

폴리프로필렌 멀티필라멘트의 물리적 특성에 관한 연구 (I) - 분자량 및 권취속도의 변화 -

이 태 균 · 한 정 련 · 박 명 수* · 신 현 세
단국대학교 공과대학 섬유고분자공학부
*경북산업대학교 섬유공학과

1. 서 론

폴리프로필렌섬유는 결정성이 높아 흡습성이 떨어지므로 의류나 인테리어 용도등에서 필요한 염색가공성이 결여되고, 내광 및 내열성이 좋지 못한 단점을 갖고 있다. 그러나 1970년대 후반에 들어서면서 촉매의 개발에 의한 중합공정의 개선으로 아이소탁틱 폴리프로필렌이 쉽게 제조되고, UV안정제 및 열안정제등의 첨가제의 개발과 연구성과등에 힘입어 섬유로서의 사용이 확대되기 시작하였으나, 폴리프로필렌 필라멘트사의 주된 용도는 현금겉 마대, 웨빙, 로프등과 같은 산업용의 주 용도이다. 따라서 산업용으로서의 기능성 및 부가가치 제고 측면에서 볼 때 폴리프로필렌 필라멘트사의 물리적 특성을 보다 정량적으로 규명한다는 것은 큰 의미가 있다고 하겠다. 한편 현재까지의 국·내외의 연구동향은 섬유구조에 의한 필라멘트의 역학적 성질에 미치는 방사조건의 중요성이 강조되어 왔었고, 연구동향은 방사노즐로부터 필라멘트 외경의 변화에 의한 섬유형성능에 관한 것^(1,2)과, PP용융방사시에 급냉효과에 의한 물성의 변화^(3,4), 결정성장과정에 대한 연구⁽⁵⁾가 지배적이다. Samuels와 D.J. Calsson^(6,7) 등의 연구에서는 연신과 열처리에 의한 강력의 증가가 관찰되었는데, 이는 배향결정화도의 증가와 비결정영역에서의 배향도 증가에 기인한다고 하였다. 또한 PP의 고속방사시 분자배향도의 증가에 의한 고분자의 결정화도의 증가, 분자량⁽⁵⁾ 및 용융점도, 권취속도 및 연신비가 섬유형성능에 미치는 영향^(8,9,10,11)이 연구되어 왔다. Shimizu등⁽¹²⁾은 권취속도 1,000~7,000 m/min으로 용융방사하여 권취속도의 증가에 의한 밀도, 복굴절, 강도, 영률의 증가를 비교하였으며, 강도는 연신비 및 권취속도에 따라 증가된다고 보고하고 있다. Spruiell등^(13,14)은 용융지수(MI)가 다른 시료를 사용하여 4개의 노즐로부터 각기 다른 압출온도에서 방사하여 섬유형성 과정중의 복굴절 변화를 On-line으로 측정하여 복굴절과 방사장력 관계를 고찰한 바 있다. 이상의 연구들을 살펴보면 대부분이 필립, 미연신사 및 연신사의 어느 한 부분만을 다루고 있으며 직연신용융방사기에 의한 폴리프로필렌 필라멘트사의 물리적 특성에 관한 직접적이고 복합적인 연구는 미진한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 아이소탁틱 폴리프로필렌의 유변학적 특성과 예비실험을 통한 최적의 방사조건에서 토출량, 분자량 및 권취속도를 인자로 하여 미연신과 연신 멀티필라멘트를 각각 제조하여 물리적 특성을 정량적으로 규명함은 물론, 최종연신필라멘트의 물리적 특성에 미연신 부분의 기여도를 분석 검토하고, 현장에서의 실제적인 활용에도 그 목적을 두고있다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 시료는 (주)대한유화의 분자량이 각기 다른 4종류의 폴리프로필렌 칩을 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다. 방사장치는 직연신용용방사기(direct spin draw)를 사용하였으며 미연신상태에서도 권취가 될 수 있도록 특수제작하여 Table 2와 같은 방사 조건으로 폴리프로필렌 멀티필라멘트사를 제조하였다.

