

폴리에스테르 부분배향사의 용매처리에 따른 내부구조 및 표면형태의 변화

신 혜 원 · 유 호 선*

동국대학교 가정교육과, 서울대학교 의류학과*

The Effect of Solvent Treatment on the Microstructure and Surface Morphology of PET POY

Hye Won Shin · Hyo Seon Ryu*

Dept. of Home Economics Education, Dongguk University

*Dept. of Clothing & Textiles, Seoul National University

(1996. 1. 8 접수)

Abstract

Interactions between PET POY and solvents were estimated by the changes in microstructure and surface morphology.

Changes in microstructure and surface morphology by the solvent treatments were: an increase in crystallite size, a decrease in interplanar spacing, a change in degree of orientation of crystalline region, a change in surface characteristics.

I. 서 론

의류용으로 중요한 고분자인 폴리에틸렌테레프탈레이트(poly(ethyleneterephthalate), PET)는 치밀한 내부구조 때문에 염색이나 가공공정에서 유기용매가 널리 사용되어 왔고, 이에 따라 PET와 유기용매의 상호작용에 관한 중요성이 인식되어 많은 연구가 진행되어 왔다. PET와 유기용매의 상호작용에 대해서는 PET의 용매처리에 따른 내부구조 및 형태의 변화¹⁻⁶⁾ 등 다양한 면으로 연구되어 왔다.

그러나 PET 부분배향사(PET partially oriented yarn, PET POY)는 폴리에스테르 실을 만들기 위한 즉 생산성을 향상시키기 위한 중간 제품으로만 인식되어 이 PET POY에 관한 연구는 거의 없다. 그러나 현재 이 PET POY는 생산성 향상을 위한 중간 제품으로

서 뿐만이 아니라 품질의 다양화를 위한 신소재 직물의 재료로도 각광받아 용도가 확장되고 있다.

그리고 PET POY는 연신비가 낮으므로 내부구조가 PET 완전연신사(PET fully drawn yarn, PET FDY)와 다르며,^{9,10)} 이러한 덜 치밀한 내부구조로 인해 PET FDY보다 유기용매에 의해 더 온화한 조건에서 더 예민하게 작용하여 내부구조 및 표면형태가 변한다. 즉 PET POY와 용매의 종류에 따른 상호작용의 성질은 PET FDY와 같은 경향이거나, 용매처리에 의해 나타나는 상호작용의 정도 즉 내부구조 및 표면형태의 변화는 초기상태가 다르므로 PET FDY와 다른 경향을 나타낸다.¹¹⁾

그러므로 현재 많이 사용되고 있는 PET POY와 용매의 상호작용에 관한 연구가 필요하다. 본 연구는 첫째, PET POY의 내부구조와 표면형태를 살펴 보고, 둘째, 여러 가지 용매로 무진장하 여러 다른 온도에서

처리하여 그에 따른 내부구조와 표면형태의 변화를 살펴 보고, 셋째, 용매처리와 같은 온도에서 열처리만 하여 용매의 효과와 열의 효과를 비교하여 봄으로써 PET POY와 용매의 상호작용에 대한 기초적인 이론적 근거를 마련해서 보다 나은 PET POY의 개발에 도움이 되코자 한다.

II. 실험

1. 시료 및 용매

1-1. 시료

연신비 1.7, 연신온도 135°C인 PET POY(255데니어/32필라멘트(150/32用), 반광택, 동양폴리에스테르 주식회사 제공)를 사용하였다.

1-2. 용매

6가지 용매를 사용하였는데 디옥산(dioxane), n, n-dimethylformamide(DMF)는 특급품을, o-dichlorobenzene(o-DCB), 이소아밀알코올(iso-AA), 벤질알코올(BA)은 일급품을 그대로 사용하였으며, 물은 증류수를 사용하였다.

2. 실험방법

2-1. 용매처리

20°C, 60°C, 80°C 및 100°C의 기름중탕에서 역류냉각기를 부착한 용매가 들어있는 삼각플라스크에 PET POY 약 0.1g 정도를 고리로 만들어 넣어 무긴장하에서 30분간 처리 후 꺼내서 실온에서 48시간 진공건조하였다. 용매의 양은 75 ml로 하여 시료가 충분히 침지되게 하였다.

2-2. 열처리

60°C, 80°C 및 100°C 오븐에서 무긴장으로 30분간 열처리하였다.

2-3. X선 분석

실험을 길이방향으로 1/2"×1" 크기의 판에 감아 X선 Diffractometer (Material Analysis and Characterization사의 Model No. M18XHF)를 사용하여 회절곡선을 얻었다. 격자면 사이의 거리, 반카폭으로 미결정의 크기, 결정 영역의 배향성이 측정되었다.

2-4. SEM에 의한 표면관찰

주사형 전자 현미경(JEOL JSM-35)으로 시료의 표

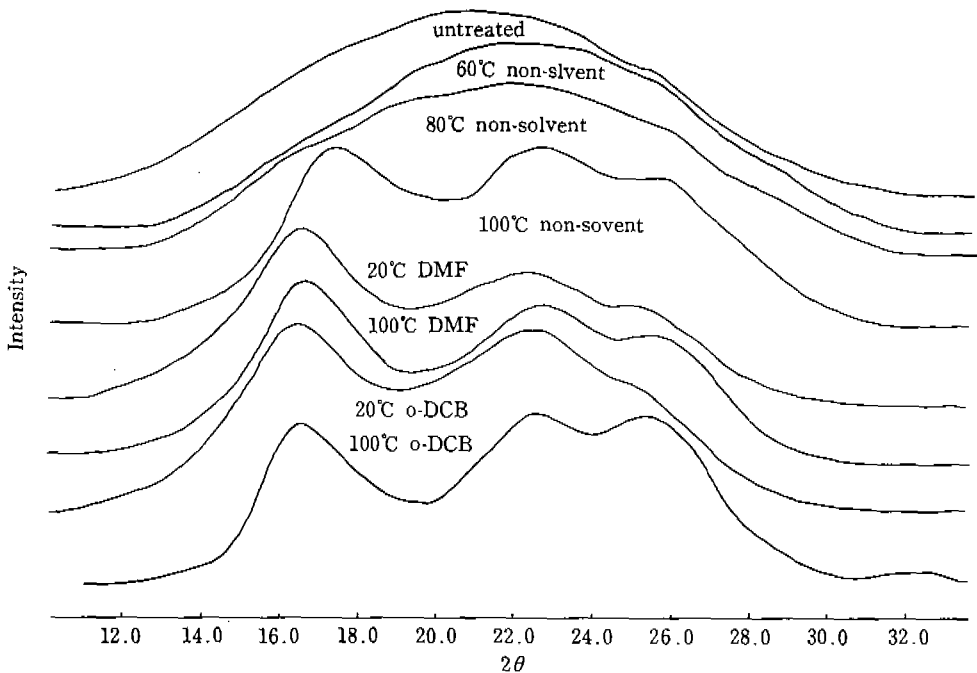


Fig. 1. Wide angle X-ray diffractions of various PET POYs.

