韓國産業應用學會論文集,제2권,제1호,27-33,1999.4
I. Korea Socity of Industrial Application.Vol.2.No.1.27-33.April.1999

방사속도 및 연신비 변화에 따른 Polypropylene filament 의 구조와 물성에 관한연구

A Study On the Structure and Mechanical Properties of PP filament at Different Spinning speed and Draw ratio

이 은 우* 조 규 민** 조 인 술***
Eun-Woo Lee, Kyu-Min Cho, In-Sul Cho

<Abstract>

Effects of spinning speed and draw ratio on structure and mechanical properties of PP filament. A The crystalline structure and mechanical properties of uniaxially deformed polypropylene filament has been examined by XRD, birefringence, UTM and density method. Uniaxially deformed PP filament was prepared of various spinning speeds (300, 600, 900m/min.) and draw ratio(x2, x3, x4). From the results of these studies, it found the following facts. Firstly, it was found that the crystallinity and crystallite size (110plane) of the samples were increased with increasing of spinning speed and draw ratio, especially, it was rapidly increased between as spun yarn and 2 times draw ratio. Secondly, birefringence value was increased with increasing of spinning speed and draw ratio. The mechanical properties of initial modulus, tensile strength were increased with increasing of spinning speed and draw ratio also, but the degree of elongation decreased as spinning speed and draw ratio.

key words : spinning speed, draw ratio, crystalline structure, crystallinity

1. 서 론

최근 산업의 발달로 소비자의 요구가 날이갈수록 다양화 되어짐에 따라 섬유산업에 있어서도 새로운 섬유소재 개발에 많은 관심을 가지고 있다. 그중에서도 특히 최근에는 Polypropylene 섬유에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으며 그 이유는 결정성 고분자인 PP 섬유는 그 구조의 특이성으로 인해 의류용 섬유소재 가 갖추어야 할 가장 중요한 조건인 염색성과 흡습성이 결핍되어 있으며 열안정성이 낮으므로 의류용 섬유로서는 거의 활용도가 낮으며 주로 산업용 자재로서 많이 이용되어져 왔다.

그러나 최근들어 이러한 문제점을 해결하기 위한 많은 연구가 행하여지고 있으며 현재는 PP섬유에 이종의 고분자를 혼합한 개질 PP가 개발됨에 따라 PP섬유가 의류용섬유로서 이용할 수 있는 가능성이 점차 높아지고 있는 추세이다.

이와같이 의류용 섬유소재 와 산업용자재로써 활용가능성이 높은 PP섬유에 관해 심도있게 연구함으로써 더많은 분야에 PP섬유가 활용될 수 있도록 하는 것이 신소재 개발에 중요한 부분 이 된다는 것은 주지의 사실이다. 따라서 이러한 신소재로서 PP 섬유를 활용하기 위해서는

* 정회원,영남이공대학 텍스타일시스템계열,교수,工博 영남대학교 대학원 졸업 Pro., Division of Textile System. Yeungnam College of Science & Techonology.
** 정회원,영남이공대학 텍스타일시스템계열,교수 영남대학교 대학원 졸업 Pro., Division of Textile System. Yeungnam College of Scienc & Techonology.
***정회원,영남이공대학 텍스타일시스템계열,교수,工博 영남대학교 대학원 졸업 Pro., Division of Textile System. Yeungnam College of Scien & Techonology.
705-037 대구광역시 남구 대명동 1737번지 1737 Taemyeungdong, Namgu, 705-037, Korea
053-650-9294/9302/9303
이 논문은 1998학년도 영남이공대학 연구조성비 지원에 의한것임

먼저 PP 섬유의 거시적분자구조와 물성과의 상관관계를 철저하게 규명하는 것이 중요한문제가 된다.

지금까지 연구발표된 PP섬유의 구조와 물성에 관한 연구내용을 살펴보면 Samuels[1] 등은 PP film 을 여러온도에서 연신한후 연신온도에 따른 PP의 미세구조 변화와 물성을 정량적으로 분석하여 연구 보고하였으며, A.Sakthivel[2] 등은 용융방사된 PP 섬유를 배향결정화 시킨후 결정핵형성과 핵의 성장과정 및 열적특성에 관해 보고하였다. Tiganis[3] 등은 용융방사시킨 PP섬유를 재결정화 시킨후 형성된 구정의 미세구조와 결정의 형태에 대하여, PP의 구정은 재결정화 되는 과정에서 그 크기가 성장하며 일정한 크기에 도달하면 성장이 완료된다고 보고하였으며 Anthony[4]등은 i-PP를 재결정화 시킨후 이들의 구조를 X-선 회절을 이용하여 분석한결과 결정화도와 미결정의 lamellar 두께는 용융후 냉각되는 과정에서 냉각시간이 길어지면 점차 증가한다고 보고하였다.

Gailey[5], Gesovich[6] 등은 PP를 용융시킨후 냉각시키면 냉각과정중 PP는 hexagonal β구조를 가진 미세한 미결정상태로 성장한다고 보고하였으며, Bodor[7] 등은 PP 를 용융상태에서 급냉시킨후 X-선회절을 이용하여 결정구조를 조사한 결과 단사정계의 결정구조가 형성된다고 보고하였으며, 최근에는 이와같이 용융상태에서 급냉시켜 형성된 결정상을 'condis crystal' [8] 이라고 부르기도 한다.[8]

또한 Okane, Young[9] 등은 용융후 급냉시킨 PP의 재결정화 거동을 X-선회절과 d.s.c 를 이용하여 조사한결과 PP는 재결정화 과정에서 α형의 결정구조를 형성하게 되며 이러한 결정구조는 160 ℃ 부근에서 용융시킨후 냉각시키는 과정에서 온도 123℃~105℃ 부근에서 형성되어진다고 보고하였으며 박명수[10] 등은 열처리온도와 시간을 달리한 i-PP film의 결정구조 및 형태변화와 물성에 관한 연구에서 결정화도와 섬유축의 직각방향의 미결정의 크기는 열처리온도 130℃에서 크게 증가하며 그 이후는 거의 포화상태에 도달하게 되며 열처리온도 130℃ 까지는 α,β혼재형의 결정구조가 형성되며 150℃ 이상에서는 β형의 결정구조가 얻어진다고 보고하였다.