Table 1. Characteristics of Polypropylene Chips.

Sample code Content	A	B	C	D
Mn	84,100	37,800	58,200	52,100
Mw	234,000	210,000	195,000	172,000
Mn/Mw	2.78	5.55	3.35	3.30

Table 2. Melt Spinning Conditions of Polypropylene Chips.

Filament Spinning condition	Undrawn	Drawn
Melting Temperature	230°C	230°C
Mass Flow Rate	30 g/min	30 g/min
Nozzle Dimension	φ 0.7mm, 36holes	φ 0.7mm, 36holes
Cooling Air Temperature	20°C	20°C
Air Velocity	50 cm/min	50 cm/min
Drawing Temperature	-	90°C
Draw Ratio	0	4
Take-up Velocity	125, 150, 175, 200 m/min	500, 600, 700, 800 m/min

이와같이 제조된 폴리프로필렌 멀티필라멘트사의 결정배향도를 살펴보기 위해서 Polarized light microscopy(독일 LEITZS사)를 사용하여 복굴절률을 측정하였으며, 섬유의 밀도를 측정하기 위하여 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 를 유지할 수 있는 밀도구배관(diethylene glycol 과 propenol 의 혼합액)을 사용하여 밀도를 구하고, 측정된 밀도를 이용하여 부피분을 결정화도(X_v)를 구하였다. 또한 제조된 섬유들의 열적 특성을 분석하기 위하여 시차주사열분석기(미국, Perkin Elmer사의 DSC7)를 이용하여 질소기류하에서 8~10mg의 시료를 승온속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 측정하였다. 제조된 PP multifilament의 강도를 측정하기 위하여 Universal Tester(Instron사, model 4202)를 이용하였으며, 이때 시료의 gage length 254mm, cross head speed 254mm/min로 하여 인장강도를 각각 측정하였다.

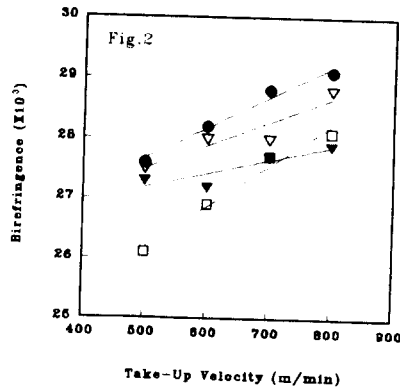
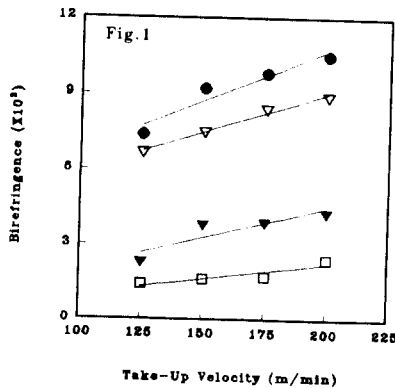
3. 결과 및 고찰

