

ET filament의 승온열처리에 의한 구조 및 물성에 관한 연구 A Study On the Structure and Mechanical Properties of Isothermally Annealed after Elevated heating of PET filaments

이 은 우
Eun-Woo Lee*

<Abstract>

The change of crystalline structure and mechanical properties of PET filaments were investigated. Samples were treated by isothermally annealed after elevated heating. Measurements were carried out of density gradient tube for crystallinity and UTM for initial modulus and yield stress. Isothermally heat treatment were carried out 100°C, 120°C, 140°C for 10min., 30min., 60min, in silicon oil bath. And isothermally heat treatment after elevated heating from 20°C were carried out 100°C, 120°C, 140°C for 10min., 30min., 60min., with heating rate of 5°C/min., 10°C/min. From the results of this study, it found the following facts. It was found that the crystallinity, initial modulus and yield stress of samples were increased with increasing of annealed temperature and time. Also crystallinity, initial modulus and yield stress of samples which were isothermally annealed after elevated heating from 20°C were larger than those of isothermally annealed samples.

Key Words : Crystalline structure, Heat treatment, Initial Modulus, Yield Stress Isothermally heat treatment, Elevated heating

* 정회원, 영남이공대학 섬유패션산업 계열 교수, 工博,
영남대학교 대학원 졸업
705-037 대구 남구 대명 3·7동 1737

Prof., Division of Textile Fashion Industry,
Yeungnam College of Science & Technology
1737 Taemyeung-dong, Nam-gu, Taegu, 705-037, Korea

이 논문은 2003학년도 영남이공대학 연구조성비 지원에
의한것임

This research was supported by the Yeungnam College of
Science & Technology research Grants in 2003

1. 서론

결정성 섬유고분자의 구조와 물성은 분자집합상태에 따라 그 성질이 변하다는 것은 주지의 사실이다. 특히 섬유고분자를 형성하는 분자쇄의 구조를 결정짓는 결정화도, 분자쇄의 배향도, 결정의 크기등은 섬유 고분자의 물성을 변화시키는데 중요한 역할을 하고 있다.

이러한 결정화도, 배향도 및 결정의 크기는 섬유제조공정의 제조공정조건, 즉 방사공정, 연신공정, 열처리공정, 염색가공공정등의 조건의 상이에 따라 현저하게 달라지며 이에 따라 섬유의 물성도 달라지게 된다.

특히 섬유제조공정중에서 열처리 공정은 섬유의 구조와 물성에 큰 영향을 미치는 요소로서 일정한 온도에서 열처리하는 등온열처리와 常溫에서 일정온도 까지 승온을 시킨후 열처리하는 승온열처리 조건에 따라 섬유의 구조와 물성이 변화될것으로 생각된다.

이에 관련한 국내외의 연구자들의 연구내용을 살펴보면 윤¹⁾등은 고속방사 polyester의 방사선상 열처리 효과에 따른 구조와 물성에 관한 연구를 하였으며, 김²⁾등은 PET 필라멘트사의 열응력특성과 열수축률과의 상관성에 관해 연구하였다. Ziabicki^{3)~5)}등은 PET의 고속방사에 따른 섬유의 결정성 및 배향성등에 관해 연구를 하였으며 Dumbleton⁶⁾등은 PET의 열응력에 관한 연구를, 安田 武^{7)~9)}등은 Nylon 6 필라멘트를 정상하에서 열처리 온도를 변화시켜 이들의 구조와 물성에 관해 연구하였으며, Gupta¹⁰⁾등은 PET의 열응력과 열수축이 비결정 영역에 미치는 영향에 대해 연구를 하였다. 또한 Kitazawa¹¹⁾등은 PET를 건열처리 후 필라멘트사를 가열 수축시킬 경우 POY의 거동에 관한 연구를 하였다.

이에 이번 연구에서는 위의 연구내용들을 기초로하여 PET filament의 승온열처리에 의한 섬유의 구조와 물성에 관해 연구 고찰 하였다.

2. 실험

2-1 시료제작

시료는 K사에서 제공받은 150d/96f 의 시료를 사용하였으며, 이들의 시료를 알루미늄 호일로 밀봉하여 실리콘오일 욕조 내에서 소정의

온도 (100℃, 120℃, 140℃)에서 소정의 시간 (10min., 30min., 60min.)동안 열처리 하였으며, 승온열처리는 승온속도를 달리하여 실온에서 소정의 온도(100℃, 120℃, 140℃)까지 승온시킨 다음 소정의 시간(10min., 30min., 60min.)에서 열처리를 행하였다.

2-2 승온속도의 변화

승온속도를 변화시키기 위해서 실리콘오일 욕조에 transformer를 연결시켜 전류의 변화로서 승온속도를 변화시켰으며 승온은 5℃/min., 10℃/min.의 속도로 승온을 시켰다.

2-3 밀도 및 결정화도 측정

밀도는 사염화탄소 (CCl₄) 와 에틸알콜 (C₂H₅OH)의 혼합액을 이용하여 부침법으로 측정하였으며 결정화도는 밀도법으로 다음식에 따라 계산하였으며 이때 결정영역의 밀도는 1.455 (g/cm³)¹²⁾, 비결정영역의 밀도는 1.335 (g/cm³)¹²⁾를 사용하였다.

$$X (\%) = \frac{d - d_a}{d_c - d_a} \times 100 (\%)$$

X = 결정화도 (%)

d_c = 결정영역의 밀도 (g/cm³)

d_a = 비결정영역의 밀도 (g/cm³)

d = 측정시료의 밀도 (g/cm³)

2-4 역학적 성질측정

시료의 역학적 성질은 만능 인장강신도 측정기(Instron 4466 美)를 사용하여 초기탄성률 및 항복응력을 측정하였으며 측정조건은 Table 1 과 같다.

