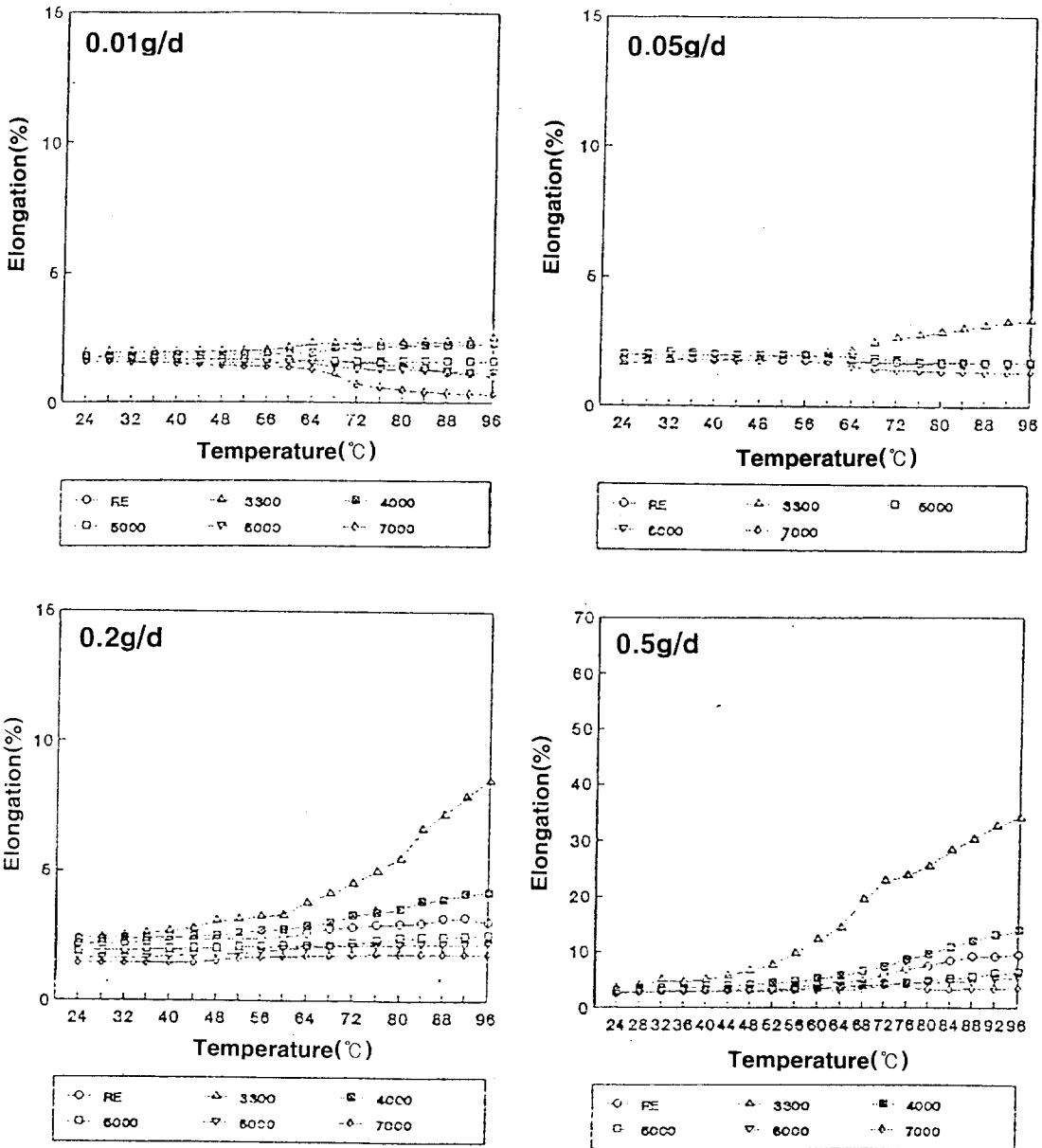


Fig. 6 Elongation vs. temperature of PET filaments prepared at various spinning speeds (annealing 150°C, 40min)

