

고속방사된 폴리에틸렌섬유의 구조분석

김경효, 박종범*, 조현혹

부산대학교 공과대학 섬유공학과, * 동부산전문대학 섬유디자인과

1. 서론

용융방사에 있어서 방사속도의 고속화는 연신공정을 생략하여 방사공정을 one-step으로 함으로써 에너지의 절약이라는 측면에서 섬유를 경제적으로 생산하려는 방법으로, 이미 1950년대에 미국의 du Pont사에 의해 특허가 출원되었다. 그후 권취기 성능의 향상과 더불어 1970년대에 들어 Shimizu, Ueda 등에 의해 Polyester, Nylon, Polypropylene 섬유 등의 고속방사에 관한 연구가 행해졌고[1~3], Nylon이나 Polyester 섬유의 경우 6~7km/min의 방사속도에서 실용화 단계에 이르렀다.

한편 결정화 속도가 빠른 polyolefin계중에서도 Polypropylene 섬유의 경우는 Shimizu 등에 의해 고속방사과정에서의 섬유구조형성에 관한 연구[4]가 이루어졌으나, 폴리에틸렌 섬유의 경우 1km/min 이상의 방사속도에서는 이루어진 적이 없으며, 저속방사영역에서는 White, Dees 등에 의해 방사속도증가에 따른 섬유구조형성 및 물성에 관한 연구가 있다[5, 6].

따라서 본 연구에서는 두종류의 고밀도 폴리에틸렌 및 두종류의 선상저밀도 폴리에틸렌 폴리머를 이용하여 방사속도 6km/min 이상의 고속방사를 행하였으며, 이렇게 해서 채취된 섬유를 이용하여 고속방사과정에 따른 결정 및 비결정의 구조분석을 통해 고속방사된 폴리에틸렌 섬유의 물성에 관한 기초자료를 제시하고자 한다.

2. 실험

방사에 사용한 폴리머는 용체유동속도(Melt Flow Rate, MFR)가 다른 두종류의 고밀도 폴리에틸렌(HDPE(11), HDPE(28))과 합성 촉매가 다른 두종류의 선상저밀도폴리에틸렌(LLDPE(45), LLDPE(50))을 사용하였으며, 사용한 폴리머의 분자량 분포 및 제물성을 Table 1에 나타내었다.

직경 0.5mm의 방사구금으로 토출시켜서 방사구금아래 3.3m 위치에 설치한 권취장치로 고속방사 섬유를 얻었다. 총토출량은 약 5g/min, 토출온도는 220℃로 하였으며, HDPE(11)의 경우는 1~8km/min, 그외 폴리에틸렌의 경우는 1~6km/min의 고속방사로 섬유를 제조하였다.

고속방사된 섬유의 구조와 물성을 평가하기 위하여, 분자의 배향정도는 간섭현미경을 이용하였고, 열적 성질의 검토는 DSC, TMA를 이용하였으며, 결정구조의 확인은 광각 X선 회절, 소각 X선 회절, 결정완화 분산거동의 평가는 Rheovibron, 기계적 물성평가는 인장시험기

등을 이용하여 측정하였다.

Table 1. Molecular Characteristics of Sample

Sample name	Density (g/cm ³)	MFR (g/10min)	\overline{M}_n	\overline{M}_w	MWD ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$)	Remark
HDPE(11)	0.950	11	21,600	119,400	5.528	Ziegler-Natta catalyst
HDPE(28)	0.950	28	15,500	84,500	5.452	Ziegler-Natta catalyst
LLDPE(45)	0.921	45	25,900	67,800	2.618	Metallocene catalyst
LLDPE(50)	0.928	50	12,000	66,200	5.517	Ziegler-Natta catalyst

그리고 폴리에틸렌의 배향성의 정량화는 Hermans' orientation factor로 계산이 가능하다. 아래 (1)식 및 (2)식을 이용하여 계산할 수 있다[7].

$$\overline{\cos^2 \chi} = \frac{\int_0^{\pi/2} I_{hkl} \cos^2 \chi \sin \chi \, d\chi}{\int_0^{\pi/2} I_{hkl} \sin \chi \, d\chi} \quad (1)$$

$$f_x = (3 \cdot \overline{\cos^2 \chi} - 1) / 2 \quad (2)$$

폴리에틸렌은 사방정계로 (1) 및 (2) 식을 이용하여 f_a 와 f_b (a축과 b축의 배향도)를 계산하면 결정축의 배향도인 f_c 는 (3)식을 이용하여 계산할 수 있으며, 결정배향도와 복굴절 데이터를 이용하여 비결정의 배향도를 평가하고 이것이 기계적 물성에 미치는 영향을 검토한다.

$$f_a + f_b + f_c = 0 \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 고속방사된 HDPE(11) 섬유의 광각 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. 방사속도 1km/min에서부터 HDPE의 (110)면에 해당하는 $2\theta=21.59^\circ$ 부근의 피크, (200)면에 해당하는 $2\theta=24.03^\circ$ 부근의 피크, (020)면에 해당하는 $2\theta=36.30^\circ$ 부근의 피크를 확인할 수 있다. 이것은 폴리에틸렌의 결정화속도가 매우 빠르기 때문에 낮은 방사속도에서도 회절피크가 뚜렷이 나타나는 것으로 생각되며, 방사속도의 증가에 따라 배향결정화의 영향으로 피크가 점차 예리해짐을 알 수 있다. 낮은 방사속도 영역에서도 폴리에틸렌의 결정화속도가 빠르기 때문에 회절피크가 뚜렷이 나타나는 경향은 HDPE(28), LLDPE(45), LLDPE(50)에서도 유사한

경향을 나타낸다.

