

<연구논문>

## PET Filament 연신사의 물성이 직물의 수축특성에 미치는 영향(I) - 연신사의 수축특성 -

송주화<sup>†</sup> · 김종섭\* · 강태진

서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과, \*한성대학교 의생활학부

(1999. 3. 4. 접수)

## Effect of the Thermal Shrinkage of PET Filament Yarn on the Dimensional Properties of Woven Fabric(I) - Shrinkage Characteristics of PET Drawn Yarn -

Ju Hwa Song<sup>†</sup>, Jong Seob Kim\*, and Tae Jin Kang

Department of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

\*Fashion Design Business Division, Hansung University, Seoul 136-092, Korea

(Received March 4, 1999)

**Abstract :** Variations in the shrinkage characteristics of PET drawn yarns were studied in terms of thermal tension and shrinkage level at different pre-heat treatment conditions in practical fabrication processes. The shrinkage of PET drawn yarn decreases with tension and heat treatment temperature applied during the preparation processes for weaving, however, the extent of shrinkage reduction depends on the history of the drawing process.

### 1. 서 론

Poly(ethylene terephthalate)는 제조공정인 중합, 방사, 연신 등의 다전성(versatility)으로 인하여 합성섬유 중 다양한 상품차별화가 시도되고 있는 섬유이며 1980년대말부터 최근까지 PET의 수축특성을 이용한 신합섬기술의 주류를 이루어 왔다. PET 연신사의 수축률 조절방법은 중합공정에서 테레프탈레이트산(terephthalic acid) 대신 이소프탈산(isophthalic acid) 등을 monomer로 사용하여 고수축화 하는 방법, 또는 방사·연신공정에서의 고속방사나 연신비와 연신온도를 조절하여 수축률을 조절하는 방법 등이 사용되고 있다.

한편 PET의 수축거동 메카니즘을 규명하기 위한 연구는 여러 관점에서 이루어져왔다. Ribnick[1]은 PET 및 nylon 66의 열수축 현상이 시간, 온도, 응력의 함수로서 비선형 거동을 보이며, 결정성 고분자의 열수축 거동은 펼친사슬결정(extended chain crystallite) 구조에서 접힌사슬결정(folded chain crystallite) 구조로의

전이를 반영한 것이라 하였으며, Pereira[2] 등은 비결정 폴리머의 연신은 연신조건에 따라 동결되므로 이후의 승온과정을 통하여 폴리머의 완화가 일어난 정도로 분자쇄의 운동이 자유로워지면 그 분자쇄는 더욱 랜덤한 배좌(conformation)로 수축하게 되는 것이라 보고하였다. 또한 Statton[3] 등은 체인폴딩 현상이 수축에 가장 큰 영향을 주는 인자라 하였으나, 이외에도 수축의 기본적인 메카니즘에는 무정형부의 disorientation이 포함되어야 한다는 연구[4]도 있었다. Morton과 Hearle[5]은 비가역적 수축의 메카니즘을 세가지로 구분하여 제안하였는바, 첫째, 연신이나 기계적 이력, 장력하에서의 열 등에 의하여 생성된 비결정성 배향은 열에 의해 완화되어 다시 원상태로 회복되며, 둘째, 열처리로 인한 결정 길이의 감소는 체인 폴딩이나 재배열을 전제로 하며, 셋째, 작은 결정은 녹아버리고 분자쇄는 축방향으로 수축하여 랜덤 코일(random coil)화 한다는 것으로 가장 체계적이고 종합적 연구로 평가받고 있다. Kitazawa[6] 등은 PET POY(partially oriented yarn)의 연신-가연 공정 중 열응력 특성을 연구하였는바, 선열처리조건, 가연온도, 수축률, 최대열응력, 최대열응력 발열온도 등의 상호관계를 규명하고 POY

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
jhwasong@hanmail.net

의 방사조건과 선열처리시의 장력부여에 따른 자발신장(self-elongation) 발현 현상이 있음을 주장하였다.

본 연구에서는 중합, 방사, 연신 등 제조방법을 달리 하여 수축 특성이 다른 PET 연신사를 사용하여, 기본적 수축 특성과 하중, 수축온도, 선열처리조건 등에 따른 PET 연신사의 수축거동을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료의 준비

**중합 :** Table 1에서 방사에 사용된 PET chip의 물성을 보였으며 이중 고수축 chip은 IPA(isophthalic acid)를 공중합한 것이다.

**방사 :** CJ-1 시험방사기(미원 증기사 제작)를 이용, spinning block 온도 290 °C에서 1350 m/min의 속도로 방사하였으며 최종목표섬도 75 den/36 fil가 되도록 후공정인 연신공정에서의 연신비를 고려하였다.

