

<연구논문>

폴리프로필렌/폴리에틸렌 혼합물의 용융방사에 있어서
연신공명에 관한 연구
— 폴리프로필렌/폴리에틸렌 혼합물의 유변학적 특성과 연신공명 —

기영철 · 김상용

서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과
(1992년 11월 23일 접수)

Studies on the Draw Resonance in the Melt
Spinning of Polypropylene/Polyethylene Blends
— Rheological Properties and Draw Resonance of
Polypropylene/Polyethylene Blends —

Young Cheri Kee and Sang Yong Kim

Department of Fiber and Polymer Science, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received November 23, 1992)

요 약

폴리프로필렌(PP)과 폴리에틸렌(PE) 혼합물의 용융방사에 있어서 불안정성을 연구하였으며, 혼합물의 유변학적 성질, 혼합물의 형태학적 특성과 연신공명과 관계의 고찰한 것이다. 신장점도는 spinline rheometer를 사용하여 측정하였으며, 섬유 직경은 광센서를 이용하여 방사공정에서 on-line 측정하였고, 연신공명의 주기는 Fourier 변환을 이용하여 분석하였다. PP와 PE 혼합물의 용융방사에 있어서, PP 함유량이 많을수록 연신공명이 발생하는 임계 연신비가 줄어들고 그 주기는 길어진다. 정상상태에서 구한 유변학적 성질을 이용하여 Shah와 Pearson의 이론식과 Fisher와 Denn의 이론식으로부터 구한 임계연신비값이 실험치와 많은 차이를 보여주었다. 연신공명에 의하여 형성된 섬유의 가는 부분의 배향도는 굵은 부분에 비하여 크게 향상되었으며, PP 함유량이 많을수록 배향도가 크게 증가하였다.

Abstract—The spinning instabilities of polypropylene (PP) and polyethylene (PE) blends were studied. The relations between the draw resonance and the rheological properties and the morphologies of the blends were investigated. The elongational viscosities were measured with a spinline rheometer and a photo sensor was used for on-line measurements of the diameter variations in the melt spinning process. The period of draw resonance were analyzed by Fourier transform. The experimental results showed that critical draw ratio was lowered and the period of draw resonance increased as the PP content increased. The experimental and the theoretical critical draw ratios, which were calculated from the formula of Shah and Pearson and/or the formula of Fisher and Denn using the rheological properties at steady state, showed a great difference. The molecular orientation of the thinner part of the fiber was greater than that of the thicker part. And the molecular orientation increased as the PP content increased.

Keywords: polypropylene, polyethylene, blend, spinning instability, draw resonance, orientation.

1. 서 론

1.1. 연구의 배경

고분자 과학의 발전과 함께 고분자 혼합물에 대한 관심이 증대하여 최근 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 상업적으로 널리 쓰이고 있는 폴리프로필렌(polypropylene ; PP)과 폴리에틸렌(polyethylene ; PE)의 혼합물에 대하여는 지금까지 많은 연구가 수행되어 왔으며, 조[1], 김[2], 박[3] 등도 이들의 유변학적 성질과 모폴로지에 대한 연구를 진행하여 왔다.

용융된 고분자를 일축 방향으로 연신시켜 섬유상으로 만드는 용융방사 공정은 고분자 성형 공정 중에서 중심이 되는 공정 중의 하나이다. 그런데 이 방사 공정 중에는 necking, melt fracture, 연신공명(draw resonance) 등의 여러가지 불안정 현상이 발생하여 최종 제품인 섬유의 품질에 영향을 미치며, 생산성을 제한하기도 한다. 그 중에서 연신공명은 연신비(draw ratio)가 어떤 값 즉, 임계연신비(critical draw ratio)보다 커지면 섬유의 굵기가 주기적으로 변하고, 권취점에서의 장력도 동일한 주기를 갖고 변하는 독특한 현상이다[4-14].

이 연신공명에 대한 이론적 연구는 Pearson과 Matovitch[5, 6], Fisher와 Denn[7, 8], Kase와 Matsuo[9, 10] 등의 연구 그룹들에 의하여 주로 진행되어 왔으며, 실험 연구는 이들 이외에도 Santamaria와 White[11], Han 등[12], Bergonzoni와 Dicarese[13] 등 많은 학자들에 의하여 수행되었다. 현재까지의 연신공명에 대한 연구들을 살펴보면, 유변학적 특성을 수학적으로 모델화한 이론적 연구와 여러가지 시료와 실험조건들에 의한 실험 연구들이 주류를 이룬다. 이러한 연신공명을 연구하는데 있어서는 실험 대상 물질의 신장유동 특성을 파악하는 것이 최우선 과제이다. 그러나 고분자는 그 유동에 따라 분자의 구조(conformation)가 변형과 배향을 하기 때문에 전단유동과 신장유동에 대한 역학적 반응이 상이하게 나타나므로, 고분자의 전단유동 특성으로부터 신장유동 특성을 예측하는데에는 여러가지 제한이 나타나게 된다. 따라서 본 연구에서는 방사공정이 일축 신장유동을 하고 있음에 착안한 spinline rheometer[14-16]를 이용하여

국부신장속도(local elongational rate)에 따르는 겉보기 신장점도(apparent elongational viscosity)를 구하여 용융방사 공정 중에서 발생하는 연신공명을 해석하고자 하였다.

1.2. 연구의 목적

본 연구는 연신공명에 대한 반응이 서로 크게 다른 것으로 알려진 PP와 LDPE를 용융혼합하여, 그 혼합물의 연신공명 거동을 살펴보는 것이 그 목표이다. 즉, 혼합물의 전단유동과 신장유동의 특성을 실험을 통하여 측정된 후, 그 유변학적 특성이 연신공명에 미치는 영향을 알아보려고 하였다.

연신공명을 해석하는데에는, Fourier 변환을 이용하여 주파수 분석의 결과로부터 계산한 주기와 연신공명의 진폭, 임계연신비 등을 해석하고자 하였다. 그리고, 연신공명에 의하여 형성된 섬유의 분자구조를 살펴봄으로서 연신공명과 고분자의 구조와의 관계를 알아보려고 하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 준비

본 연구에서는 (주)한양화학의 저밀도폴리에틸렌(LDPE)과 대한유화주식회사의 아이소탁틱 폴리프로필렌(iPP)을 사용하였으며, 그 명세는 Table 1에 나타나 있다.

2.2. 유변학적 특성

2.2.1. 전단유동

전단점도를 측정하기 위하여 Capillary rheometer (Toyo Seiki, Capirograph 583)를 사용하였으며 전단유동에 있어서의 점탄성 특성과 법선응력(normal stress)을 측정하기 위하여 Rheometric사의 RMS800을 사용하였다.

