

〈研究論文(學術)〉

## Poly(ethylene terephthalate) filament의 後處理 條件이 染色성에 미치는 影響

李大秀 · 韓明熙

成均館大學校 工科大学 纖維工學科  
(1990. 3. 28 접수)

### The Effect of Aftertreatment Conditions on the Dyeability of PET Filament

Dae Soo Lee and Myeong Hee Han

Department of Textile Engineering, College of Engineering,  
Sung Kyun Kwan University, Suwon, 440-746, Korea

(Received March 28, 1990)

**Abstract**-The crystallinity and dyeability of PET filament were studied when the conditions of drawing and heat-setting were varied. The crystallinity of PET filament was increased as the drawing ratio and heat-setting temperature were increased. The dye uptake and dyeing rate of PET filament were decreased as the drawing ratio was increased. With increasing the heat-setting temperature, however, the dye uptake and dyeing rate were decreased at an early stage, showing the minimum at 160°C-180°C, and then increased above that temperature. The thermal shrinkage of PET filament was decreased as the drawing ratio was increased, while increasing as the heat-setting temperature was increased.

#### 1. 서 론

Poly(ethyleneterephthalate) 섬유(약하여 PET 섬유라 함)는 방사 후 강력을 부여하고 형태 안정성을 향상시키기 위하여 연신과 열처리공정을 거치는데, 이 두 가지 공정의 조건을 달리하므로써 PET 섬유분자의 결정성과 배향성이 현저하게 변화하고 결과적으로 PET 섬유의 물성과 염색성이 변화하게 된다.

연신조건<sup>1-4)</sup>과 열처리조건<sup>5-11)</sup> 또 이 두 가지 조건<sup>12-17)</sup> 모두를 다르게 했을 때, 이에 따라 변화하는 PET 섬유의 결정성과 배향성의 변화 및 이러한 분자구조의 변화가 PET 섬유의 물성에 미치는 영향에 관한 많은 연구보문이 이제까지 발표된 바 있다.

또 이들 두 가지 조건에 따라 변화하는 PET 섬유의 염색성은, 연신공정에서는 연신비와 연신온도, 열처리공정에서는 열처리온도, 시간 및 처리상태, 즉 定長상태와 무긴장상태로 처리하였을 때, 평형염착

량과 염료의 확산계수가 변화하게 된다. PET 섬유의 처리조건과 염색성과의 관계에서, 평형염착량은 분자구조의 결정성과 직접적인 관계가 있고 염료의 확산계수는 비결정 영역의 배향성과 밀접한 관계가 있어 PET 섬유의 결정화도가 높으면 염착량이 저하하고 배향도가 높으면 염료의 확산계수가 감소하게 된다.<sup>18)</sup> 이러한 PET 섬유 이외에 nylon 6 filament,<sup>19)</sup> nylon 6.6 filament,<sup>20)</sup> acrylic fiber,<sup>21)</sup> viscose rayon<sup>22)</sup>의 염색에 관한 연구보문도 발표된 바 있다.

연신비와 결정성 및 배향성에 관한 연구에서 Geddes 등<sup>1)</sup>은, PET 섬유의 분자구조는 연신배율 2배까지는 배향성이 향상하나 결정화도는 거의 변화가 없으며 2배 이상에서부터 결정화도 및 배향성이 모두 증가한다고 했다. PET filament의 경우에 있어서는, 제조 초기단계의 미연신사를 연신하면 연신배율에 비례하여 평형염착량과 염료의 확산계수가 감소한다.<sup>16)</sup> 그리고 평형염착량의 감소보다 염료의 확산계수의 감소가 더욱 현저한 것으로 나타났다.<sup>21)</sup>

Dumbleton<sup>16)</sup>은 염료의 확산에 관한 연구에서, 염료분자의 확산과 고분자쇄의 운동성에 직접적인 영향을 미치는 글라스전이온도, T<sub>g</sub>와는 밀접한 관계가 있으며 고분자쇄가 염료분자와 동일한 크기의 공간이 생길 정도로 운동을 활발히 하면 염료분자는 섬유구조내로 침입이 가능하게 되고 염료분자가 크면 클수록 염료가 끼어 들어갈 수 있는 공간이 커야하기 때문에 염색시에 높은 온도를 필요로 하고, 또한 열처리한 PET 섬유는 고분자쇄의 운동을 유발할 수 있는 온도가 높아지기 때문에 염색온도는 높아진다고 했다.