Table.1 Measurement Conditions

Full Scale	Chart Speed	Cross head Speed
5kg	100mm/min.	100mm/m

3. 결과 및 고찰

Fig1은 PET filament를 소정의 온도(100℃, 120℃, 140℃), 소정의 시간(10min., 30min., 60min.)에서 등온열처리한 시료의 결정화도의

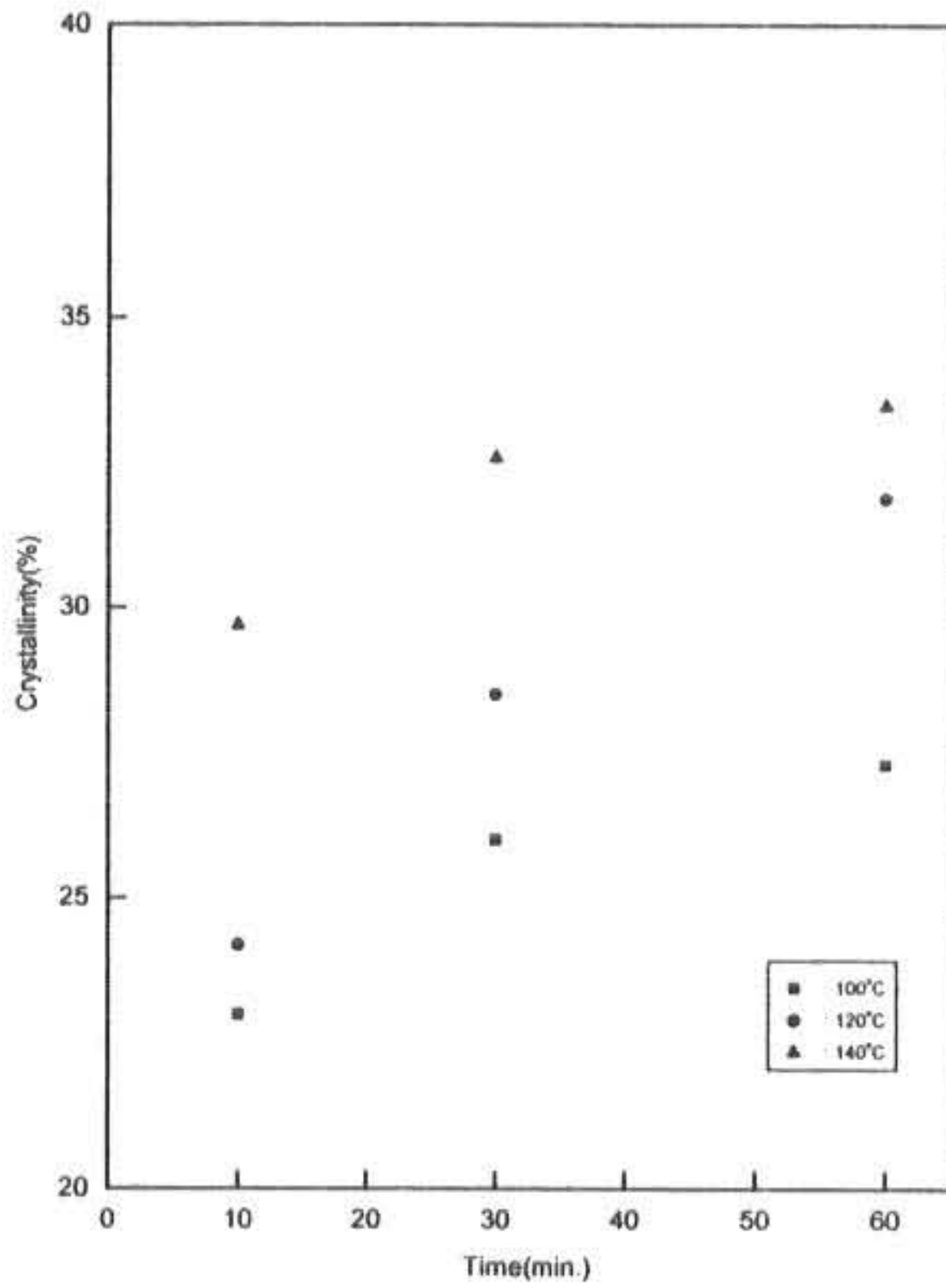


Fig.1 Crystallinity of PET filament treated with heat treatment for various time

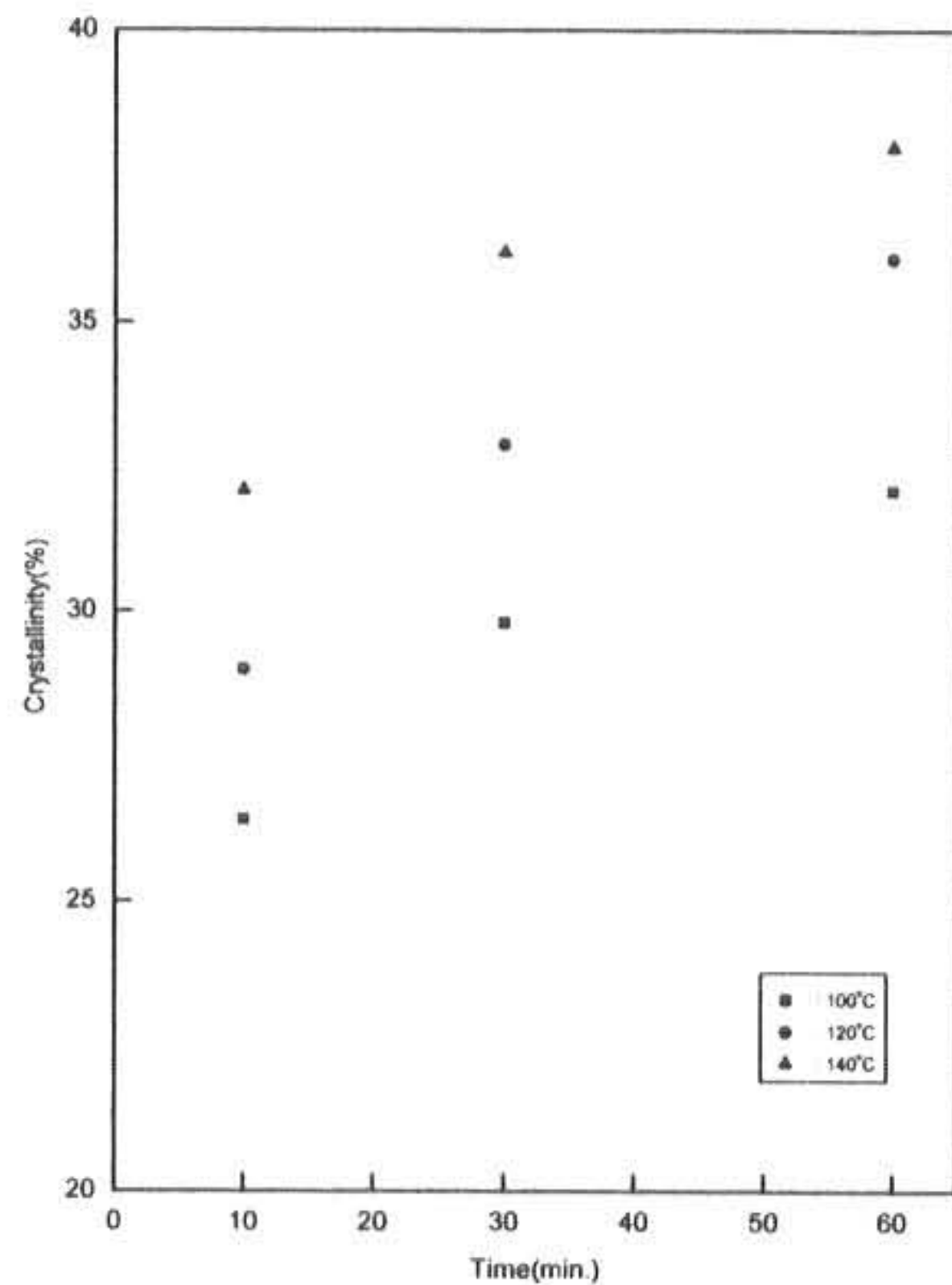


Fig.2 Crystallinity of PET filaments treated with isothermally annealed after heating elevated from 20°C (heating rate: 5°C/min.)