2.2.2. 신장유동

용융방사 공정의 upstream 유동은 전단유동이고 downstream 유동은 신장유동을 하므로, 연신공명을 해석하기 위한 고분자의 유변학적 고찰은 전단유동과 신장유동의 특성을 모두 살펴보아야 한다. 신장점도의 측정은 spinline rheometer의 원리를 이용하여 정상상태에서의 겉보기 신장점도를 다음과 같

Table 1. Grade and properties of PP and LDPE used for this experiment

	Grade	MI (g/min)	Density (g/cc)	MP (°C)	Mn	Mw
PP	5016H	15.0	0.90	164	37,000	225,000
LDPE	5321	3.0	0.92	104	21,000	151,000

은 가정을 세워 계산하였다[8, 14-16].

i) 연신공명 등의 불안정성이 일어나기 전의 방사 공경 중 신장유동은 Eulerian 좌표계에서의 정상상태를 유지한다.

ii) 실험에 사용하는 고분자 용융물은 비압축성이다.

iii) 방사 중의 유동은 축대칭이고, 반경 방향의 속도구배는 없다.

iv) 관성력, 표면장력, 항력, 중력은 무시할 수 있을 정도로 작다.

이때 결보기 신장점도는 아래의 식으로부터 구할 수 있으며,

$$-\frac{3}{2} \eta_E Q \frac{d(\ln R)}{dx} = T$$

이 고분자물이 지수법칙을 따른다고 하면

$$\sigma_{xx} = \frac{3}{2} K \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^q$$

와 같이 표현할 수 있다. 여기에서 η_E 는 결보기 신장점도, Q 는 토출량, R 은 섬유 단면적, T 는 장력이고, σ_{xx} 는 섬유축 방향의 전응력, v 는 속도, K 는 일치계수(consistency index), q 는 지수법칙 지수이다.

신장유동 특성을 살펴보기 위하여 Capirograph 583을 사용하여, 장력과 die swell을 측정하였다. 이때, 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

방사된 섬유 직경 개형(diameter profile)을 측정하기 위하여 카메라를 이용하여 항온조내의 섬유를 촬영하였다. 확대 인화된 사진을 travelling microscope를 사용하여 약 40배의 배율로 확대하여 섬유의 직경을 측정하였다. 측정된 섬유 직경들로부터 속도구배(velocity gradient)를 계산하였고 각 속도구배에 해당되는 점에서의 결보기 신장점도를 계산하였다.

Table 2. Experimental conditions of the elongational flow

Specification	Operating conditions
Piston speed (mm/min)	5, 10, 20
Take-off speed (m/min)	5, 7.5, 10, 12.5
Temperature (°C)	180, 190, 200
Die diameter (mm)	1 (L/D=10)
Reservoir diameter (mm)	9.55

2.3. 연신공명 측정

2.3.1. 용융 방사

용융방사를 위하여 Uenoyama Kiko사의 실험용 방사기를 사용하였고, 방사된 섬유의 직경을 측정하기 위한 측정장치를 권취점 이후에 부착하였다. 실험장치의 개요도는 Fig. 1과 같다. 낮은 권취속도에서도 큰 신장속도를 얻기 위하여 water quenching box를 설치하였으며, 등온조건을 유지시키기 위하여 항온조를 설치하였다. 또한 방사 중에 연신공명이 시작되는 권취속도를 알아내고, 연신공명과 melt

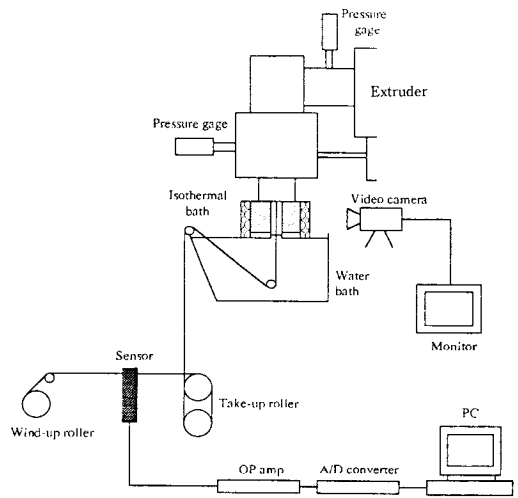


Fig. 1. Schematic diagram for experimental spinning apparatus.

fracture를 구별하기 위하여 video 카메라와 monitor를 설치하였다.

2.3.2. 섬유 직경 측정

Fig. 2에 섬유 직경 측정 장치의 개요도를 나타내었다. 이 측정 장치의 원리는 광원으로부터 렌즈의 slit을 통과하여 나온 평행 광선이 측정장치를 주행하는 섬유에 의하여 흡수되어 수광부에는 그만큼 광량이 줄어들게 되므로 이 광량의 차이로서 섬유의 직경을 측정하는 것이다. 측정장치로부터 나온 신호를 OP 앰프와 A/D converter를 통하여 PC에서 그 값을 읽고 저장하였다.

2.3.3. Data의 처리

A/D converter를 통하여 PC에서 초당 약 27.3개의 속도로 data를 받아들였다. 각 실험당 2000개의 data를 받아서 Savitsky-Golay filter와 binary filter를 각 1회씩 통과시켜서 noise를 제거하고[17] 섬유 직경으로 환산한 후 datafile로 저장하였다. 이렇게 처리된 data를 Mathematica version 2.0의 Fast Fourier Transform(FFT) algorithm을 이용하여 Fourier 변환하였다[18]. Fourier 변환한 주파수 함수로부터 peak값을 읽어서 주기를 계산하였고, 그 주기내에서의 최소값과 최대값을 구하고 이를 각각 평균하여 D_{max}/D_{min} 값을 구했다. 그리고, 겉보기 연신비에 대한 D_{max}/D_{min} 값을 그려서 D_{max}/D_{min} 값이 1 이상이 되는 곳의 초기 기율기로부터 외삽하여 연신공명의 개시점을 계산하였다. 이 data의 처리 순서도를 Fig. 3에 나타내었다.

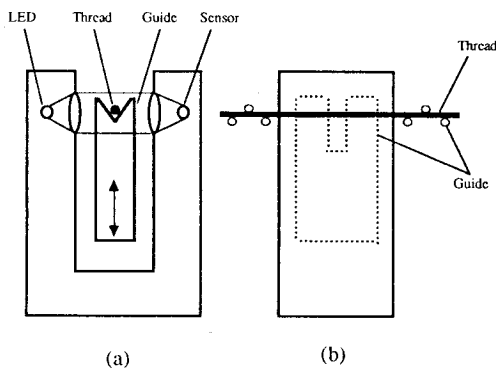


Fig. 2. Schematic diagram of fiber diameter measuring device. (a) front view, (b) side view.

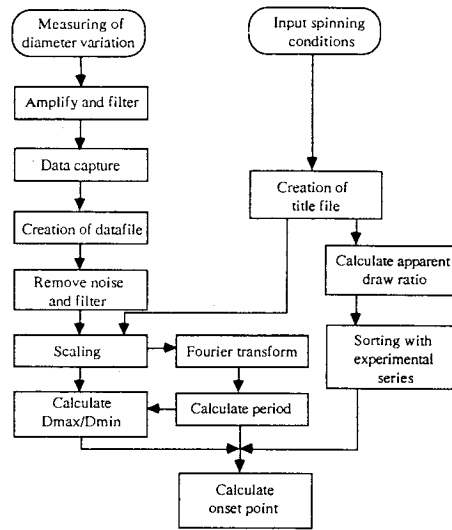


Fig. 3. Flow chart of data processing for the draw resonance.

