

合成纖維의 應力緩和現象
—PET의 應力緩和에 미치는 ion의 效果

任承淳 · 全漢容* · 鄭元教**

漢陽大學 工科學科 纖維工學科

*혜전전문대학 섬유과

**신경합섬(株) 연구소

(1985년 8월 14일 접수)

Study on the Stress Relaxation of Synthetic of Fibers
— Ion effects on the stress relaxation of PET —

Sung-Soon Im, Han Yong Chun,* and Won Kyo Chung**

Dept. of Textile, College of Eng., Hanyang Univ., Seoul, Korea

**Dept. of Textile, Hye Jeon Junior College, Hong Sung, Korea*

***Research Institute of Sun Kyung Synthetic Fiber Co.*

(Received August 14, 1985)

Abstract: The effects of draw ratio and ions (K^+ and Ca^{+2}) on the viscoelastic behavior of linear crystalline PET film in air, distilled water and ion solutions were investigated by the stress relaxation methods. The initial stress was increased with an increase of the draw ratio due to the increase of degree of crystallization and orientation, and also was increased with concentrations of ion because of strengthening effect of ions on the hydrogen bonds and van der Waal's force in PET. For the overall stress relaxation behaviors of PET film, the relaxation rate of the initial stage was increased with draw ratio and ion concentrations whereas that of later stage was decreased with draw ratio and an increase of ion concentration. Montgomery's equation and "Equilibration theory of transient phenomena" by Eyring were applied to interpret the stress relaxation behaviour of PET film.

1. 序 論

一般的으로 粘彈性高分子의 機械的 性質 및 粘彈性的 舉動은 分子配向 程度와 微細構造의 變化에 매우 敏感한 것으로 알려져 있다¹. 특히 緩和舉動은 아주 작은 變形에서조차 非線形성을^{2,3} 을 나타내며 時間依存性⁴ 또한 큰 것으로 알려져 있다. 이러한 緩和舉動中 變形이 一定할 때 時間에 따라 應力이 減少하는 現象인 應力緩和은 附加되는 變形率, 溫度, 結晶化度, 分子配向度 및 粘度, 分子量⁵ 등에 큰 영향을 받는다.

이들 上記 各 因子에 따른 粘彈性高分子의 應力緩和舉動에 關한 이제까지의 研究를 살펴보면 아래와 같다. Passaglia와 Koppehele⁶는 cellulose系의 應力緩和와 變形率과의 關係에서 應力緩和彈性率은 初期變形率이 작을수록 감소한다고 하였고, Nielson^{7,8} 등은 應力緩和速度에 대한 初期伸張率의 영향을 조사하여 應力-變形率 曲線에 있어서 初期伸張率이 線形영역 內에 存在할 경우에는 應力이 一定하게 減少하여 가나 非線形領域에 存在할 경우에는 指數函數的으로 減少한다고 하였다. 또 Capaccio^{1,10} 등은 溫度 및 結晶化度, 配向度の 應力緩和彈性率에 대한 영향을 살펴 溫度가 增加함에 따라서는 應力緩和彈性率을 減少하고 結晶化度, 配向度の 增加에 따라서는 增加하여간다고 보고하고 있다. 한편, Onogi와 Fukui¹¹ 등은 LDPE의 溫度에 따른 緩和彈性率變化를 分子의 mobile fraction에 依存한다고 하였다. 또 이와 같은 粘彈性的인 應力緩和舉動을 解析하기 위한 여러 形態의 力學的 model이 제시되었는데 Zener model¹², Grubb의 entanglement theory¹³, Peterlin의 分子model¹⁴, fiber composite model¹⁵ 그리고 Takayanagi¹⁶ 등의 model 등이 있다.

그러나 이들의 實驗結果와 理論 등은 모두 粘彈性高分子의 緩和舉動에 대한 巨視的인 側面的 研究로서, 纖維 및 結晶性高分子의 化學處理 등

에 依한 緩和舉動의 變化는 究明할 수가 없다. 따라서 高分子와 氣體, 蒸氣 및 化學藥品 등과의 相互作用을 밝혀 微視的인 側面 즉, 分子 level에서의 緩和舉動의 變化를 살펴보기 위한 方法으로 化學應力緩和方法이 대두되어 이제까지는 주로 고무材料에 많이 利用되어 왔다. 이와 같은 接近方法을 纖維 및 플라스틱에 처음 시도한 Katz와 Tobolsky¹⁷ 등은 羊毛의 熱固定 機構를 解明하기 위하여 水中 및 濃度가 다른 NaHSO₄나 中性鹽의 溶液中에서의 應力緩和舉動을 測定하여 緩和速度가 增加하는 理由를 二次結合의 切斷에 의한 緩和過程과 시스템結合의 切斷 및 再生에 依한 緩和機構의 合때문이라고 하였다. 最近에는 Kienzle-Sterzer¹⁸ 등은 NaCl 溶液中에서 Chitosan film의 應力緩和舉動을 測定하여 ion의 強度가 커짐에 따라 對 ion의 數가 增加하여 電氣的反撥力을 減少시켜 分子內部應力이 弱화되고 이로 因하여 分子內에 새로운 水素結合이 形成되며, ion의 強度가 클수록 緩和時間이 길어진다고 說明한 바 있다.

