

〈研究論文(學術)〉

연신비와 열고정 온도에 따른 Partially Oriented Polyester Yarn(POY)의 구조변화와 물성

박명수 · 윤종호*

경일대학교 섬유패션학과 · *경일대학교 공업화학과
(2000년 1월 5일 접수)

The Change of Crystal Structure and Physical Properties of Partially Oriented Polyester Yarn(POY) on the Draw Ratio and Heat Setting Temperature

Myung Soo Park and Jong Ho Yoon*

Dept. of Textile and Fashion Technologe, Kyungil Univ., Kyungpook, Korea

Dept of Industrial Chemistry, of Kyungil Univ, Kyungpook, Korea

(Received January 5, 2000)

Abstract—To examine the physical properties of POY through the microstructure control, the crystal structure such as the crystallinity, the crystallite size, the orientation, the shrinkage, the tensile properties, and the thermal stress of POY(80/48, SD) were examined at different draw ratios and annealing temperatures. From the examination following conclusions were obtained:

1. The crystallinity was more effected by the heat setting temperature than by the draw ratio. The increasing rate was greatest at the heat setting temperature range of 170~190°C.
2. The crystallite size perpendicular to the fiber axis was more effected by the annealing temperature at lower draw ratios. On the other hand, the crystal and amorphous orientations were more effected by the heat setting at higher draw ratios.
3. The boiling shrinkage did not change significantly, but the total shrinkage showed 13% at the draw ratio 1.9 and the heat setting temperature 170°C.
4. The maximum thermal stress increased with increasing the draw ratio and decreasing the heat setting temperature in the temperature range of 170~210°C. At the draw ratio 1.9 and the heat setting temperature 170°C, the maximum thermal stress found was 1.1gf/d.
5. In the heat setting temperature above 170°C after the drawing, the crystallinity, the crystallite size, the orientation, and the strength increased with increasing temperature, but the shrinkage and the maximum thermal stress decreased with increasing temperature.

1. 서 론

신합섬이 갖는 우수한 질감과 촉감은 종래의

합섬 섬유에서는 발현되지 못할 뿐만 아니라 천연 섬유로서도 표출시킬 수 없는 우수한 품질로 평가되었기 때문에 신합섬 붐은 빠른 속도로 확산되고

있다. 국내에서는 그동안 다양한 신타섬의 개발에 힘입어 대기업의 새로운 원사소재 개발 및 후가공 업체에서의 원사 대응형 가공기술이 시도되고 있으나 제품의 차별화가 가공기계 위주로 진행되어 온 관계로 외국으로 부터의 가공기계 수입만이 증가했을 뿐 독창적인 신소재의 개발은 추진되지 못하고 있는 실정이며 현재의 신타섬 제조 기술이 거의 정품화 되어 버렸으므로 새로운 패션 흐름에 따른 새로운 신소재의 개발이 요구되고 있다. 따라서 현재 국내에서도 신타섬 재료로 널리 쓰이고 있는 Partially Oriented Polyester yam(POY)사의 기능성을 개발하기 위하여 POY의 미세구조 변화와 이에 따른 물성 변화에 관한 연구가 필요하다고 생각된다.

PET의 구조변화와 물성에 관한 연구는 그 동안 많은 연구자들에 의하여 여러 가지 처리조건에 따라서 다양한 고차구조 변화와 이에 따른 열수축 등의 물성 변화가 나타난다고 보고하였다. G. Valk^{1,2)} 등은 열처리온도가 증가함에 따라 결정영역의 배향도는 비결정영역의 배향도보다 크게 증가한다고 하였으며 고분자의 구조는 170~200°C 부근을 기준으로 거동을 달리하는데 이보다 낮은 온도에서는 열적으로 불안정한 작은 결정이 형성되어 산재하여 있으나 이보다 높은 온도에서는 불안정한 작은 결정이 부분적으로 용해되어 재결정화가 일어난다고 보고하였으며 Huisman^{3,4,5)} 등은 방사속도와 연신 온도등의 여러조건에 따른 연구에서 열수축은 비결정영역과 결정영역의 배향 정도에 관계한다고 보고하였고, 열고정시 짧은 시간에 높은 온도의 열을 받아 분자가 완전히 평형에 도달하기 전에 동결되므로 잠재 수축률이 발생하고 열고정 온도가 낮을수록 열응력은 증가한다고 보고하였다.