**연신 :** Draw twister ST-1502E(일본 Ishikawa사 제작)에서 Table 2에 나타낸 조건으로 600 m/min의 속

도로 연신하였다. Table 3은 연신사의 물리적 특성을 보인 것이다.

### 2.2. 부가하중에 따른 수축률

5종의 원사를 검척기에서 10회 권취하여 후프(hoop) 형태로 만들고 1/30 g/den의 초하중을 달아 길이( $L_1$ )를 측정하였다. 이 후프를 비등수 수축률 측정 방법에서 사용되는 유리튜브에 넣고 후프 하단에 0.1, 1, 10 g의 하중을 달아 95±1 °C의 온도에 30분 침지시킨 후, 표준상태에서 2시간 방치한 다음 다시 1/30 g/den의 하중을 달아 길이( $L_2$ )를 측정하고 (1) 식에 의하여 수축률을 계산하였다.

$$\text{Shrinkage (\%)} = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100 \quad (1)$$

### 2.3. 수축처리 온도에 따른 수축률

부가하중에 따른 수축률 실험과 같은 방법으로 5종 원사의 후프를 만들고 길이( $L_1$ )를 측정한 후, 후프를 비등수 수축률 측정방법에 사용되는 유리튜브에 넣고

Table 1. Properties of PET chip used for spinning

	Mn	Mw	I · V	Tm (°C)	TiO <sub>2</sub> content
Regular semi-dull	≒ 25,300	≒ 62,700	0.655	251.2	3500 ppm
High-shrinkage bright	≒ 23,300	≒ 56,300	0.670	233.7	300 ppm

Table 2. Summary of drawing condition of PET yarn

Yarn designation	Processing characteristics	Draw ratio	Hot roll temperature (°C)	Hot plate temperature (°C)	Chip classification
H	High hot-plate temperature	3.139	87	150	Regular semi-dull
R	Regular shrinkage	3.139	87	125	Regular semi-dull
L	Low hot-plate temperature	3.139	87	off	Regular semi-dull
C	Copolymer & low hot-plate temperature	3.139	87	83	High-shrinkage bright
LL	Low hot-plate temp. & low draw ratio	2.505	87	80	Regular semi-dull

Table 3. Physical properties of drawn yarn

Yarn property	H	R	L	C	LL	Remarks
Denier (d)	75.5	75.3	75.3	75.6	73.6	
Elongation (%)	27.3	31.5	37.7	43.7	66.5	
Tenacity (gf/d)	4.18	4.35	4.34	4.54	3.44	
Wet shrinkage (%)	4.9	6.7	16.4	23.0	38.6	90 °C×30 min free shrinkage
Dry shrinkage (%)	11.5	13.8	18.8	27.2	31.2	180 °C×30 min free shrinkage

후프 하단에 0.7 g의 clip을 달아 부유(浮游)를 방지하였다. 이 유리 투브를 액류형 Roaches 시험용 염색기의 하단에 적층한 후 물을 투입하고 승온 및 강온 속도 2 °C/min로 하여 80, 95, 110, 130 °C에서 20 min 동안 수축 처리한 후, 부가하중에 따른 실험 방법으로 길이( $L_2$ )를 측정하고 수축률을 계산하였다.

#### 2.4. 선열처리에 따른 수축률

사이징 공정의 장력, 온도와 유사한 조건으로 선열 처리 하였다. 즉, 부가하중 때와 같은 방법으로 5종 원사의 후프를 만들고 길이( $L_1$ )를 측정한 후, 후프 양쪽 끝에 클립을 달아 소형 텐터의 강철 그물망에  $L_1$ 의 길이대로 고정시킨 후 다음 조건으로 선열처리 하였다.