면을 1500배로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 내부구조의 변화

1-1. 결정격자면 사이의 거리 및 결정의 크기

결정격자면 사이의 거리 및 결정의 크기를 살펴 보기 위하여 X선 분석이 행하여 졌는데 Fig. 1은 미처리 PET POY와 각각의 조건에서 용매처리 및 열처리만 한 PET POY의 X선 회절곡선이다.

시료로 사용된 PET POY는 비결정의 전형적인 회절곡선을 나타내고 있다. 즉 2θ 가 약 21° 부근에서 중심이 되는 넓은 비결정의 회절곡선을 나타낸다. 그리고

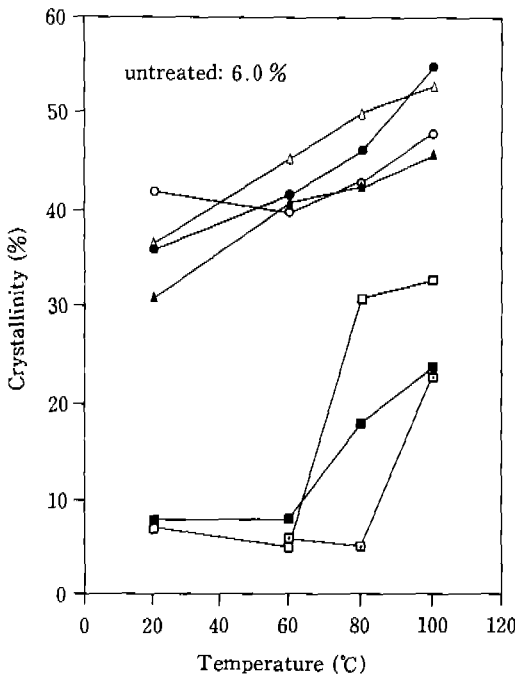


Fig. 2. The effect of treating temperature on the crystallinity of PET POYs, treated with various solvents⁸⁾.

- solvents:
- — dioxane
 - — DMF
 - △ — o-DCB
 - ▲ — BA
 - — iso-AA
 - — water
 - ◻ — non-solvent

60°C 와 80°C 에서 열처리만 한 것도 결정이 형성되지 않고 비결정을 나타내는 회절곡선을 보여준다. 그러나 100°C 에서 열처리만 한 것은 결정이 형성되는 것을 알 수 있었다. 또한 DMF나 o-DCB로 각각의 온도에서 처리한 것도 결정이 형성되는 것을 알 수 있었다. Fig. 2는⁸⁾ PET POY를 무긴장하에서 여러 가지 용매로 처리할 경우 처리온도에 따른 결정화도의 변화를 나타낸 것인데 이것도 Fig. 1의 결정 형성의 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 상호작용이 강한 용매는 PET의 Tg를 실온이하로 낮추¹²⁾ 열처리만에 의한 결정화가 일어나는 온도보다 더 낮은 온도에서도 PET의 내부구조에 큰 영향을 미친다. 섬유에 용매처리를 하면 용매는 확산에 의해 고분자 내부에 흡수되어 분자쇄간의 응집력을 파괴시키고 분자쇄의 유동성을 증가시키는데 만일 상호작용이 강하다면 고분자쇄는 열역학적으로 더 낮은 에너지상태 즉 결정상태로 재배열해 결정화도가 증가하게 된다. 즉 용매는 비결정영역에서 새로운 미결정을 형성하고, 이미 존재하는 미결정의 성장 및 완벽화를 돕는다.

각각의 회절곡선에서 3개의 피크를 찾아 볼 수 있다. 2θ 가 약 16.5° 부근에서 010면의 피크, 약 22.5° 부근에서 $\bar{1}10$ 면의 피크, 약 25° 부근에서 100면의 피크 모두 3개의 피크를 나타낸다. 20°C 에서 용매처리한 것은 100면의 피크가 매우 약하게 나타나나, 100°C 에서 용매처리 혹은 열처리만 한 것은 100면의 피크가 보다 확실해지는 것을 볼 수 있다. 그러나 전반적으로 피크들이 뚜렷하지 못하고 넓게 나타나므로 결정이 완벽하지 못함을 나타내 준다. 그리고 이 세 피크 중 010면의 피크가 가장 뚜렷하므로 이 010면의 피크를 중심으로 살펴 보기로 한다.

Table 1은 010면의 피크에서 결정격자면 사이의 거리(d)와 반가폭(FWHM)을 나타내 준다.

Table 1. Interplanar spacing and FWHM at 010 planes

	DMF		o-DCB		heat
	20°C	100°C	20°C	100°C	100°C
d* (Å)	5.3551	5.3422	5.3874	5.3614	5.0806
FWHM** (°)	2.74	2.60	2.72	2.56	2.24

* : interplanar spacing between 010 planes

** : full-width at half-maximum

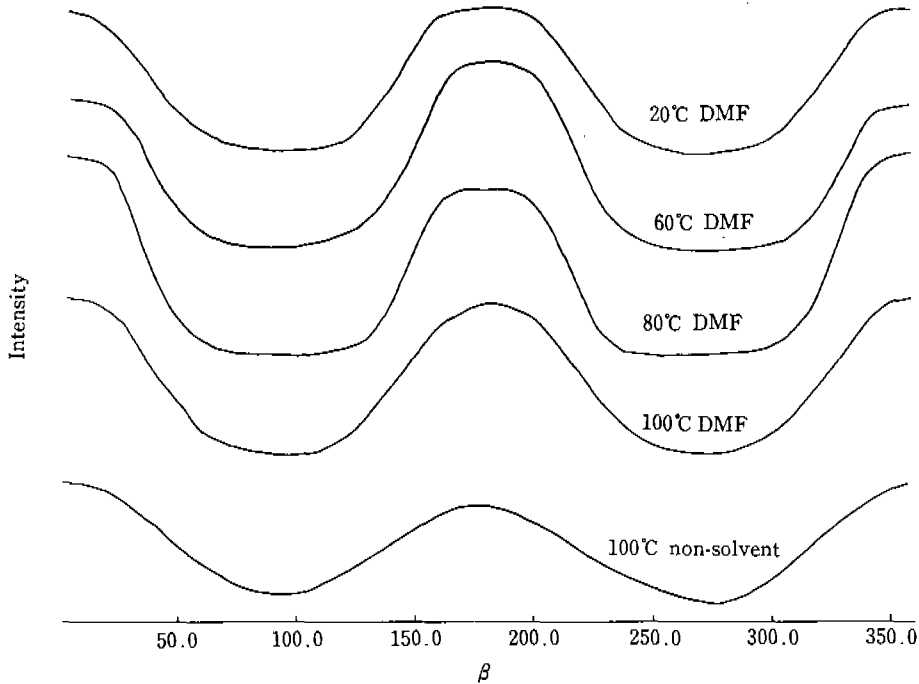


Fig. 3. X-ray diffractions of various PET POYs at 010 planes.