POY는 일반 PET사와는 달리 방사공정만^{6,7)}으로 얻어지는데 이는 고속의 방사속도로 인하여 어느 정도의 배향 결정화가 형성되어진 Polyester yam^{8,9)}이다. 따라서 일반 PET사 보다는 연신, 열처리등의 미세구조 제어를 통하여 상이한 기능을 갖는 구조와 물성이 형성되어 지므로 신타섬의 재료에 반연신사(POY)가 많이 사용되어 지고 있으며 또한 구조변화와 이에 따른 물성 변화에 관한 연구가 진행되고 있다. 이러한 POY의 연구결과를 살펴보면 Warwicker¹⁰⁾ 등은 POY의 건열과

습열의 상태에서 처리한 시료의 기계적 성질을 연구한 바 있으며, Ikeda⁸⁾는 응력 변화에 따른 결정화에 관한 연구를 한 바 있고 Selivansky¹¹⁾는 POY의 연신 온도와 연신비에 따른 결정화도와 수축률에 대한 연구에서 POY는 Tg이하에서도 결정화가 일어나거나 거의 미세하게 존재하고 밀도의 변화는 연신비 1.5배 이상에서 밀도의 증가폭이 커진다고 보고하였다. Lopatin¹²⁾는 POY의 수축에 관한 연구에서 Tg이상에서는 분자가 자유롭게 움직여서 배향성이 소거되어 수축률이 커지며 또한 Tg이상에서 수축후 자발신장이 일어나며 이는 POY의 결정화온도와 관계가 있다고 보고하였다.

선행 연구자들의 결과는 주로 POY의 수축률과 물성^{13,14,15)}에 관한 연구가 대부분이며 미세구조 변화에 따른 물리적 특성에 관한 연구는 미진한 것으로 본 연구에서는 미세구조 변화에 따른 물리적 특성을 연구 검토하여 신타섬의 소재가 되는 POY의 기능성을 개발하기 위한 자료를 제공하고자 Pilot texturing machine에서 연신비와 열고정 온도를 달리한 후 밀도법, X선회절, 편광현미경을 이용한 결정화도, 미결정크기, 배향도등의 결정구조와 이들 구조변화에 따른 수축률, 강도 및 열수축 응력 등의 상관 관계를 연구 조사 하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시 료

시료 제작을 위한 원사는(주) D사에서 공급한 POY(80/48, SD)를 사용하였으며, 시료의 제작은 Aiki사 TH312 Pilot texturing machine을 사용하였으며 Hot pin(82°C)에서 연신비(1.3, 1.5, 1.7, 1.9 배)를 달리하여 온연신 한 후 열고정 온도(170, 190, 210°C)를 각각 달리하여 사용하였고, 이때 Pilot texturing machine의 속도는 100m/min 으로 하였다.

시료 제작에 공급한 원사의 물성은 Table 1.과 같고, 시료제작에 사용한 Pilot texturing machine의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 구조조사

2.2.1 결정화도

결정화도는 밀도 구배관법으로 시료의 밀도를

Table 1. Specimens of sample

Strain(%)	127.7	Boiling shrinkage(%)	72	Crystallinity(%)	6.92
Tenacity(g/d)	2.98	Peak thermal stress(gf/d)	0.042	Average of crystalline orientation(100, 010 plain)	0.6507

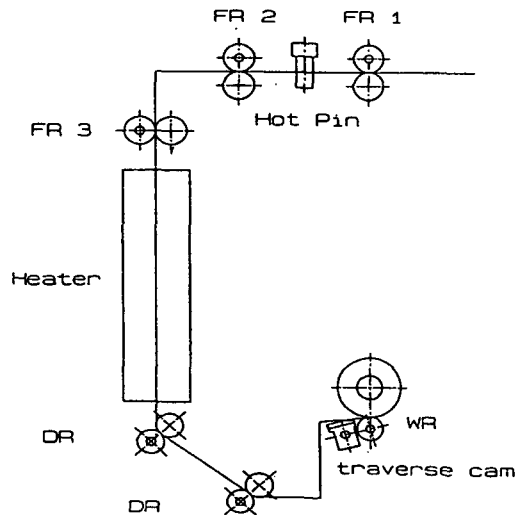


Fig. 1. Scheme of pilot texturing machine.