- (a) 80 °C × 2 min      (b) 100 °C × 2 min
- (c) 120 °C × 2 min      (d) 140 °C × 10 min
- (e) 120 °C × 0.5 min      (f) 120 °C × 0.5 min

사이징과 유사한 조건으로 선열처리된 후프를 자유수축률 측정방법(95 °C × 30 min)으로 수축시키면  $L_2$ 의 길이를 얻고 다시 해당 시료를 180 °C × 3 min의 조건으로 자유선열처리하여  $L_3$ 의 길이를 측정하였다. 이 때의 길이  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ 를 다음의 식에 대입하여 SR(shrinkage; 비등수 수축률), RSR(residual shrinkage; 잔류 수축률), TSR(total shrinkage; 총 수축률)을 구하였다.

$$SR (\%) = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100 \quad (2)$$

$$RSR (\%) = \frac{L_2 - L_3}{L_1} \times 100 \quad (3)$$

$$TSR (\%) = \frac{L_1 - L_3}{L_1} \times 100 \quad (4)$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 부가하중에 따른 수축률 변화

직물의 수축현상은 원사의 자유수축과는 수축환경이 달라 사이징, 직물의 밀도와 조직, 주변·원사간의 마찰 등이 그 수축저하의 변수가 될 수 있다. 이를 변수중에서 물리적 제약 요건에 따른 영향은 원사의 수축시험에 있어 수축을 방해하는 하중을 사용함으로써 대략적으로 그 경향을 알 수 있다. 그 결과를 나타낸 것이 Figure 1로서, 하중의 설정 배경은 실험 2.2의 진행시 총섬도 1500 den의 후프에 0.7 g의 하중을 부가하여 수축시킴에도 불구하고 자유수축률보다 값이 낮아 그 상하 단계 하중치인 0.067 mg/den, 0.67 mg/den, 6.7 mg/den의 하중을 선택하였다.

Table 4, 5와 Figure 1을 보면, H, R과 같이 상대적

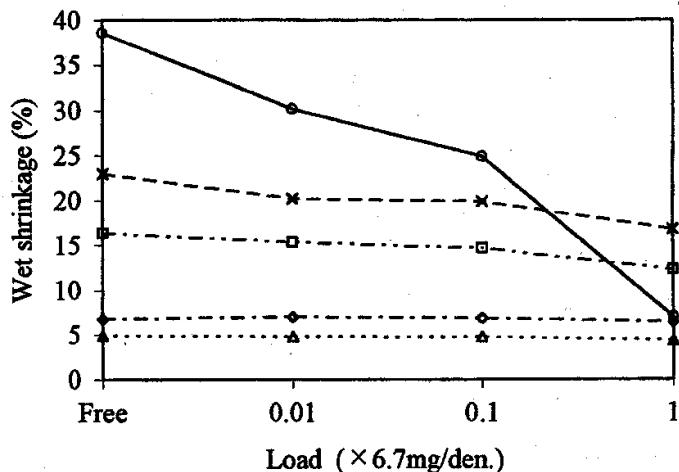


Figure 1. Variation of wet shrinkage with constraining load: (△) yarn type H, (◇) R, (□) LxC, (○) LL.

Table 4. Variations in wet shrinkage (%) at different loading levels

	Free	0.067 mg/den	0.67 mg/den	6.7 mg/den
H	4.9	4.8	4.7	4.3
R	6.7	7.0	6.8	6.4
L	16.4	15.4	14.7	12.3
C	23	20.2	19.9	16.8
LL	38.6	30.2	24.9	7.0

으로 안정된 고결정성 원사는 하중에 따른 수축률의 절대 저하치나 저하율이 각각 1% 이하와 12% 이하를 나타냈으나 L, C, LL과 같은 낮은 결정성을 갖는 원사는 LL의 경우 6.7 mg/den의 하중에서 자유수축률의 약 18%만이 발현되었으며 L과 C 원사에서도 76%와 73%만이 발현되었다.

Huisman[7]은 열처리시 부가된 장력은 결정의 횡방향보다는 종방향 성장에만 영향을 미쳐 PET 원신사를 100~250 °C에서 0.14 gf/den의 장력으로 열처리한 경우 종방향으로 결정이 성장하며, 결정의 성장은 체인 폴딩(chain folding)과 관련된 것으로 주장한 바 있다.

즉, 본 실험에서 보다 훨씬 큰 장력 하에서도 체인 폴딩에 의한 결정의 성장을 확인하였으므로 본 실험중의 열처리에 의하여도 종방향의 결정이 성장되며, 서론에서 언급한 Hearle[5]의 수축 메카니즘중 결정부의 체인 폴딩에 의한 수축 발현 현상도 설명된다. 따라서 전체 수축중에서 무정형부의 수축이 결정 영역보다 장력에 의하여 더 많은 영향을 받는다고 할 수 있다. 위와 같은 무정형부의 수축에 대한 장력의 영향에 관한 정확한 설명은 어려우나, 자유수축률이 큰 원사의 원신