2.3.4. 배향도 측정

연신공명의 충분히 발달된 조건에서 방사된 섬유의 굵은 부분과 가는 부분의 배향도를 살펴보기 위하여 Jeol사의 X-ray diffractometer 11P3A를 사용하여 X선 회절 사진을 구하였다. 또한 Leitz사의 편광현미경으로 섬유의 굵은 부분과 가는 부분의 편광현미경 사진을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유변학적 특성

3.1.1. 전단점도

박 등[3]은 DSC 분석 결과 PP와 PE가 비상용성이고, 혼합 비율이 양호하게 되어 있음을 확인하였다. 또한 주사전자현미경으로 시료의 과단면을 살펴본 결과 PP 함유량이 30% 이하에서는 PE가 연속상을 이루고 있음을 알았다.

Capillary rheometer를 사용하여 200°C 정상상태에서 각 시료들의 전단점도를 구하였고, 이를 Fig. 4에 나타내었다. 각 시료들은 전단박화(shear thinning) 거동을 보여주고 있으며, 이 실험 범위내에서는 PP 함유량이 많을수록 동일한 전단속도에서 전단점도가 작아지고 있다. 전단점도가 지수법칙을 따른다고 가정했을 때의 지수법칙 지수(n)와 일치

Table 3. Consistency and power-law index of shear viscosity

PP%	100	90	70	50	30	10	0
n	0.422	0.406	0.401	0.417	0.424	0.417	0.415
Ks	6111	6468	6751	6768	6981	7845	8329

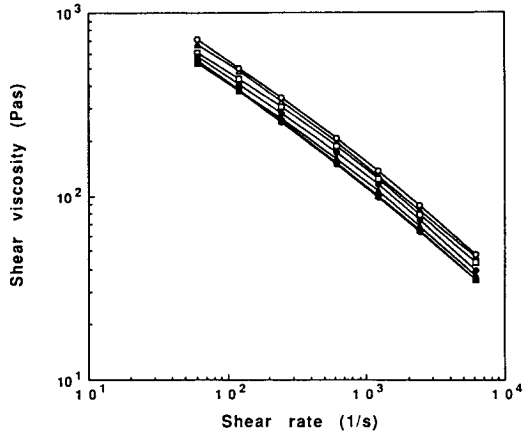


Fig. 4. Shear viscosity and shear rate relation of the PP/PE blends at 200°C.

○ PP/PE 0/100, △ PP/PE 10/90, □ PP/PE 30/70, ● PP/PE 50/50, ▲ PP/PE 70/30, ■ PP/PE 90/10, ◇ PP/PE 100/0.

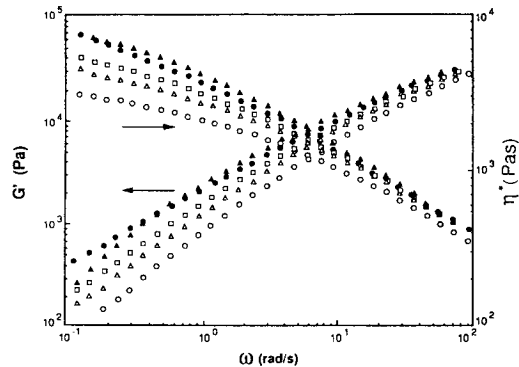


Fig. 5. G' and η^* vs. ω for various blends at 180°C.

○ PP/PE 100/0, △ PP/PE 70/30, □ PP/PE 50/50, ● PP/PE 30/70, ▲ PP/PE 0/100.

계수(Ks)를 Table 3에 나타내었다.

Fig. 5와 6은 각각 180°C와 200°C에서 RMS를 이용하여 구한 복소전단점도(complex shear viscosity, η^*)와 저장전단탄성계수(storage shear modulus, G')를 나타낸 것이다. PP 함유량이 많을수록, 온도가 높을수록 복소전단점도와 저장전단탄성계수가 낮아

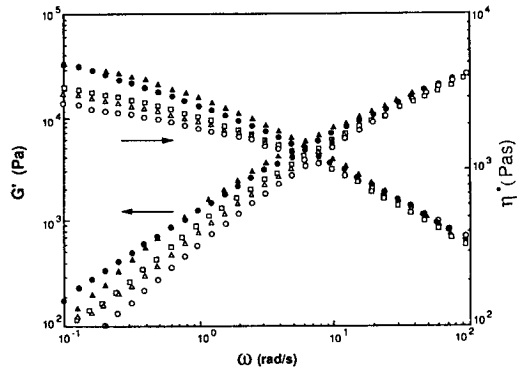


Fig. 6. G' and η^* vs. ω for various blends at 200°C.

○ PP/PE 100/0, △ PP/PE 70/30, □ PP/PE 50/50, ● PP/PE 30/70, ▲ PP/PE 0/100.

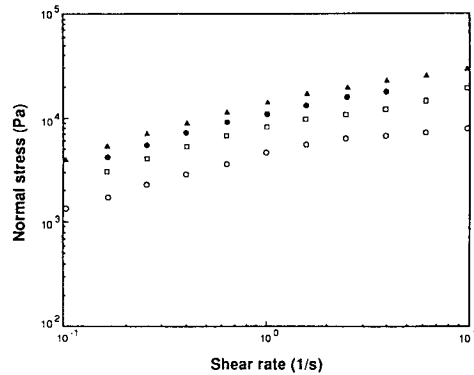


Fig. 7. Normal stress vs. shear rate for various blends at 200°C.

○ PP/PE 100/0, △ PP/PE 70/30, □ PP/PE 50/50, ● PP/PE 30/70, ▲ PP/PE 0/100.

진다.

3.1.2. 법선응력과 Die Swell

Fig. 7은 200°C에서 시료별로, Fig. 8은 PP와 PE를 온도별로 법선응력을 측정된 결과이다. 법선응력은 전단속도가 증가함에 따라 커지고 있으며, PP 함유량이 많을수록 온도가 높을수록 법선응력이 작아진다.

Fig. 9는 권취속도 10 m/min에서 PP 함유량에

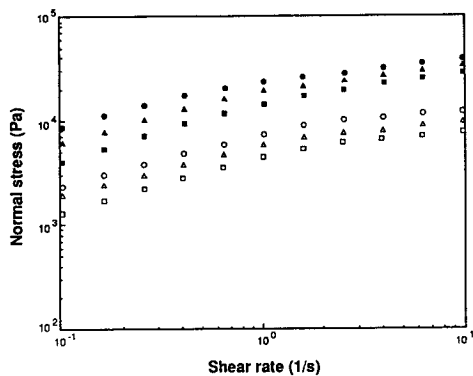


Fig. 8. Normal stress vs. shear rate for PP and PE at various temperatures.
 ○ PP 180°C, △ PP 190°C, □ PP 200°C, ● PE 180°C, ▲ PE 190°C, ■ PE 200°C.