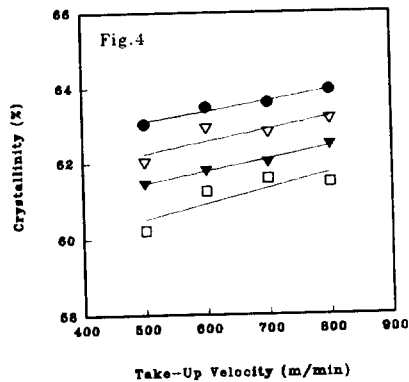
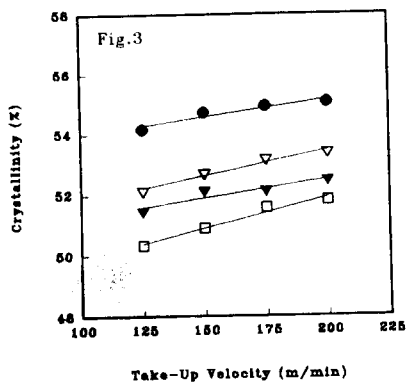
분자량 및 분자량분포가 상이한 4가지 폴리프로필렌 수지를 방사와 연신이 연속적으로 행하여지는 직용용방사기를 사용하여 기존의 폴리프로필렌 필라멘트 제조시 주로 heat drawing zone에서의 연신특성을 보는 것과 달리 본 연구에서는 미연신사 즉, 1차 roller에서의 권취속도가 최종적으로 얻어지는 연신사의 결정배향 특성 및 강도에 미치는 기여도를 살펴보고자 1차 roller에서의 권취속도를 125, 150, 175 및 200m/min으로 하여 미연신 폴리프로필렌 멀티필라멘트를 제조하고, 또한 1차 roller에서의 권취속도를 125, 150, 175 및 200m/min으로 하여 얻어진 미연신 폴리프로필렌 멀티필라멘트를 연속적으로 heat drawing zone을 통과시켜 각각 500, 600, 700 및 800m/min으로 하여 연신사를 제조하였다. 이때 얻어진 연신사는 각각 동일하게 미연신사를 4배 열연신을 행한것이다.

섬유의 물리적 성질은 결정배향도에 의존한다. 따라서 물리적 특성을 연구하는데 있어 결정배향도의 결정은 중요한 요소이다. 폴리프로필렌 섬유는 다른 고분자에 비해 결정화속도가 빠르므로 미연신사의 제조시 급냉하여 결정화도를 가급적 최소화시켜 연신을 용이하게 해야 하는 특성을 가지고 있다. 따라서 최종 연신사의 특성은 미연신사의 특성에 커다란 영향을 받으므로 미연신사와 연신사의 상관관계를 분석하는 것은 상당히 중요하게 고려되어져야 한다.

Fig. 1과 2는 미연신사 및 연신사의 복굴절률에 분자량이 미치는 영향을 권취속도에 따라 나타내었다. 일반적으로 굴절률의 차는 빛의 편광방향과 분자사슬의 배열방향과의 관계에 의존한다. 따라서 복굴절률을 측정하여 섬유의 배향성을 분석한 결과 미연신사와 연신사는 권취속도와 분자량이 증가할수록 복굴절률이 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 3과 4는 미연신사 및 연신사의 결정화도에 분자량이 미치는 영향을 권취속도에 따라 나타내었다. 미연신사와 연신사는 권취속도와 분자량이 증가할수록 결정화도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이것으로 보아 미연신사 및 연신사에 동일하게 권취속도, 분자량이 결정배향 특성에 커다란 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 또한 Table 3에서 보여지는 것과 같이 미연신사의 권취속도가 연신사의 특성에 미치는 결과를 분석한 결과 미연신사의 권취속도가 빠를수록 연신사의 복굴절에 미치는 영향이 큰 것을 알 수가 있었고, 결정화도 역시 기여도가 증가하는 것을 알 수가 있다. 이것으로 보아 1차 roller에서의 권취속도 즉, 미연신사의 결정배향 특성이 최종적으로 얻어지는 연신사의 특성에 직접적으로 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

(●: A, ▽: B, ▼: C, □: D)





1. Fig. 1. Change of birefringence of undrawn PP filaments with take-up velocity, showing the effect of molecular weight.
2. Fig. 2. Change of birefringence of drawn PP filaments with take-up velocity, showing the effect of molecular weight.
3. Fig. 3. Change of crystallinity of undrawn PP filaments with take-up velocity, showing the effect of molecular weight.
4. Fig. 4. Change of crystallinity of drawn PP filaments with take-up velocity, showing the effect of molecular weight.

Table 3. Properties of undrawn and drawn($\times 4$) PP filament.