연신온도의 영향은, PET섬유의 T<sub>g</sub> 이상의 온도에서 연신할 때가 T<sub>g</sub> 이하의 온도에서 연신할 때보다 온도에 의한 결정화의 발생으로 결정화도가 높았고,<sup>16,17)</sup> 연신온도 보다는 연신비가 결정화도에 더욱 크게 영향을 미친 것으로 나타났다.<sup>17)</sup>

열처리조건을 달리했을 때의 분자구조의 변화는, 열처리온도의 상승에 따라 결정화도와 배향도가 높았고,<sup>7,8,13, 16,23)</sup> T<sub>g</sub> 이하의 온도에서 연신한 것이 T<sub>g</sub> 이상의 온도에서 연신한 것보다 결정화도가 낮았다.<sup>17)</sup> 또 Gupta 등<sup>8)</sup>은 열처리 온도가 증가할수록 결정영역의 배향도는 크게 증가하는 반면에, 비결정영역의 배향도는 약간 감소한다고 했다.

열처리온도와 염색성의 관계에 관한 Marvin<sup>24)</sup>의 연구에서, PET섬유를 열처리했을 때, 열처리 초기 단계에 처리온도가 상승함에 따라 염착량이 감소하기 시작하여 처리온도 150C~180C에서는 염착량이 가장 낮아 처리하기 전보다 염착량이 10~25% 낮았고, 처리온도의 상승에 따라 염착량이 다시 증가한 것으로 나타났다. 그러나 Merian 등<sup>25)</sup>은 열처리 온도에 따른 염착량은 염료와 염색법, 그리고 PET 섬유구조의 변화에 따라 염착곡선의 극소점과 경사가 크게 다르다고 발표하여 1950년대에 인정받았던 Marvin의 연구가 부정되고 1960년대에 정식으로 인정받게 되었다.

열처리상태를 달리 했을 때,<sup>6,8,13,17)</sup> 즉 定長상태로 했을 때와 무긴장상태로 했을 때의 분자구조의 변화는, 결정화도는 큰 차이가 없었으나 배향도는 定長상태로 처리했을 때가 무긴장상태로 처리했을 때보다 큰 것으로 나타났다. 또 무긴장상태로 열처리했을 때는 定長상태로 했을 때와는 반대로 처리온도가 증가할수록 배향도가 감소했고, 처리시간이

짧을수록 현저하게 감소하는 경향을 보였다.<sup>8)</sup>

열처리상태와 염색성과의 관계는, 定長상태로 처리하였을 때가 무긴장상태로 처리하였을 때보다 분자구조의 비결정영역의 뒤뜰들이 감소하기 때문에 염료분자의 침입이 가능한 공간이 확대되어 염착량이 증가할 것은 명백하다.

염색시의 조건에 관하여 轟田村 등<sup>26)</sup> 등, 염색온도와 염착량과는 관계는 S자형 곡선이 얻어지고 이 곡선상의 변곡점은 PET 섬유의 T<sub>g</sub>와 관련이 있어 열처리한 PET 섬유의 염착속도는 T<sub>g</sub>의 상으로 미처리 PET 섬유보다 늦어질 것이며, 염착속도를 증가시키려면 염색온도를 높이거나 T<sub>g</sub>를 저하시키는 처리를 하여야 할 것이다. 또 轟田村은 PET 중의 분산염료의 확산계수의 온도의존성은 Williams-Landel-Ferry식(약하여 WLF식이라 함)의 형으로 정리될 수 있다는 사실을 알고 수종의 분산염료에 대해 다음 식을 얻었다.