측정하여 다음 식에 따라 계산하였다. 이때 결정 영역의 밀도는 Bunn 값인 1.455(g/cm³), 비결정 영역의 밀도는 1.335(g/cm³)을 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: 측정된 시료의 밀도(g/cm³)

2.2.2 미결정크기

(010)면의 미결정크기는 Rigaku사 RU 200B (일)를 사용하여 X-선회절도에서 반가폭을 구하여 결정크기 프로그램인 Sherrer식으로부터 계산하였으며 측정조건은 다음과 같다.

Voltage: 50kw Current : 180mA
 Step/sampling : 0.02 Scanning speed(deg/min) : 2
 Range : 10°~35° Slit : DS-1, RS-2, SS-2

2.2.3 결정 배향도

평행상태의 섬유속으로 만든 시료의 배향도는

미결정크기 측정에서와 같은 X-선회절 장치를 이용하여 (100)과 (010)면의 각각의 방위각 회절도에서 다음의 Hermans식으로부터 각각 결정배향도를 산출한 후 이들 두면의 평균값으로부터 결정배향도(f_c)를 산출하였다.

$$\cos^2 \phi = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi \cos^2 \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi}$$

where ϕ: 회절각
 I: 회절강도
 f: 배향계수

2.2.4 복굴절을

편광현미경(Zeiss, mf-Aks Automatic-2)을 사용하여 546.1nm의 단색광으로 retardation을 구한 후 광학현미경으로 실측한 섬유직경을 사용하여 아래 식으로부터 복굴절을 산출하였다.

$$\Delta n = \frac{R}{d}$$

Δn: 복굴절률 R: retardation d: 섬유의 직경

2.2.5 비결정 배향도

비결정 배향도는 다음의 식으로 구하였다.

$$\Delta n = X_c \cdot \Delta_c \cdot f_c + (1 - X_c) \cdot \Delta_a \cdot f_a$$

Δn: 복굴절률
 Δ_a: 비결정영역의 고유 복굴절률(0.275)
 Δ_c: 결정영역의 고유 복굴절률(0.22)
 X_c: 결정화도 f_c: 결정 배향도
 f_a: 비결정 배향도

2.3 물성조사

2.3.1 번 수

번수는 KS K (0416)법으로 측정하였으며, 결과는 아래와 같다.

Table 2. Yarn count of samples

draw ratio	1.3	1.5	1.7	1.9
yarn counter(denier)	62.7	54.9	48.9	44.3

2.3.2 수축률

시료길이 30cm로 온도 100℃의 수중에서 15분간 침지 한 후 건조시켜 길이를 측정한 다음 비수 수축률을 측정하였고 가공조건을 고려하여 200℃ 건열 oven에서 15분간 처리한 후 길이를 측정하여 열 수축률을 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{비수 수축률 (\%)} = \frac{l - l'}{l} \times 100$$

$$\text{열 수축률 (\%)} = \frac{l - l''}{l} \times 100$$

l : 처리전 시료길이,

l' : 비수 처리후의 시료길이,

l'' : 건열 처리후의 시료길이

2.3.3 비응력

Instron(일)1011을 사용하여 얻어진 strain-stress curve로부터 비응력을 계산하였으며 측정 조건은 다음과 같다.