변화를 나타낸 그림이다. 열처리 온도 및 열처리 시간이 증가함에 따라 결정화도는 점차 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이와같은 현상은 열처리 온도가 높아지고 및 열처리 시간이 길어짐에 따라 시료내의 결정핵이 많이 생성되고 또한 생성된 결정핵의 크기가 성장하여 결정화도가 증가한 것으로 생각된다.

Fig2 ~ Fig3은 승온속도를 5°C/min., 10°C/min.로 변화시켜 소정의 온도까지 승온시킨다음 그 온도에서 등온열처리 시킨 시료의 결정화도의 변화를 나타낸 그림이다. 앞의 fig1에서와 같이 열처리 온도 및 열처리 시간이 길어짐에 따라 결정화도가 증가하는 경향을 나타내고 있으며 특히 승온속도 변화에 따른 결정화도의 변화는 승온속도가 빠를수록 결정화도가 약간 낮은 경향을 나타내고 있다. 또한 앞의 등온열처리한것에 비해 승온열처리한 것이 결정화도가 약 3 ~ 6%정도 증가한 것으로 나타나 있다. 이와같은 경향은 승온열처리 한 것이 등온열처리 한것에 비해 실온에서 소정의 온도까지 승온시킨 시간만큼 열처리 시간이 길어서 결정화가 긴 시간에 걸쳐 진행된 결과 결정입자의 수와 크기가 증가하여 결정화도가 증가한 것으