WLF식은,

$$\log a_T = \log \frac{D_s}{D_T} = -\frac{C_1(T-T_N)}{C_2+T-T_N} = -\frac{5.99(T-T_N)}{57.5+T-T_N}$$

이다.

단, T<sub>N</sub> : 기준온도 (염착률-온도곡선의 변곡점온도) (°K)

a<sub>T</sub> : 이동인자

T : 염색온도(°K)

D<sub>s</sub>, D<sub>T</sub> : T<sub>N</sub> 및 T에 있어서의 확산계수

Warwicker<sup>27)</sup>는 염색시의 상태를 달리하여 PET 섬유를 염색하였는데 定長상태로 염색하였을 때가 무긴장 상태하에서 염색하였을 경우보다 염착량이 많은 것으로 나타났다. 또 Warwicker는 PET 섬유 분자구조내에 크기가 작은 결정이 다수 있으면, 염료분자가 침입하는데 자주 부딪히므로 염착속도가 늦어지고, 큰 결정의 수가 적게 존재하면 염착속도가 빨라진다고 말하고 있다.

이에 본 연구에서는 이전에 Marvin이 실험시료로써 PET직물을 취하여 열처리온도만을 변화시켜 실험한 것과는 달리, 이를 PET filament에 적용하여 연신배율, 열처리온도, 열처리시간을 변화시켰을 때 PET 섬유의 결정화도를 측정하고, C.I. Disperse Red 1 이외에 C.I. Disperse Blue 3를 사용하여



$$\frac{1}{d} = \frac{x}{d_r} + \frac{1-x}{d_{am}}$$

단,  $d_r$  : 결정영역의 밀도

$d_{am}$  : 비결정영역의 밀도

$d$  : 측정된 밀도

$x$  : 결정화도

결정화도를 계산함에 있어서,  $d_r = 1.455 \text{ g/cc}$ ,  $d_{am} = 1.335 \text{ g/cc}$ 의 값을 사용하였다.<sup>28)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 열수축률의 변화

Fig. 1은 미연신 및 3배, 4.5배 연신한 PET filament의 열처리온도에 따른 열수축률의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 연신비가 증가할수록 열수축률이 감소하고, 각각의 시료에서 열처리온도가 증가할수록 열수축률이 증가하는 것을 알 수 있다. PET filament가 열처리를 받기 때문에 수축하는 이유는, PET 섬유분자구조의 비결정영역의 disorientation이 증가하고 섬유의 길이방향으로 고분자쇄의 folding이 일어나기 때문이다.<sup>6, 8)</sup> 미연신 PET filament의 열수축률이 연신한 PET filament보다 큰 이유는, 비결정영역이 크기 때문에 disorientation이 크고, 또한 결정이 생성되기 때문으로 추측된다.

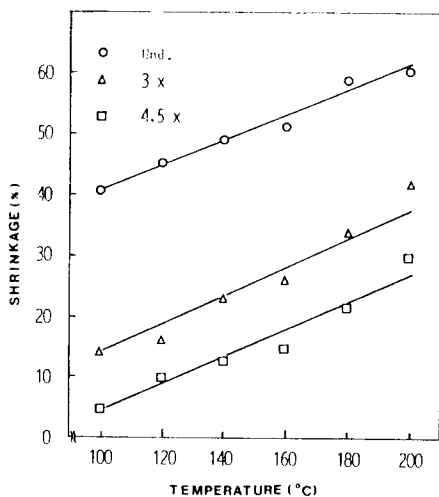


Fig. 1. The effect of heat-setting temperature on the thermal shrinkage of PET filament.