Cross speed: 300mm/min Sample length: 250mm
Full scale: 500g Chart speed: 300mm/min

2.3.4 열수축 응력

열수축 응력은 Kanebo thermal stress tester (KE-2)를 사용하여 각 시료의 최대 열수축 응력을 구하였으며 이때 heating speed는 2.3℃/sec로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정구조 변화

Fig. 2는 연신비에 따른 결정화도의 변화를 열고정 온도별로 도시한 것이다. 여기서 보면 일반적인 경향과 같이 연신비가 증가할수록 열고정 온도가 높을수록 결정화도는 증가하고 있으나, 연신비(1.3~1.9배) 변화에 따른 결정화도의 증가폭은 약3% 정도로 미세하고 열고정 온도(170~210℃)변화에

의한 결정화도의 증가는 약 6% 정도로 높게 나타나므로 보아 연신비에 따른 효과보다 열고정에 의해 재결정화에 의한 결정화도의 증가가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 열고정 온도는 170℃~190℃사이에서 결정화도의 증가 폭이 높게 나타나고 있다. 이는 G. Valk^{1,2)} 등의 결과와 같이 170℃ 이하에서 형성된 열적으로 불안정한 작은 결정이 이보다 높은 온도에서는 부분적으로 용해되어 열적으로 보다 안정된 재결정화가 형성되어 비중에 의한 겉보기 밀도가 증가한 결과라 생각된다.

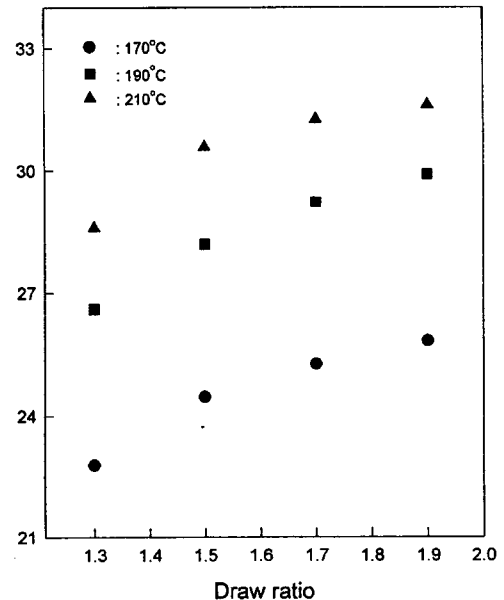


Fig. 2. Effect of draw ratio on the crystallinity at different heat setting temperature.

Fig. 3은 (010)면의 미결정크기의 변화를 연신비에 따라 도시한 것이다. 전반적으로 볼 때 연신비가 클수록 열고정 온도가 높을수록 미결정의 크기는 커지고 있으나 열고정에 의한 효과보다 연신비에 의한 미결정크기 증가효과가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 연신비가 낮을수록 열고정 온도에 의한 영향이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 연신비가 높아 잘 배향된 영역보다 연신비가 낮아 비교적 disorder한 chain에서 열고정 온도가 미결정의 성장에 크게 기여하고 있음을 알 수 있다.

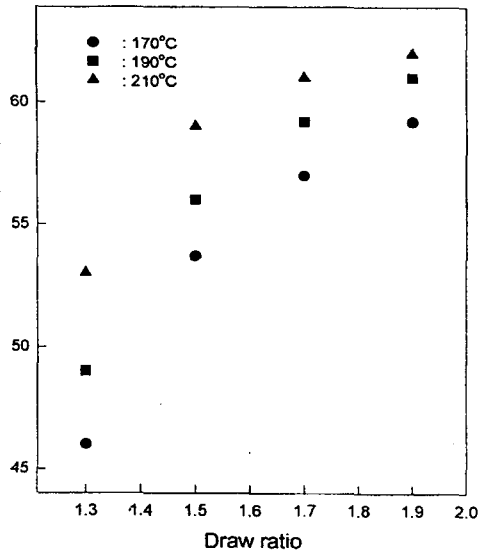


Fig. 3. Effect of draw ratio on the crystallite size at different heat setting temperature.