	Take-up velocity (m/min)	Birefringence($\times 10^3$)			Crystallinity(%)			Tenacity (g/d)
		Undrawn	Drawn	Relative ratio*(%)	Undrawn	Drawn	Relative ratio*(%)	
A	125	7.4	27.6	26.8	54.16	63.03	85.9	3.6
	150	9.2	28.2	32.6	54.72	63.48	86.2	3.9
	175	9.8	28.8	34.0	54.94	63.60	86.4	3.9
	200	10.5	29.1	36.1	55.06	63.93	86.1	4.3
B	125	6.7	27.5	24.4	52.13	62.02	84.1	2.9
	150	7.5	28.0	26.8	52.70	62.92	83.8	3.0
	175	8.4	28.0	30.0	53.15	62.80	84.6	3.3
	200	8.9	28.8	30.9	53.37	63.15	84.5	3.6
C	125	2.3	27.3	8.4	51.46	61.46	83.7	3.0
	150	3.8	27.2	13.9	52.13	61.80	84.4	3.1
	175	3.9	27.7	14.1	52.13	62.02	84.1	3.2
	200	4.3	27.9	15.4	52.47	62.47	84.0	3.4
D	125	1.4	26.1	5.4	50.34	60.22	83.6	3.0
	150	1.6	26.9	5.9	50.90	61.24	83.1	3.0
	175	1.7	27.7	6.1	51.57	61.57	83.8	3.1
	200	2.4	28.1	8.5	51.80	61.46	84.3	3.4

* Relative ratio (%) = undrawn / drawn $\times 100$

4. 결 론

본 실험에서는 미연신사 및 연신사의 제 특성에 분자량, 토출량 및 권취속도가 미치는 영향과 미연신사의 배향특성이 연신사의 결정배향 특성과 물성에 미치는 영향을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

미연신사와 연신사는 분자량 및 권취속도가 증가할수록 복굴절률과 결정화도가 증가하는 것을 알 수가 있었으며, 강도 역시 증가한다는 것을 알 수 있다. 또한 미연신사의 결정배향 특성이 연신사에 미치는 영향을 실험한 결과 미연신사의 권취속도가 클수록 연신사의 배향특성에는 커다란 영향을 미치는 것과는 크지는 않지만 결정화도에도 미세한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이것으로 보아 분자량 및 권취속도가 최종 연신사의 배향 및 결정화도에 기여하는 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) Jiro Shimizu, and Kozo Shimazaki, *Sen-i Gakkaishi*, 29, 205 (1973).
- 2) Jiro Shimizu, and Kozo Shimazaki, *Sen-i Gakkaishi*, 29, 442 (1973).
- 3) A. C. Chegolia, Preprint of III International Symposium on Man made Fibers (Kalinin U.S.S.R. 1981).
- 4) Jiro Shimizu, and Kozo Shimazaki, *Sen-i Gakkaishi*, 30, 87 (1974).
- 5) Osamu Ishizuka and Kiyohito Koyama, Katsuhiko Murase, and Katashiro Aoki, *Sen-i Gakkaishi*, 31, 373 (1975).
- 6) R. J. Samuels, *J. of Polym. Sci. : Polym. Phys.*, Vol. 17, 535 (1979).
- 7) D. J. Calsson, A. Garton, R. F. Stepaniak, and D. M. Wiles, *J. of Polym. Sci. : Polym. Phys.*, Vol. 16, 599 (1978).
- 8) " Proceedings of 3rd International Conference on Polypropylene Fibers and Textiles " , plastics and Rubbers Institute, London, 1983.
- 9) W. N. Taylor, and E. S. Clark, *Polym. Eng. Sci.*, 18, 518 (1976).
- 10) D. L. M. Cdanfield, C. Capaccio, and I. M. Ward, *J. Polym. Eng. Sci.*, 16, 721 (1976).
- 11) A. F. Wills, G. C Capaccio, and I. M. Ward, *J. Polym. Sci. Poly. Phys. Sci.*, 18, 403 (1980).
- 12) Jiro Shimizu, Koichiro Toriumi, and Yoshitaka Imai, *Sen-i Gakkaishi*, 33, 255 (1977).
- 13) Fu-Min Lu and J. F. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 1521 (1987).
- 14) Fu-Min Lu and J. F. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 1541 (1987).