보면 0.01g/d에서는 최고 33%의 수축을 보이며, 0.05 g/d이상의 하중에서는 신장을 하고 있다. 최고신장율을 보면 하중 0.05g/d는 17%, 0.1, 0.15, 0.2, 0.5 g/d에서 각각 26, 33, 38, 63% 등으로 하중이 증가

함에 따라 신장폭이 크다. 또한, 신장이 시작하는 온도도 하중이 갈수록 저온 쪽으로 옮겨 가는 것을 알 수 있다. 이와 같이 3,300m/min은 온도와 하중에 따라 큰 수축과 신장을 하고 있으며, 이러한 성질로

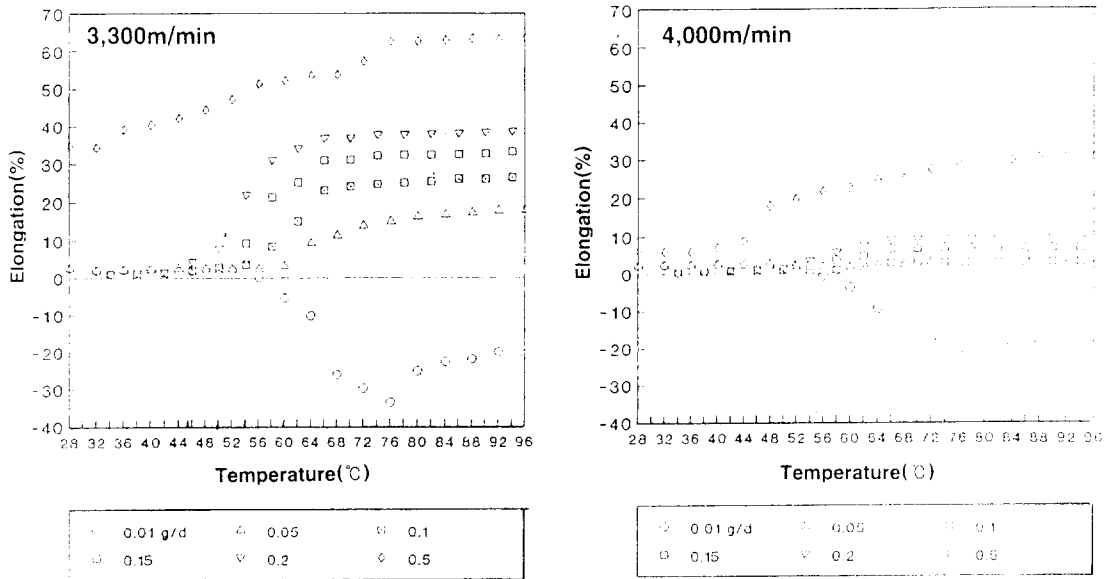


Fig. 7 Elongation vs. temperature of PET filaments prepared at spinning speeds(3300, 400m/min)