Fig. 4는 실험방법에서 설명한 바와 같이 (010), (100) 결정면의 평균 배향계수(f_c)를 연신비에 따라 나타낸 것이다. 여기서 보면 열고정에 의한 효

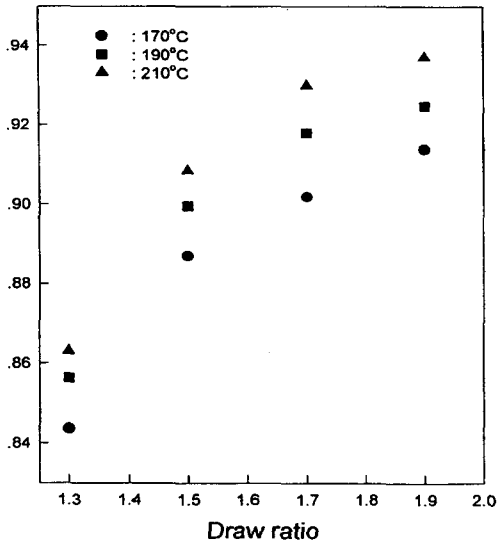


Fig. 4. Effect of draw ratio on the crystalline orientation factor at different heat setting temperature.

과보다 연신비에 따른 결정배향도 증가의 효과가 크게 나타나고 있고, 결정 배향도는 연신비가 높을수록 열고정 온도에 의한 영향을 크게 받고 있음을 알 수 있다. 이는 Fig. 2의 결정화도 변화와 함께 생각하며 볼 때 연신후 고온의 열고정 온도에 의해 분자의 재결정화가 일어남으로 연신비가 높아 결정의 배향이 높을수록 열고정 온도에 의한 결정의 배향도 효과가 크게 나타난 결과라 생각된다.

Fig. 5는 연신비에 따른 복굴절률 값을 나타낸 것이다. 연신비가 증가할수록 열고정 온도가 높을수록 복굴절률 값은 증가하고 있다.

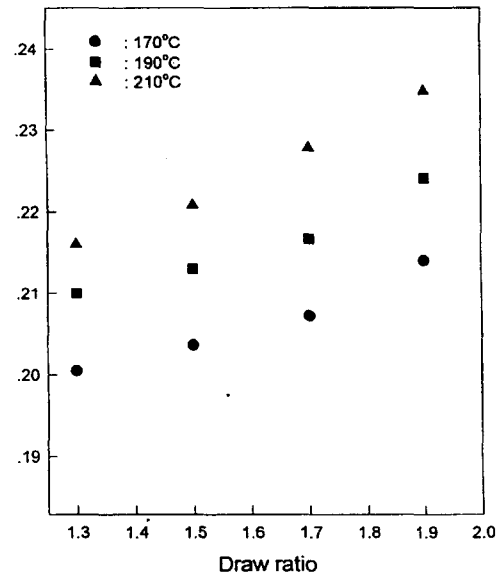


Fig. 5. Effect of draw ratio on the birefringence at different heat setting temperature.

Fig. 6은 연신비에 따른 비결정영역의 배향계수(f_a)를 나타낸 것이다. 이는 Fig. 4의 결정 배향계수(f_c)와 거의 유사한 거동을 하고 있으므로 보아 이번 실험조건 내에서는 결정과 비결정영역의 배향은 거의 같은 거동을 하고 있음을 알 수 있고 또한 비결정의 배향도도 연신비가 높을수록 열고정 온도의 영향이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 연신비가 낮아 비교적 random한 비결정 chain보다 연신비가 높아 상대적으로 배향성이 좋은 비결정영역의 chain이 고온의 열고정 온도에

의해 결정영역으로 편입되는 과정에서 비결정 chain의 orientation효과가 크게 나타난 결과라 생각된다.

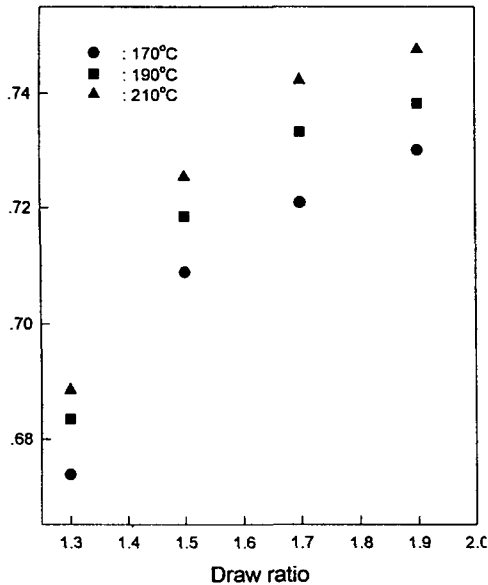


Fig. 6. Effect of draw ratio on the amorphous orientation factor at different heat setting temperature.

