폴리프로필렌 용융방사 공정에서 분자량 분포가 구조 및 물성에 미치는 영향

현 정 훈 , 김 상 용
서울대학교 섬유고분자공학과

1. 서론

Polypropylene(PP) 섬유의 인장 성질은 결정 영역과 비결정 영역의 분자 배향, 결정화도와 깊은 관련을 가진다. 일반적으로 분자 배향이 증가하면 초기탄성계수와 항복응력, 절단응력은 증가하고 절단신도는 감소하게 된다. 용융방사 공정에서 섬유의 배향도와 결정화도에 미치는 인자로는 방사 속도, 방사 온도, 토출량, 연신 속도, 연신비, 평균 분자량, 분자량 분포 등이 있다. 이러한 인자들에 대한 체계적인 연구가 진행되어 왔던 반면 분자량 분포가 물성에 미치는 영향은 상대적으로 덜 연구되어 있는 실정이다. 1980년대에 들어오면서 Spruiell 등에 의해 PP 용융방사에서 분자량 분포가 유변학적 성질에 미치는 영향을 연구한 것[1]을 필두로 Fan 등에 의해 분자량 분포가 PP 방사 및 연신 섬유의 구조 및 성질에 중요한 영향을 준다는 연구가 최초로 이루어졌다. 그리고 최근에는 Spruiell 등[2, 3]과 Andreassen 등[4, 5]에 의해 비교적 활발한 연구가 진행되고 있다. Flood 등[6]의 PP 필름에 대한 실험에서는 분자량 분포가 넓어질수록 절단응력과 초기탄성계수가 증가하고 절단신도는 감소했고, Spruiell 등[3]의 PP 섬유에 대한 실험에서는 분자량 분포가 넓어질수록 초기탄성계수와 절단신도는 증가하고 절단응력은 감소했다.

본 연구에서는 MI(melt index)가 8, 15~16.5, 35~38의 세 영역에 대해 각각의 영역에서 분자량 분포가 좁은 시료와 넓은 시료에 대해서 용융방사를 했다. 그리고 연신사들의 초기탄성계수, 절단응력, 절단신도 등의 인장성질들을 비교하고 WAXS와 복굴절률 등의 측정을 통해 결정화도와 배향도 등의 섬유 구조의 변화를 비교했다.

2. 실험

2.1 시료

본 실험에 사용한 시료의 명세는 다음과 같다.

제품명	MI	$\overline{M_w}$	$\overline{M_n}$	$\overline{M_w}/\overline{M_n}$	회사명
FR-152	8	311117	58325	5.334	호남석유화학
SFC-150B	8	285307	31781	8.977	호남석유화학

제품명	MI	$\overline{M_w}$	$\overline{M_n}$	$\overline{M_w}/\overline{M_n}$	회사명
PP-173	16.5	262603	61530	4.268	대림 산업
SFI-160P	15	269801	23832	11.321	호남석유화학
PP-185	38	192037	31538	6.089	대림 산업
SFR-170H	35	210463	26867	7.834	호남석유화학

2.2 용융방사 및 연신

PP를 Uenoyama Kiko사의 실험용 방사기(SB25X24)로 용융방사하고 연신하였다. 고화는 air-quenching 조건으로 했으며 방사 속도는 MI가 8인 것과 15~16.5인 것은 300, 400, 500 m/min, MI가 35~38인 것은 150, 200, 250 m/min의 속도, 연신은 MI가 8인 것과 15~16.5인 것은 3, 3.5, 4, 4.5, 5 배로 MI가 35~38인 것은 4, 4.5, 5, 5.5, 6 배로 실험하였다. 모든 시료에 대해서 방사온도는 200 ℃, 연신온도는 80 ℃로 했다. 그리고 토출량은 2.00~2.04 (g/min) 정도로 유지했다.

2.3 측정

방사 연신한 시료를 Zwick 1425를 사용하여 인장 시험하였다. 이때 시험편의 파지거리를 20 cm로 하였고 crosshead speed는 40 cm/min의 조건으로 하였다.

시료의 전체적인 배향성을 측정하기 위해서 Nikon사의 Optiphot-Pol 104 편광 현미경을 사용하여 복굴절률을 측정했다. 복굴절률은 546 nm 파장의 백색광을 사용하여 시료를 통한 빛의 지연(retardation)을 측정하고, 이를 시료의 지름으로 나누어 계산했다.

복굴절률, 결정화도 값과 조합하여 비결정 배향도를 구하기 위하여, Rigaku Denki사의 Rotaflex를 사용하여 시료의 결정 배향도를 측정했다. 이때 광원은 Cu-Kα radiation으로 했다.

시차열분석(DSC)을 통해서 시료의 결정화도를 결정하였다. 승온 속도는 10 ℃/min로 했다.