Table 5. Comparison of shrinkage decrease with constraining load

Free wet shrinkage (%)	1 g load (0.67 mg/d)		10 g load (6.7 mg/d)		Yarn crystallinity (%)
	Decrease in shrinkage	Percent decrease	Decrease in shrinkage	Percent decrease	
H	4.9	0.2	4.0	0.6	40.3
R	6.7	(-0.1)	(-1.5)	0.3	35.5
L	16.4	1.7	10.4	3.9	25.4
C	23.0	3.1	13.5	6.2	24.2
LL	38.6	13.7	35.5	31.6	19.0

공정은 일반적으로 연신비나 연신 온도가 낮기 때문에 앞에서 언급한 Pereira[2]의 주장 중의 연신에 의한 동결응력이 상대적으로 작아, 열처리에 의하여 활성화되는 동결응력량이 부가된 장력과 상쇄되어져 무정형부의 수축을 방해한다고 볼 수 있다. 다시 말하면 작은 장력하에서도 무정형부의 disorientation은 방해 받게 된다.

### 3.2. 수축처리온도에 따른 수축률 변화

일반적 비등수 수축률과 정련 온도별 수축률을 비교하려면 무장력 상태로 시행되어야 하나 실험 장치에서 원사의 영킴을 방지하기 위하여 강철 클립 형태의 0.7 g(0.47 mg/den) 장력을 부가한 상태로 실험이 진행되었다.

Figure 2는 원사종류에 따라 정련 온도별 수축률과 95 °C에서의 자유 수축률 실험결과를 비교한 것이다. LL 원사를 제외한 다른 원사들은 정련 온도의 증가에 따라 수축률이 증가함을 볼 수 있다. 이중 H와 R 원사는 자유수축률의 값과 온도별 수축률 값에 일관성이

있으나, L, C, LL 원사는 95~130 °C의 수축률이 95 °C에서의 자유수축률 값보다 작게 나타났다. 이렇게 정련 온도별 수축률이 자유수축률보다 작게 나온 이유는 수축장치의 차이에서 기인할 수도 있겠으나, 작은 장력으로도 무정형부의 수축이 방해받을 수 있다는 실험 2.2의 결과와 같은 맥락으로 판단된다.

단, LL 원사의 경우 정련 온도가 증가하여도 수축률이 증가하지 않고 정체되는 특이한 현상을 보였는데, 이는 서론에서 밝힌 바와 같이 선열처리한 PET의 POY 등에서 관찰되는 자발신장 개념과 관련된 현상으로 판단되며 다음 절에서 상세하게 접근하였다.

### 3.3. 선열처리에 따른 수축률 변화

원사가 경사에 적용될 때 사이징 공정 등에서 받는 선열처리의 효과와 유사한 열처리를 한 후 그 수축률을 자유수축률과 비교하여 보았다. 수축률을 나타내는 계수로 SR, RSR과 TSR을 사용하였는데, SR은 선열처리된 원사가 제직 공정 후 초기 염색 가공 공정인 정련 공정에서 발휘할 수 있는 수축률을 의미하는데 실제 예비세트 공정에서와 유사하게 처리하였다. 예비세트 공정 이후 원단의 형태는 거의 고정이 되며 따라서 이때까지의 가능 수축률을 계산한 것이 TSR이다.

Figure 3에 선열처리 조건에 따른 3가지 수축률의 변화를 보였다. 5종 원사는 선열처리온도가 80°에서 140°로 증가할수록 공통되게 SR이 감소하며 특히 자유 수축률이 높은 LL이나 C 원사에서 그 감소 정도가 큼을 알 수 있는데 이 결과는 실험 2.2의 하중에 따른 수축률의 감소와 같은 경향을 보인다.

또한 H나 R 원사에서의 RSR과 TSR은 선열처리온도 증가에 대하여 거의 일정하나 L, C, LL 원사에서는 RSR이 증가하고 TSR은 감소하는데 이러한 현상은 LL 원사에서 가장 뚜렷하며 LL 원사에 80 °C의 선열처리를 가하였을 때에는 RSR에서 오히려 0.5% 신장함을 보여, 전형적인 선열처리에 의한 자발신장 현상