3.2 물성변화

Fig. 7은 비수 수축률의 변화를 도시한 것이다. 여기서 보면 수축률은 연신비의 증가와 더불어 최하 2.5%에서 최고 4% 정도로 미세하나마 증가하고 있으나 열고정 온도에 의한 영향은 거의 나타나지 않고 있다. 이는 170°C 이상의 고온에서 열처리를 하였기 때문에 이보다 낮은 온도인 100°C에서는 거의 수축을 하지 않은 것으로 생각된다.

Fig.8은 열 수축률의 변화를 도시한 것이다. 여기서 보면 연신비가 증가할수록 열고정 온도가 낮을수록 열 수축률은 높게 나타나고 있어 열고정 온도에 의한 영향은 210°C에서 열고정한 경우는 연신비가 1.9배에서 열 수축률은 10%정도로 나타나나, 190°C에서는 11.5%정도로, 170°C에서는 13% 정도로 열 수축률이 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 200°C 건열 oven에서 15분간 처리후 열 수축률을 구하였으므로 시료의 열고정 온도가 210°C인 경우는 연신비가 증가

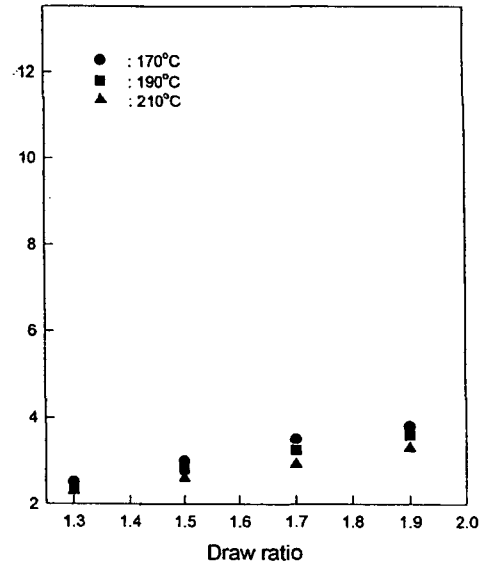


Fig. 7. Effect of draw ratio on the boiling shrinkage at different heat setting temperature.

할수록 배향된 비결정영역의 chain들이 disorientation을 일으켜 coil 형으로 되면서 열수축 거동을 일으키나 시료의 열고정 온도 170°C, 190°C의 경우는 이보다 높은 온도에서 건열처리 하였으므로 annealing 효과에 의해 분자의 재결정화가 진행되어지므로 전체수축률은 크게 일어난 것으로 생각되며 또한 열고정 온도가 낮을수록 분자의 재배치가 더욱 촉진되어진 결과, 170°C에서 열고정한 시료가 열수축 현상이 가장 크게 일어나고 있음을 알 수 있다. Fig. 8에서 보는 바와같이 연신비가 높을수록 열 수축률이 높게 나타난 것은 열 수축률은 비결정 영역의 배향도(f_a)에 비례한다는 Huisman¹⁰⁾ 등의 연구 결과와 Fig. 6의 비결정배향 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 9는 연신비에 따른 최대 열응력의 변화를 도시한 것이다. 여기에서 보면 시료의 열고정 온도에 따른 변화는 크지 않으나, 연신비 증가에 따른 최대 열응력 변화는 큰폭으로 증가하고 있어 연신비 1.3배에서는 0.20gf/d에서 0.3gf/d 정도의 값을 가지나 연신비 1.9배에서 보면 0.85gf/d에서 1.05gf/d로 높게 나타나고 있다. 이와 같은 경향은 열수축은 연신비가 증가할수록 비결정영역 chain