이상과 같이 PP섬유의 결정구조와 물성에 관해서 많은 연구자들이 연구를 하고 있으나 대부분 여러온도에서 온도와 시간을 달리하여 열처리한 PP의 결정구조와 형태에 관한 연구가 대부분이며, 방사와 연신에 의한 결정구조와 물성에 관한 연구는 드문 것으로서 이번 연구에서는 방사속도와 연신비를 달리한후 X-선회절과 편광현미경, UTM을 이용하여 이들의 구조와 물성의 변화를 조사 연구하였다.

2. 실험

2-1. 시료제작

시료는 (주)S종합화학에서 제공받은 PP chip(M*i*=16) 을 pilot 방사기를 이용하여 방사속도 300, 600, 900m/min.의 3단계로 용융방사한후 연신온도 140℃ 에서 연신기를 이용하여 2배, 3배, 4배의 비율로 연신하여 시료를 제작하였다.

2-2. 밀도 및 결정화도 측정

밀도는 사염화탄소 (CCl_4)와 에틸알콜 (C_2H_5OH)의 혼합액을 이용하여 부침법으로 측정하였으며 결정화도는 밀도법으로 다음식에 따라 계산하였으며 이때 결정영역의 밀도는 0.9363 (g/cm^3), 비결정 영역의 밀도는 0.8676 (g/cm^3)[11),12)] 을 사용하였다

$$X\ (\%) = \frac{d - da}{dc - da} \times 100\ (\%)$$

X = 결정화도 (%)
dc = 결정영역의 밀도 (g/cm^3)
da = 비결정영역의 밀도 (g/cm^3)
d = 측정시료의 밀도 (g/cm^3)

2-3 미결정크기 측정

시료의 (110) 면의 미결정의 크기는 광각 X선 회절장치(Schimatzu 日)를 사용하여 측정한 회절강도 profile 에서 공기산란, 비간섭산란 및 편광인자를 보정한 수정 profile에서 적분폭을 구하여 아래의 Scherrer[13] 의 식으로 부터 계산하였으며 측정조건은 아래와 같다.

$$B = \frac{K \cdot \lambda}{D \cos\theta} + b$$

여기서, D = 微結晶의 크기
B = 반가폭
λ = X-선 의 파장
(CuK α =1.5402 Å)
θ = peak의 위치 (Bragg angle)
K = Scherrer 상수 (0.94)
b = 장치함수

전압	전 류	Scan s/p	Scan step	Scan range
40kV	20mA	2deg/min	0.2deg.	10->35deg.

2-4 복굴절률 측정

방사속도 및 연신비 변화에 따른 시료의 분자의 배향을 조사하기 위하여 편광현미경(Zeiss 獨)을 이용하여 각시료의 복굴절률을 측정하였다.

2-5 역학적 성질

시료의 역학적 성질은 만능인장강신도 시험기(Instron 4466 美)를 사용하여 초기탄성률, 인장강도, 신도를 측정하였으며 측정조건은 다음과 같다.

Full scale	Chart speed	Cross head speed
5kg	100mm/min.	100mm/min.

3. 결과 및 고찰

Fig.1 및 Table1은 연신비 변화에 따른 결정화도의 변화를 나타낸 그림이다. 연신비 변화에 따른 결정화도의 변화를 살펴보면 연신비가 증가함에 따라 결정화도가 증가하는 경향을 나타내고 있으며 특히 연신비 2배까지는 결정화도가 큰폭으로 증가하다가 그 이후 증가의 폭이 다소 완화되는 경향을 나타내고 있다.

또한 방사속도 변화에 따른 결정화도의 변화는 방사속도가 300, 600, 900m/min.으로 증가함에 따라 역시 결정화도가 증가하는 경향을 나타내고 있으나 결정화도의 증가폭은 연신비의 증가에 의한 효과 보다 다소 낮은 것으로 나타나 있다.

이와같이 방사속도 및 연신비 증가에 따라 결정화도가 증가하는 것은 방사·연신에 의해 결정영역내의 분자쇄의 disorder가 낮아져 분자쇄의 질서의정도가 좋아져서 배향결정화가 일어났기때문인 것으로 추정되며 이러한 효과는 연신비 2배까지는 크게 나타나다가 그 이후 배향이 어느정도 형성된상태이기 때문에 배향에 의한 결정화도의 진행이 다소 둔화 되어 연신비 2배 이상에서는 결정화도의 증가폭이 다소 완만해지는 것으로 생각된다.

Table 1 Crystallinty of PP filament at different spinning speed and draw ratio.

Sample	Results	Sample	Results
300-1	36.10	600-3	50.05
300-2	42.50	600-4	52.50
300-3	46.70	900-1	41.50
300-4	48.79	900-2	50.00
600-1	38.00	900-3	53.90
600-2	46.30	900-4	56.40

또한 연신비의 증가에 따른 결정화도의 증가폭이 방사속도의 증가에 따른 결정화도의 증가폭에 비해 다소 큰 것으로 미루어 보아 결정영역 및 비결정영역 내의 분자쇄의 질서의 정도는 방사속도 변화 보다 연신비 변화에 대한 의존성이 더 큰 것으로 생각된다.