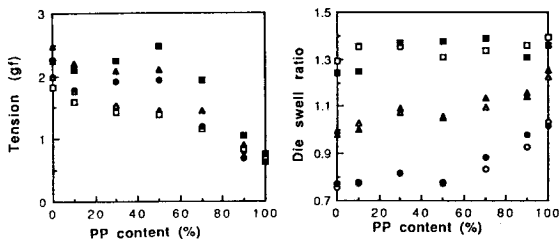


Fig. 9. Take-up tension and die swell ratio vs. PP content at various flow rates (Take-up speed: 10 m/min).
 ○ 0.358 cc/min, △ 0.716 cc/min, □ 1.433 cc/min (at 200°C), ● 0.358 cc/min, ▲ 0.716 cc/min, ■ 1.433 cc/min (at 180°C).

따라 장력 변화와 die swell의 변화를 살펴본 것이다. 이때 die swell은 토출량 0.716 cc/min, 권취속도 5 m/min에서 최대 팽윤점을 갖는 위치에 laser 측정 장치를 고정시키고 측정하였다. 각 시료들을 보면 겉보기 연신비가 증가함에 따라 장력은 증가하고 있고, die swell은 감소하고 있다. 또한 PP 함유량이 많을수록 장력이 작아지며 온도에 따른 장력 변화도 매우 작아짐을 알 수 있다. PP 함유량이 많아질수록 die swell이 약간 증가하며, 온도에 따른 die swell의 변화는 거의 없다. 그리고 장력과는 달리 die swell은 토출량이 많아질수록 크게 증가한다.

PP 함유량이 증가함에 따라 die swell이 증가하고 있는데 비하여, 앞에서의 법선응력은 감소하고 있으므로 서로 반대 경향을 보여주고 있다. 이는 권

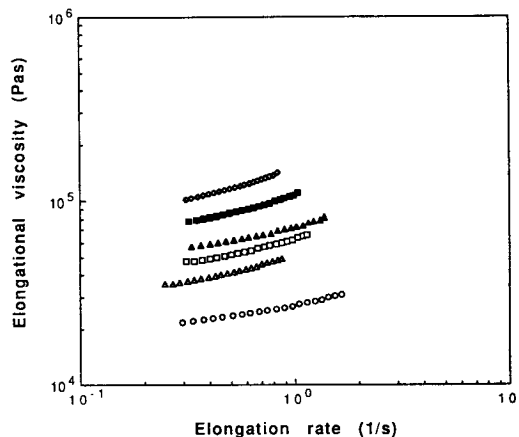


Fig. 10. Elongational viscosity vs. elongation rate at various blend ratios at 200°C (Flow rate 0.716 cc/min; V_L 10 m/min).
 ○ PP/PE 100/0, △ PP/PE 90/10, □ PP/PE 70/30, ▲ PP/PE 30/70, ■ PP/PE 10/90, ◇ PP/PE 0/100.

취할 때에는 PP 함유량이 많아질수록 신장유동에 의한 장력이 작아져서 die swell이 커지기 때문이다. 장력은 토출량에 따라 큰 변화가 없으나, 전단유동과 관련된 die swell은 토출량에 따라 많은 차이를 보여준다. 즉, 토출량이 증가하면 Fig. 7과 8에서와 같이 법선응력이 증가하는데 비해 Fig. 9에서 보는 바와 같이 장력은 크게 증가하지 않기 때문에 die swell은 주로 토출량에 의해 지배된다. 반면에 PP의 함유량이 증가하면 법선응력이 작아지지만 장력도 감소하기 때문에 die swell이 혼합물의 혼합 비율에는 영향을 적게 받는다.

3.1.3. 신장점도

Fig. 10은 200°C에서 각 시료별로, Fig. 11과 12는 각각 180°C와 200°C에서 시료별로 실험조건에 따른 신장속도와 겉보기 신장점도와의 관계를 그린 그림이다. 겉보기 신장점도는 PP 함유량이 많을수록, 온도가 증가할수록 작아진다. 겉보기 신장점도가 지수법칙을 따른다는 가정하에서 구한 지수법칙 지수(q)와 일치계수(K)를 Table 4에 나타내었다.

LDPE가 신장속도 0.1에서 1 1/s의 범위에서 신장후화(tension thickening) 현상을 보이는 것은 여러 실험결과와 잘 일치하고 있다[14-16]. 그러나 본 논문의 실험범위를 벗어난 신장속도 범위에서는 신장박화 거동을 보여주는 실험결과들도 있다. Sh-

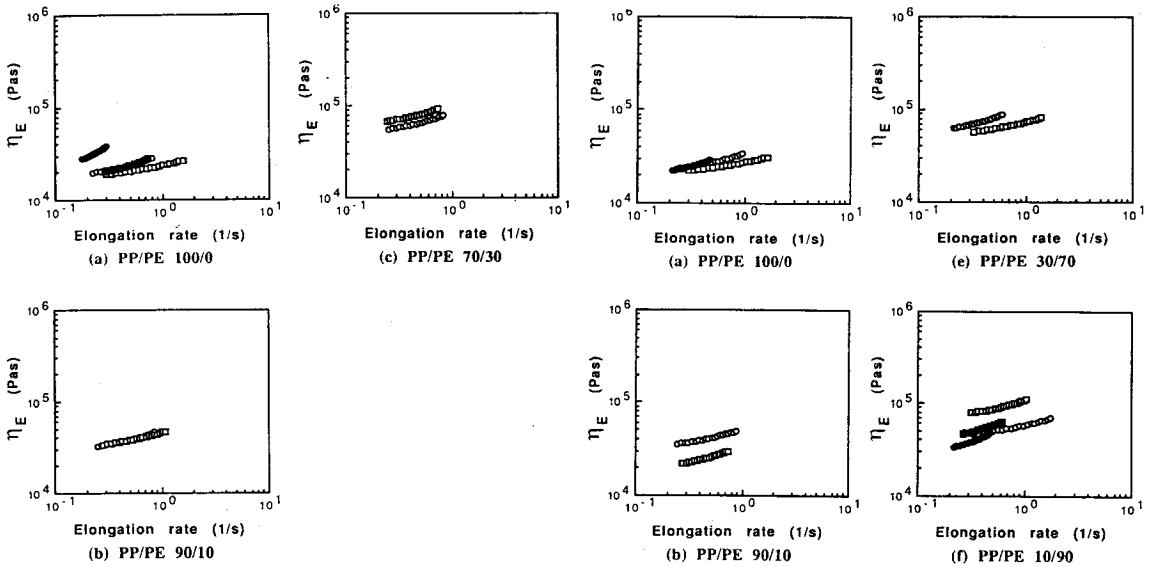


Fig. 11. Elongational viscosity vs. elongation rate at various take-up speeds and flow rates for the blends at 180°C.
 ○ 5 m/min-0.716 cc/min, △ 10 m/min-0.716 cc/min, ● 5 m/min-1.433 cc/min, ▲ 10 m/min-1.433 cc/min.

roff와 Cancio[19]는 수축유동을 이용하여 실험한 결과, LDPE의 신장점도가 낮은 신장속도 범위에서는 증가하는 현상을 보이지만, 신장속도 12에서 20 1/s의 범위에서는 감소하는 결과를 보여주었다. 또 Laun 등[15,16]도 신장속도 1에서 10 1/s의 범위에서는 약간 감소함을 보여주었다.