한편, polyester에 關하여서는 Hassan과 Kenneth¹⁹ 등이 水中에서 溫도와 時間에 따른 初期緩和彈性率의 變化를 測定하여, 溫度上昇과 침지時間이 증가할수록 緩和彈性率이 減少하는 것을 밝힌 바 있는데, 이 現象을 polyester 內의 水素結合과 Van der Waal's force 등의 弱化 現象때문이라고 하였다. 以上과 같이 polyester의 應力緩和舉動을 취급한 報文은 매우 적고 있다고 하여도 大部分이 巨視的인 視點에서 해석되고 있는 實情이다²⁰.

따라서 本 研究에서는 molecular chain order에서 PET film의 粘彈性的 應力緩和에 미치는 ion 및 延伸比의 效果를 考察하기 위하여 水系 및 ion 溶液中에서의 應力緩和舉動을 調査, 比較하고 Eyring²¹의 理論과의 對應性을 檢討한다.

2. 實 驗

2-1. 試料의 準備

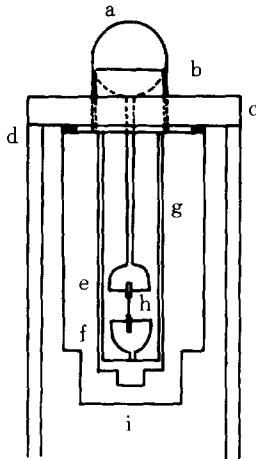
試料로는 polyethylene terephthalate(PET)

film(선경화학(株) 제품, 두께; 325 μm , 밀도: 1.35)을 Instron(UTM-4-100, Tensilon, Toyo Baldwin Co.)을 사용하여 crosshead speed: 5mm/min., 荷重: 100 kg·f, 初期試料長: 3cm로 82°C에서 延伸시킨후 이 溫度에서 10분간 setting 한 다음 均一한 延伸比의 試料를 선택하여 사용하였고 ion 溶液으로는 potassium chloride 및 calcium chlorid를 각각 증류수에 溶解시켜 농도를 $6.7 \times 10^{-2} \text{ M}$ 및 $1.34 \times 10^{-1} \text{ M}$ 로 만들어 사용하였다.

2-2. 應力緩和實驗

應力緩和條件은,

- 1) 공기中
- 2) 물속(증류수 사용)
- 3) ion 溶液中에서 行하였고, 1), 2), 3)의 경우는 Fig. 1과 같이 bath를 Instron의 crosshead에 부착하여 應力緩和實驗에 사용하였다. 이때 實驗條件은 crosshead speed: 5mm/min., 初期試料長: 3cm, 初期變形率: 4%로 하여 室溫에서 3시간 동안 실시하였다.



a : balance wheel
 b : load cell
 c : cross head
 d : lock level
 e : upper jaw
 f : lower jaw
 g : stand gauge
 h : specimen
 i : water bath

Fig. 1. Apparatus for stress relaxation experiment of PET films.

2-3. 結晶化度 測定

密度勾配管(carbon tetrachloride와 n-heptane 혼합系, 溫度: $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$)을 사용하여 延伸比에 따른 각 試料의 結晶化度を 다음 式²²으로부터 求하였다.

$$X_c(\%) = \frac{d - d_a}{d_c - d_a} \times 100 \quad (1)$$

여기서 X_c 는 부피분을 結晶化度, d는 延伸比에 따른 各 試料의 密度, d_c, d_a 는 各 各 PET의 結晶 및 非結晶相의 密度로서 $d_c = 1.455 \text{ g/mol}$, $d_a = 1.335 \text{ g/mol}$ 이다.

2-4. 複屈折 測定²³

延伸比에 따른 各 試料의 overall한 配向度を 관찰하기 위하여 波長이 546nm인 單色光을 利用한 偏光현미경(Labophot-POL-Nickon Co.)으로 retardation을 測定하여 $n_{\parallel} - n_{\perp}$ 을 求하였다.

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = R/D \quad (2)$$

여기서 Δn 은 複屈折, n_{\parallel} 은 延伸方向의 屈折率, n_{\perp} 은 光線軸과 延伸方向에 수직인 方向에서의 屈折率, R은 retardation, D는 film의 두께이다.

3. 結果 및 考察

3-1. 延伸에 의한 構造變化

Fig. 2는 式(1)로부터 求한 各 試料의 結晶化度を 延伸比에 對하여 plot한 것이다. 結晶化도는 延伸比에 따라 증가함을 보이고 있는데 이는 一般的으로 잘 알려진 사실이다. 한편, 配向度を 얻기 위하여 式(2)에 따라서 얻어진 複屈折값들을 延伸比에 對해 plot하면 Fig. 3과 같다. 複屈折값이 延伸比에 따라 거의 직선적으로 증가함을 보이고, 이로부터 延伸에 의하여 配向도가 向上되었음을 알 수 있다.

3-2. 應力緩和

空氣, 水, ion 溶液下에서 未延伸 및 延伸 PET의 緩和舉動을 $\log(\text{stress})$ vs. time으로 plot하면 Fig. 4~7과 같다.