먼저 010면의 사이의 거리인 d 값을 보면 20°C에서 용매처리 한 것보다 100°C에서 용매처리한 것이 d 값이 더 작은 것을 볼 수 있고 100°C에서 열처리만 한 것이 가장 작은 d 값을 나타냈다. 즉 높은 온도의 용매처리에 의하여 010 결정격자면 사이의 거리가 감소하는 것을 알 수 있었다.

반가폭은 작을수록 결정의 크기가 큰 것을 나타내는데, 20°C에서 용매처리한 것보다 100°C에서 용매처리한 것이 더 작은 반가폭을 나타내고, 100°C에서 열처리만 한 것이 가장 작은 반가폭을 나타냈다. 그러므로 20°C에서 용매처리한 경우는 작은 크기의 결정이 생기고, 100°C에서 열처리만 한 경우는 가장 큰 크기의 결정이 생기므로 100°C에서 용매처리한 경우는 용매와 열의 효과가 합쳐져서 20°C에서 용매처리한 경우보다는 크나 100°C에서 열처리만 한 경우보다는 작은 결정이 생기는 것으로 설명할 수 있다. 이를 Fig. 2와 비교하여 보면 100°C에서 열처리만 한 경우는 결정화도가 작으므로 큰 크기의 결정이 적게 생기고, 20°C에서 용매처리한 경우는 작은 크기의 결정이 많이 생기고, 100°C에서 용매처리한 경우는 이 작은 크기의 결정이 열의

효과로 더 커지며 결정화도가 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

1-2. 결정영역의 배향

Fig. 3은 각 온도에서 DMF로 처리된 PET POY와 100°C에서 열처리만 된 PET POY의 결정영역의 배향을 010면의 피크에서 X선으로 측정된 것이다.

Table 2는 010면의 피크에서 X선 회절에 의해 나타난 결정영역의 배향을 나타내준다.

DMF로 처리된 경우 결정영역의 배향은 80°C까지 증가하다가 80°C 이상에서 감소하는 경향을 나타내고, 100°C에서는 열처리만 한 것의 결정영역의 배향이 가장

Table 2. Degree of orientation of crystalline region at 010 planes by X-ray diffraction

	DMF	heat
20°C	0.56	—
60°C	0.60	—
80°C	0.63	—
100°C	0.55	0.50

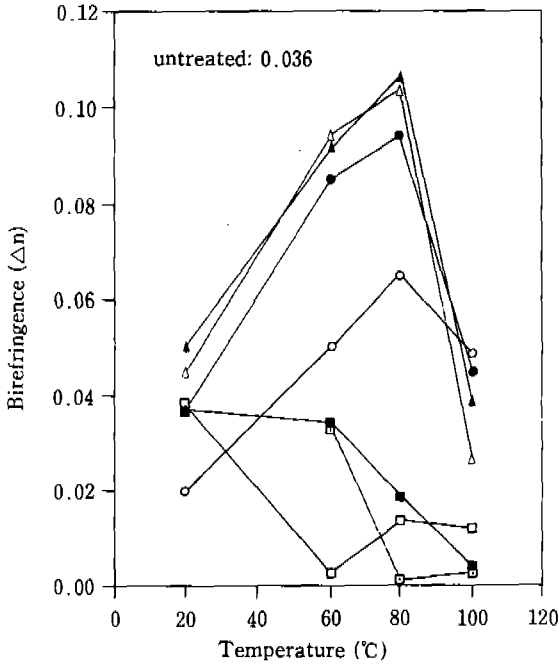


Fig. 4. The effect of treating temperature on the birefringence of PET POYs treated with various solvents⁸⁾.

- solvents:
- — dioxane
 - — DMF
 - △ — o-DCB
 - ▲ — BA
 - — iso-AA
 - — water
 - ◻ — non-solvent

났다. 이것은 Fig. 2의 결정화도 그래프와 함께 살펴 볼 때 아주 낮은 결정성과 배향성을 갖는 PET POY는 용매처리에 의해 결정이 형성되어 결정화도가 증가하면서 결정영역의 배향이 80°C까지 증가하다가, 80°C 이상에서는 결정화도가 증가하더라도 열의 주된 영향에 의해 결정영역의 배향은 급격히 감소하는 것으로 설명할 수 있다.

이런 결정영역의 배향은 Fig. 4의⁸⁾ 복굴절 변화에서 나타나듯이 섬유내 분자 전체의 배향도와도 같은 경향이다. 즉 Fig. 4에서 PEY POY와 강한 상호작용을 하는 DMF로 처리할 경우는 80°C까지 복굴절이 크게 증가하다가 80°C 이상에서 급격히 감소하고, 100°C에서 열처리만 할 경우는 복굴절이 가장 작은 것을 볼 수 있다. 이처럼 결정영역의 배향과 섬유내 분자 전체의 배향도는 같은 경향을 나타낸다. 일반적으로 용매처리에

의해 섬유의 배향도는 감소하는 것으로 알려졌으나, 본 연구에서는 시료가 아주 낮은 결정성과 배향성을 갖는 PET POY이므로 용매처리에 의해 결정이 생기면서 배향도가 증가하는 것으로 볼 수 있다. 그러나 80°C 이상에서는 열이 주된 영향을 미치므로 결정화도가 증가하더라도 배향도는 급격히 감소하게 된다.

2. 표면 형태의 변화

Fig. 5는 미처리 PET POY와 60°C, 80°C 및 100°C에서 열처리된 PET POY의 SEM사진이다. Fig. 6의⁹⁾ 수축률 결과에서 PET POY는 열처리에 의해 80°C에서 크게 수축하는데 이는 80°C에서 열처리된 PET POY의 SEM사진에서 섬유의 굵기가 크게 증가하는 것과 잘 일치한다. 그러므로 수축과 함께 굵기가 증가하는 것을 알 수 있다.

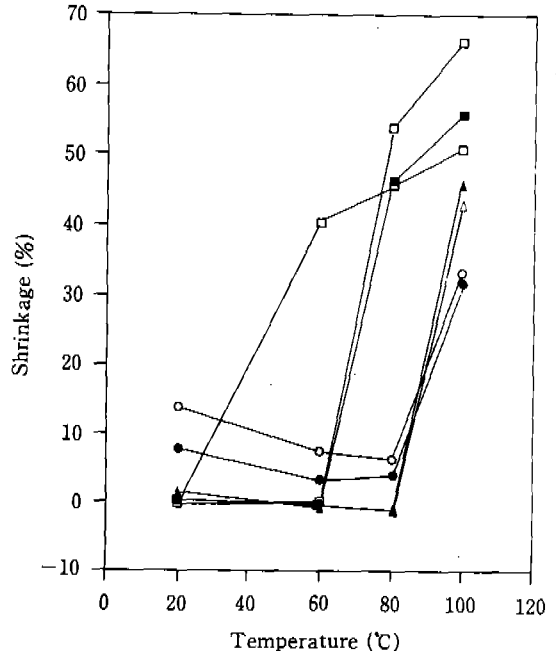


Fig. 6. The effect of treating temperature on the shrinkage of PET POYs treated with various solvents⁹⁾.