그러나, PP의 신장점도에 있어서는 본 실험과 같은 신장속도 범위에 있어서도 각 실험결과마다 다른 경향이 나타났다. Shroff와 Cancio[19]는 수축유동을, Han과 Kim[20]은 spinline rheometer를 이용하여 PP가 신장박화 거동을 한다는 것을 보여주었다. 반면에 Patel과 Bogue[21]는 spinline rheometer를 사용하여 측정된 결과, 이 신장속도 범위 내에서 PP의 신장점도가 신장속도에 따라 증가한다고 하였다. Ide와 White[22]는 PP의 종류에 따라 신장점도가 신장속도에 대해 약간 증가하거나, 약간 감소하는 경향을 보인다는 실험결과를 제시하였다. 본 실험에 사용되는 PP는 약간 증가하는 경향을 보였다. Chen 등[23]과 Han과 Kim[20]은 신장점도가 그 이력에 따라 약간씩 다르게 나타나는 결과를

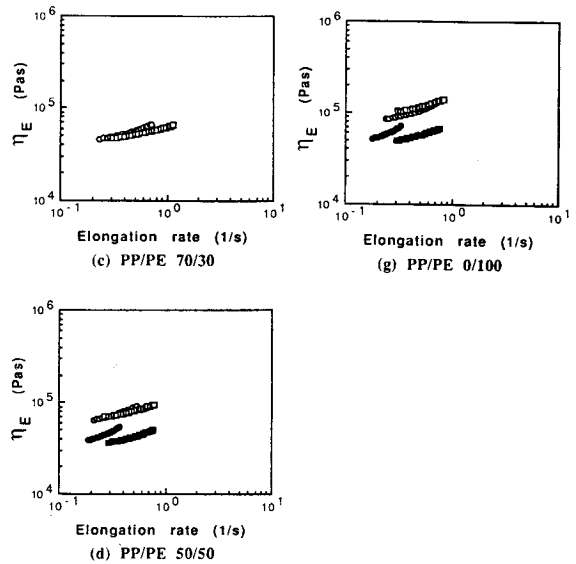


Fig. 12. Elongational viscosity vs. elongation rate at various take-up speeds and flow rates for the blends at 200°C.
 ○ 5 m/min-0.716 cc/min, △ 10 m/min-0.716 cc/min, ● 5 m/min-1.433 cc/min, ▲ 10 m/min-1.433 cc/min.

보여주었으며, 본 실험에서도 토출량에 따라 신장점도의 개형이 각각 다르게 나타났다.

3.2. 연신공명의 주기와 진폭

3.2.1. 개요

Table 4. Power-law and consistency index in the elongational flow at various spinning conditions

Spinning conditions	PP% index	PP%						
		100	90	70	50	30	10	0
a) 0.716	q	1.21	1.26	1.26	1.30	1.25	1.29	1.37
b) 10								
c) 200	K	19,300	33,100	41,500	67,500	48,700	70,700	97,800
a) 1.433	q	1.34	1.33	—	1.33	—	1.35	1.35
b) 10								
c) 200	K	24,500	21,800	—	35,900	—	49,000	48,700
a) 0.716	q	1.28	—	1.28	—	—	—	—
b) 10								
c) 180	K	19,500	—	65,900	—	—	—	—

a) flow rate[cc/min], b) take-up speed[m/min], c) temperature[°C].

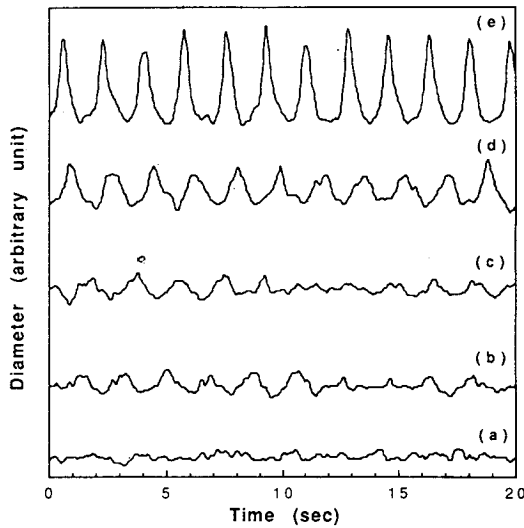


Fig. 13. Fiber diameter variation spun at 200°C at various apparent draw ratios of PP. (a) 4.2, (b) 8.13, (c) 9.73, (d) 11.54, (e) 15.47.

연신공명의 주기와 진폭을 구하기 위하여, 먼저 FFT algorithm을 이용하여 섬유 직경으로 표현된 datafile을 아래와 같은 discrete Fourier 변환하였다.

$$F(S) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{r=1}^N d_r \exp(2\pi i r s / N)$$

여기서에서 N은 총 data 개수로서 본 실험에서는 2000이 되며, d_r은 r번째 섬유의 직경이다. i는 허수이며, r과 s는 정수이다. 특히 s는 주파수와 같은 의미를 가지며, 그 주기는 N/s가 된다. 본 실험에

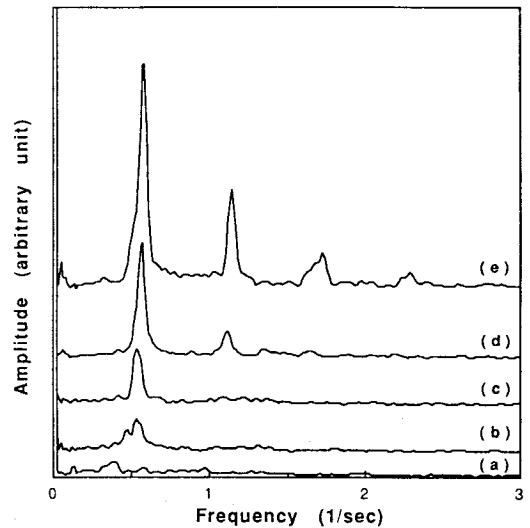


Fig. 14. Frequency response of fiber diameter variation using FFT analysis at various apparent draw ratios. (a) 4.2, (b) 8.18, (c) 9.73, (d) 11.54, (e) 15.47.

서는 PC에서 data를 받아들이는 간격이 0.0366초 이므로 그 주기를 시간으로 환산하면 73.2/s(초)가 된다.

측정한 섬유 직경과 이를 Fourier 변환한 대표적인 예를 Fig. 13과 14에 나타내었다. Fig. 13은 PP를 200°C 등온조건에서 여러가지 연신비로 실험한 섬유의 직경을 보인 것이다. 연신비가 커짐에 따라 섬유 직경 변화가 심해지며, 그 주기가 뚜렷이 나타난다. 이 데이터를 Fourier 변환한 것이 Fig. 14

이며, Fourier spectrum이 섬유 직경 변화의 주기에 해당하는 주파수에서 peak 값을 갖는다. 연신비가 커짐에 따라 peak 값도 커지고 그 peak 값을 보이는 주파수도 점점 커지고 있다. 이는 연신비가 증가함에 따라 진폭은 점점 커지고, 그 주기가 점점 짧아지고 있음을 보여준다.