合成纖維의 應力緩和現象

各各의 경우 緩和初期에서 接線의 기울기(緩和速度)는 뚜렷하지는 않으나 延伸比가 增加함에 따라 급해지는 傾向을 보이는데 이는 Fig. 2, 3에서 考察한 바와 같이 延伸에 依한 結晶化度

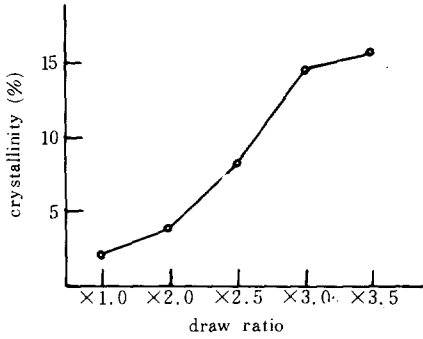


Fig. 2. Relationship between draw ratio and crystallinity.

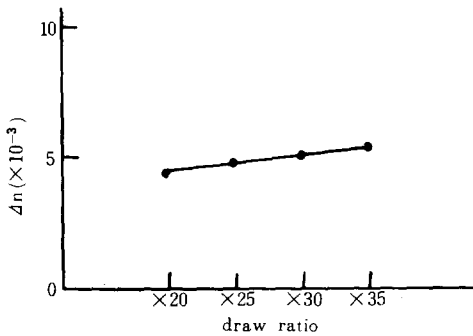


Fig. 3. Relationship between draw ratio and birefringence.

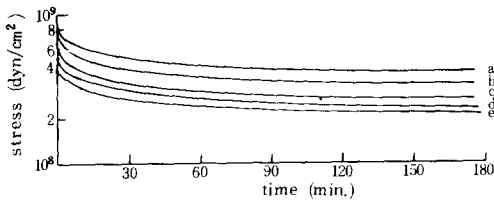


Fig. 4. Stress relaxation curves of PET film in air.
a : 3.5, b : 3.0, c : 2.5 d : 2.0, e : 1.0 \times 3.5

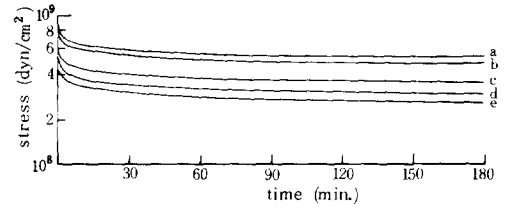


Fig. 5. Stress relaxation curves of PET film in distilled water.
a : 3.5, b : 3.0, c : 2.5, d : 2.0, e : 1.0

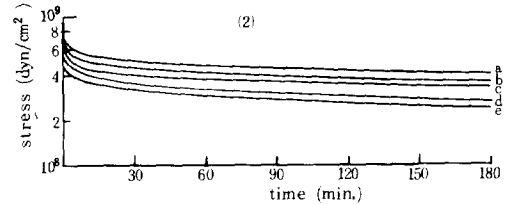
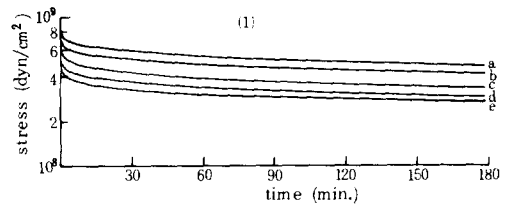


Fig. 6. Stress relaxation curves of PET film (1) 6.7×10^{-1} M KCl (2) 6.7×10^{-2} M CaCl_2
a : 3.5, b : 3.0, c : 2.5, d : 2.0, e : 1.0

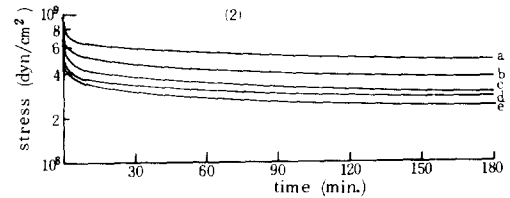
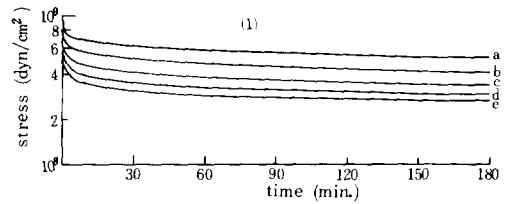


Fig. 7. Stress relaxation curves of PET film (1) 1.34×10^{-1} M KCl (2) 1.34×10^{-1} M CaCl_2
a : 3.5, b : 3.0, c : 2.5, d : 2.0, e : 1.0