- solvents:
- — dioxane
 - — DMF
 - △ — o-DCB
 - ▲ — BA
 - — iso-AA
 - — water
 - ◻ — non-solvent

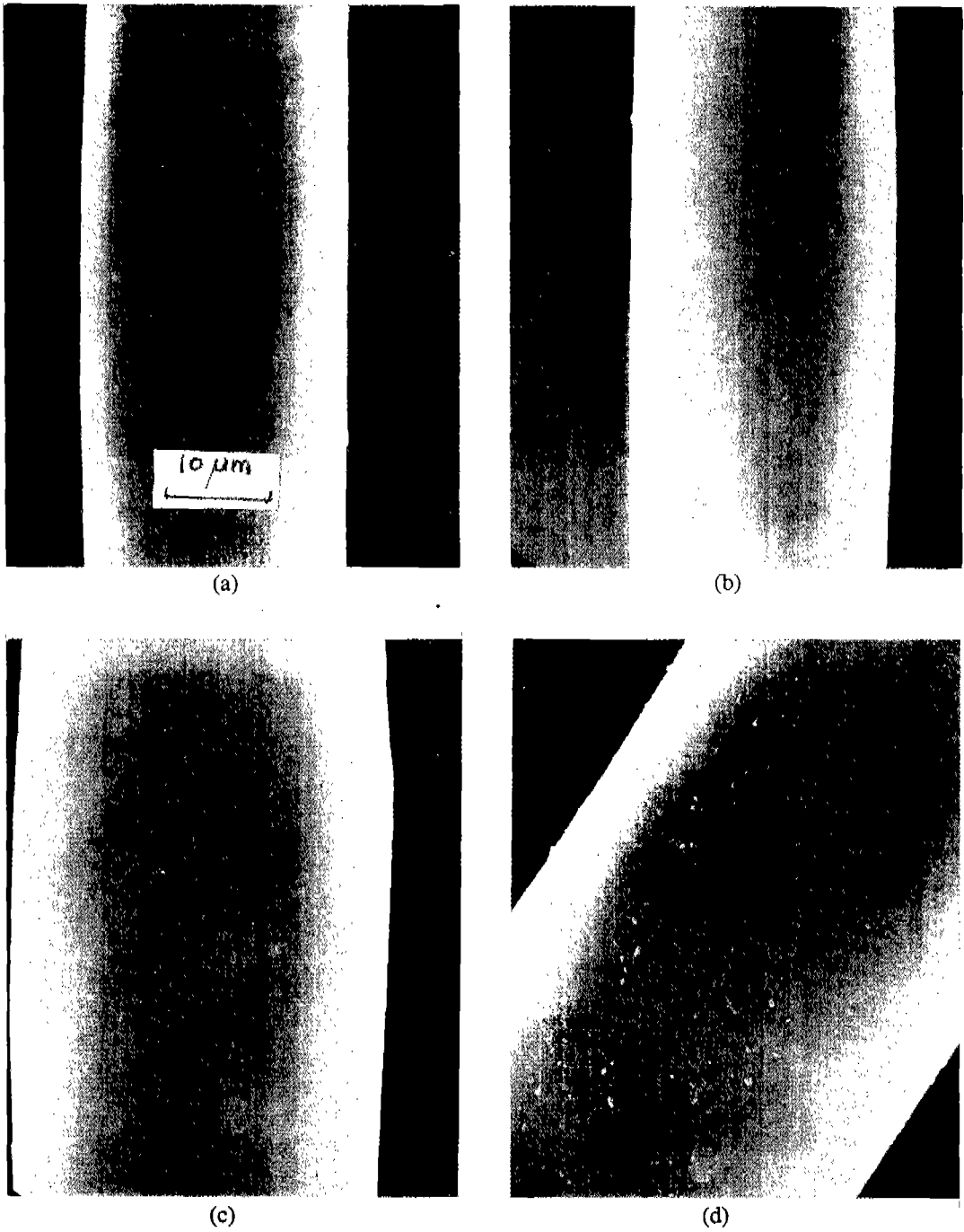


Fig. 5. Photomicrographs of PET POYs treated with heat. ($\times 1500$)
a: untreated b: 60°C c: 80°C d: 100°C

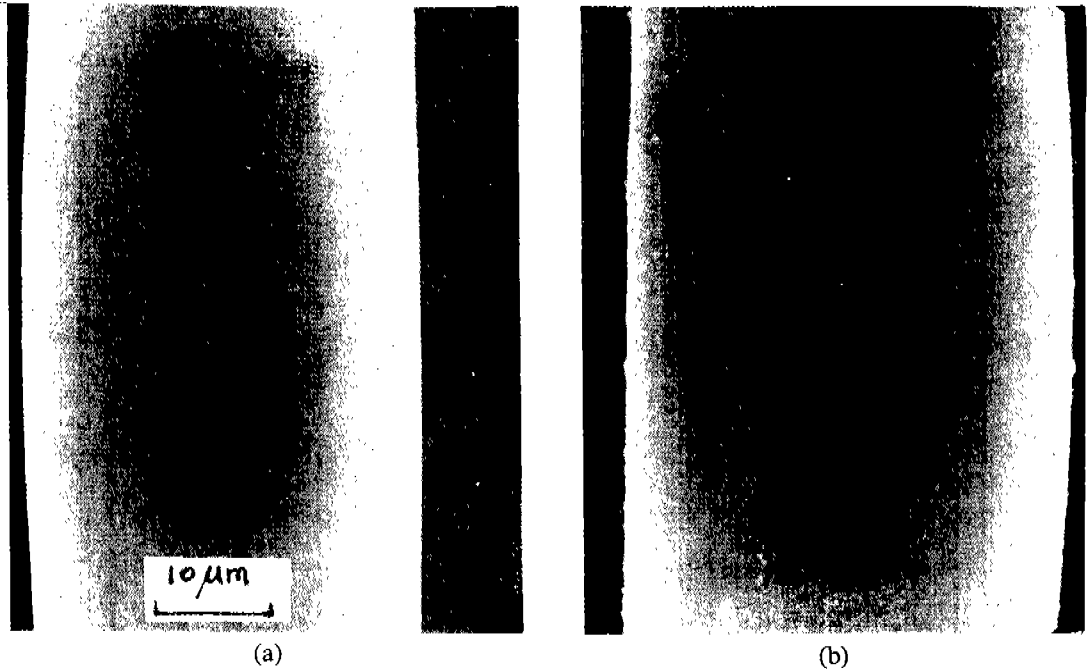


Fig. 7은 각 온도에서 물로 처리된 PET POY의 SEM사진이다. 물처리에 의해서도 표면에 공동은 없으나 60°C부터 수축에 의해 굵기가 상당히 증가하는 것을 볼 수 있고 이것 역시 Fig. 6의 수축률 결과와 잘 일치한다.