3.2.2. 혼합물의 혼합 비율의 영향

Fig. 15와 16은 각각 200°C 와 180°C 등온조건에서 방사한 각 시료의 섬유 직경 변동 주기와 D_{max}/D_{min} 값을 겉보기 연신비에 따라 그린 것이다. 겉보기 연신비가 증가할수록 주기가 줄어들고, D_{max}/D_{min} 값은 커진다. PP 함유량이 70% 이상에서는 겉보기 연신비가 증가하면 D_{max}/D_{min} 값이 급격하게 커지는

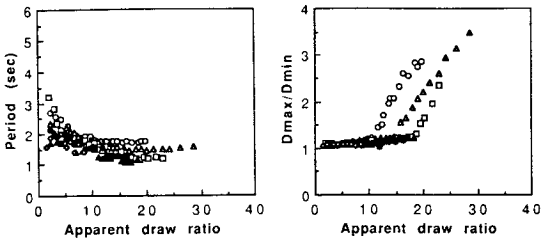


Fig. 15. Effect of draw ratio on the D_{max}/D_{min} value and the period of draw resonance at various blend ratios.

Spin length 10 cm; Die diameter 1 mm, L/D 4; Flow rate 2.30 cc/min; Isothermal 200°C. ○ PP/PE 100/0, △ PP/PE 90/10, □ PP/PE 70/30, ● PP/PE 50/50, ▲ PP/PE 30/70, ■ PP/PE 0/100.

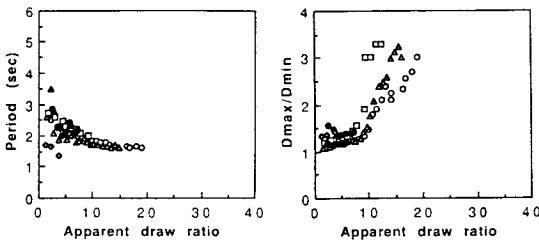


Fig. 16. Effect of draw ratio on the D_{max}/D_{min} value and the period of draw resonance at various blend ratios.

Spin length 10 cm; Die diameter 1 mm, L/D 4; Flow rate 2.30 cc/min; Isothermal 180°C. ○ PP/PE 100/0, △ PP/PE 90/10, □ PP/PE 70/30, ● PP/PE 50/50, ▲ PP/PE 30/70, ■ PP/PE 0/100.

임계연신비가 존재한다. PP 함유량이 많을수록 동일한 겉보기 연신비에서 주기가 길어지고, 임계연신비가 감소하고 있음을 보여준다.

PP 함유량이 50% 이하인 곳은 PE가 연속상이 되어 쉽게 사절(spin breakage)이 일어나므로 임계연신비를 보여주지 못하고 있다[3]. PP는 연신공명이 잘 발달되는데 비하여, PE는 연신공명이 일어나지 않는 상태에서 사절이 발생한다. 또한 PP 함유량이 50% 이하인 혼합물에 있어서는 연신공명이 시작되면 수 초 이내로 방사되는 섬유가 불안정해지고 그 즉시 사절이 일어난다. 이는 PP 함유량이 50% 이하에서는 PE가 연속상이 되므로, PP의 연신공명 특성이 연속상인 PE의 방사성(spinnability)에 영향을 주어 사절이 쉽게 일어나기 때문이다.

주기와 D_{max}/D_{min} 값을 비교하여 보면, 임계연신비 이전에서도 일정한 주기와 진폭을 갖는 섬유 직경 변동이 있으며, 연신비가 증가함에 따라 주기는 줄어들고 진폭은 커지고 있음을 알 수 있다. PE의 경우에 낮은 연신비에서 아주 짧은 주기와 약간 큰 D_{max}/D_{min} 값을 갖는 것은 melt fracture 현상에 기인한 것으로 이는 video monitor로 확인하였다.

3.3. 유변학적 특성과 연신공명

신장점도로부터 연신공명을 해석하기 위해서는 겉보기 연신비를 아래 식과 같이 진연신비로 표시해야 한다.

$$D_R = \frac{V_L}{V_0} \left(\frac{D_{swell}}{D} \right)^2$$

여기에서 D_R 은 진연신비, V_0 는 방사구에서의 평균 속도, V_L 은 권취점에서의 속도이며 D 는 방사구의 직경, D_{swell} 은 최대 팽윤점에서의 섬유의 직경이다. 이때, 임계연신비에서의 D_{swell} 값은, 임계연신비에 이르기까지는 유동이 정상상태를 이룬다는 가정하에 3.1절에서 측정된 D_{swell} 값들로부터 계산할 수 있다.

신장점도가 임계연신비까지 지수법칙을 따른다고 가정하여 지수법칙 지수에 대한 진임계연신비를 그린 것이 Fig. 17이다. Shah와 Pearson[6]의 지수법칙 유체에 대한 이론적 해석 결과와 유사한 경향을 보이고 있으나, 이 실험에서 지수법칙 유체로 진임계연신비를 해석하는데 있어서 가장 큰 문제점은,

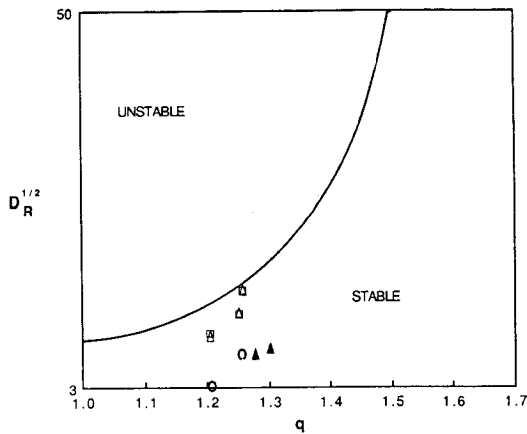


Fig. 17. Draw ratio vs. power-law index of power-law fluid at various L/D ratios. (solid line: theoretical critical draw ratio, symbol: experimental critical draw ratio.)
 ○ 2, △ 4, □ 8 (at 200°C), ▲ 4 (at 180°C),
 - Shah and Pearson.

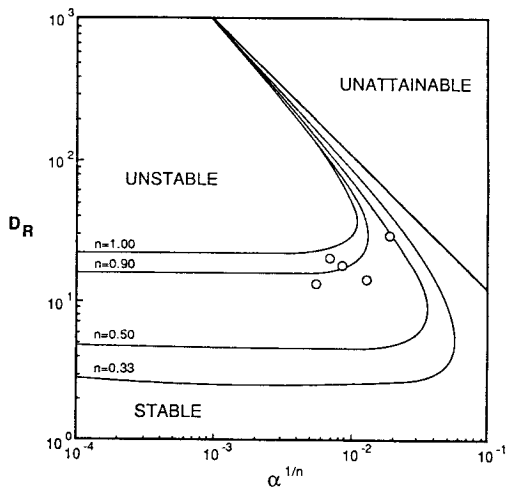


Fig. 18. Draw ratio vs. α of White-Metzner model. ○ experimental critical draw ratio, - theoretical critical draw ratio (Fisher and Denn).