및 配向度의 增加로 因하여 緩和가 빠르게 進行됨을 示唆한다. 또한 緩和初期에 있어서 Fig. 4의 空氣狀態와 Fig. 5~7의 물 및 ion 溶液狀態를 比較하여 보면 後者의 경우, 緩和가 더 빠르게 進行됨을 보이고 있으며, 같은 ion 溶液의 경우 濃度가 클수록, ion의 種類에 따라서는 Ca^{+2} 의 경우가 緩和初期의 기울기가 급해짐을 알 수 있는데 3-3項에서 論하는 바와 같이 ion의 量 및 強度에 依하여 水素結合이나 Van der Waal's force 등의 補強되었기 때문이라고 생각된다. 이는 初期 緩和應力을 延伸比 및 測定條件에 따라 整理한 Table 1에서 알 수 있듯이 初期 緩和應力은 延伸比에 따라서 增加하는데 Fig. 2~3에서 처럼 延伸에 依한 結晶化度 및 配向度의 增加에 기인하며, 또 ion의 濃度가 같을 경우 K^+ 보다는 Ca^{+2} 의 初期緩和應力이 큰 것은 ion의 強度 (ion 濃度에 比例하고 ion價의 제곱에 比例하는 量)가 커짐에 따라 PET 分子 사이에 形成되어 있는 水素結合 및 Van der Waal's force에 ion이 관여하여 結合力을 補強시키기 때문이라고 추측된다. 또한 延伸比에 따라 初期緩和彈性率 (初期緩和應力/初期 strain 여기서 4%로 一定함)의 非線形性이 보이는데 이는 延伸에 의한 微細構造의 不均一한 變化때문으로 생각되며, 應力緩和過程에서 發生하는 PET의 微細構造變化를 X-ray회折, IR 등에 依하여 규명하여야만 보다 完全한 解析이 可能하다고 사료된다.

Fig. 4~7을 살펴보면 時間에 따른 緩和應力의 變化가 緩和初期領域에서는 非線形的으로, 緩和後期領域에서는 線形的임을 알 수 있는데 이는 PET의 應力緩和舉動을 緩和速度가 빠르고 緩和應力이 比較的 작은 機構와 緩和速度가 느리고 緩和應力이 큰 機構 (後期領域)의 合으로 나타낼 수 있음을 뜻한다. 따라서 Montgomery²⁴와 Eyring²⁵ 등이 羊毛, 綿, Saran 등의 應力緩和舉動에 適用한 式(3)을 利用하여 解析하고자 한다.

$$\sigma = \sigma_1^* + \sigma_2^* \tag{3}$$

$$\begin{cases} \sigma_1^* = \sigma_1 \exp(-r_f t) \\ \sigma_2^* = \sigma_2 \exp(-r_b t) \end{cases} \tag{4}$$

여기에서 σ 는 全緩和應力, σ_1^* , σ_2^* 는 各各 初期와 後期の 緩和機構의 應力, σ_1 , σ_2 는 各各의 初期應力, r_f 와 r_b 는 各各의 緩和速度常數이며 t 는 時間을 나타낸다 ($r_f, r_b, \sigma_1, \sigma_2$ 를 求하는 方法은 Appendix I에 나타냈다). σ_1 과 σ_2 를 延伸比 및 測定條件에 따라 나타낸 것이 Table 2, 3이며, r_f, r_b 에 關하여 나타낸 것이 Table 4, 5이다. Table 2, 3에서 σ_1 과 σ_2 는 延伸에 依하여 增加되며, Table 4, 5에서 延伸比 增加에 따라 r_f 는 增加하는 反面, r_b 는 減少하는 것을 볼 수 있다. 이는 延伸에 依하여 σ_1^* 를 支配하는 hard segment는 外力에 대하여 應答

Table 1. The Initial Relaxation Stress of PET Film ($\times 10^8$ dyn/cm²)

solvent draw ratio	air	distilled water	KCl		CaCl ₂	
			a*	b*	a*	b*
$\times 1.0$	4.08	4.24	4.50	4.50	4.80	4.95
$\times 2.0$	5.12	5.36	5.42	5.53	5.45	5.57
$\times 2.5$	6.42	6.50	6.58	6.64	6.61	6.70
$\times 3.0$	7.86	7.92	7.98	8.02	8.00	8.10
$\times 3.5$	9.05	9.07	9.12	9.20	9.17	9.50

a* : $6.7 \times 10^{-2}M$
b* : $1.34 \times 10^{-1}M$

Table 2. The Effect of Draw Ratio on the Stress σ_1 ($\times 10^8$ dyn/cm²)

solvent draw ratio	air	distilled water	KCl		CaCl ₂	
			a*	b*	a*	b*
$\times 1.0$	0.89	0.93	1.11	1.13	1.17	1.20
$\times 2.0$	1.19	1.22	1.25	1.31	1.27	1.33
$\times 2.5$	1.62	1.67	1.74	1.78	1.77	1.83
$\times 3.5$	2.25	2.27	2.28	2.30	2.29	2.32
$\times 3.5$	3.01	3.02	3.04	3.07	3.07	3.17

a* : $6.7 \times 10^{-2}M$
b* : $1.34 \times 10^{-1}M$

이 빨라졌고 즉, 單純 Voigt model에서 spring의 彈性率은 增加되었고 dashpot의 粘度는 減少했음을 의미하는데 이를 PET 構造와 連關지으면 延伸에 依한 結晶化로 hard segment가 增