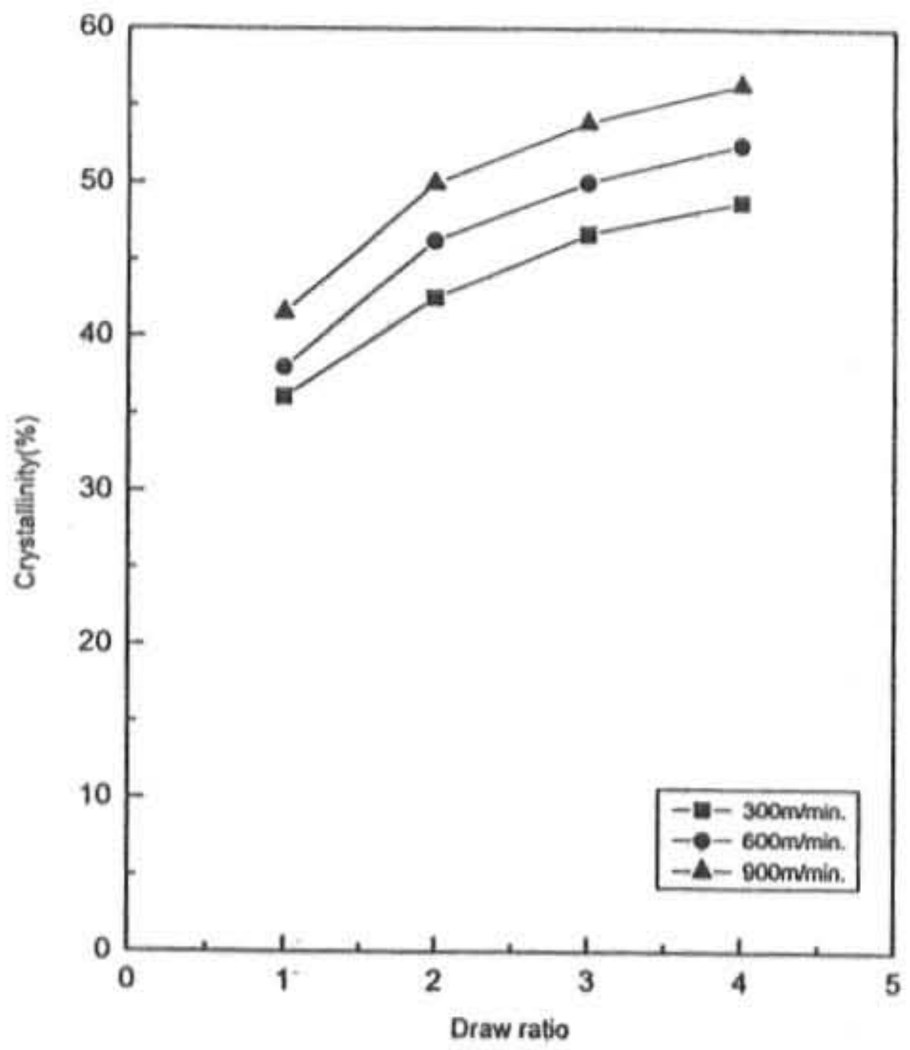

Fig.1 Crystallinity of PP filament *vs.* draw ratio at different spinning speed (300m/min., 600m/min., 900m/min.)

Fig.2는 시료의 (110)면의 미결정의 크기를 연신비 변화에 따라 나타낸 것이다. 연신비와 방사속도의 증가와 더불어 섬유축에 직각방향인 (110) 면의 미결정의 크기는 큰 폭으로 성장하는 경향을 나타내고 있으며, 특히 연신비 2배까지는 미결정의 크기가 큰폭으로 성장하는 경향을 나타내고 있는 것으로 미루어 보아 앞의 Fig.1 의 결정화도의 변화와 비슷한 양상을 나

타내고 있음을 알수 있다. 따라서 결정화도 및 미결정의 크기는 연신비 2배 까지는 크게 증가하지만 그이후에는 증가의 폭이 다소 완화 됨을 알수 있다. 이와같은 결과는 방사속도와 연신비가 증가함에 따라 미결정의 크기가 증가하여 구조적으로 안정화된 결정이 형성되어 배향결정화가 일어났음을 알수 있다.

Fig.3은 방사속도 300m/min. 에서의 연신비 변화에 따른 결정형태의 변화를 조사하기위하여 적도방향의 X-선회절 profile을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 연신비의 증가에 따라 회절 profile은 sharp하게 변하고 있으며 회절 peak의 강도도 크게 나타나고 있는 것으로 미루어 보아 연신비 증가에 따라 결정화도와 미결정의 크기가 증가하고 있음을 알수 있으며 2θ=14 ° 부근에서 (110)면 2θ=19 ° 부근에서 (130)면, 2θ=22.6 ° 부근에서 (111)면의 회절 peak 가 나타나고 있는 것으로 미루어 보아 PP 의 전형적인 α형 결정구조 형태 를 취하고 있는 것으로