이미 3.1절에서 본 바와 같이 PP와 PE의 지수법칙 지수가 큰 차이를 보이지 않음에도 불구하고 PE의 경우에는 연신공명 현상이 나타나지 않는데 있다.

Fisher와 Denn[7]은 White-Metzner 모델로부터 새로운 무차원 계수 α 를 이용하여 방사 불안정성 나타나는 연신비를 envelope 형태로 그렸다. 여기에서

$$\alpha = 3^{\frac{(n-1)}{2}} \frac{K_s}{G} \left(\frac{V_0}{L} \right)^n$$

이고, n 은 전단유동에서 지수법칙 지수, K_s 는 일치 계수이고, G 는 완화탄성계수(relaxation modulus)이다. 고분자 용융물의 점탄성을 고려한 White-Metzner 모델로부터 구한 이론값과 본 실험의 결과를 비교한 것이 Fig. 18이다. 실험과 이론이 유사한 경향을 보여주고 있으나, 전단유동에서의 지수법칙 지수가 약 0.4 정도이므로 진임계연신비의 실험값은 이론값과 큰 차이를 보여준다.

이상에서 살펴본 바와 같이 정상상태에서 구한 유변학적 상수들로서 임계연신비를 예측하기에는 상당한 어려움이 있음을 알 수 있다. 임계연신비를 정확하게 예측하기 위해서는 연신공명 자체가 비정상상태의 현상이므로 비정상상태의 유변학적 특성을 알아야 한다. 즉, 3.1절에서 구한 신장점도의 신장 속도 범위가 0.1에서 1 l/s인데 비하여, 임계연신비에서의 신장속도는 4에서 10 l/s 정도이므로, 이 범위의 신장속도에서 신장점도를 구하여 이론과 비교하는 것이 타당하다. 그러나 3.2절에서 보았듯이 임계연신비 근처에서도 상당한 정도의 섬유 직경 변동이 있기 때문에, 임계연신비 부근에서의 신장 점도를 구한다는 것은 현실적으로 매우 어렵다. 그럼에도 불구하고 정상상태의 유변학적 결과를 이용하여 연신공명을 예측하기 어렵다는 것으로부터 비정상상태의 유변학적 특성이 정상상태의 유변학적 특성과는 다를 수 있음을 보여준다. 즉, 방사 공정에 있어서 권취속도가 증가함에 따라 신장속도와 신장률이 증가하여 고분자의 구조가 변형 및 배향을 하면서 유변학적 특성이 변한다는 추정을 가능하게 한다.

3.4. 연신공명의 분자 구조적 해석

방사 공정 중의 신장유동에 의하여 고분자 용융물의 배향이 증진된다. 선형 고분자의 경우에 방사구의 L/D가 길 때 방사구에서 전단유동에 의하여 어느 정도의 배향이 이루어진다. 이때에 이루어진 배향은 die swell에 의해 무질서도가 약간 증가된다. Die swell 부분을 지나면 신장유동이 진행되고, 이 신장유동에 따른 응력이 고분자의 배향을 급속하게 진행시킨다.

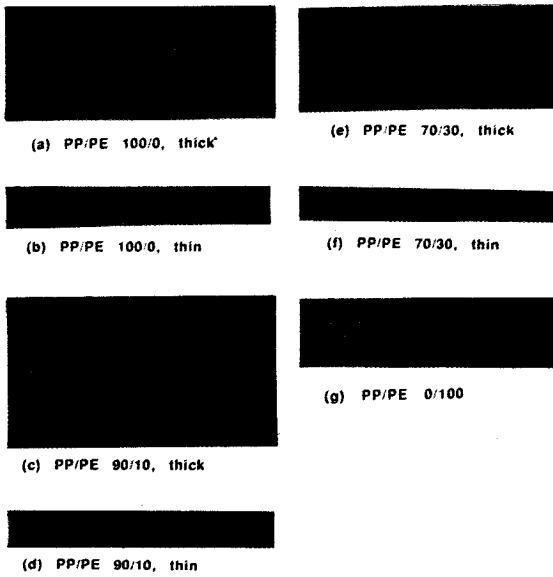


Fig. 19. Polarizing microphotographs of the thick and thin fibers for the blends.

Fig. 19는 연신공명이 잘 발달되었을 때 방사된 섬유의 굵은 부분과 가는 부분의 편광현미경 사진들이다. 각 사진을 비교하여 보면 가는 부분이 굵은 부분에 비하여 분자배향이 매우 잘되어 있음을 알 수 있다. Fig. 20은 앞 그림에서와 동일한 섬유의 X-ray 회절 사진들이다. Fig. 19와 마찬가지로 굵은 부분은 배향이 되지 않았음을 보여준다. 특히 PP의 가는 부분은 배향이 매우 잘 되어 있음을 알 수 있다.

그러므로 선형 고분자의 경우에는 신장유동에 의하여 배향이 급속하게 진전되어 섬유의 가는 부분이 형성됨을 알 수 있다. 즉, 이러한 급속한 배향은 Fig. 21(a)와 같이 고분자 용융물의 necking을 가져오며 이 necking에 의해 형성된 섬유는 매우 가늘어지게 된다. 이 가는 섬유가 권취점에 도달하면 장력이 감소하여 신장유동에 의한 응력이 감소되므로 die swell 하단에서 굵은 섬유가 방출되게 한다. 그리고 이 굵은 섬유가 권취점에 도달하면 장력이 증가하여 die swell 하단의 응력을 크게 하므로 다시 necking이 형성되는 과정을 되풀이하게 된다. 그러므로 방사 공정에서 발생하는 고분자 용융물의 necking 현상은 연신공명을 더욱 급속하게 진행시키는 역할을 하는 것으로 보여진다.

반면에 가지달린 고분자인 LDPE의 경우에는 Fig. 21(b)와 같이 배향이 거의 일어나지 않으며, 신장

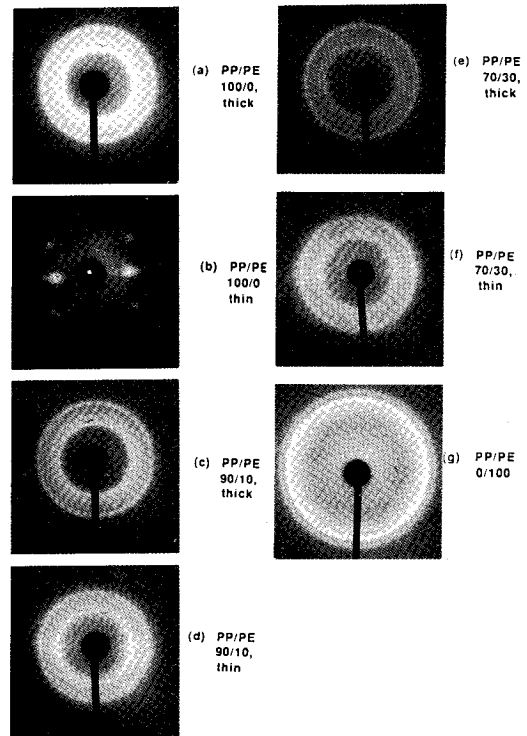


Fig. 20. X-ray diffractograms of the thick and thin fibers for the blends.