Table 3. The Effect of Draw Ratio on the Stress σ_2 ($\times 10^8$ dyn/cm²)

solvent draw ratio	air	distilled water	KCl		CaCl ₂	
			a*	b*	a*	b*
$\times 1.0$	3.19	3.31	3.39	3.69	3.53	3.75
$\times 2.0$	3.93	4.14	4.17	4.22	4.18	4.24
$\times 25$	4.80	4.83	4.84	4.84	4.83	4.85
$\times 3.0$	5.61	5.65	5.70	5.72	5.71	5.78
$\times 3.5$	6.03	6.04	6.08	6.13	6.10	6.33

a* : 6.7×10^{-2} M
b* : 1.34×10^{-1} M

Table 4. The Initial Relaxation Rate r_f (min⁻¹) of PET Film

solvent draw ratio	air	distilled water	KCl		CaCl ₂	
			a*	b*	c*	ab*
$\times 1.0$	0.057	0.058	0.058	0.059	0.059	0.069
$\times 1.0$	0.059	0.062	0.064	0.067	0.066	0.069
$\times 2.5$	0.066	0.067	0.069	0.072	0.070	0.075
$\times 3.0$	0.070	0.071	0.072	0.074	0.074	0.077
$\times 3.5$	0.072	0.073	0.075	0.078	0.077	0.079

a* : 6.7×10^{-2} M
b* : 1.34×10^{-1} M

Table 5. The Later Relaxation Rate r_b (min⁻¹) of PET Film

solvent draw ratio	air	distilled water	KCl		CaCl ₂	
			a*	b*	a*	b*
$\times 1.0$	0.0026	0.0024	0.0022	0.0019	0.0020	0.0017
$\times 2.0$	0.0024	0.0023	0.0020	0.0017	0.0019	0.0015
$\times 2.5$	0.0021	0.0021	0.0018	0.0016	0.0017	0.0014
$\times 3.0$	0.0017	0.0016	0.0014	0.0012	0.0013	0.0011
$\times 3.5$	0.0013	0.0012	0.0009	0.0006	0.0008	0.0005

a* : 6.7×10^{-2} M
b* : 1.34×10^{-1} M

加되었기 때문이라고 생각된다. 한편, σ_2^* 를支配하는 soft segment는 外力에 對하여 應答이 느려졌는데 이는 dashpot의 粘度增加 즉 延伸에 依한 soft segment의 配向으로 因하여 分子間 摩擦力이 增加됐음을 의미하는 것이라고 생각된다. 따라서 σ_1 의 增加는 延伸에 依한 結晶化를, σ_2 의 增加는 延伸에 依한 非晶部分의 配向을 意味한다고 할 수 있다. 또, 同 延伸比에서 r_f 값은 $\text{CaCl}_2 > \text{KCl} > \text{증류수} > \text{空氣}$ 順으로 크며, r_b 는 反對傾向을 보이는데 이는 ion이 soft segment에도 hard segment에도 作用함을 뜻한다.

同 ion 濃度인 경우는 r_f 에 있어서 Ca^{+2} 쪽이 r_b 에 있어서는 K^+ 쪽이 더 크게 나타나는데 이는 ion의 補強效果가 Ca^{+2} 쪽이 더욱 큼을 意味한다. 同一 ion인 경우에는 濃度가 進할수록 r_f 는 증가하고 r_b 는 감소하며 σ_1, σ_2 는 增加한다.

以上은 機械的舉動 側面에서 考察한 것이나 ion의 效果를 熱力學的으로 考察하여 微視的인 側面에서 應力緩和現象을 說明한 Eyring²⁵의 “轉移現象의 平衡理論”을 導入하여 緩和初期領域을 해석하고자 한다.

“轉移現象의 平衡理論”이란 系가 非平衡狀態에서 平衡狀態로 轉移될 때 應力이 弛緩되는 方向으로 流動이 進行되어 에너지장벽을 넘어 새로운 平衡位置로 相對的인 變位가 發生하는 現象을 意味하며 式(5)로 나타내진다.

$$-\frac{d \ln(f/f_0)}{dt} = K_f(e^{\alpha_1 f/f_0} - e^{-\alpha_2 f/f_0}) \quad (5)$$

여기에서 $\alpha_1 = \mu \lambda \lambda_2 \lambda_3 / kT$, $\alpha_2 = (1 - \mu) \lambda \lambda_2 \lambda_3 / kT$, f 는 緩和應力, f_0 는 初期緩和應力, $\lambda_2 \lambda_3$ 는 緩和座席의 斷面積, λ 는 平衡位置間的 거리, k 는 Boltzmann常數, K_f 는 specific rate of forward reaction, μ 는 位置에너지 장벽으로 對稱일 경우 1/2 이 된다.

式(5)에서 緩和座席이라 함은 平衡狀態로부터 變位된 chain segments로 생각할 수 있으며

Fig. 8은 式(5)를 해석적으로 나타낸 그림이다. 한편, 式(5)의 右邊 괄호의 第2項은 recovery

term 으로 應力緩和 初期段階에서는 forward reaction 만 進行되므로 무시할 수 있다. 따라서 式(5)는 式(6)과 같이 되며, 式(5)를 實驗値에 適用하여 α_1, K_f 를 구할 수 있는데, 그 方法을

Appendix II 에 說明하였다.

$$-\frac{d \ln(f/f_0)}{dt} = K_f e^{\alpha_1 f / f_0} \quad (6)$$

式(6)로부터 求한 α_1, K_f 를 各各 延伸比와 測定條件에 따라 整理한 것이 Table 6 과 7이다. Table 6 에서 緩和座席의 크기에 關係되는 常數 α_1 은 延伸比에 따라 減少함을 보이는데 이는 Kistler²⁶ 등의 結果와도 잘 一致하고 있다. 그리고 ion의 強度가 클수록 또 濃度가 진할수록 α_1 이 減少하는 것은 ion에 依한 緩和座席의 減少 換言하면 ion에 依한 chain segment間 結合力 強化를 意味한다.