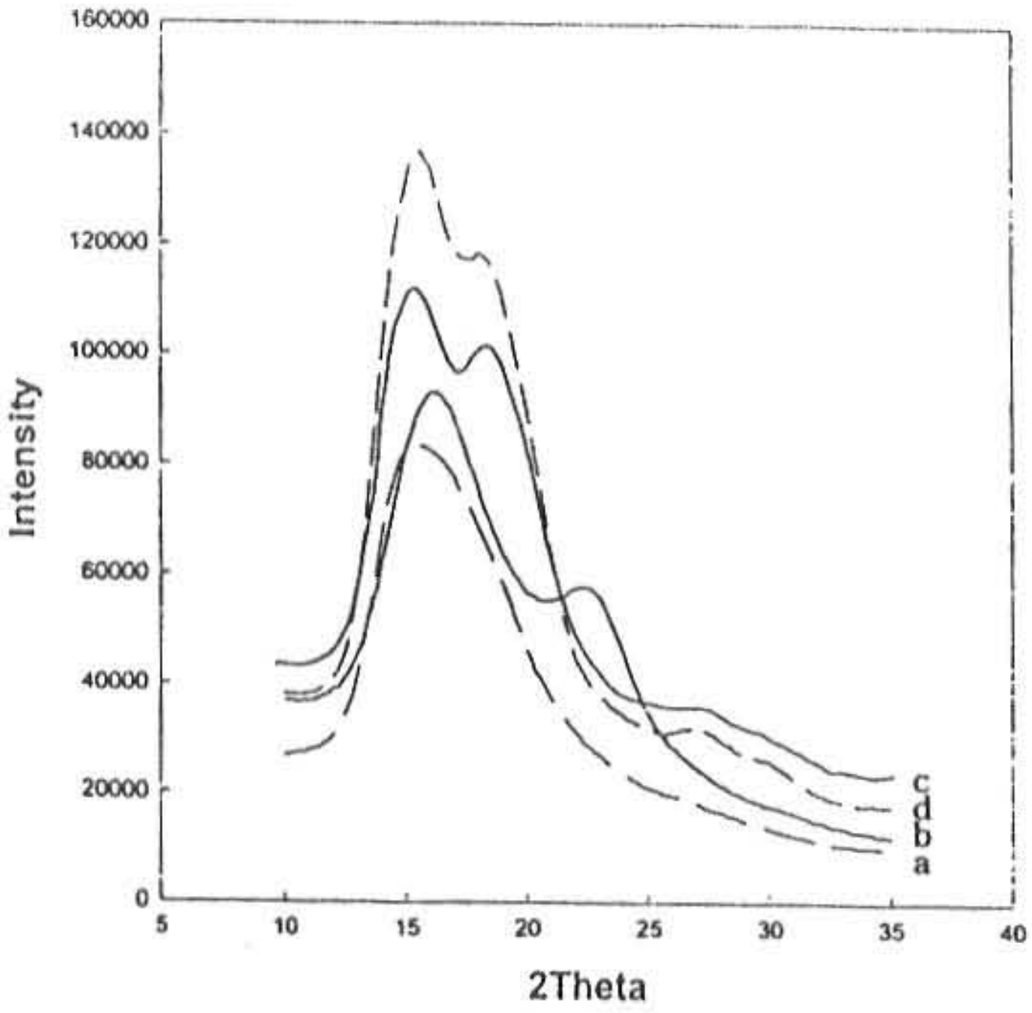

Fig.3 Equatorial X-ray diffractor profile of PP filament vs. draw ratio (spinning speed : 300m/min.)
a) ×1 b) ×2 c) ×3 d) ×4

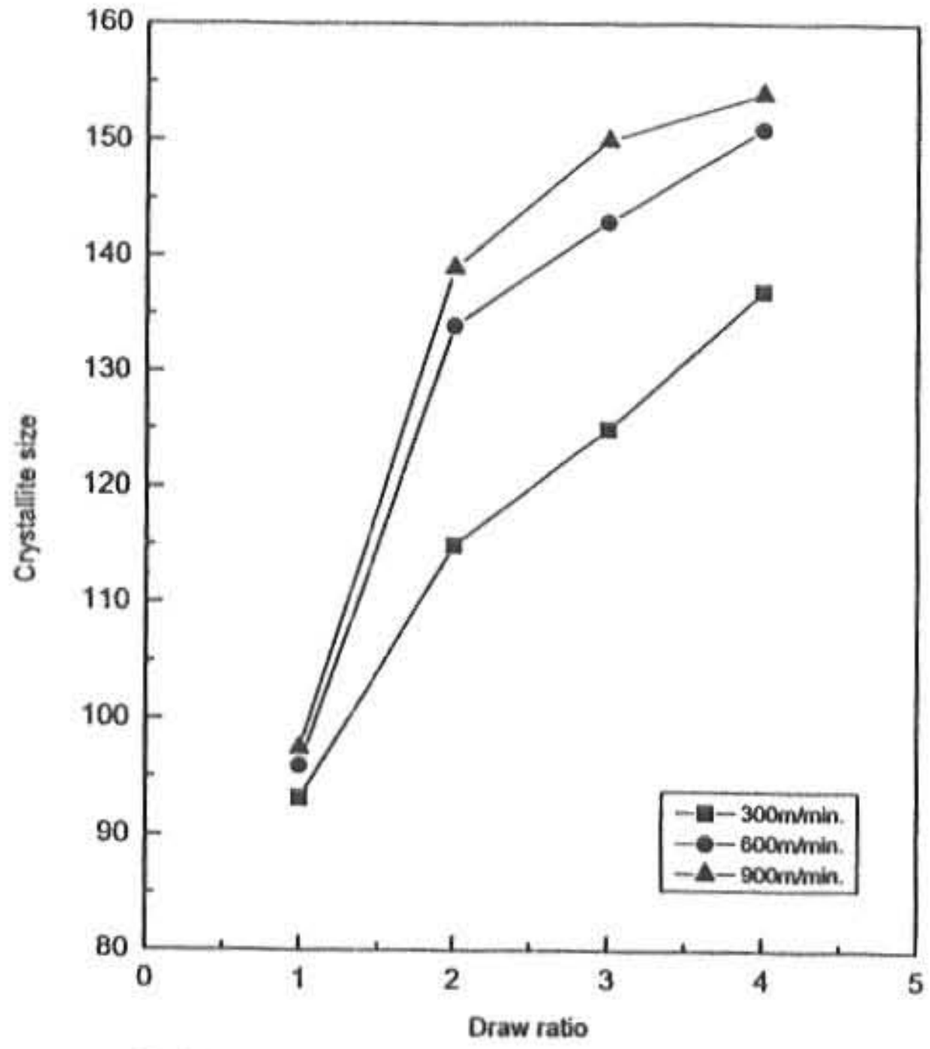

Fig.2 Crystallite size (110 plane) of PP filament *vs.* draw ratio at different spinning speed (300m/min., 600m/min., 900m/min.)