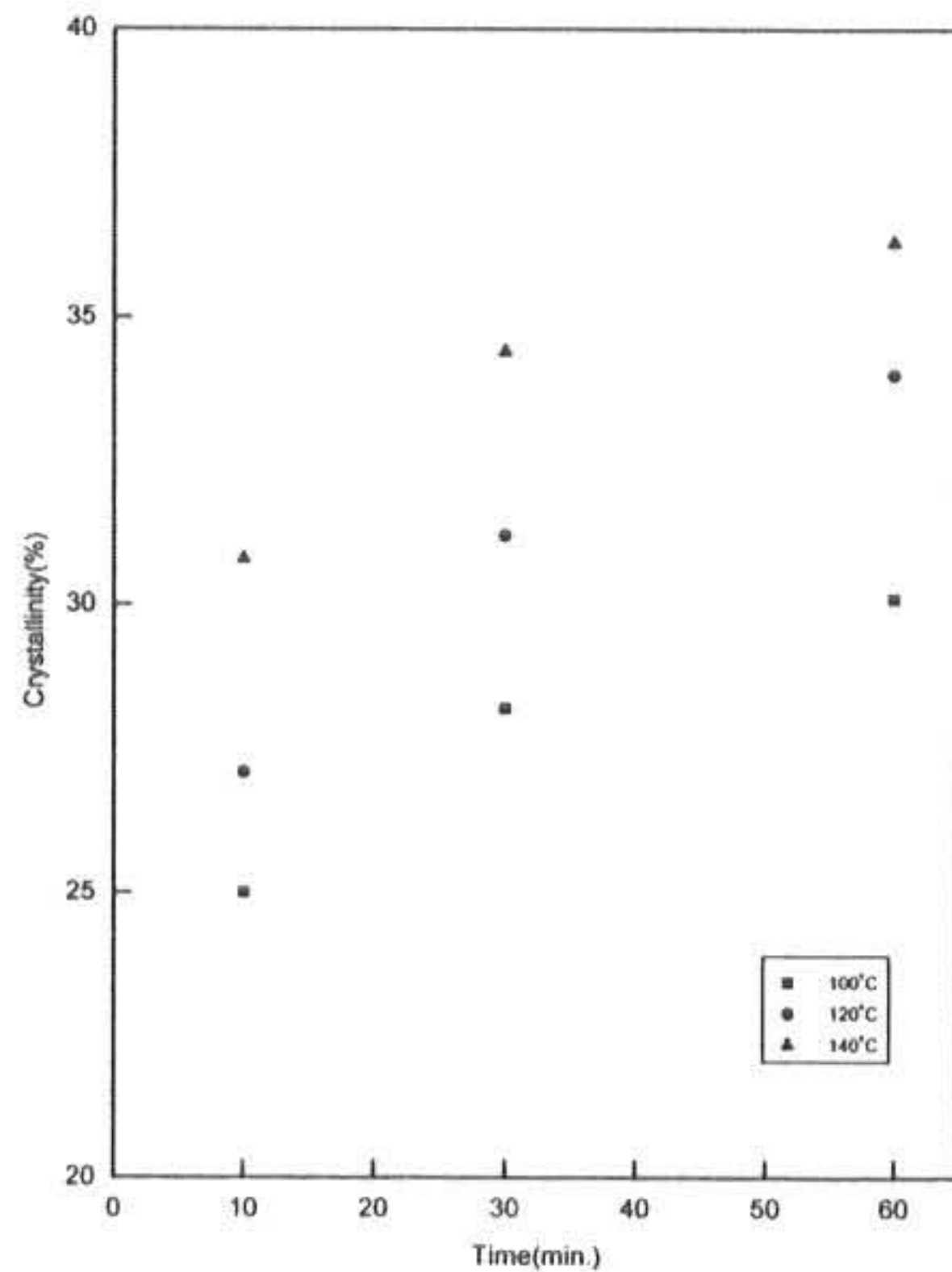


Fig.3 Crystallinity of PET filaments treated with isothermally annealed after heating elevated from 20°C (heating rate : 10°C/min.)

로 생각된다. 또한 승온속도가 느린 것이 빠른 것에 비해 결정화도가 높게 나타난 것으로 미루어보아 저온에서서 갑자기 고온상태로 열처리 하는것보다 저온에서 서서히 온도를 승온시켜 고온에 도달시킨후 열처리를 행하는 것이 결정핵 형성과 결정입자 크기의 성장에 영향을 주는 것으로 생각된다.

Fig4 는 등온열처리한 시료의 초기탄성률의 변화를 나타낸 그림이다. 열처리 온도 및 열처리 시간이 증가함에 따라 초기탄성률의 값이 점차 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 앞의 결정화도의 변화에서도 나타났듯이 열처리 시간과 열처리온도가 증가함에 따라 결정화도가 증가하며 또한 결정영역을 형성하는 분자쇄의 질서의 정도도 향상되며 특히 결정영역과 결정영역을 연결하는 비결정영역내의 분자쇄의 질서의 정도가 향상되어 비결정영역내의 tie molecular chain의 수가 증가 했기 때문이라 생각된다.

Fig5 ~ Fig6은 승온속도를 변화시켜 소정의 온도까지 승온시킨후 등온열처리한 시료의 초기탄성률의 변화를 나타낸 그림이다. 앞의Fig4에서와 같이 열처리시간 및 열처리온도가 높아 짐에 따라 초기탄성률의 값이 증가하며 등온열

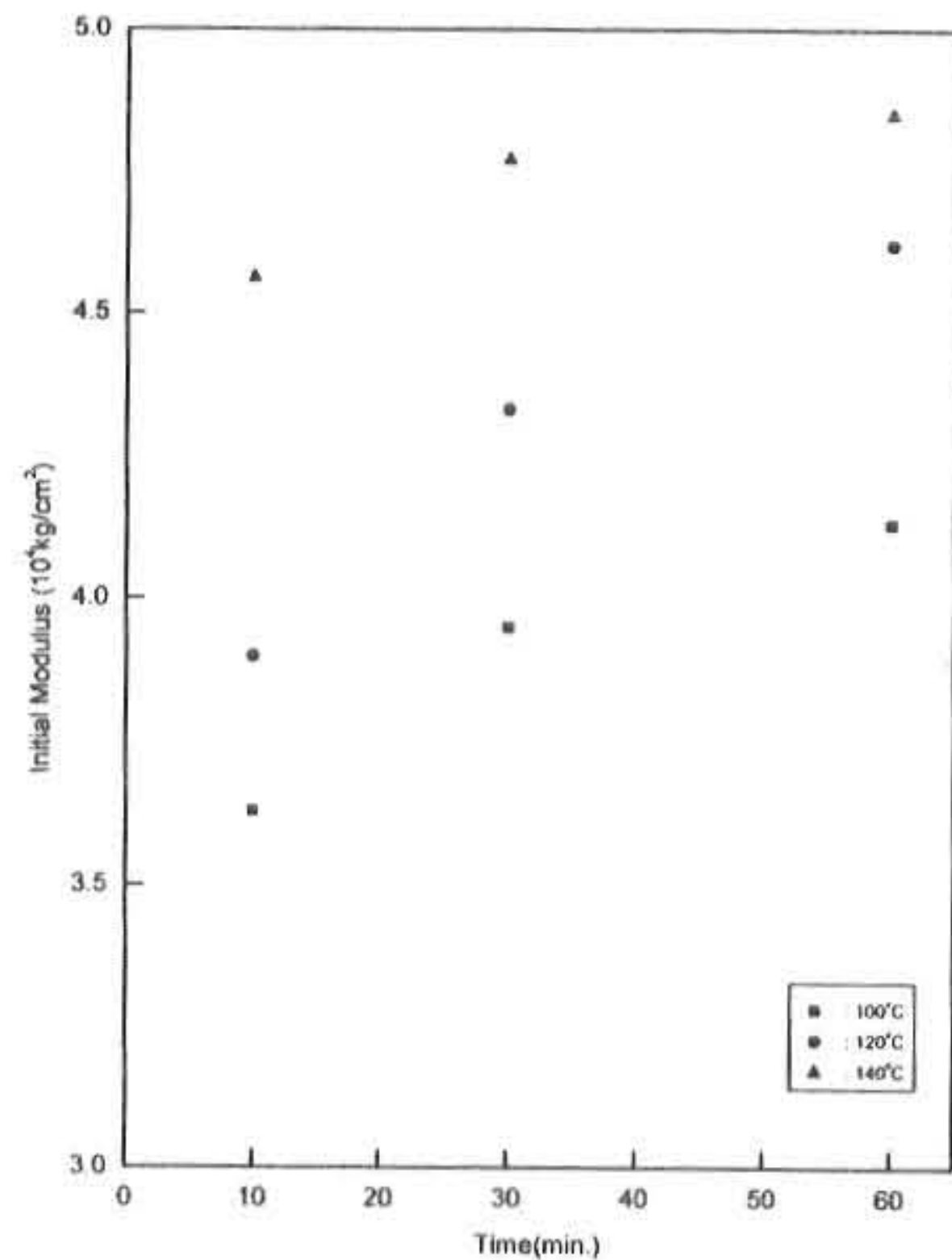


Fig.5 Initial modulus of PET filaments treated with isothermally annealed heating elevated from 20°C (heating rate : 5°C/min.)