Table 7에서 K_f 는 延伸比 및 ion 濃度의 增加에 따라 增加하고 있는 것을 알 수 있는데 이는 式(4)로부터 얻어진 r_f 값들과 비슷한 傾向을 보이고 있으나 K_f 가 r_f 에 비하여 훨씬 敏感하게 變하므로 初期領域의 緩和에 關한 한 Eyring의 理論이 더 適應性이 좋다는 것을 알 수 있다.

또한 緩和初期領域과 後期領域에서의 緩和時間 τ_1, τ_2 (各各 σ_1^*, σ_2^* 의 緩和時間으로 $\sigma_1^* = \frac{\sigma_1}{e}, \sigma_2^* = \frac{\sigma_2}{e}$ 가 되는 時間을 意味한다)를 式(4)의 r_b 와 r_f 로부터 求하여 그 結果를 Table 8에 나타냈는데 2個의 緩和時間이 存在함을 보이고 있다. 이렇게 2개의 緩和時間을 나타내는 것은 Lasater²⁷ 등이 綿纖維를 對象으로 한 實驗에서 0.1분과 1,000분을 얻었으며 Eyring²¹등은 saran의 경우 4분과 65분의 2

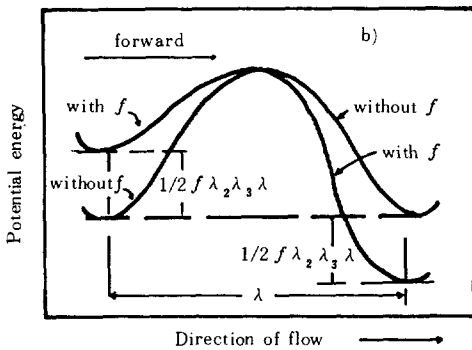
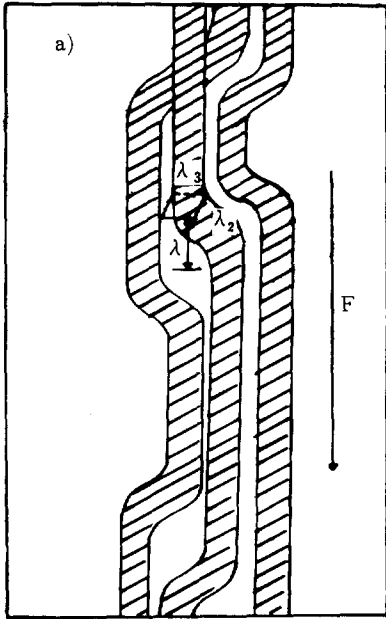


Fig. 8. a) Simplified representation indicating voids or holes into which segments of molecules can jump, thus relaxing stress.
b) Diagram indicating how an applied stress alters the potential energy barrier a flowing molecular segment must surmount as it flows from one equilibrium position to the next.

Table 6. The Relaxation Site, α_1 , of PET Film

solvent draw ratio	air	distilled water	KCl		CaCl ₂	
			a*	b*	a*	b*
×1.0	26.18	25.95	24.38	21.67	22.41	19.29
×2.0	23.23	22.67	21.49	18.44	19.71	17.74
×2.5	20.71	19.17	17.87	18.53	17.87	16.71
×3.0	17.43	16.81	16.07	15.42	15.77	15.24
×3.5	16.24	15.74	15.43	14.97	14.87	14.28

a*: 6.7×10^{-2} M

b*: 1.34×10^{-1} M

Table 7. The Relaxation Rate Constant, K_r (min^{-1}) of PET Film

Solvent draw ratio	air	distilled	KCl		CaCl ₂	
		water	a*	b*	a*	b*
×10	1.3×10^{-10}	2.53×10^{-10}	3.71×10^{-10}	6.79×10^{-10}	6.01×10^{-10}	1.30×10^{-9}
×20	2.25×10^{-9}	4.01×10^{-9}	8.03×10^{-9}	1.10×10^{-8}	9.73×10^{-9}	2.77×10^{-8}
×25	2.00×10^{-8}	2.81×10^{-8}	5.99×10^{-8}	9.76×10^{-8}	9.04×10^{-8}	2.37×10^{-7}
×30	7.78×10^{-8}	1.01×10^{-7}	3.11×10^{-7}	6.74×10^{-7}	4.31×10^{-7}	7.99×10^{-7}
×35	2.20×10^{-7}	2.78×10^{-7}	4.36×10^{-7}	7.73×10^{-7}	6.79×10^{-7}	4.40×10^{-6}

a* : 6.7×10^{-2} M
b* : 1.34×10^{-1} M

Table 8. The Relaxation Time τ_1 and τ_2 of PET Film. (min)