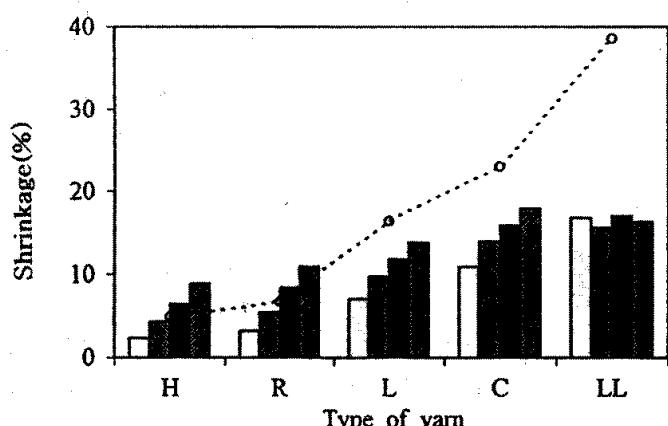


Figure 2. Variation of yarn shrinkage under small constraint with wet treatment temperature; (□) 80 °C, (▨) 95 °C, (■) 110 °C, (▨) 130 °C, (---) free shrinkage at 95 °C.

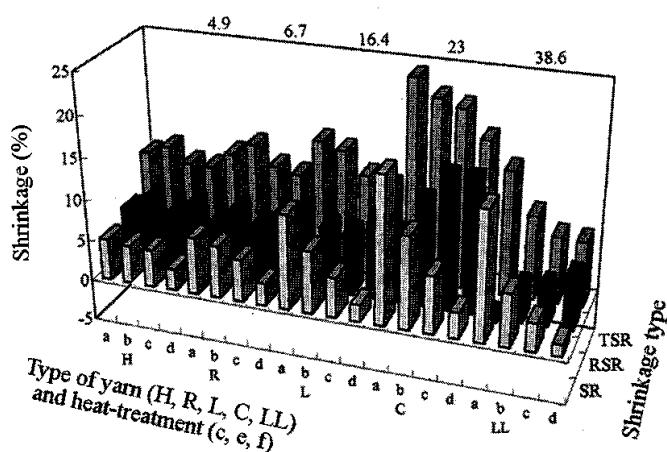


Figure 3. Variation of shrinkage with conditions under which each type of yarn is heat-treated preliminarily; (a)  $80^{\circ}\text{C} \times 2\text{ min}$ , (b)  $100^{\circ}\text{C} \times 2\text{ min}$ , (c)  $120^{\circ}\text{C} \times 2\text{ min}$ , (d)  $140^{\circ}\text{C} \times 2\text{ min}$ ; Upper value means free wet shrinkage.

을 나타내었다.

Figure 4는  $120^{\circ}\text{C}$ 에서 선열처리 시간에 따른 수축률 변화를 보인 것이다. 그 결과, 처리시간에 따라 H 원사는 SR이 미세하게 감소하며 RSR이나 TSR은 안정된 경향을 보이나 R, L, C, LL 원사는 처리시간에 따라 SR이 감소하고 RSR은 증가하며 TSR은 미세한 감소를 보임을 알 수 있는데, SR의 감소나 RSR의 증가현상은 LL 쪽일수록 심하였다. 이같은 사실은 실제 공정의 처리 시간을 감안하여 보면, 사이징과 같이 처리 시간이 2분 이내인 전열 처리 공정에서는 온도와는 달리 처리 시간에 따른 수축률 저하 정도의 차이는 미세할 것이며, 3가지 수축률의 변화에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 연신 온도인 것으로 판단된다.

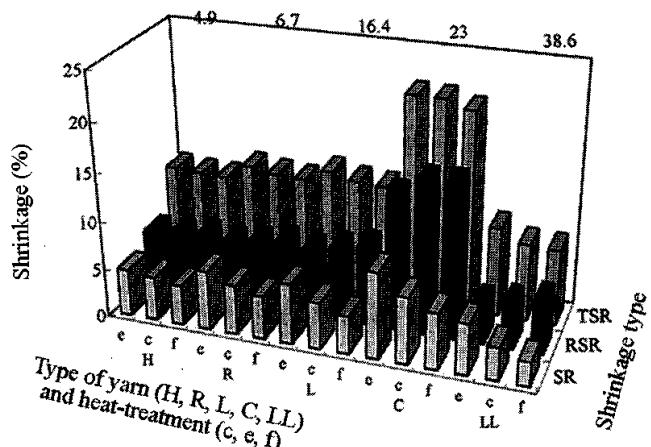


Figure 4. Variation of shrinkage with conditions under which each type of yarn is heat-treated preliminarily; (c)  $120^{\circ}\text{C} \times 2\text{ min}$ , (e)  $120^{\circ}\text{C} \times 30\text{ sec}$ , (f)  $120^{\circ}\text{C} \times 10\text{ min}$ ; Upper value means free wet shrinkage.