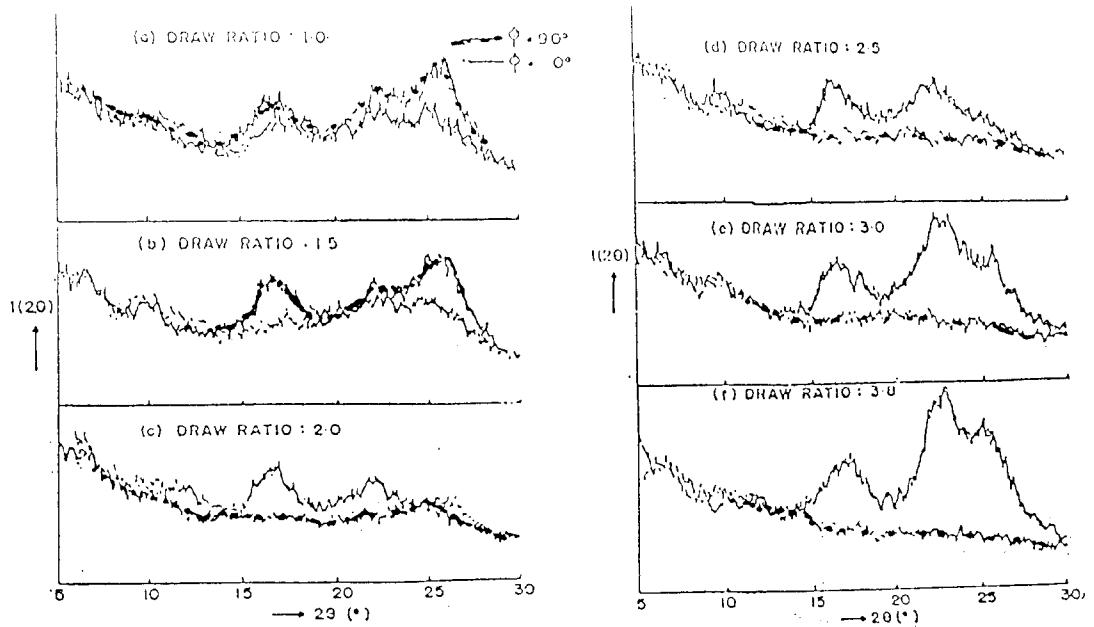


Fig. 8-1 X-ray patterns showing squatorial and meridional diffraction charts for draws(temperature of drawing bath : 70w) and heated P.E.T. fibers).



인해 최근 각광을 받고 있는 고부가 가치제품인 신합섬의 이수축혼섬사에 방사속도 3,300m/min부근의 PET filament가 쓰이고 있는 것으로 생각된다. 방사속도 4,000m/min의 경우도 3,300m/min와 거의 비슷한 경향을 나타내고 있으나 수축과 신장의 변화 폭이 적게 나타났다.

이와같이 3,300m/min의 수축 및 신장이 큰 원인을 구조적으로 조사하기 위해 X-선회절을 사용한 것이 Fig. 8이다. Fig. 8-1은 Kuriyama<sup>20,21)</sup>의 연구결과로써 미연신사를 연신비(1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.8)를 달리하여 연신한 것을 자오선 방향과 적도 방향의 X-선 회절도이다. 연신비 1.0~1.5에서는 자오선 방향의 시료에서 강한 peak를 나타내고 있는 것으로

보아 a-축 배향을 하고 있으며, 연신비 3.0~3.8에서는 자오선 방향의 회절 peak는 거의 볼 수 없고 적도방향의 시료에서 강한 회절 peak가 나타나는 것으로 보아 c-축(섬유 인장축) 배향을 하고 있다. 한편, 연신비 2.0~2.5에서는 a-축 배향과 c-축 배향이 혼재 되어 있는 불안정한 구조를 가진다고 하였다. Fig. 8-2는 방사속도를 달리한 PET filament를 자오선 방향과 적도 방향의 X-선 회절을 조사한 것이다. 이 결과를 Kuriyama의 연구결과와 비교해 볼 때 방사속도 3,300m/min은 섬유 분자쇄 방향인 c-축 배향과 a-축 배향이 혼재되어 있는 불안정한 구조를 가지는 연신비 2.0인 연신사와 비슷함을 알았다. 또한, 방사속도 4,000m/min은 연신비 2.5인 연신사의