생각된다.

특히 연신비가 2배, 3배, 4배 로 증가함에 따라 2θ = 22.6 ° 부근의 (111)면의 회절 peak 가 2θ=19 ° 부근으로 shift 하고 있으며 연신비가 클수록 이러한 경향은 뚜렷이 나타나고 있다. 이와같은경향은 연신에의해 더욱 뚜렷한 PP 의 α형 구조가 형성됨을 알수가 있다.

Fig.4는 방사속도 600m/min. 에서의 연신비 변화에 따른 결정형태의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 보면 Fig.3 과 같이 전형적인 α형 PP 결정구조를 형성하고 있음을 알수 있으며 Fig.3 에 나타난 회절 profile에 비해 peak가 크게 나타나 있으며 peak의 형태도 sharp하게 나타나 있는 것으로 미루어 보아 방사속도의 증가에 의해 결정화도와 미결정의 크기가 증가하고 있음을 알수있다.

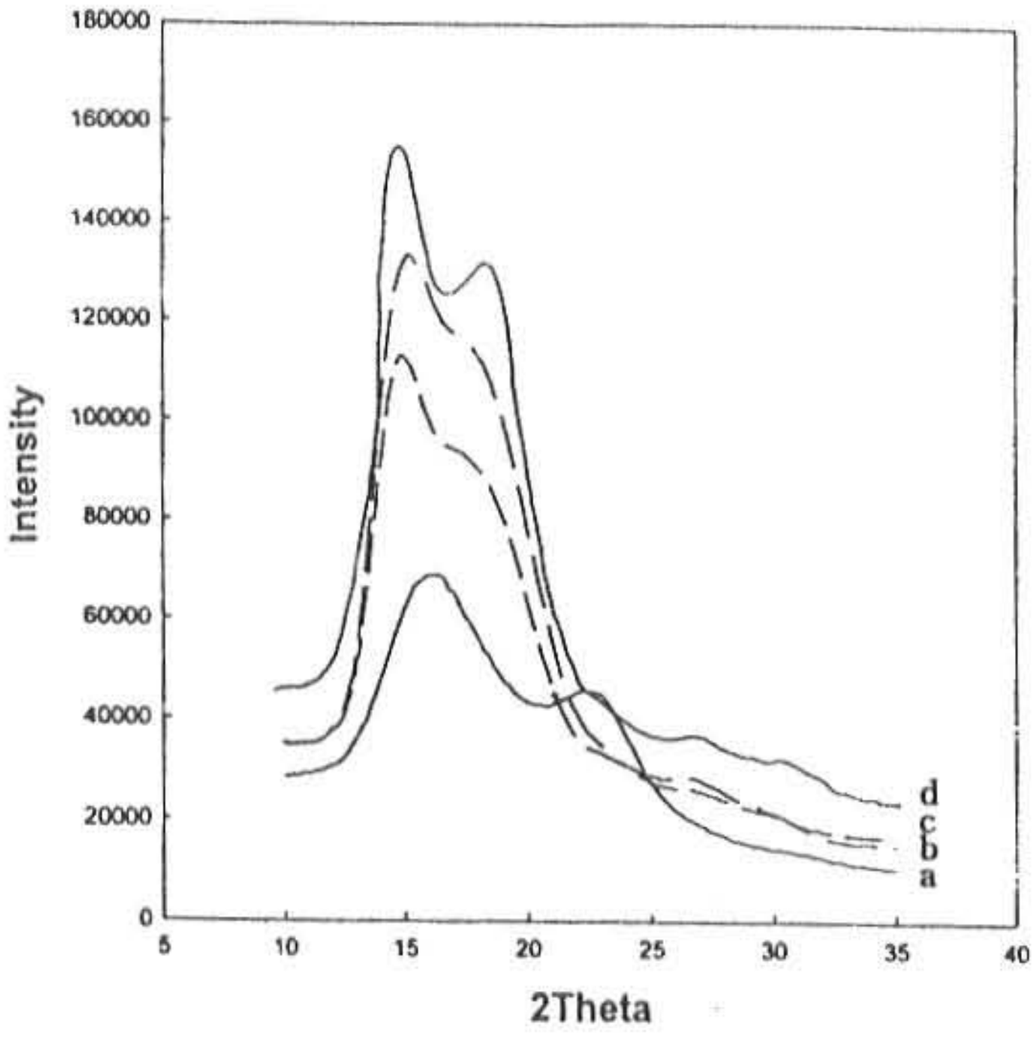

Fig.4 Equatorial X-ray diffractor profile of PP filament vs. draw ratio (spinning speed : 600m/min.)
a) ×1 b) ×2 c) ×3 d) ×4

Fig.5는 방사속도 900m/min. 에서의 연신비 변화에 따른 결정형태의 변화를 나타낸 그림이다. 앞의 Fig. 3,4 와 같이 전형적인 α형 PP 결정구조를 형성하고 있음을 알수있으며 Fig. 3,4에 나타난 회절 profile에 비해 peak의 형태는 더욱 sharp 해지고 있으며 이것으로 미루어 보아 방사속도가 증가함에 따라 더욱 뚜렷한 α 형구조를 형성하고 있음을 알 수 있다. 따라서 Fig.3~5를 비교하여보면 2배연신비 까지는 불안정한 α형 결정구조를 형성하고 있으나 연신비가 3배 4배로 점차 증가함에 따라 연신비의 증가에 의해 안정한 형태의 α형 결정구조가 형성되고 있음을 알수 있으며 이러한 경향은 방사속도와 연신비가 증가할수록 더욱 뚜렷하게 나타나고 있다.