특히, 연신한 PET filament의 경우에 있어서는 filament의 제조시에 섬유의 길이 방향으로 분자의 배향이 형성되고, 이와 같이 배향된 섬유에, 동결된 고분자쇄가 열을 받기 때문에 풀리게 되어 고분자쇄의 수축이 일어나게 된다.<sup>7)</sup>

또 열처리온도가 증가할수록 열수축률이 점차적으로 증가하는 이유는, 처리온도의 증가에 따른 PET 섬유분자구조내의 비결정영역의 배향도의 감소 때문이며 이는 분광분석을 측정해 본<sup>6,7)</sup> 결과, 처리온도가 증가할수록 감소한다는 사실로써 증명이 가능하다.

#### 3.2 결정화도의 변화

Fig. 2는 연신비와 열처리온도의 변화에 따른 PET 섬유의 결정화도의 변화를 표시한 것이다.

그림에서 결정화도는 연신비가 증가할수록 증가함을 알 수 있다. 이는 연신에 의한 결정화에 기인하기 때문인데<sup>6,16)</sup> 연신을 하면 분자쇄의 길이방향의 configuration을 펴지게 해서 분자쇄가 점점 가까와서 비결정영역이 감소하고, 따라서 결정화도는 증가하게 된다.<sup>18)</sup>

열처리온도가 증가할수록 결정화도가 증가하는 이유는, 이미 연신과정에서 발생한 微結晶이 열처리온도의 증가에 따라서 성장하며 가늘게 된 원인이 있다고 추측된다.<sup>8)</sup>

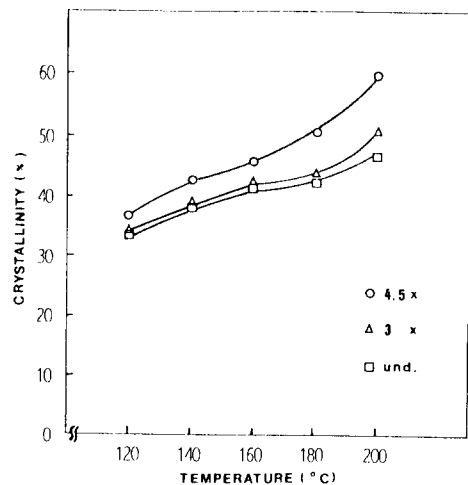


Fig. 2. The effect of heat-setting temperature on the crystallinity of PET filament.

또한 연신비와 열처리온도가 증가할수록 微結晶의 크기가 증가한 것으로 보고된 바 있다.<sup>8,14,16)</sup>

### 3.3 염색성의 변화

#### 3.3.1 염착량의 변화

Fig. 3 및 Fig. 4는 C.I. Disperse Red 1과 C.I. Disperse Blue 3로 PET filament를 각각 염색했을 때, 열처리온도와 염착량과의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 3 및 Fig. 4에서 연신비가 증가할수록 염착량이 감소한 것으로 나타났는데 이는, PET 섬유는 결정영역과 비결정영역으로 되어있고 염색 시에 염료분자가 PET 섬유분자구조의 비결정영역에 침투하여 염착이 이루어진다는 사실을 고려하여 볼 때, 연신을 하면 Fig. 2에 나타난 바와 같이 PET 섬유의 결정성이 증가하여 결정영역이 확대되고 결정성의 증가로 글라스전이온도, Tg가 상승하기 때문에 고분자쇄의 운동성이 감소해서, PET 섬유분자내로 염료분자의 침투가 어렵기 때문이다.<sup>16)</sup>

열처리온도의 변화에 따라 염착량이 변화하는 이유는, PET 섬유의 물리적 구조는 비결정영역에 의하여 분리되어 있는 rod-like한 결정단위체로 구성되어 있다고 가정할 때, 열처리온도가 증가할수록 결정화도가 증가하고 섬유축방향으로 PET 섬유분자내의 비결정영역의 뒤뜰림이 심해지며 실의 수축이 일어나서, 결정단위체 사이의 염료분자의 침투가 가능한 공간의 크기가 감소한다. 계속해서 그 이상의