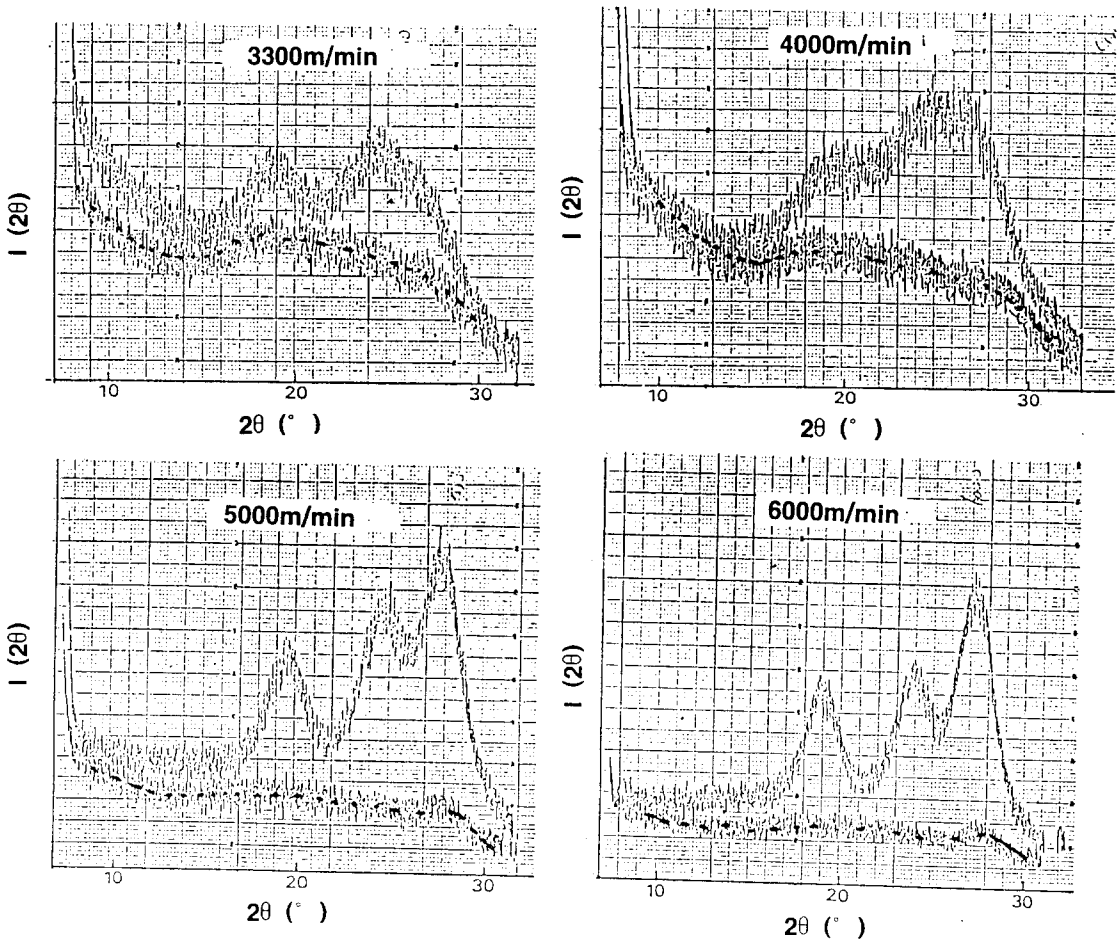


Fig. 8-2 X-ray patterns showing equatorial and meridional diffraction profile for PET filament (--- : 90°)

구조와 비슷하며, 5,000, 6,000m/min은 원선비 3.0 이상의 c-축 배향연신사 구조와 비슷함을 알 수 있다. 방사속도 3,300m/min에서와 같이 분자쇄의 배향이 a-축과 c-축 배향이 혼재한 불안정한 구조로 인하여 수축과 연신의 변화폭이 큰 것으로 생각된다.