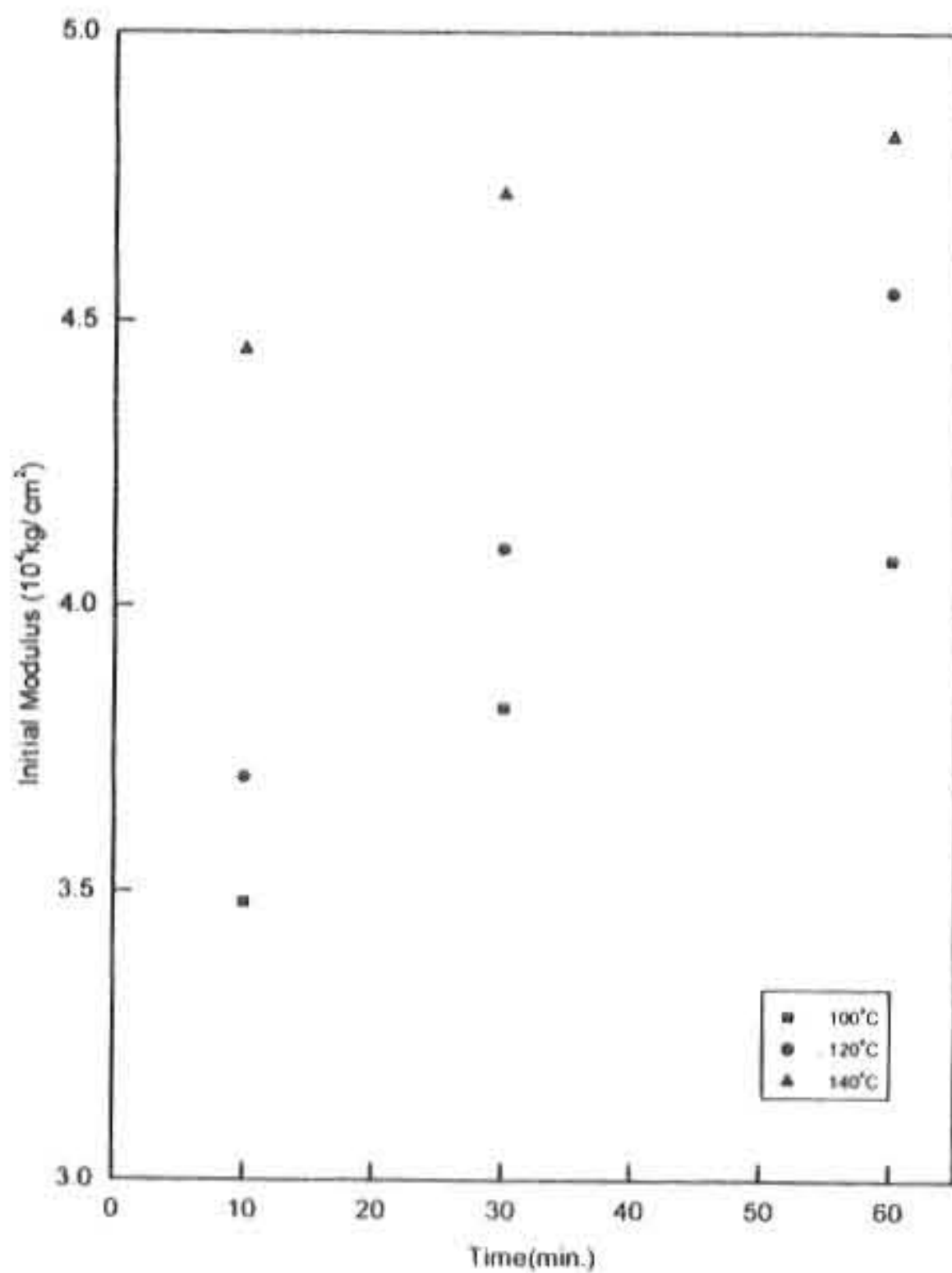


Fig.4 Initial modulus of PET filaments treated with heat treatment for various time