Figure 2는 고속방사된 HDPE(11) 섬유 (200)면 및 (020)면의 방위각 방향으로 X선을 주사한 것을 나타낸 것이다. (200)면은 방사속도 1km/min에서는 a축 방향으로 배향하고 있으며, 2km/min에서는 약 45° 기울어진 배향을 나타내며, 3km/min 이상에서는 c축 배향을 하게 되고, 방사속도가 증가함에 따라서 결정의 c축 배향도는 점차 커짐을 알 수 있다. (020)면은 방사속도 1km/min에서부터 c축 배향을 하며, 방사속도의 증가에 따라 배향성은 증가함을 보이고 있다. 즉 (200)면 및 (020)면 방위각 주사로 부터 방사속도가 증가할수록 결정은 섬유축 방향으로 배향하며, 결정의 배향성이 더욱 좋아지는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 현상은 저속방사의 경우[8]와 마찬가지로 방사속도가 증가함에 따라 꼬인 라멜라구조에서 꼬이지 않은 라멜라 구조로, 그리고 섬유축 방향에 수직하게 라멜라가 형성되는 구조로 결정이 배향하는 것으로 생각된다. HDPE(28) 섬유의 방사속도 3km/min 이상에서는 HDPE(11) 섬유와 동일한 결정배향 거동을 하고 있음을 알 수 있으나, HDPE(11)에 비해서 결정의 배향 정도는 낮은 편이다. 그러나 HDPE(11)의 경우는 방사속도 2km/min에서 결정이 섬유축에 대해 약 45° 경사각을 이루며 배향되는 것에 비하여, HDPE(28)의 경우는 방사속도 2~3km/min 사이에서 섬유축에 대하여 경사각을 이루는 것으로 추측되며, 따라서 방사속도에 따른 결정배향성은 HDPE(28)보다는 HDPE(11)의 경우가 더 민감하게 영향을 받는 것으로 생각된다. 그리고 LLDPE의 경우 방사속도 3km/min 이상에서도 HDPE와 동일한 결정배향 거동을 하고 있음을 알 수 있다. LLDPE(45)는 LLDPE(50)보다 높은 배향성을 나타내며 거의 HDPE(28)에 가까운 배향성을 나타낸다.

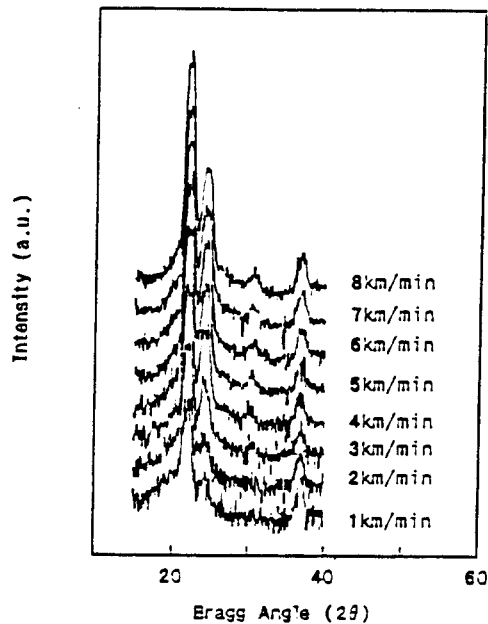


Figure 1. Wide-angle X-ray equatorial scans of HDPE(11) fibers vs. take-up velocity.

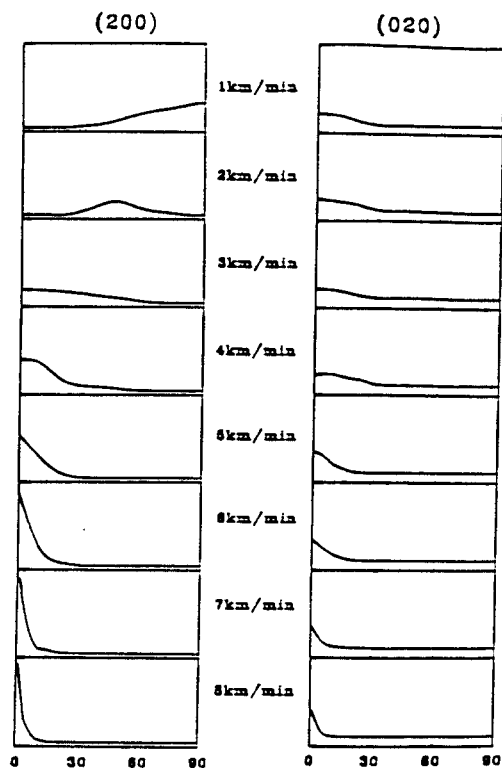


Figure 2. Azimuthal variation of (200) and (020) intensities for HDPE(11) fibers. Take-up velocities are given beside each pair of curves.

4. 참고문헌

1. S. Ueda, N. Ogawa, S. Hasegawa, F. Kitajima, S. Fujimoto, H. Kanetsuna, and T. Kurita, "Ultra-High Speed Spinning Technology", presented at the meeting of the Research Institute for Polymers and Textiles in Japan, 1971.
2. J. Shimizu, K. Toriumi, and Y. Imai, *Sen'i Gakkaishi*, **33**, T-255 (1977).
3. J. Shimizu, N. Okui, and Y. Imai, *Sen'i Gakkaishi*, **35**, T-405 (1979).
4. Shimizu, N. Okui, and Y. Imai, *Sen'i Gakkaishi*, **35**, T-405 (1979).
5. J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2339(1964).
6. J. R. Dee, J. E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 10531(1974).
7. J. J. Hermann, P. H. Hermans, D. Vermeas, and A. Weidinger, *Rec. Chim. Trav.*, **65**, 427 (1946)
8. T. Kitao, S. Ohya, J. Furukawa, and S. Yamashita, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11** 1091 (1973).