이같은 이유는 H나 R과 같이 연신 온도(hot plate temperature)가 각각  $150$ ,  $125^{\circ}\text{C}$  이어서 선열 처리 온도 이상에서 연신된 원사는 선열 처리 여부나 처리 조건에 따라 거의 수축률에 영향을 받지 않으며 단순히 TSR이 조금씩 감소하는 안정된 수축 거동을 나타내고 있으나 L, C, LL과 같이 연신 온도가 선열처리 조건보다 낮은 온도에서 연신된 원사는 선열 처리 조건이 강화될수록 SR이 급격히 감소하고 RSR이 증가하는 불안정한 수축 거동을 보이고 있다는 점이다.

한편, 선열처리에 따라 SR이 감소하지만 RSR은 오히려 증가하고 TSR은 점차 감소하는 현상은 5종 원사에서 공통적으로 나타나는데 그 이유는 다음과 같이 설명할 수 있겠다.

SR의 감소와 RSR의 상승현상은 상대적으로 낮은 온도에서 일정량의 수축이 가능하였던 원사가 특정온도의 선열처리를 받은 후 동일한 양의 수축을 하기 위하여는 더 높은 온도로 처리해야 하며, 이는 일종의 heat set 효과에 의하여 동일량의 수축이 가능한 수축 포인트가 고온으로 이동하기 때문이다. 따라서 선열처리 하지 않은 원사와 처리한 원사의 SR을 동일한 온도에서 측정시 후자가 낮아질 수 밖에 없게 되며, 본 실험에서 RSR의 측정 온도가 SR의 온도보다 높기 때문에 이 때 SR에서 발현되지 못하였던 수축이 발현되는 것이다.

한편 TSR의 감소에 따라 원사의 결정화도는 상승하여 무정형부가 상대적으로 적어지게 되면 수축시 무정형부의 기여도는 적어질 수 밖에 없다. 또한 결정화가 진행되면서 체인 풀딩이나 재배열 등의 체인 팩킹이 이루어지면 이후 열처리시 결정부의 수축 참여의 확률도 줄어들 수 밖에 없으므로, 선열처리 온도 상승에 따라 TSR은 자연히 감소하게 되는 것이다. LL이나 C와 같이 저온 연신에 의한 저결정화도의 원사에서 TSR의 감소가 급격한 것도, 동일한 선열 처리에도 결정화도의 상승이나 무정형부의 감소가 H나 R 원사 보다 크게 되어 총수축률의 감소에 더욱 큰 영향을 미치기 때문이다.

#### 4. 결 론

다양한 수축률 발현이 가능한 PET filament의 수축 특성을 알아보기 위하여 자유 수축률이 서로 다른 5종의 원사를 이용하여 장력, 습열조건, 선열처리에 따른 수축률의 변화를 자유수축률과 비교하였다. PET 원사의 수축률은 주로 연신 조건에 의하여 조절되기 때문에 상대적으로 낮은 연신비와 낮은 연신 온도일수록 높으며, 이를 높은 자유수축률을 갖는 원사는 장력 등의 구속이나 사이징 같은 열처리 조건이 미리 부가되면

초기 수축시 그 수축률이 저하하여, 미발현된 수축률이 잔류수축률로 차후의 heat set에서 나타나게 된다. 그리고 이때까지의 총 수축률은 선열처리의 온도와 처리시간이 증가할수록 점차 감소하였으며, 연신 온도 120 °C, 연신비 3.1 이상으로 연신되어 습열 자유수축률이 7% 이하인 원사는 장력이나 선열처리에 의한 영향이 상대적으로 적어 안정된 구조임을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. A. Ribnick, *Text. Res. J.*, **39**, 742(1969).
2. J. R. C. Pereira and R. S. Porter, *Polymer*, **25**,

877(1984).

3. W. O. Statton, J. L. Koenig, and M. J. Hannon, *Appl. Phys.*, **41**, 4290(1970).
4. J. H. Nobbs, D. I. Bower, and I. M. Ward, *Polymer*, **17**, 25(1976).
5. W. E. Morton and J. W. S. Hearle, "Physical Properties of Textile Fibers", Chap. 23, Textile Institute, UK, 1993.
6. T. Kitazawa and E. Hashi, *Sen-i Gakkaishi*, **32**, 359(1975).
7. R. Huisman and H. M. Heuvel, *J. Appl. Poly. Sci.*, **22**, 943(1978).