Fig.6은 시료의 연신비 변화에 따른 복굴절률의 값의 변화를 나타낸 그림이다. 연신비의 증가와 방사속도의 증가에 따라 복굴절률은 증가하는 경향을 나타내고 있으며 이는 연신비 축방향으로 증가하기 때문인 것으로 생각되며 연신비 2배이상에서 증가폭이 완만한 경향을 나타내는 것은 대부분의 분자쇄들이 연신비 2배이상에서는 거의 배향이 이루어졌기 때문에 증가의 폭이 점차 둔화되는 것으로 생각된다.

Fig.7,8,9 및 Table2 는 시료의 연신비 변화에 따른 초기탄성률, 인장강도, 신도의 변화를 나타낸 그림이다. 미연신사의 경우 초기탄성률값은 5.6g/d~8.07g/d, 인장강도는 0.56g/d~0.79g/d, 신도는 575%~483%의 값의 범위를 가지는데 비하여 연신사의 경우 초기탄성률은 21g/d~44g/d, 인장강도 1.74g/d~4.16g/d, 신도 202%~65%의 값의 범위를 나타내고 있다.

또한, 방사속도 및 연신비가 증가할수록 초기탄성률, 인장강도의 값은 큰폭으로 증가하고 있으며 이와같은 경향은 앞의 Fig.1,2의 결과와 비슷한 거동을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와같은 결과는 결정화도와 미결정의 크기가 증가할수록 초기탄성률, 인장강도가 증가한다 일반적인 이론과 잘 일치하는 결과이며 특히 방사속도와 연신비가 증가함에 따라 결정역을 연결하는 비결정 영역내의 taut tie molecular chain의 수가 증가한것에 기안하는 것으로 생각된다.

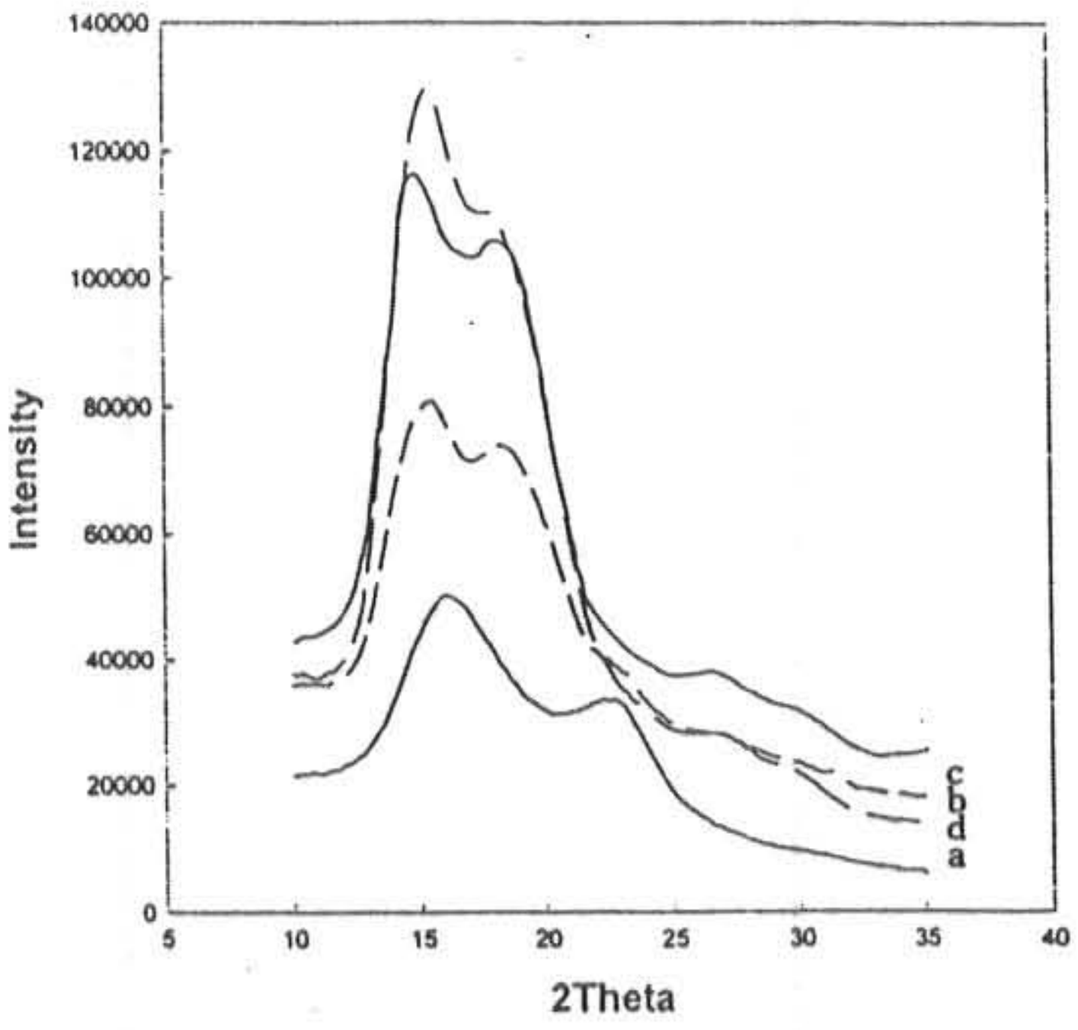

Fig.5 Equatorial X-ray diffractor profile of PP filament vs. draw ratio (spinning speed : 900m/min.)
a) ×1 b) ×2 c) ×3 d) ×4