Fig. 9, 10, 11은 방사속도를 달리한 PET fila-

ment의 미처리 시료에 대해 상온에서 소정의 온도(40, 75, 95°C) 까지 1°C/90sec의 승온속도로 상승시키고, 그 온도(40, 75, 95°C)에서 온도를 고정하여 시간의 경과에 따른 수축 및 신장을 도사한 것이다. 대체적으로 승온과정에서 수축 및 신장된 것이 온도 고정이후(40°C의 경우 18min, 75°C는 70min, 95°C는

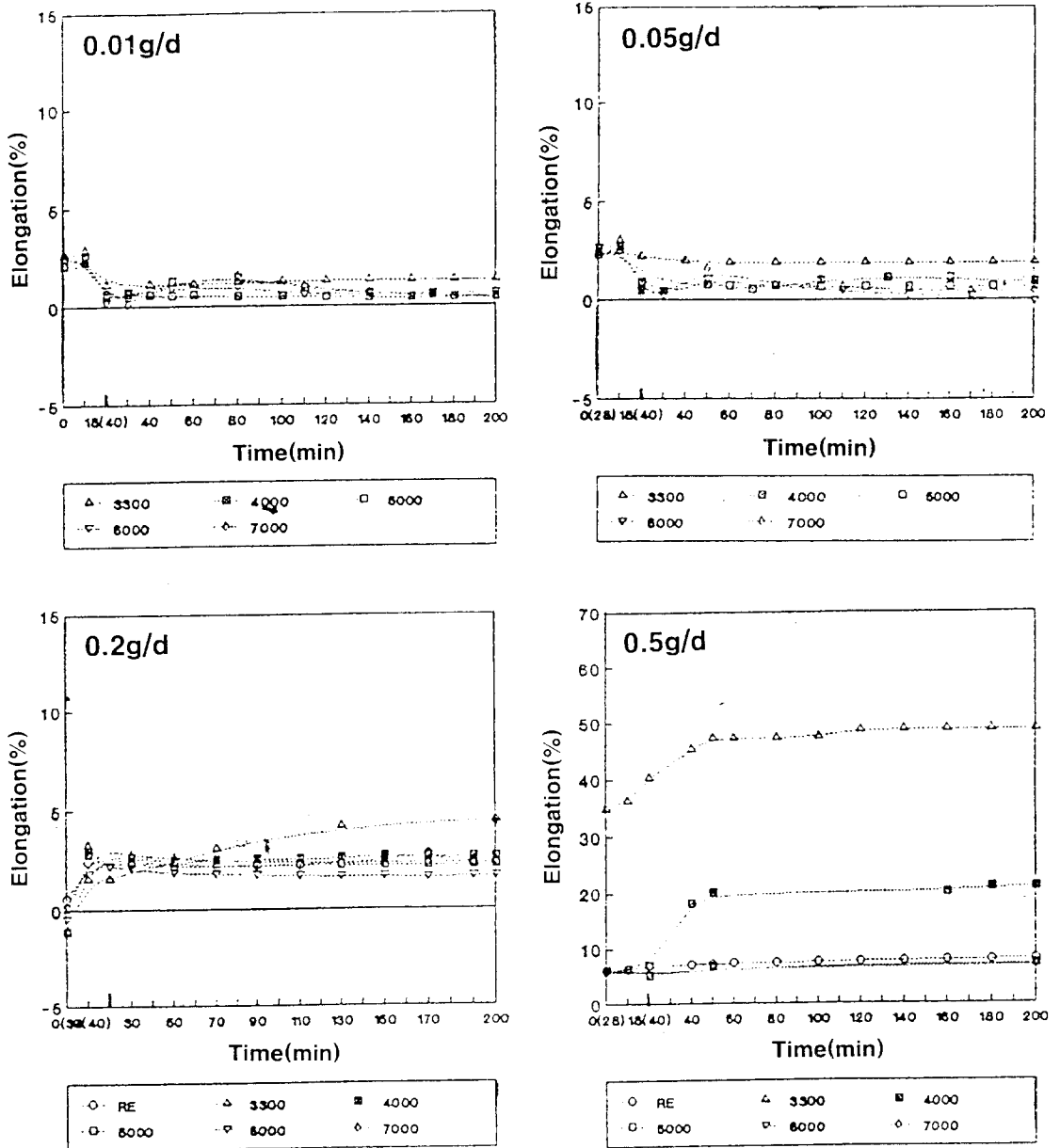


Fig. 9 Elingation vs. time of PET filaments prepared at various spinning speeds(at 40°C)

100min경과) 시간의 경과에 따라 변화가 적고, 고정온도가 높을 수록 온도 고정 이후 수축 및 신장의 변화 폭이 적었다.