Fig. 8은 각 온도에서 iso-AA로 처리된 PET POY의 SEM사진이다. iso-AA 역시 상호작용이 약한 용매이므로 20°C와 60°C에서 처리한 경우 표면 변화는 없다. 그러나 80°C와 100°C에서 처리된 시료에서는 표면에 공동은 없으나 주름이 많이 보이고 있다. 이는 iso-AA는 상호작용이 약한 용매이므로 섬유와 쉽게 작용하지 못하여 열수축의 영향을 많이 감소시키지 못하여서 즉 주로 열의 영향을 받아 수축된 결과로 볼 수 있다. 그리고 이는 80°C에서 큰 수축률을 보이는 Fig. 6의 결과와도 잘 일치한다.

Fig. 9, 10, 11 및 12는 각각 디옥산, DMF, o-DCB 및 BA로 20°C, 60°C, 80°C 및 100°C에서 처리된 PET POY의 SEM사진이다.

이 네가지 용매는 상호작용이 강한 용매이므로 20°C에서 처리된 시료 모두에서 표면에 공동이 생긴 것을 볼 수 있다. 그 중 디옥산으로 처리한 시료는 표면이 상

Fig. 7. Photomicrographs of PET POYs treated with water. (×1500)
a: 60°C b: 80°C c: 100°C

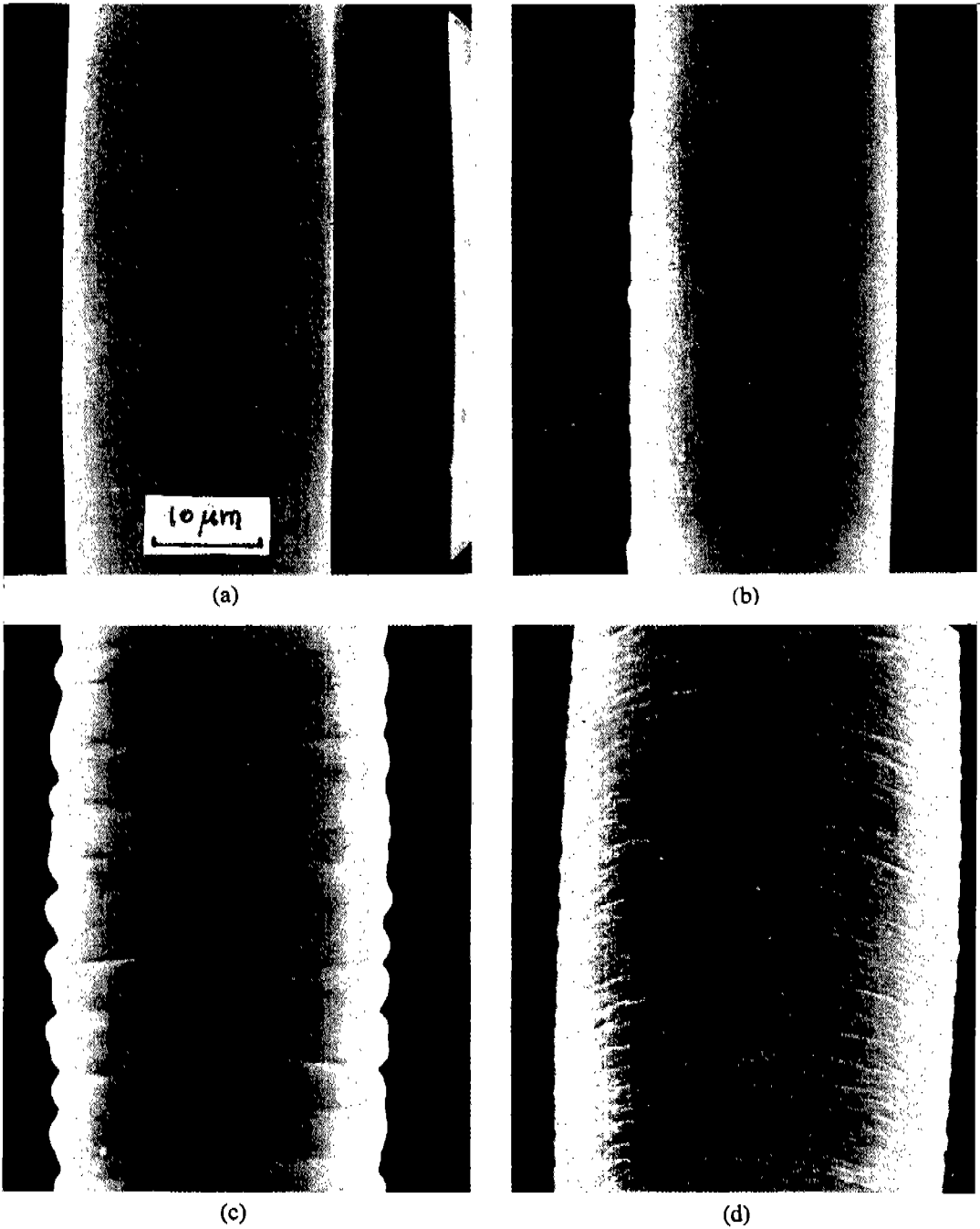


Fig. 8. Photomicrographs of PET POYs treated with iso-AA. ($\times 1500$)
a: 20°C b: 60°C c: 80°C d: 100°C