3. 실험 결과

Fig. 1, 2, 3 에 500 m/min 으로 방사한 MI 8인 두 시료의 변화를 표시하였다. 분자량 분포가 넓은 것(SFC-150B)과 좁은 것(FR-152) 모두 연신비의 증가에 따라 초기탄성계수와 절단응력이 비교적 균일하게 증가하고 있다. 그리고 분자량 분포가 좁은 것이 넓은 것보다 초기 탄성계수와 절단응력이 더 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 반면 절단신도는 분자량 분포가 좁은 것이 넓은 것보다 작게 나타난다. 이는 방사, 연신과정에서 상대적으로 좁은 분자량 분포의 것이 넓은 분자량 분포의 것보다 초기의 인장력의 작용에 대한 저항이 더 큰 구조를 형성하게 되기 때문으로 생각된다.

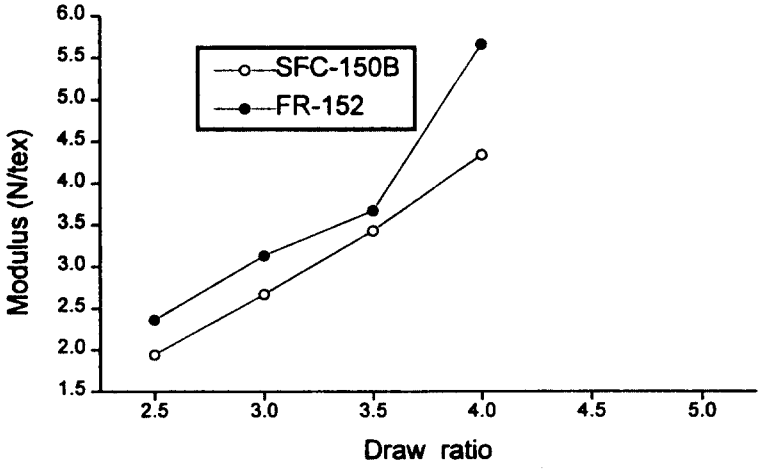

Fig. 1 Effect of MWD on modulus of filaments with 8 MI spun at 500 m/min

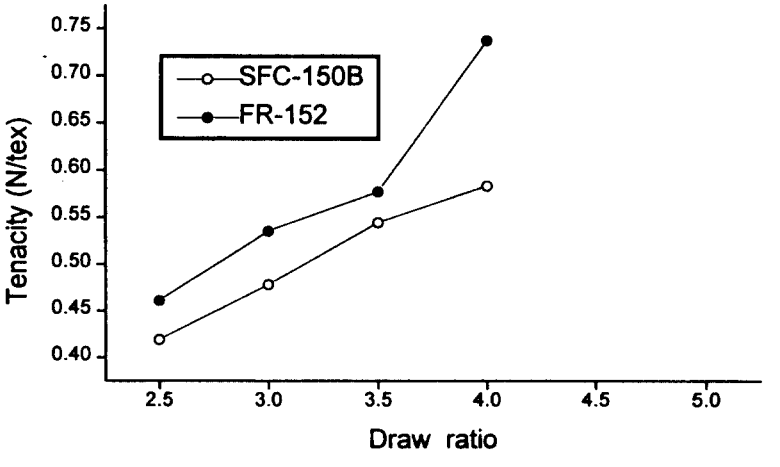

Fig. 2 Effect of MWD on tenacity of filaments with 8 MI spun at 500 m/min

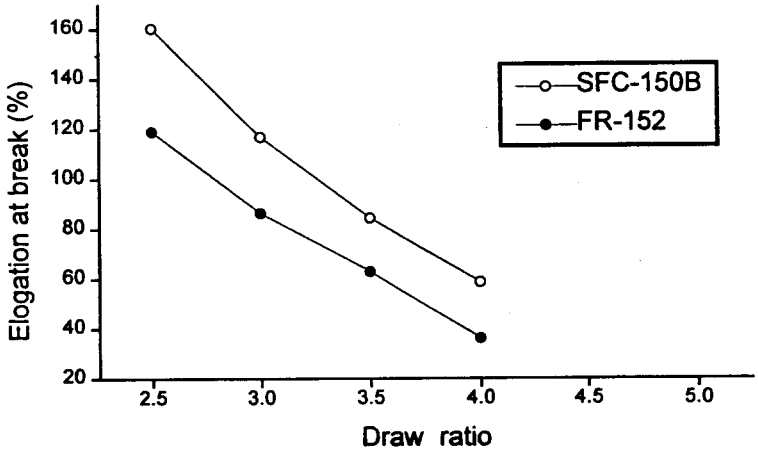

Fig. 3 Effect of MWD on elongation-at-break of filaments with 8 MI spun at 500 m/min

참고 문헌

[1] W. Minoshima, J. L. White, and J. E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 287 (1980)

[2] F. M. Lu and J. E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1521 (1987)

[3] S. Misra, F. M. Lu, J. E. Spruill and G. C. Richeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1761 (1995)

[4] E. Andreassen, O. J. Myhre, E. L. Hinrichsen and K. Grøstad, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1505 (1994)

[5] E. Andreassen, K. Grøstad, O. J. Myhre, M. D. Braathen, E. L. Hinrichsen, A. M. V. Syre and T. B. Løvgren, *J. Apple. Polym. Sci.*, **57**, 1075 (1995)

[6] J. E. Flood and S. A. Nulf, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 1504 (1990)