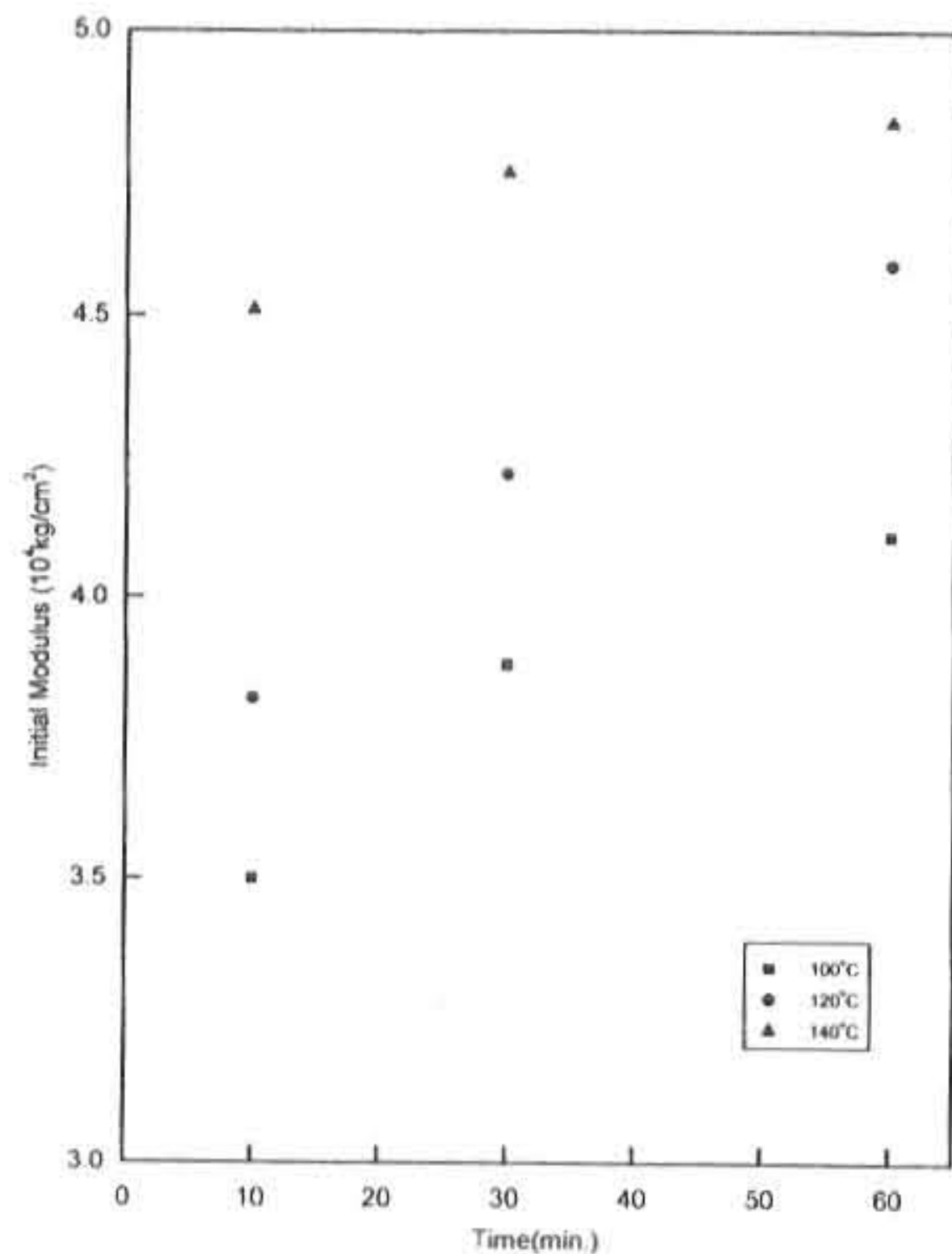


Fig.6 Initial modulus of PET filaments treated with isothermally annealed heating elevated 20°C (heating rate: 10°C/min.)