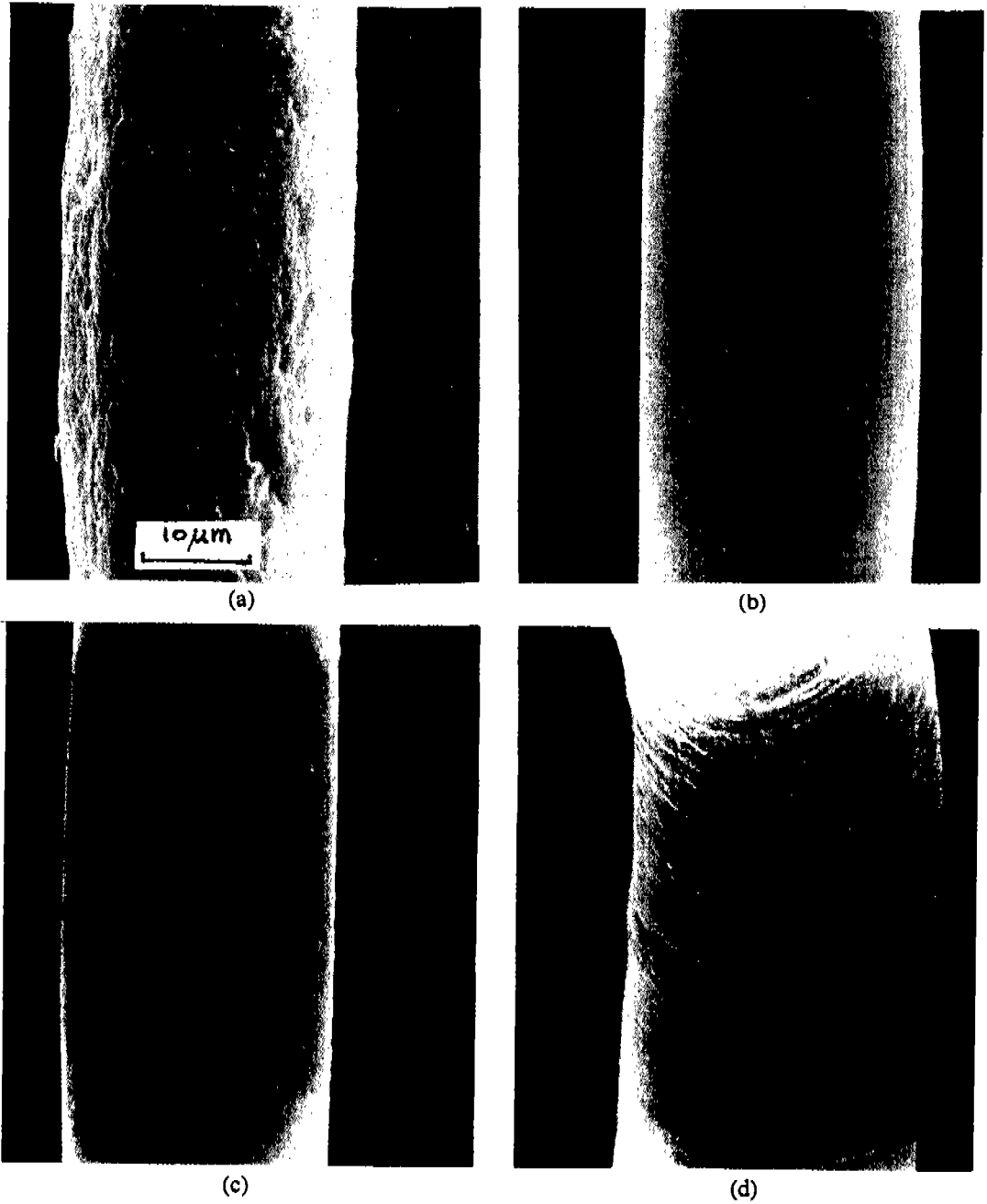


Fig. 9. Photomicrographs of PET POYs treated with dioxane. ($\times 1500$)
a: 20°C b: 60°C c: 80°C d: 100°C

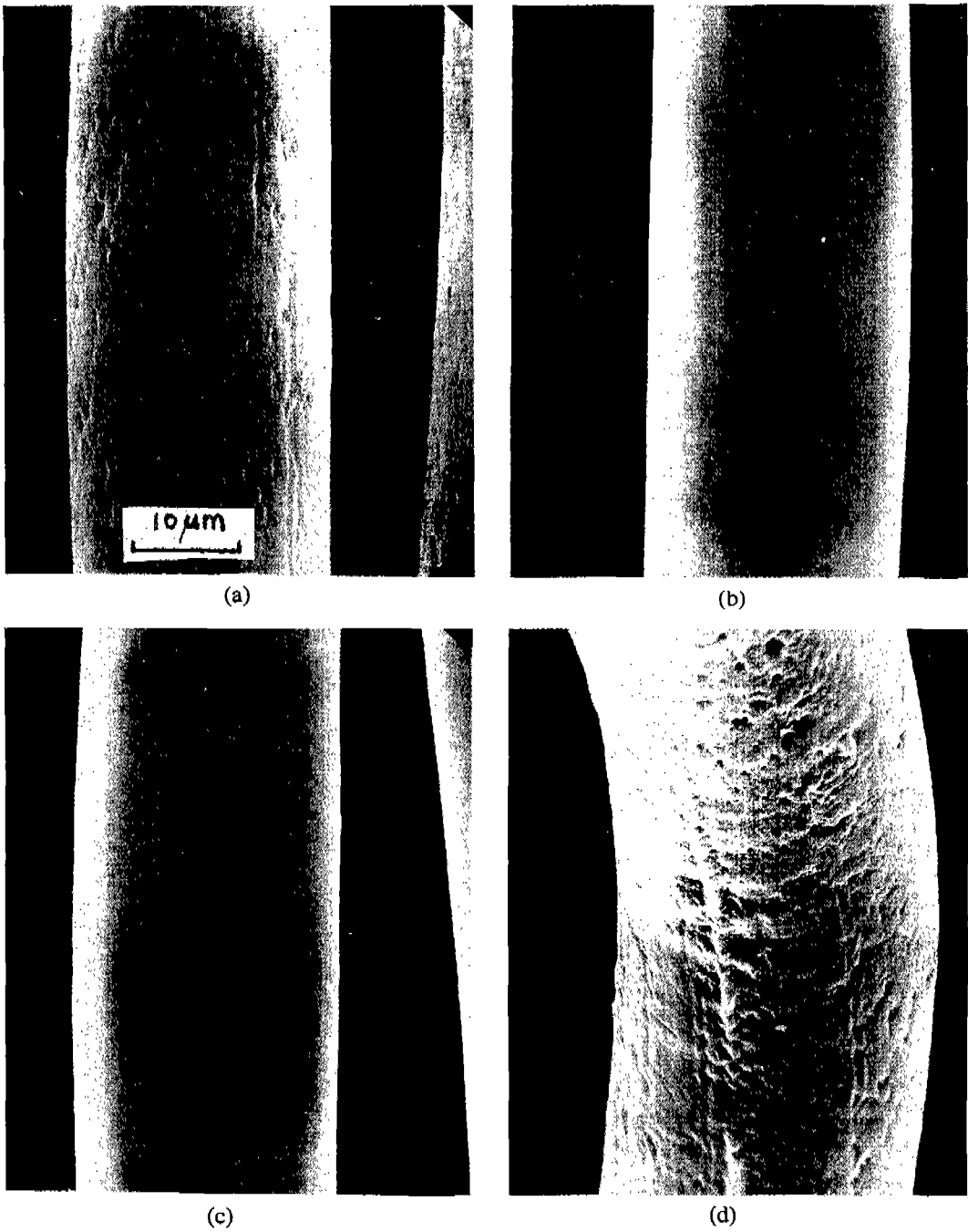


Fig. 10. Photomicrographs of PET POYs treated with DMF. ($\times 1500$)
a: 20°C b: 60°C c: 80°C d: 100°C