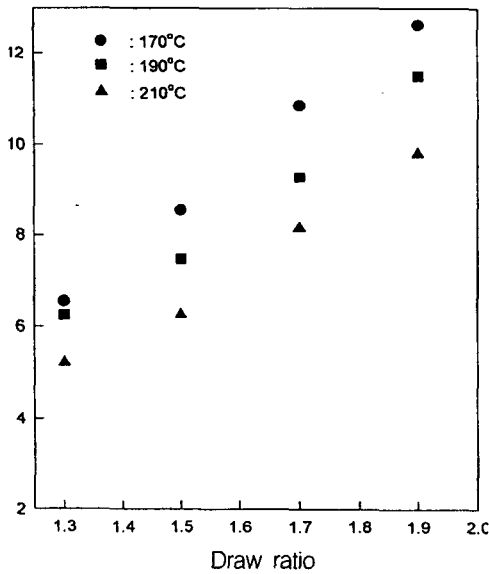


Fig. 8. Effect of draw ratio on the thermal shrinkage at different heat setting temperature.

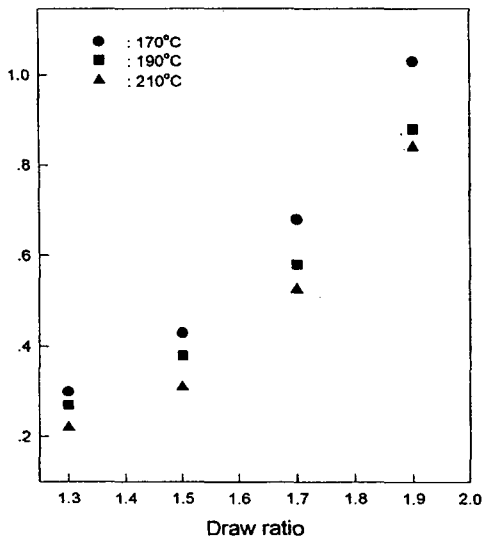


Fig. 9. Effect of draw ratio on the maximum thermal stress at different heat setting temperature.

의 전체적인 disorientation에 영향을 받으나, 열응력은 결정과 결정을 연결하는 가장 짧은 tie chain의 수축력에 영향을 받는다는 Ward¹¹⁾의 연구결과

와 Fig. 2, Fig. 3 Fig. 6의 결정화도, 미결정크기, 비결정영역의 배향도(f_a)의 결과와 종합하여보면 연신비가 증가할수록 배향 결정화에 의하여 비결정의 order가 증가하여 분자 간격이 좁아져서 상호작용이 증가하고, 미결정을 연결하는 tie chain의 수는 결정화도의 증가와 더불어 늘어나며 또한 미결정의 크기가 크짐에 따라 tie chain의 긴장의 정도가 증가하므로 연신비가 증가할수록 최대 열응력은 증가한다고 생각된다.

열고정 온도에 따른 경향을 살펴보면 열고정 온도가 높을수록 열응력이 낮게 나타나는데, PET의 경우는 저온 처리한 경우의 열응력은 고무탄성과 같은 엔트로피에 의한것이고 그 이후의 열응력은 결정의 부분융해 및 재결정화가 원인이라는 여러 연구자^{12,13)}들의 결과와 이 온도에서의 미결정크기와 결정화도가 크게 증가되는 Fig. 2, Fig. 3의 결과를 함께 생각할 때, 열고정 온도가 높은 190°C, 210°C 경우는 불안정한 결정이 융해되는 현상보다 재결정화에 많이 기여한 결과 비결정의 chain이 결정영역으로의 편입 등에 의해 열고정 온도가 높을수록 열응력은 낮게 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 10은 절단강도의 변화를 도시한 것이다.