relaxation time	Solvent draw ratio	a air	distilled water	KCl		CaCl ₂	
				a*	b*	a*	b*
				τ_1	× 1.0	17.5	17.2
	× 2.0	17.0	16.1	15.6	15.0	15.2	14.5
	× 2.5	15.2	15.0	14.5	13.9	14.3	13.3
	× 3.0	14.3	14.1	13.9	13.5	13.5	13.0
	× 3.5	13.9	13.7	13.3	12.8	13.0	12.7
τ_2	× 1.0	385	417	455	526	500	588
	× 2.0	417	435	500	588	526	667
	× 2.5	476	476	556	625	588	714
	× 3.0	588	625	714	833	769	909
	× 3.5	769	833	1111	1667	1250	2000

a* : 6.7×10^{-2} M
b* : 1.34×10^{-1} M

개의 緩和時間을 報告하고 있다. Table 8의 PET film의 경우, τ_1 은 延伸比와 ion의 濃度 및 ion 種類에 따라 짧아지고 있는데 이는 이미 前述한 r_f 의 增加理由와 같다. 또 緩和後期領域을 支配하는 機構 σ_2^* 의 緩和時間 τ_2 도 r_b 를 說明하였던 같은 理由로 延伸比 增加에 따라 길어지며 ion 濃度の 增加, 強度の 增加에 따라 함께 길어진다. 이는 ion의 濃도가 클수록 緩和時間이 느려진다는 Kienzle-Sterzer¹⁸ 등의 結果와 비슷한 傾向을 보인다.

3-3. ion의 影響

一般的으로 高分子材料의 膨潤度는 式(7)로부

터 求하는 것이 보편적이거나 本 實驗에서는 水系나 ion 溶液中에서 무게變化를 거의 감지할 수 없었다.

$$1/v_2 = 1 + \frac{(W_s - 1) \rho}{(W_d - 1) \rho_s} \quad (7)$$

여기에서 v_2 는 膨潤狀態의 에서 試料의 係積分率, W_s 는 膨潤狀態의 試料重量, W_d 는 乾燥狀態의 試料重量, ρ_s 는 膨潤溶液의 密度이고 ρ 는 試料의 密度로 1.33g/cm^3 이다.

그러나 3-2項의 應力緩和의 緩果에서도 알 수 있듯이 PET film의 緩和舉動은 ion에 의하여 影響을 받고 있음을 알 수 있다. 이는 重量變化로는 感知할 수 없는 量의 ion이 PET film 内部로 浸透하고 있음을 示唆하는 것이라고 생각할 수 있다. 이는 Peterlin²⁸이 報告한 바와 같이 高分子의 自由體積보다 penetrant의 크기가 작고 interaction이 없는 경우에도 penetrant를 收容하기 위한 最小 void size가 高分子의 平均自由體積보다 작기 때문에 高分子의 微細構造에 影響을 미치지 않고 ion이 침투할 수 있다는 것과 一致한다.

모든 實驗結果에서 Ca^{+2} ion의 影響이 K^+ ion의 影響보다 크게 나타난 것은 Ca^{+2} ion이 K^+ ion보다 ion強度가 클 뿐만이 아니라 Ca^{+2} ion의 크기 (ion 半徑 0.99\AA)가 K^+ ion의 크기 (ion 半徑 1.33\AA)보다 작기 때문이라고 생각할 수 있다.

4. 結 論

PET film의 應力緩和舉動에 영향을 미치는 延伸比 및 ion의 效果를 檢討하기 위하여 空氣, 및 ion의 溶液狀態에서 應力緩和 實驗을 行한 結果가 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) ion溶液에 依한 PET film의 膨潤은 重量變化로는 感知할 수 없을 정도로 작으나 極微量의 ion이라 할지라도 film 内部의 stress에는 큰 영향을 미친다.

(2) 緩和舉動을 初期領域과 後期領域의 두 領域으로 나누어 考察할 수 있으며 各各의 緩和初期應力 σ_1, σ_2 는 延伸比에 따라 增加하며 이는 結晶化度 및 配向度の 增加에 기인한다. 한편, ion 濃度 및 ion 強度에 따른 σ_1, σ_2 의 增加 현상은 PET 分子 사이의 水素結合과 van der Waal's force 등에 補強效果가 作用되었기 때문이다.

(3) 緩和速度常數는 緩和前期에서 延伸比와 ion 濃도에 따라 增加하며 (K_f, r_f 增加) 緩和後期에는 減少한다 (r_b 減少).

(4) 緩和座席의 크기는 延伸比, ion 濃도에 따라 減少하였다.

Appendix I

式(3)에 式(4)를 넣어 양변에 ln을 취하면 式(a)가 된다.

$$\ln \sigma = \ln (\alpha e^{-r_f t} + \sigma_2 e^{-r_b t}) \quad (a)$$

Fig. 4~7의 log(stress) vs. time의 應力緩和曲線은 後期領域에서는 線形的으로 나타난다. 여기에서 r_f 가 크다고 假定하면 (a)의 괄호 안의 앞의 項은 全應力 σ 에 영향을 미치지 않게 된다. 따라서 式(a)는,

$$\ln \sigma = \ln \sigma_2 - r_b t \quad (b)$$

로 된다.