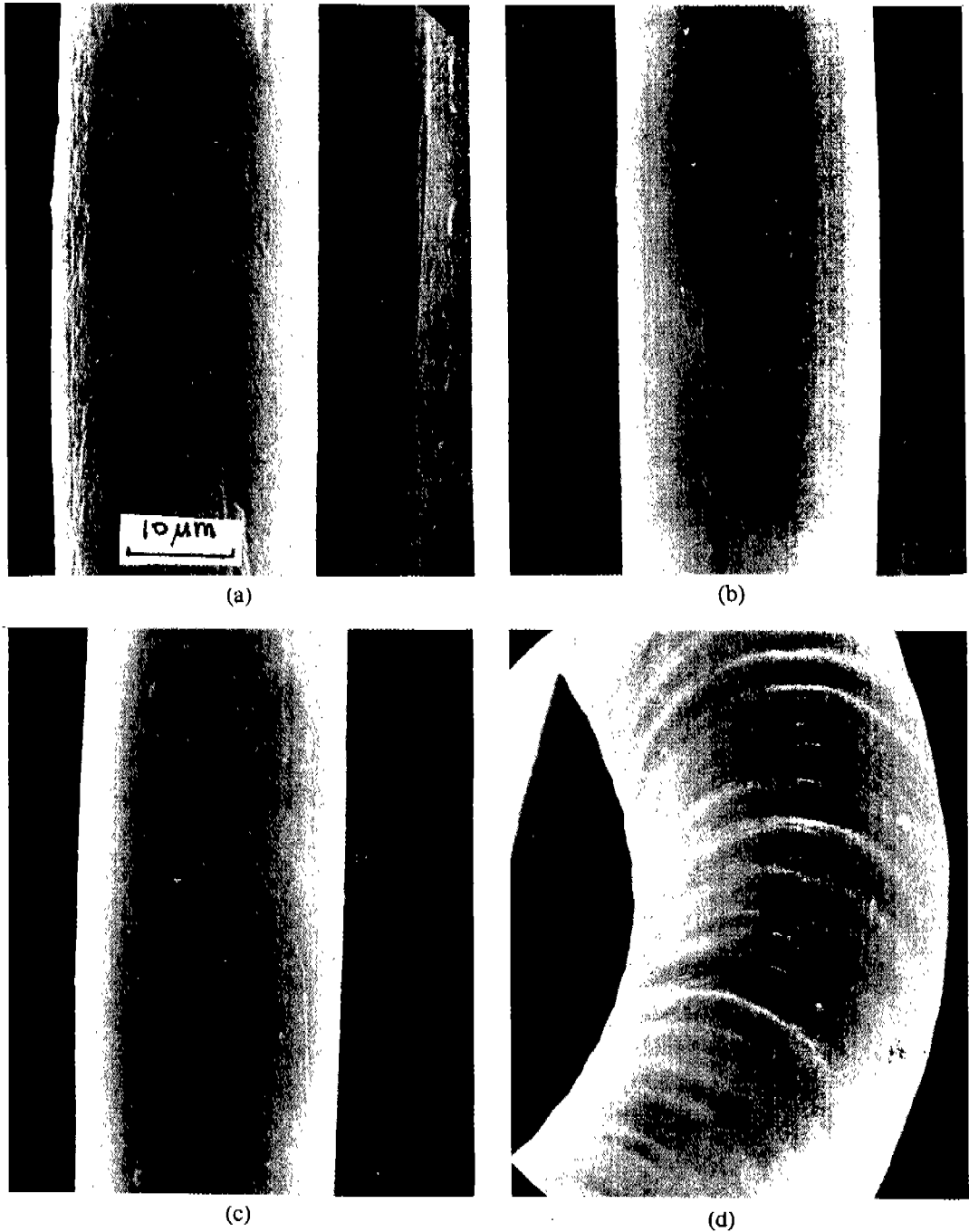


Fig. 11. Photomicrographs of PET POYs treated with o-DCB. ($\times 1500$)
a: 20°C b: 60°C c: 80°C d: 100°C