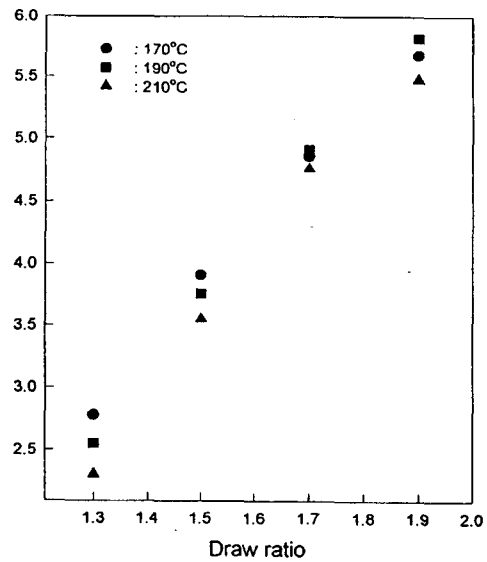


Fig. 10. Effect of draw ratio on the breaking stress at different heat setting temperature.

연신비가 증가할수록 절단강도는 증가하나 열고정 온도가 높을수록 감소하는 경향으로 Fig. 10의 최대 열응력 변화와 비슷한 거동을 보이고 있으며 절단강도의 범위는 2.5gf/d에서 5.5gf/d정도로 나타났다.

4. 결 론

POY의 미세구조 제어를 통한 물리적 성질에 대하여 조사 하고자 Pilot texturing machine에서 연신비와 열고정 온도를 달리한 POY(80/48, SD)의 결정화도, 미결정크기, 배향도등의 결정구조와 수축률, 강도 및 열응력 등의 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 결정화도는 연신비에 의한 영향보다 열고정 온도에 의한 영향이 크게 나타났으며 170℃~190℃에서 증가의 폭이 크게 나타났다.
2. 섬유축과 직각방향의 미결정크기는 연신비가 낮을수록 열고정 온도에 의한 영향을 많이 받고 있으나 결정과 비결정의 배향도는 연신비가 높을수록 열고정에 의한 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다.
3. 비수 수축율은 거의 변화가 없으나 열 수축률은 연신비 1.9배, 열고정 온도 170℃에서 13%정도로 나타났다.
4. 최대 열응력은 열고정 온도가 170℃~210℃인 경우는 연신비가 높을수록 열고정 온도가 낮을수록 높게 나타났으며 연신비 1.9배, 열고정 온도 170℃에서 1.1gf/d정도로 나타났다.
5. 연신후 열고정한 경우 열고정 온도가 높을수록 결정화도, 미결정크기, 배향도와 강도는 증가하였으나 수축률, 최대 열응력은 감소 하였다.

참고문헌

1. G. Valk, Jellinek, and U. Schroder, *Text.Rec*

- J.*, **50**, 46(1980).
2. R. W. Miller, J. H. Southern. and Ballman, *Text.Rec J.*, **53**, 670(1983).
3. R. Huisman and H. M. Heuvel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 595(1989).
4. L. Mascia and Z. Fekkai, *Polymer*, **34**, 1418(1993).
5. V. B. Gupta, J. Radhakrishnam, and S. K. Sett, *Polymer*, **35**, 2560(1994).
6. H. M. Heuvel and R. Huisman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2229(1978).
7. G. M Venkatesh, A H. Khan, P. J. Bose, and G. L. Madam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1601 (1980).
8. R. M. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **18**, 325(1980).
9. M. Sotton, A. M. Arniaud and C. Rabourdin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2585(1978).
10. J. O. Warwicker and B. Vevers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 977(1980).
11. D. Selivansky and M. Lewin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2337(1982).
12. G. Lopaein, *J. Appl. Polym. Sci. Symposium*, **31**, 127(1977).
13. L. Addyman and G. D. Ogilvie, *Br. Polym. J.*, **11**, 151(1979).
14. H. Weinsdoerfer and G. Egbers, *Text. Res. J.*, **45**(9), 654(1975).
15. O. L. Shealy and R. E. Kitson, *Text. Res. J.*, **45**(2), 112(1975).
16. R. Hosemann, *Polymer*, **3**, 349(1962).
17. S. D. Long and I. M. Ward, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1921(1991).
18. 纖維學會(日), 纖維便覽(第2版)(1995).
19. 十時掄, 川口達郎, 熱測定(日), **12**, 2(1985).