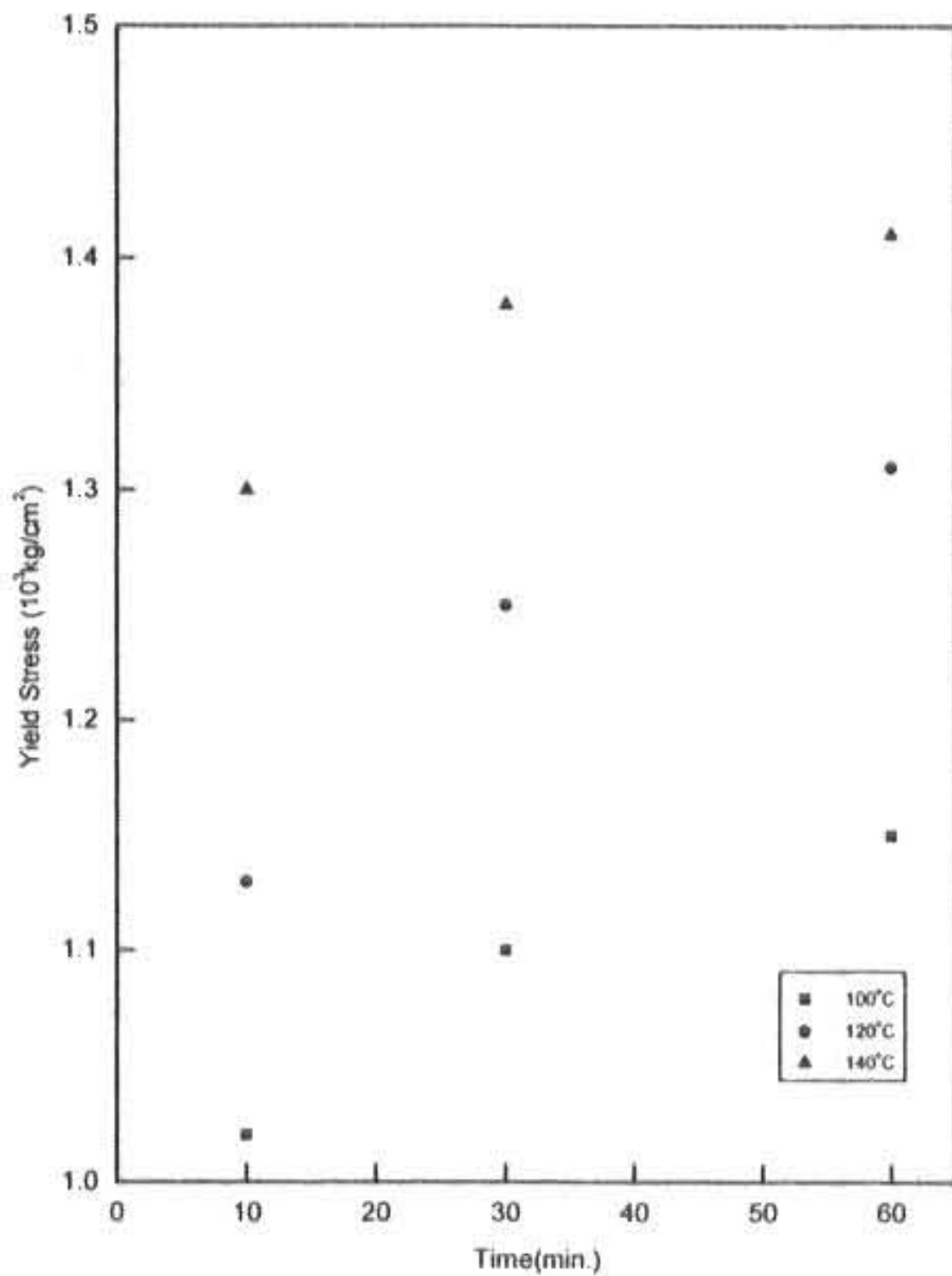


Fig.7 Yield stress of filaments treated with heat treatment for various time

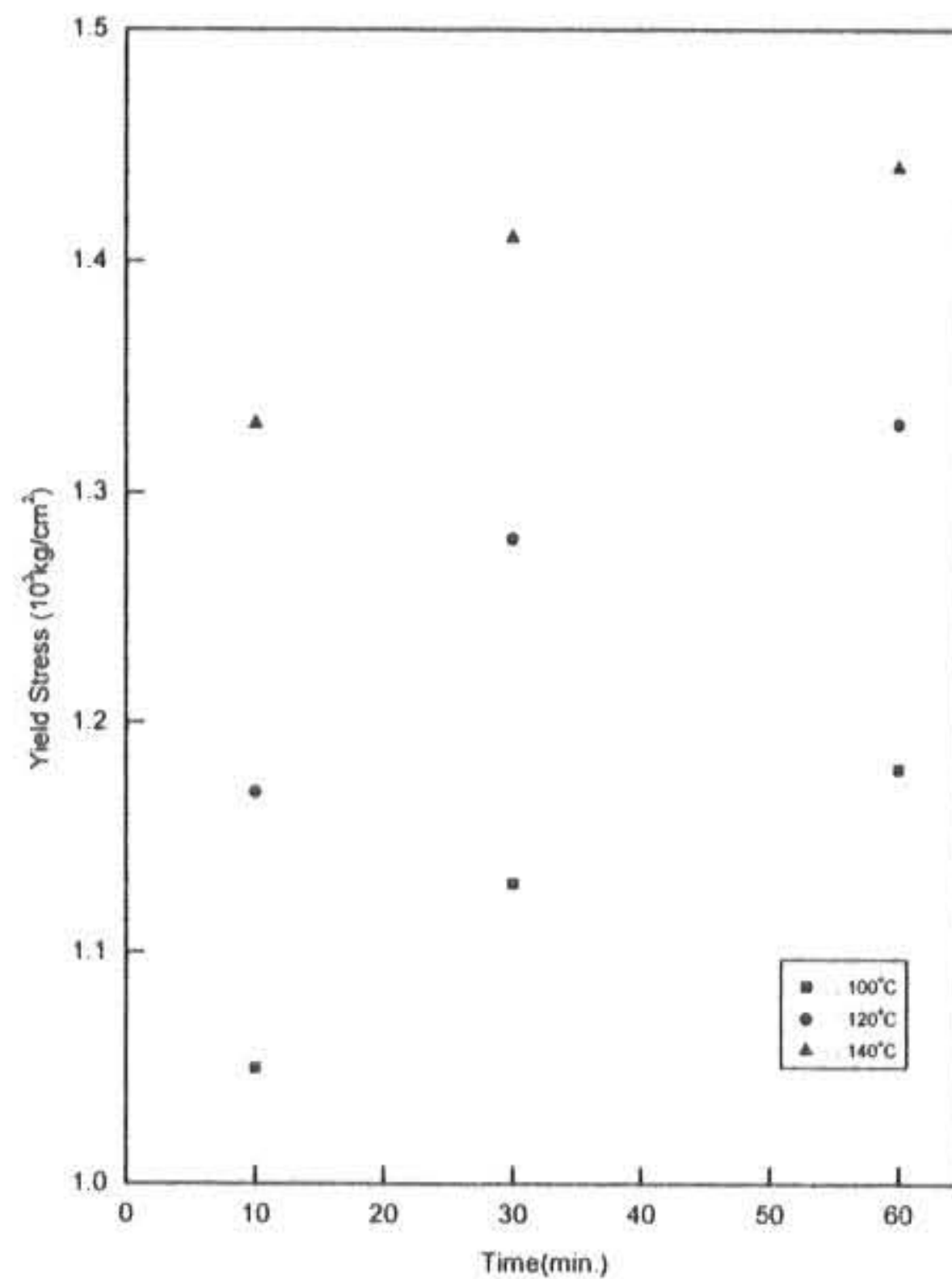


Fig.9 Yield stress of PET filaments treated with isothermally annealed heating elevated from 20°C (heating rate : 10°C/min.)