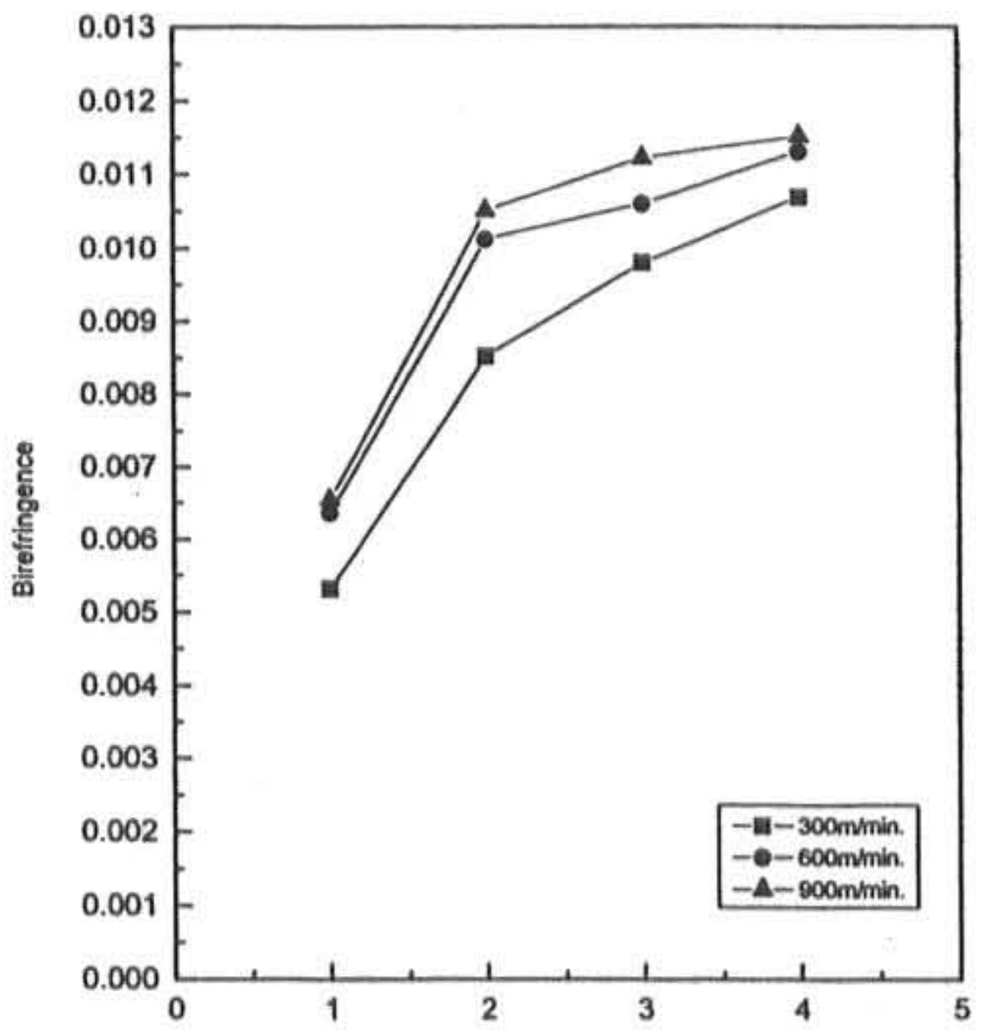

Fig.6 Birefringence of PP filament *vs.* draw ratio at different spinning speed(300m/min., 600m/min., 900m/min.)

또한, 신도의 변화는 방사속도 및 연신비가 증가에 기인된 결과이며 복굴절률의 증가경향은 연신비 2배까지는 큰 변화를 보이고 있으나 그 이후에는 증가의 폭이 점차 둔화되고 있다.

이와같은 경향은 방사속도 및 연신비의 증가에 의해 결정역과 비결정역의 분자배향이 섬유

가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있으며 이러한 감소경향은 연신비 2배 까지는 급격한 감소경향을 나타내고 있으나 그후 점차 감소의 폭이 완화되는 경향을 나타내고 있다.

Table2. Mecahanical properties of PPfilament at different spinning speed and draw ratio

Results Sample	Tenacity (g/d)	Elongation (%)	Initial Modulus (g/d)
300-1	0.56	575.00	5.63
300-2	1.74	202.15	21.00
300-3	2.68	139.97	27.50
300-4	3.27	105.36	35.00
600-1	0.58	495.00	6.50
600-2	2.76	142.32	28.94
600-3	3.30	100.00	32.50
600-4	4.05	76.91	40.00
900-1	0.79	483.40	8.07
900-2	3.10	119.25	33.92
900-3	3.68	87.80	37.00
900-4	4.16	65.00	44.00

(* 300-1, 600-1, 900-1 : 방사속도 300, 600, 900 m/min. 의 미연신사
300-2, 600-2, 900-2 : 방사속도 300, 600, 900--/min. 의 2배연신사)

이와같은 결과는 앞의 Fig.6의 복굴절률의 변화에서도 나타났듯이 방사직후에는 분자쇄가 거의 무배향상태이므로 신도가 크지만 그 이후 연신에 의해 비결정영역의 분자쇄의 배향이 이루어져 연신비가 증가함에 따라 신도의 감소의 폭은 다소 감소되는 것으로 생각된다.