本 實驗에서는 線形으로 나타나는 後期領域을 60分 以後로 잡아 處理하였다. 그러나 實驗曲線으로부터 接線을 그어 얻는 方式은 매우任意的이므로 회로계산하여 σ_2 와 r_b 를 구하고 이

를 (a)에 代入하여 整理하면,

$$\ln (\sigma - \sigma_2 e^{-r_b t}) = \ln \sigma_1 - r_f t \quad (c)$$

로 된다. (c)에서 σ 는 實驗值를 σ_2 , r_b 는 (b)에 의하여 求한 값을 쓰면 모든 時間대에서 t와 $\ln (\sigma - \sigma_2 e^{-r_b t})$ 를 回路計算하여 r_f 를 구하고, σ_1 은 initial stress σ_0 에서 σ_2 를 뺀 값으로 얻을 수 있다.

Appendix II.

熱力學的으로 relaxation 初期에서는,

$$-\frac{d \ln (f/f_0)}{dt} = K_f e^{\alpha_1 f/f_0} \quad (d)$$

가 成立한다.

式(d)는 緩和가 轉移平衡狀態를 이루어 $\ln f$ vs time의 graph에서 직선을 이루지 않는 부분에서 成立하는 것이다. 따라서 本實驗에서는 5分 以下の 初期data로 해석한다. 式(d)에서 f/f_0 대신 σ/σ_0 를 代入하면 式(e)가 된다.

$$-\frac{d \ln (\sigma/\sigma_0)}{dt} = K_f e^{-\alpha_1 \sigma/\sigma_0} \quad (e)$$

σ 는 時間의 函數이므로 $\sigma(t)$ 로 表示하고 (e)를 정리하여 양변에 ln 취하면,

$$\ln \left(-\frac{d \ln \sigma(t)}{dt} \right) = \ln K_f + \alpha_1 \frac{\sigma(t)}{\sigma_0} \quad (f)$$

이 된다. 평균값정리를 利用, data를 10秒단위 以下로 나누어 分析하면,

$$\left. \frac{d \ln \sigma(t)}{dt} \right|_{t = \frac{t_2 - t_1}{2}} \approx -\frac{\ln(t_2) - \ln(t_1)}{t_2 - t_1} \quad (g)$$

(但, $0 < t_2 - t_1 < 10$ 秒)

이 成立한다. 여기에서 $\sigma(t)$, $\frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1}$ 을 회로계산하여 K_f, α_1 을 求한다.

감사의 말씀: 本 研究는 1984年度 後期 科學財團의 지원 연구비를 수행되었기에 관계기관에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. K. Yip and H. L. Williams, *J.*

- Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1217(1976).
2. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York, 1970.
 3. J. Kubat, 4th International Congress on Rheology, 281(1965).
 4. G. W. Becker and H. J. Rademacher, *J. Polym. Sci.*, **33**, 282 (1962).
 5. J. Lamb, *ibid*, 317 (1965).
 6. H. Passaglia, H. P. Koppehele, *J. Polym. Sci.*, **33**, 282 (1958).
 7. L. E. Nieslson, *Mechanical Properties of Polymers and Composite*, Dekker, Ne York, 1974.
 8. Y. Yamaguchi, 4th International Congress on Rheology, 283 (1965).
 9. G. Capacicio et al., *J. Polym. Sci.*, **18**, 301(1980).
 10. H. G. Zachman, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 966 (1979).
 11. S. Onogi, Y. Fukui, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 5, 1067 (1967).
 12. J. Jansa et al., *Tex. Res. J.*, **48**, 238 (1978).
 13. D. T. Grubb, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 165(1983).
 14. A. Peterline, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 183 (1977).
 15. H. Cox, *Br. J. Appl. Phys.*, **3**, 72 (1952).
 16. M. Takayanagi et al., *J. Polym. Sci.*, **C 15**, 263(1968).
 17. S. M. Katz and A. V. Tobolsky, *Tex. Res. J.*, **C 20**, 87(1950).
 18. Kienzle-Sterzer et al., *Macromolecules*, **15**, 631(1992).
 19. M. B. Hassan and H. Kenneth, *Tex. Res. Jo*, **52**, 286(1982).
 20. R. P. Daubeny et al., *Proc. R. Soc. London Ser. A.*, 226, 531(1954).
 21. H. Eyring et al., *Tex. Res. Jo*, **22**, 246 (1952).
 22. J. Brandrup et al., *Polymer Handbook*, 2nd Ed., 1975.
 23. P. J. Makarewicz et al., *J. Polym. Sci.*, **16**, 1545(1978).
 24. D. J. Montgomery et al., *Tex. Res. J.*, **22**, 778(1952).
 25. H. Eyring et al., *Tex. Res. Jo*, **43**, 316 (1973).
 26. S. S. Kistler, *J. Appl. Phys.*, **11**, 769 (1940).
 27. J. A. Lasater et al., *Tex. Res. Jo*, **23**, 227(1953).
 28. A. Peterlin., *Pure. Appl. Chem.*, **39**, 239(1974).