#### 4. 결 론

방사속도를 달리한 고속방사 PET filament를 습

열처리에서 온도와 하중을 달리한 상태에서의 구조 조사, 수축 및 신장 creep 거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 방사속도 증가에 따른 결정화도와 결정영역의 배향 및 미결정의 크기 등의 결정구조는 방사 속도 4,500~5,000m/min에서 일반연신사와 비슷한 구조가 형성 됨을 알 수 있다.

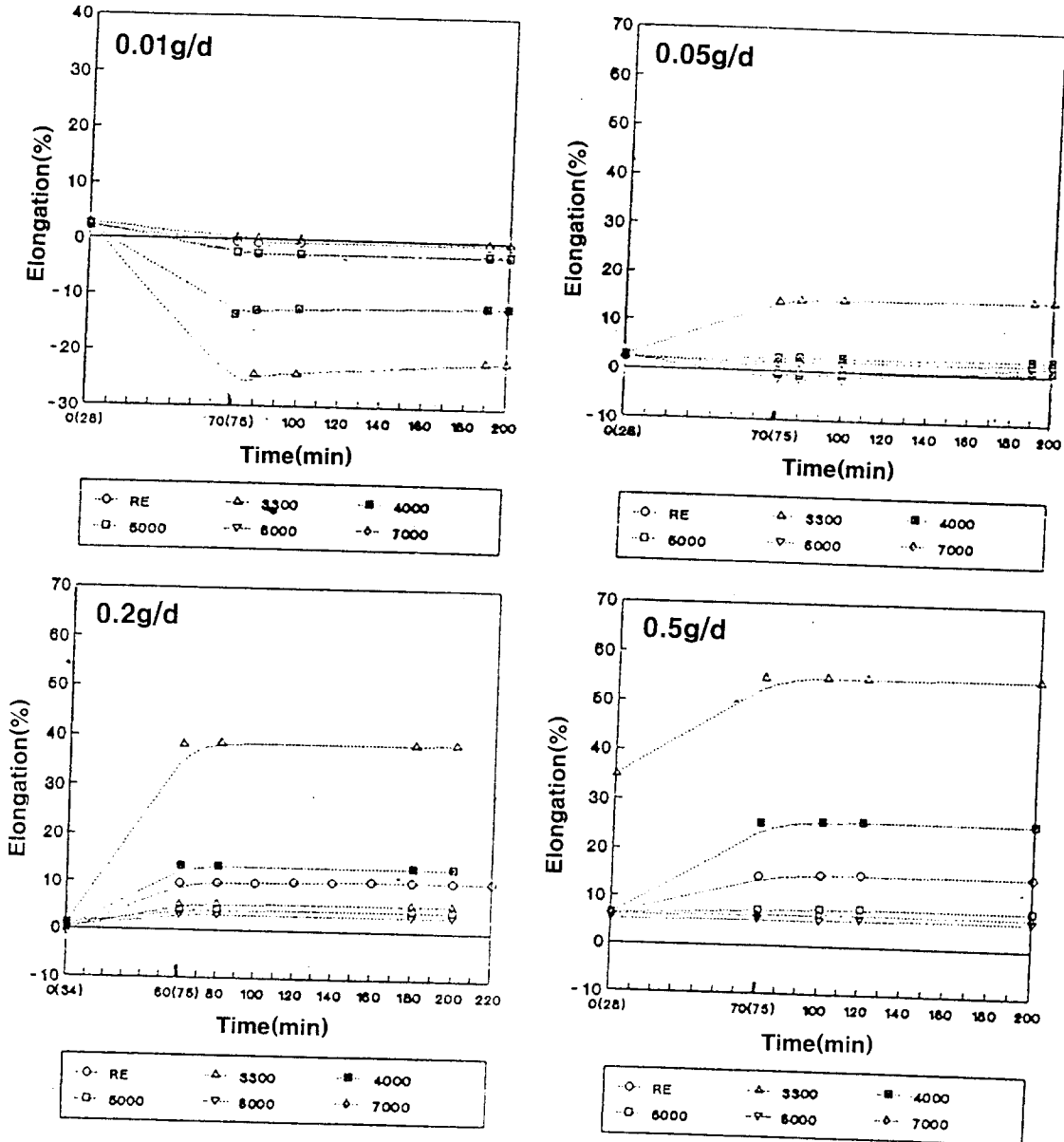


Fig. 10 Elongation vs. time of PET filaments prepared at various spinning speeds(at 75°C)