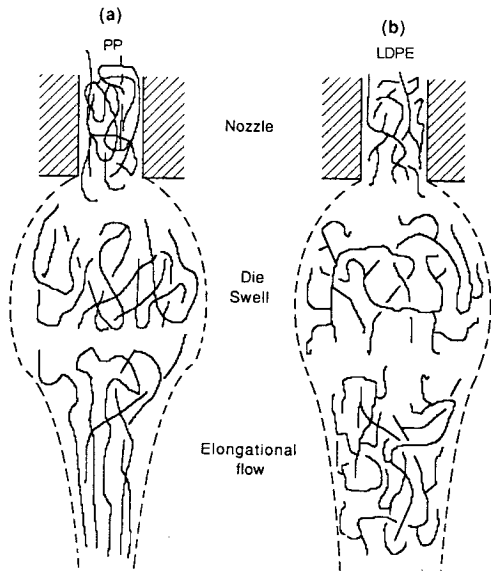


Fig. 21. Conformational changes of polymer melts by the elongational flow.

유동에 의한 배향이 적게 일어나기 때문에 necking이 발생하지 않는다. 그러므로 LDPE의 경우에는 연신공명 현상이 거의 발생하지 않는다. 이는 Fig. 19와 20의 배향도 측정결과와 잘 일치하며, White 등[24]이 권취속도가 증가하여도 LDPE의 결정화도의 변화가 거의 없다는 결과와도 일치한다. 또한 이는 Ziabicki[25]가 고분자 용융물의 고속 방사에 있어서 갑작스런 변형, 즉 necking이 발생하지만, LDPE와 같이 탄성이 강한 물질은 necking이 발생하지 않는다는 결과와도 일치하고 있다.

4. 결 론

PP와 PE 혼합물의 용융방사에 있어서, FP 함유량이 많을수록 연신공명이 발생하는 임계연신비가 낮아지고 그 주기는 길어진다. PP 함유량이 50% 연신공명이 일어나지 않았으며, PP 함유량이 매우 낮을 때에는 melt fracture 현상이 나타났다.

PP와 PE가 정상상태에서 구한 유연학적 성질들이 매우 유사함에도 불구하고 용융방사에 있어서 연신공명 거동은 아주 다르게 나타났다. 또한, 유연학적 성질을 이용하여 Shah와 Pearson의 이론식과 Fisher와 Denn의 이론식으로부터 구한 임계연신비가 실험치와 많은 차이를 보여주었다.

연신공명에 의하여 형성된 섬유는 가는 부분의 배향도는 굵은 부분에 비하여 크게 향상되었으며, PP 함유량이 많을수록 배향도가 크게 증가하였다. 그러나, LDPE의 경우에는 용융방사중에 배향이 거의 일어나지 않았다.

감 사

본 연구는 한국과학재단(과제번호: 901-1006-006-2)의 지원에 의한 것으로 관계당국에 감사드립니다.

기 호

- D : 방사구의 직경[mm]
- D_{max}/D_{min} : 방사된 섬유의 최소 직경에 대한 최대 직경의 비
- D_R : 진연신비(최대 팽윤점에서의 평균속도에 대한 권취속도의 비)

- d_r : r번째 data의 섬유 직경[mm, μm]
- D_{swell} : 최대 팽윤점에서의 섬유의 직경[mm, μm]
- K : 신장유동에 있어서 지수법칙 유체의 일치계수
- K_s : 전단유동에 있어서 지수법칙 유체의 일치계수
- L/D : 방사구의 aspect ratio(직경에 대한 길이의 비)
- N : data 수
- n : 전단유동에 있어서 지수법칙 유체의 지수법칙 지수
- N_1 : 1차 법선응력[Pa]
- Q : 토출량[cc/min]
- q : 신장유동에 있어서 지수법칙 유체의 지수법칙 지수
- R : 섬유의 반경[mm, μm]
- s, r : 정수
- T : 장력[mN]
- v : 속도[m/min, cm/s]
- V_0 : 방사 섬유의 초기속도(방사구 출구에서의 평균속도)[m/min, cm/s]
- V_L : 권취속도[m/min, cm/s]
- $\dot{\gamma}$: 전단속도[1/s]
- η : 겔보기 전단점도[Pas]
- η_E : 겔보기 신장점도[Pas]
- η^* : 복소전단점도[Pas]
- σ_{ij} : 응력[Pa]

참고문헌

1. 조준한, 석사학위 논문, 서울대학교 (1989).
2. 김창건, 석사학위 논문, 서울대학교 (1991).
3. 박중휘, 기영철, 김상용, 한국섬유공학회지, 제출중.
4. R.E. Christensen, *SPE J.*, **18**, 751 (1962).
5. J.R.A. Pearson and M.A. Matovitch, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **8**, 605 (1969).
6. Y.T. Shah and J.R.A. Pearson, *Polym. Eng. Sci.*, **12**, 219 (1972).
7. R.J. Fisher and M.M. Denn, *Appl. Polym. Symp.*, **27**, 103 (1975).
8. M.M. Denn, C.J.S. Petrie and P. Avenas, *AIChE J.*, **21**, 791 (1975).

9. S. Kase and T. Matsuo, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 2541 (1965).
10. S. Kase, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3279 (1974).
11. A. Santamaria and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 209 (1986).
12. C.D. Han, R.R. Lamonte and Y.T. Shah, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 3307 (1972).
13. A. Bergonzoni and A.J. Dcrease, *Polym. Eng. Sci.*, **6**, 50 (1966).
14. J. Meissner, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 537 (1987).
15. H.M. Laun and H. Munstedt, *Rheol. Acta*, **15**, 517 (1976).
16. H.M. Laun and H. Munstedt, *Rheol. Acta*, **17**, 415 (1978).
17. M.E. Brown, "Introduction to Thermal Analysis", Chapman and Hall, 1988.
18. S. Wolfram, "Mathematica", 2nd Ed., Addison-Wesley, 1991.
19. R.N. Shroff and L.V. Cancio, *Trans. Soc. Rheol.*, **21**, 419 (1977).
20. C.D. Han and Y.W. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1555 (1976).
21. R.M. Patel and D.C. Bogue, *J. Rheol.*, **33**, 6047 (1989).
22. Y. Ide and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1061 (1978).
23. I. Chen, G.E. Hagler, L.E. Abbott, D.C. Bogue and J.L. White, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 473 (1972).
24. T. Matsumoto and D.C. Bogue, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 564 (1978).
25. A. Ziabicki, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **30**, 141 (1988).