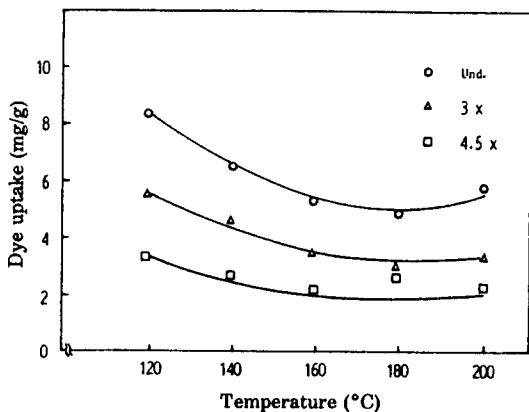


Fig. 3. The effect of heat-setting temperature on the uptake of C.I. Disperse Red 1 by PET filament.

온도로 열을 가하면 고분자쇄간의 void의 생성으로 인해 염료분자가 침투할 수 있는 공간의 증가되어 염료분자의 침투가 용이하게 되기 때문이다.

Fig. 3과 Fig. 4에 나타난 것과 같이, PET 섬유에 적용된 분산염료의 종류에 따라 염료의 흡착곡선의 형태와 염착량이 다르게 나타난 이유는 염료와 PET 섬유와의 분자의 구조적 상호관계 때문인 것으로 추측되며, Hallada 등<sup>30)</sup>도 이전에 이에 관하여 실험하였으나 그들 분자들의 상호구조적 관계에 관한 상세한 언급은 없었다.

#### 3.3.2 염착속도의 변화

Fig. 5는 연신을 한 후, 열처리하지 않은 PET filament의 연신비에 따른 염착속도의 변화를 나타낸 그림이고, Fig. 6은 4.5배 연신한 PET filament의 열처리온도의 변화에 따른 염착속도의 변화를 나타낸 그림이다.

먼저 Fig. 5와 Fig. 6을 비교하여 보면, 동일한 염색시간에 있어서의 염착량이, Fig. 6의 4.5배 연신한 PET filament가 Fig. 5의 4.5배 연신한 것보다 감소했음을 알 수 있는데 이는 Fig. 6의 PET filament가 열처리를 받으므로써 처리않은 것에 비하여 염착량이 감소되었음을 뜻한다.

Fig. 5에서 연신비가 증가할수록 염착속도가 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 연신비의 증가에 따라 결정화도와 비결정영역의 배합도가 증가하여 PET

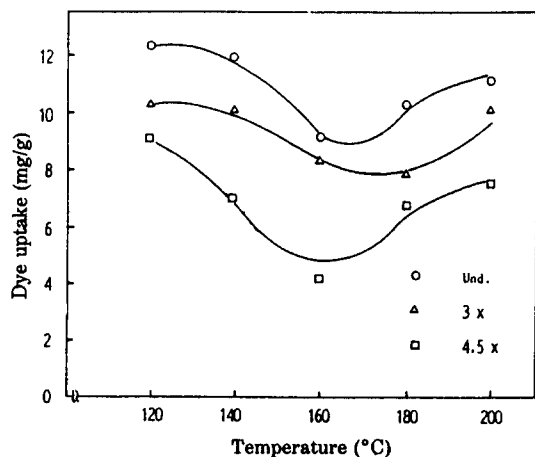


Fig. 4. The effect of heat-setting temperature on the uptake of C.I. Disperse Blue 3 by PET filament.

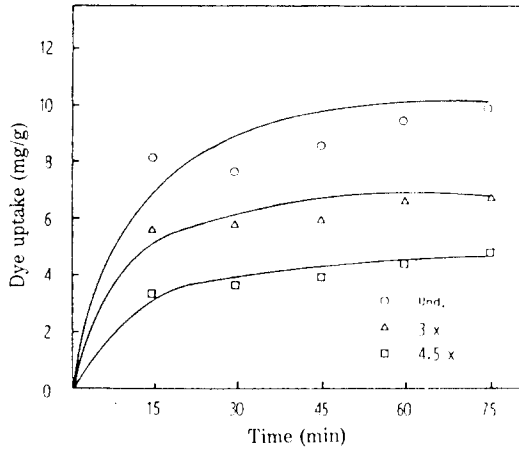


Fig. 5. The uptake of C.I. Disperse Red 1 vs. dyeing time for unset PET filament.