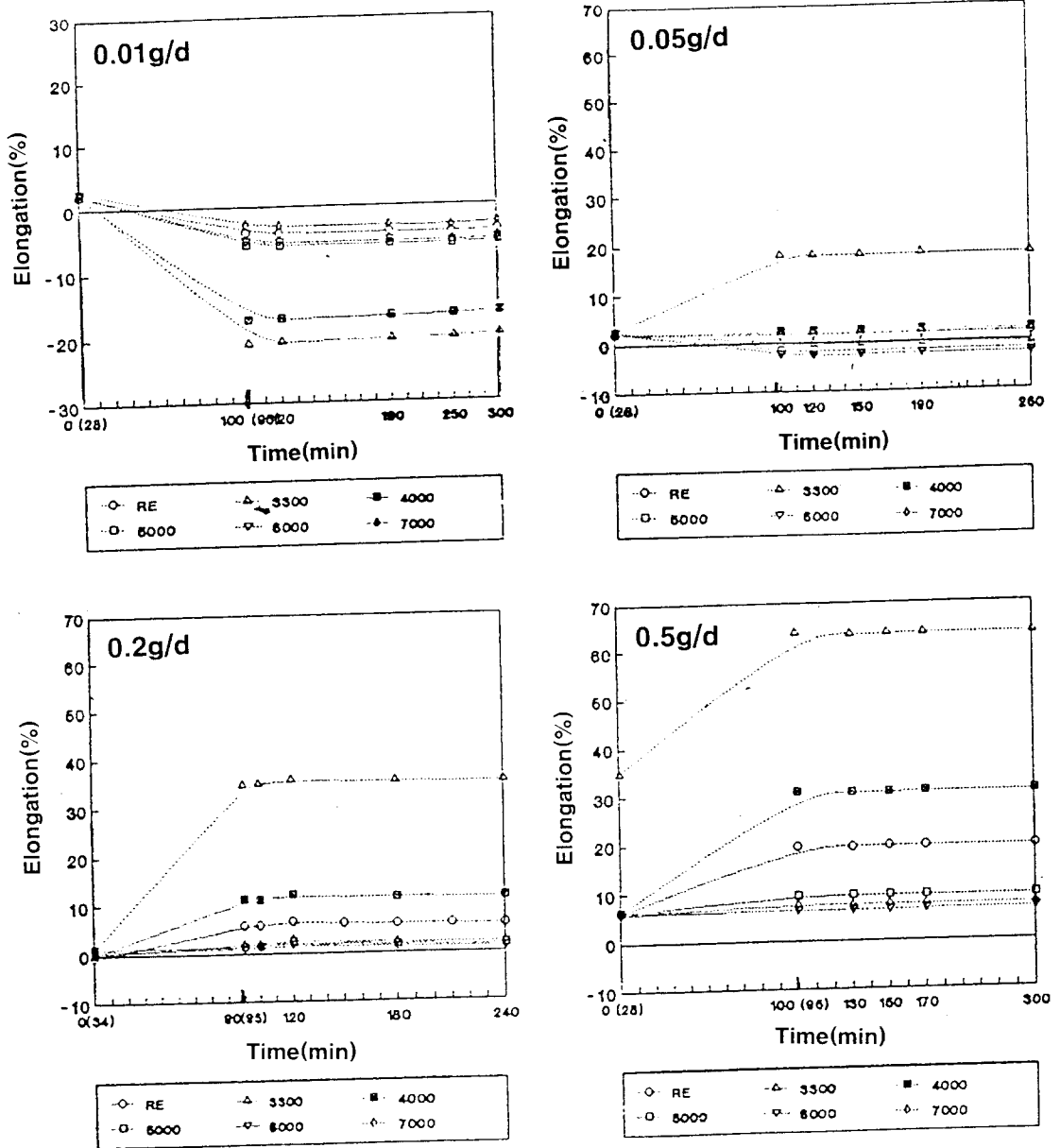


Fig. 11 Elongation vs. time of PET filaments prepared at various spinning speeds(at 95°C)

2. 방사속도가 증가 할 수록 습열처리시의 온도 및 하중 등의 변화에 따른 수축 및 신장의 폭이 감소하였다.
3. 하중 0.01g/d에서는 방사속도에 관계없이 수축 현상이 일어났으며, PET의 Tg인 76°C 부근에서 최고 수축율을 나타내었다.
4. 열처리한 것이 열처리하지 않는 경우에 비하여 습열처리시 수축 및 신장 폭이 감소하였다.
5. 방사속도 3,300m/min은 일반 연신비 2.0과 비슷한 a-축 배향과 c-축 배향이 혼재한 구조임을 확인하였으며, 습열처리시 수축 및 신장의 폭이 가장 크게 나타났다.

## 참고문헌

1. H. M. Heuvel and R. Huisman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**(8), 2229(1978)
2. H. Brody and Macro, *Sci-Phys*, **B22**(1), 19 (1983)
3. H. H. George, *Polym. Eng. Sci.*, **22**(5), 292 (1982)
4. V. B. Gupta and S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**(6), 1865(1981)
5. V. B. Gupta and S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**(6), 1877(1981)
6. V. B. Gupta and S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**(6), 1885(1981)