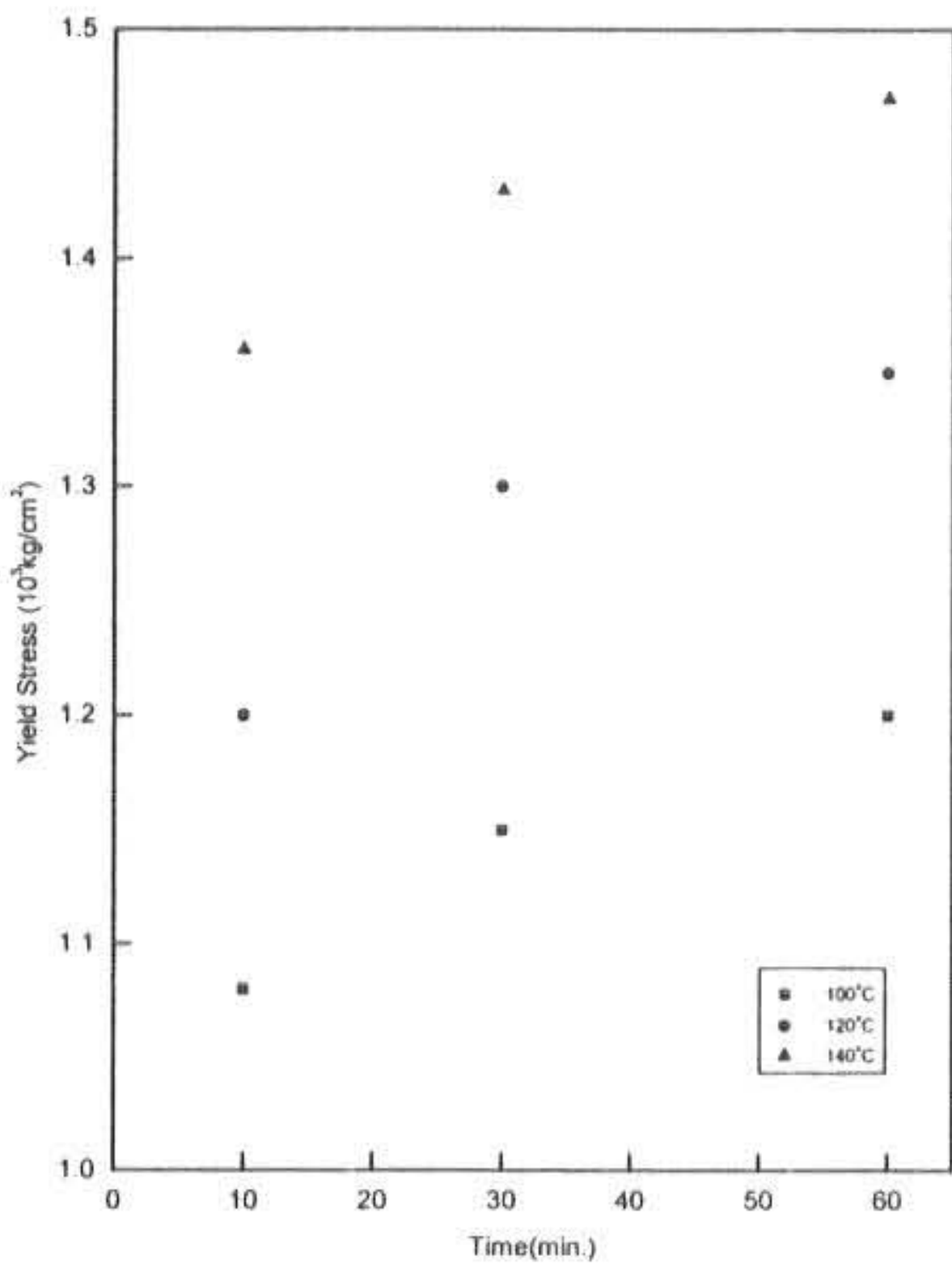


Fig.8 Yield stress of PET filaments treated with isothermally annealed heating elevated from 20°C (heating rate : 5°C/min.)

처리 시킨 시료에 비해 초기탄성률의 값이 다소 높은 값을 나타내고 있다. 이와같은 현상은 결정화도의 변화에서도 나타났듯이 승온열처리 시킨 시료가 등온열처리 시킨 시료에 비해 승온시킨 시간 만큼 열처리시간이 길어서 긴 시간에 걸쳐 결정화가 진행되어 결정입자의 수가 많아지고 이에따라 결정영역과 결정영역을 연결하는 tie molecular chain의 수도 증가했기 때문이라 생각된다.

Fig7은 등온열처리한 시료의 항복응력의 변화를 나타낸 그림이다. 열처리시간 및 열처리온도가 높아짐에 따라 항복응력값이 증가하는 경향을 나타내고 있다.

Fig8 ~ Fig9는 승온속도를 변화시켜 소정의 온도까지 승온시킨후 등온열처리한 시료의 항복응력의 값을 나타낸 그림이다.

앞의 경우와 같이 열처리 시간 및 열처리온도가 증가함에 따라 항복응력값이 증가하는 경향을 나타내고 있으며 등온열처리 시킨 시료에 비해 항복응력의 값이 다소 높은 경향을 나타내고 있다. 이는 초기탄성률 값의 변화에서도 나타났듯이 승온시킨 시간만큼 결정화가 진행되어 비결정영역의 분자쇄의 긴장의 정도가 커

진결과라 생각된다. 또한 승온속도 변화에 따른 항복응력값의 변화는 승온속도가 느린 것이 항복응력값이 다소 높게 나타나있다. 이와 같은 현상도 승온속도가 느릴수록 결정화가 진행되는 시간이 길어지기 때문에 결정화가 많이 일어날 것으로 생각되며 따라서 승온속도가 느린 것이 빠른것에 비해 항복응력값이 다소 높게 나타난 것으로 생각된다.

4. 결 론

등온열처리한 PET filament와 실온에서 소정의 온도까지 승온시킨후 등온열처리한 PET filament의 결정화도와 초기탄성률 및 항복응력값의 변화를 조사한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

- (1) 열처리 온도 및 열처리 시간이 증가함에 따라 결정화도, 초기탄성률 및 항복응력값이 증가하는 경향을 나타내었다.
- (2) 등온열처리한 시료보다 승온열처리 시킨 시료가 결정화도, 초기탄성률 및 항복응력값이 증가하는 경향을 나타내었다.
- (3) 승온속도 변화에 따른 결정화도, 초기탄성률 및 항복응력값은 승온속도가 빠를수록 다소 작은 경향을 나타내었다.

참고문헌

- 1) 윤원식, 이승환, 손태원, 지병철, 최경식, 한국섬유공학회지, 33, 3, 1996
- 2) 김영진, 김승진, 김태훈, 김경렬, 박인동, 한국염색가공학회지, 10, 2, 1998
- 3) A. Ziabicki, *J. Appl. Poly. Sci.*, 6, 11 1962
- 4) A. Ziabicki, *SEN-I Gakkaishi*, 38, 409 1982
- 5) A. Ziabicki and H. Kawai, "High-Speed Fiber Spinning" pp 203-381, *John Wiley & Sons, Inc.*, N.Y., 1985
- 6) T. Murayama, J.H. Dumbleton, *J. Poly. Sci.*, A-2 6. 787 1968
- 7) 安田 武, 纖維學會誌(日) 22, 1, 1966
- 8) 安田 武, 纖維學會誌(日) 24, 458, 1968
- 9) 安田 武, 纖維學會誌(日) 24, 466, 1968
- 10) V. B. Gupta and S. Kumar, *Polymer*, 19, 953 1978
- 11) T. Kitazawa and E. Hashi, *SEN-I Gakkaishi*, 32, 359 1976
- 12) C.W. Bunn. *Proc. Royal. Sci.,(London)* A226, 531, 1966

(2003년 8월1일 접수, 2003년 11월20일 채택)