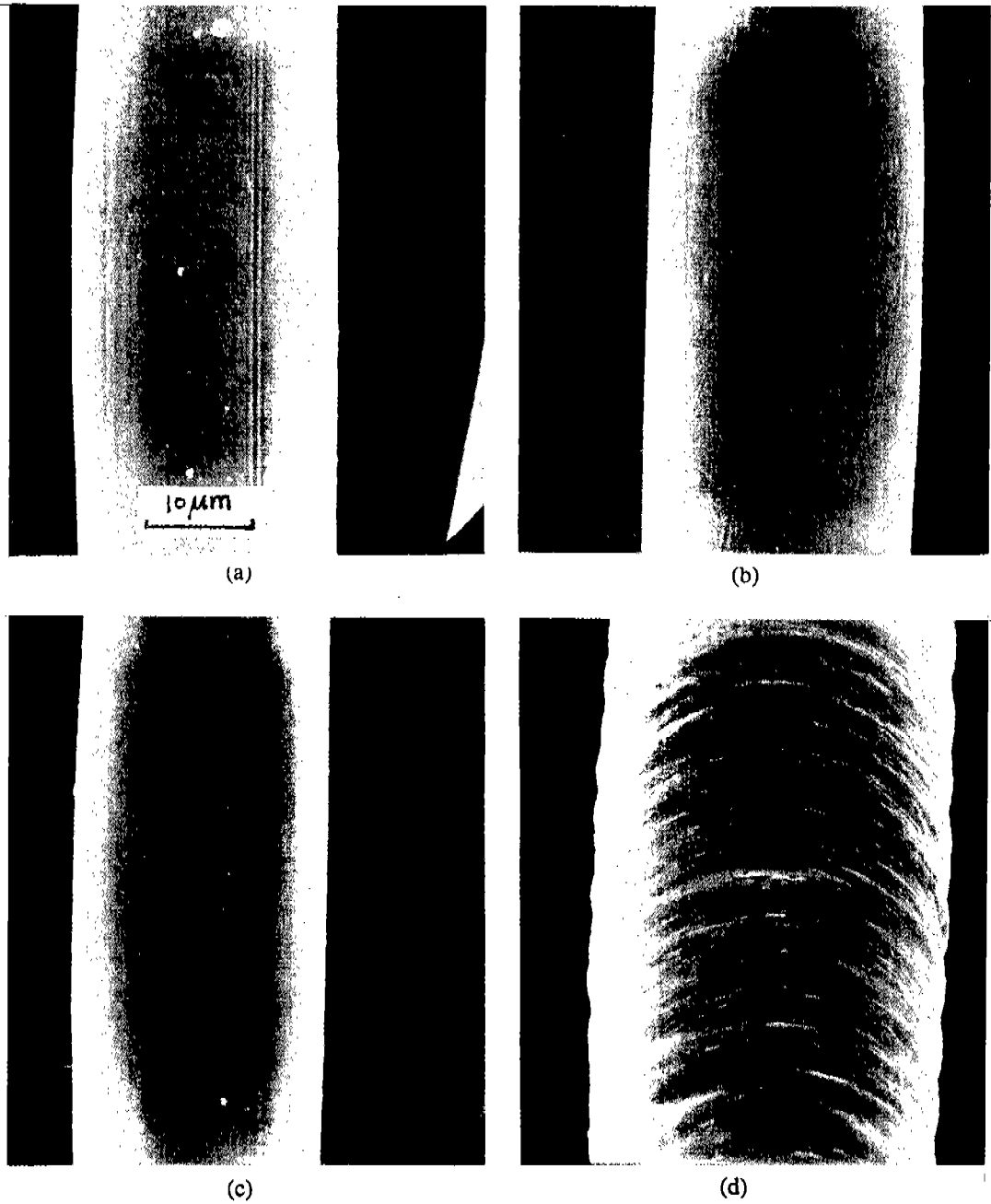


Fig. 12. Photomicrographs of PET POYs treated with BA. ($\times 1500$)
a: 20°C b: 60°C c: 80°C d: 100°C

당히 많이 손상된 것을 보이는데 이는 디옥산이 상호작용이 매우 강한 것을 나타내며 이에 따라 결정화도, 복굴절, 길이수축률 뿐만아니라 인장성질에서도 일치되는 효과를 나타내고 있다⁶⁾. DMF로 처리한 시료도 o-DCB나 BA로 처리한 시료보다는 표면손상이 큰 것을 보이는데 이러한 표면손상의 정도는 Fig. 6의 수축률 결과와 잘 일치한다. 즉 표면손상이 클수록 수축률도 크다.

그러나 60°C와 80°C에서 처리한 시료에서는 모두 매끈한 변화없는 표면을 보여준다. 이는 용매의 영향과 열의 영향이 서로 간섭해 나타나는 현상으로 보인다⁶⁾. 즉 표면을 손상시키려는 용매의 효과를 열이 상쇄하여 매끈한 변화없는 표면을 보여준다. 그리고 이 결과는 Fig. 6의 60°C와 80°C에서 수축률이 감소하는 경향과도 잘 일치한다.

100°C에서 상호작용이 강한 네가지 용매로 처리한 시료에서는 표면에 공동도 보이고 주름도 보인다. 100°C에서의 용매처리는 열과 용매가 모두 영향을 미치는데 주로 열의 영향을 받아 수축률이 크게 증가하고 굽기도 굽어진다. 그러나 표면을 손상시키려는 용매의 효과는 열에 의해 상쇄되어 20°C에서만큼 큰 손상을 나타내지는 못하나, 용매가 섬유와 작용해 즉 용매가 쉽게 확산해 들어가 열수축의 효과를 감소시켜 주름이 약간만 생기게 되고 이러한 서로의 간섭효과는 상호작용이 강한 용매일수록 확실히 나타난다. 그러므로 이런 수축에 의한 주름은 상호작용이 약할수록 더 많이 생겼다. 그리고 이것 또한 Fig. 6의 결과와도 매우 잘 일치하였다.

IV. 결 론

본 연구에서는 PET POY를 여러가지 용매로 무진장하 여러 다른 온도에서 처리하여 내부구조와 표면 형태의 변화를 살펴 보았다.

실험결과는 다음과 같다.

1) X선 분석에 의해 내부구조를 살펴 본 결과, DMF와 o-DCB로 각각 처리할 경우 20°C보다 100°C에서 010 결정격자면 사이의 거리는 작아지고 결정의 크기는 더 커졌다. 그리고 DMF로 처리한 것의 결정영역의 배향은 80°C까지 증가하다가 그 이상에서 급속히 감소하였다.

2) SEM에 의해 표면형태를 관찰한 결과, 상호작용

이 약한 용매로 처리할 경우 표면은 매끈하나 섬유가 수축하면서 굽기가 굽어졌고, iso-AA로 처리할 경우는 80°C와 100°C에서 수축에 의해 주름이 상당히 많이 생겼다. 상호작용이 강한 용매로 처리할 경우 실온에서는 상호작용이 강할수록 표면에 공동이 많이 생기나, 60°C와 80°C에서는 매끈한 표면을 보이고 100°C에서는 상호작용이 강할수록 표면에 공동이 많이 보이고 수축에 의한 주름이 적게 나타났다.

참 고 문 헌

- 1) Kulshreshtha, A.K., Khan, A.H., and Madan, G.L., X-ray Diffraction Study of Solvent-Induced Crystallization in Polyester Filaments, *Polymer*, **19**, 819 (1978)
- 2) Katz, Ilan and Lewin, Menachem, The Effect of Tetrachloroethylene, 1, 2-dibromoethane, and Their Mixtures on The Morphology of Poly (ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.*, Applied Polymer Symposium 31, 193(1977)
- 3) Jameel, H., Noether, Herman D., and Rebenfeld, L., The Effects of Orientation and Crystallinity on the Solvent-Induced Crystallization of Poly (ethylene Terephthalate). II. Physical Structure and Morphology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 773(1982)
- 4) Walker, C.A., The Characterization of the Internal Morphology of Heat and Solvent Modified Poly (ethylene terephthalate), Ph.D. dissertation in University of California at Davis (1990)
- 5) Makarewicz, P.J. and Wilkes, G.L., Diffusion Studies of Poly (ethylene Terephthalate) Crystallized by Nonreactive Liquids and Vapors, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1529(1978)
- 6) Durning, C.J., Scott, M.G., and Weigmann, H.D., Temperature Dependence of Surface Crystallization in Bimorphic PET Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3597(1982)
- 7) Durning, C.J., Rebenfeld, L., Russel, W.B., and Weigmann, H.D., Solvent-Induced Crystallization. II. Morphology, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1341(1986)
- 8) 신혜원, 유효선, 폴리에스테르 부분배향사의 용매처리에 따른 내부구조 및 인장성질의 변화, 한국의류학회지, **17**, 63(1993)
- 9) Shimizu, J. and Kikutani, T., Spin Speed and Fibre Structure, The Textile Institute, Tomorrow's

- Ideas & Profits, Polyester, 50 Years of Achievement, 166(1993)
- 10) 임대우, 방사조건에 따른 PET 섬유의 구조와 물성변화, 한국섬유공학회지, **29**, 390(1992)
- 11) Knox, B.H., Bimodal Character of Polyester-Solvent Interactions III. The Effects of Morphology on the Nature of the Interaction of Nonaqueous Solvents with the Aromatic and the Aliphatic Ester Residues of Poly (ethylene Terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 267(1977)
- 12) Ribnick, A.S., Weigmann, H.D. and Rebenfeld, L., Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part I: Effects of Solvents on the Mechanical Properties of a Polyester Yarn, *Textile Res. J.*, **42**, 720(1972)