섬유의 분자구조가 조밀하게 되어 염료분자의 침투와 확산이 어렵기 때문이고, Fig. 6에서 열처리온도 160°C와 180°C에서 처리한 PET filament의 염착속도가 비교적 느린 것을 알 수 있는데, 이는 Fig. 3과 Fig. 4의 열처리온도 160°C~180°C에서 PET filament가 최저염착량을 나타낸 것과 같은 PET 섬유 분자의 열처리온도에 따른 분자의 구조적 변화 때문인 것으로 추측된다.

### 3.3.3 열처리시간의 영향

Fig. 7은 열처리온도를 120°C로 고정했을 때 미연신 및 연신한 PET filament의 열처리시간에 따른 염착량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 것처럼 미연신 및 연신한 PET filament 모두가 열처리시간이 증가할수록 염착량이 감소하였는데 이는 처리시간이 증가할수록 고분자 결정의 크기가 커짐과 동시에 결정이 더욱 완전하게 되기 때문이다.<sup>6,8,16)</sup>

또, 열처리시간 초기에 염착량이 다소 급격하게 감소하는 경향을 나타내는데 이는 열처리시간과 PET 섬유 결정화도의 변화와의 관계에서 처리시간 초기에는 급격하게 결정화도가 증가하지는 않는 이후의 처리시간에서는 결정화도는 변화가 거의 없었다는 보고<sup>8)</sup>와 일치한다.

## 4. 결 론

미연신 PET filament를 연신조건과 열처리조건을

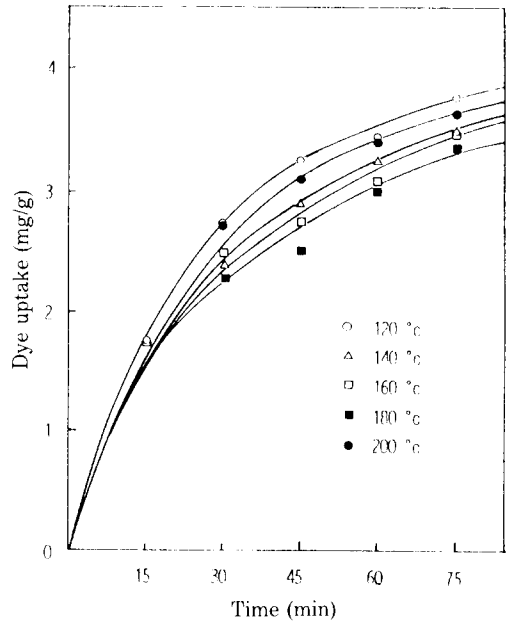


Fig. 6. The uptake of C.I. Disperse Red 1 vs. dyeing time for PET filament drawn 4.5x.

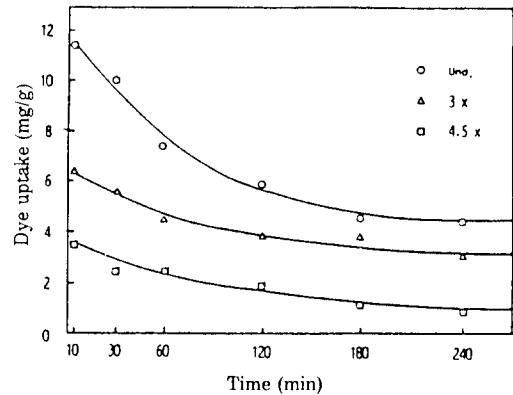


Fig. 7. The effect of heat-setting time on the uptake of C.I. Disperse Red 1 by PET filament (heat-set at 120°C).