7. V. B. Gupta and S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**(6), 1897(1981)
8. V. B. Gupta, C. Ramesh, and A. K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**(10), 3115(1984)
9. 임대우, *한국섬유공학회지*, **29**(6), 390(1992)
10. J. Shimizu and Toriumi, Tomai, *Sen-i Gakkai-shi*, **34**(3), 93(1978)
11. J. Shimizu, N. Okui, and T. Kikutaini, *Sen-i Gakkaishi*, **37**(4), 135(1981)
12. A. Ribnick, *Text. Res. J.*, **39**, 428(1969)
13. A. Ribnick, *Text. Res. J.*, **39**, 742(1969)
14. 지병철, 김상용, *한국섬유공학회지*, **20**(2), 108 (1983)
15. 최경식, 김상용, 김철주, *한국섬유공학회지*, **22**(1), 7(1985)
16. 손길수, 구자길, 윤원식, 장동호, *본지*, **8**(6), 469 (1996)
17. C. W. Bunn, *Proc. Royal. Sci(London)*, **A226**, 531 (1966)
18. 神原 周, *高分子の高次構造*, 公立出版株式會社, 東京, 54(1965)
19. 仁田 勇, *X-線結晶學(上)*, 丸善株式會社, 東京, 141(1975)
20. I. Kuriyama and K. Shirakashi, *Sen-i Gakkaishi*, **20**(6), 356(1964)
21. I. Kuriyama and K. Shirakashi, *Sen-i Gakkaishi*, **20**(8), 525(1964)