달리하여 처리하였을 때, 결정화도, 염색성 및 열수축률의 변화를 고찰하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) PET filament의 결정화도는 연신배율과 열처리온도가 증가할수록 증가하는 것으로 나타났다.
- (2) 평형염착량은 연신배율이 증가할수록 감소하

였고 열처리온도의 상승과 더불어 감소하다가 처리 온도 160°C~180°C에서 최소치를 나타내고 다시 열처리온도의 상승과 더불어 염착량이 증가하였다. 또 사용한 분산염료의 종류에 따라 염료의 흡착곡선의 형태와 염착량이 다르게 나타났다. 열처리시간에 있어서는 처리시간이 길어질수록 염착량은 감소하였다.

(3) 염착속도는 연신배율이 증가할수록 감소하였고 열처리온도의 상승과 더불어 감소하다가 처리 온도 160°C~180°C에서 염착속도가 가장 느렸고, 다시 처리온도의 상승과 더불어 증가하였다.

(4) 열수축률은 연신배율이 증가할수록 감소하였고 열처리온도가 상승할수록 증가하였다.

### 참고문헌

1. W.J. Dulmage and A.L. Geddes, *J. Polym. Sci.*, **31**, 499 (1958).
2. J.H. Dumbleton, J.P. Bell and T. Murayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2491 (1968).
3. K.K. Mocherla and J.P. Bell, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **11**, 1779 (1973).
4. 지병철, 김상용, 한국섬유공학지, **4**, 35(1983)
5. R.C. Roberts, *Polymer*, **10**(2), 117 (1969).
6. G.M. Venkatesh, P.J. Rose, Rekha V. Shah and N.E. Dweltz, *J. App. Polym. Sci.*, **22**, 2357 (1978).
7. M.P.W. Wilson, *Polymer*, **15**, 277 (1974).
8. V.B. Gupa and Satish Kumar, *J. App. Polym. Sci.*, **26**, 1865 (1981).
9. V.B. Gupa and Satish Kumar, *ibid.*, **26**, 1877 (1981).
10. V.B. Gupa and Satish Kumar, *ibid.*, **26**, 1885 (1981).
11. V.B. Gupa and Satish Kumar, *ibid.*, **26**, 1897 (1981).
12. H.J. Biangardi and H.G. Zachmann, *J. Polym. Sci., Polym. Sym.*, **58**, 169 (1977).
13. E.W. Fisher and S. Fakirov, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1041 (1976).
14. J.H. Dumbleton, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 667 (1969).
15. A. Misra and R.S. Stein, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **17**, 235 (1979).
16. J.H. Dumbleton, J.P. Bell and T. Murayama, *J. App. Polym. Sci.*, **12**, 2491 (1968).
17. 백문수, 임승순, 최영화, 한국섬유공학지, **2**, 38 (1983)
18. C.L. Bird and W.S. Boston, 'The Theory of Coloration of Textiles', Ch. 3, The Dyers Company Publ. Trust. England (1975).
19. Takazi and Hattori, *J. App. Polym. Sci.*, **9**, 2167, 3887 (1965).
20. Mundun and Palmer, *J. Text. Inst.*, **41**, T609 (1950).
21. Goodwin and Rosebaum, *Text. Research J.*, **35**, 439 (1965).
22. Preston and Pal, *J.S.D.C.*, **63**, 434 (1947).
23. J.H. Dumbleton and B.B. Bowles, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **4**, 951 (1966).
24. Marvin, *J.S.D.C.*, **70**, 16(1954).
25. E. Merian, J. Carbonell, U. Lerch and V. Sanahuja, *ibid.*, **79**, 505 (1963).
26. 椿 茂雄, 喜田村一夫, 일본화학회지, **1**, 133(1972)
27. J.O. Warwicker, *J.S.D.C.*, **88**, 142 (1972).
28. W.R. Moore and R.P. Sheldon, *Polymer*, **2**, 315 (1961).
29. R.P. Sheldon and D. Patterson, *J.S.D.C.*, **76**, 178 (1960).
30. D.P. Hallada, M.C. Keen and R.J. Thomas, American Dyestuff Reporter, 445 (1961).