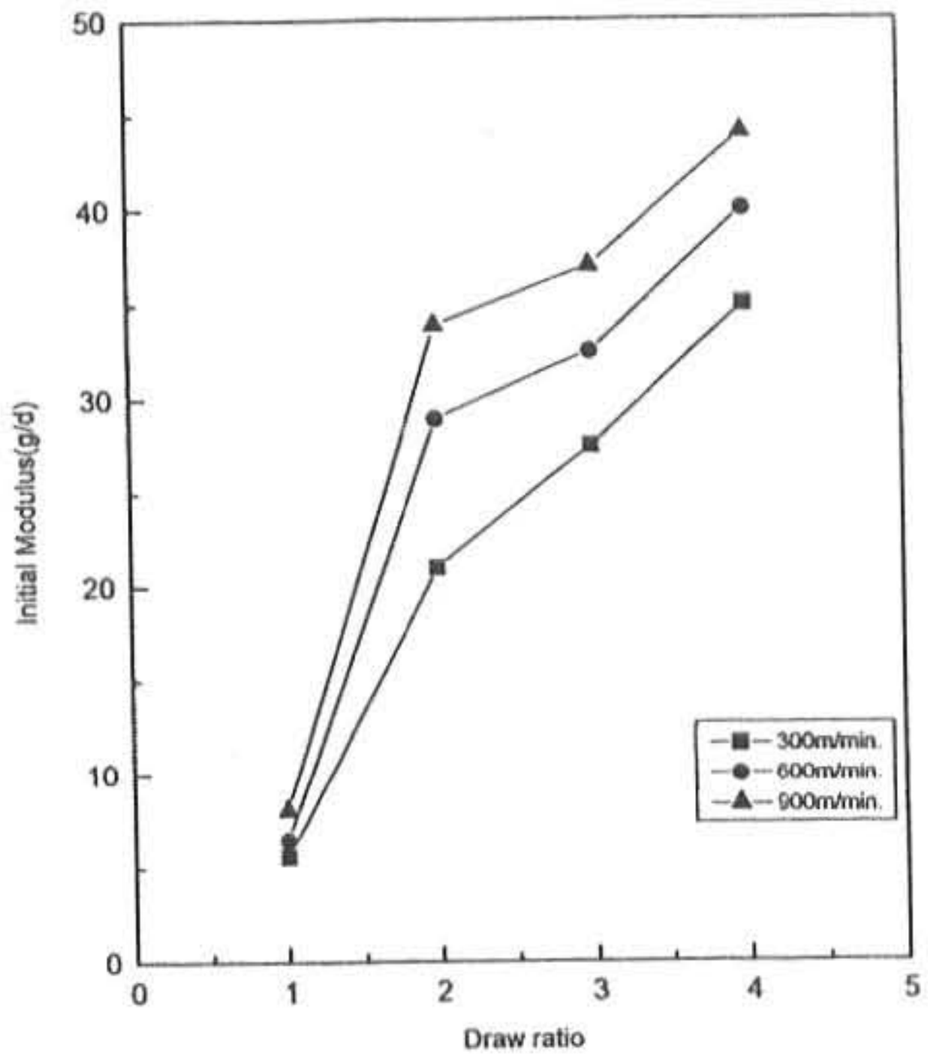

Fig.8 Initial modulus of PP filament *vs.*draw ratio at diferent spinning speed(300m/min., 600m/min., 900m/min.)

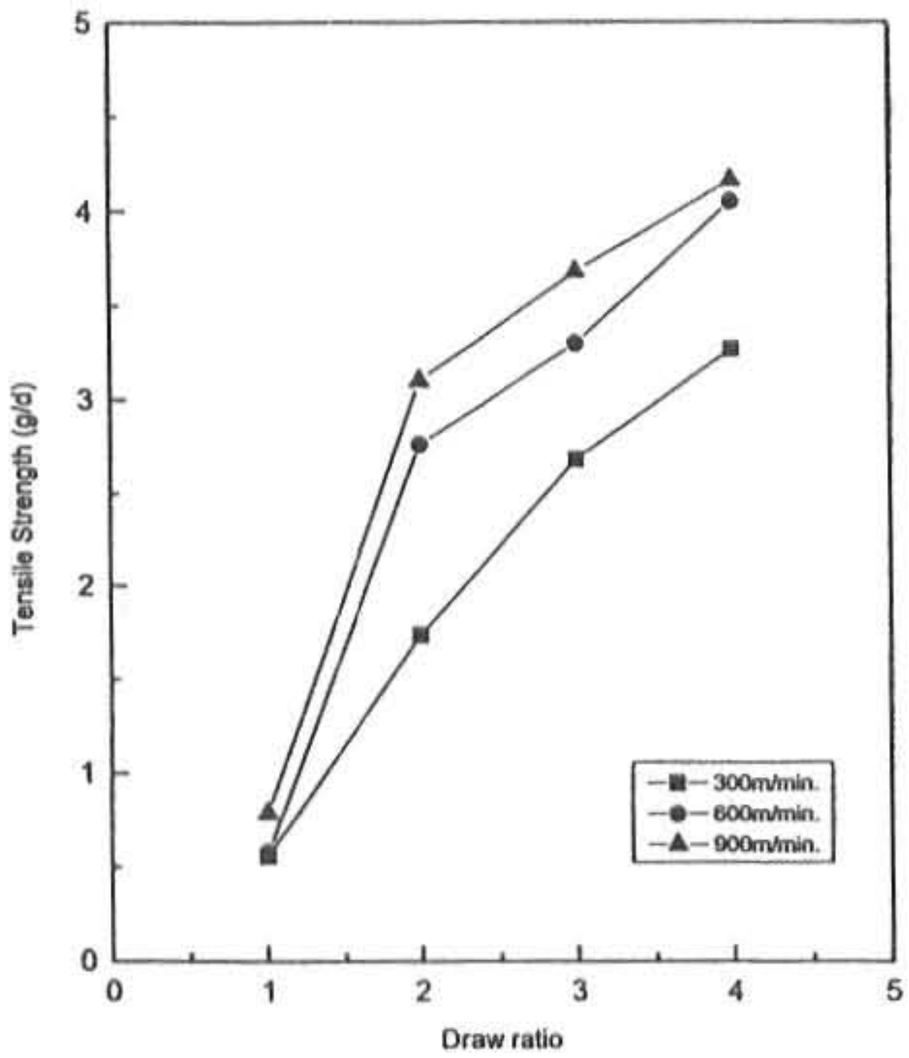

Fig.7 Tensile strength of PP filament *vs.*draw ratio at different spinning speed(300m/min., 600m/min., 900m/min.)

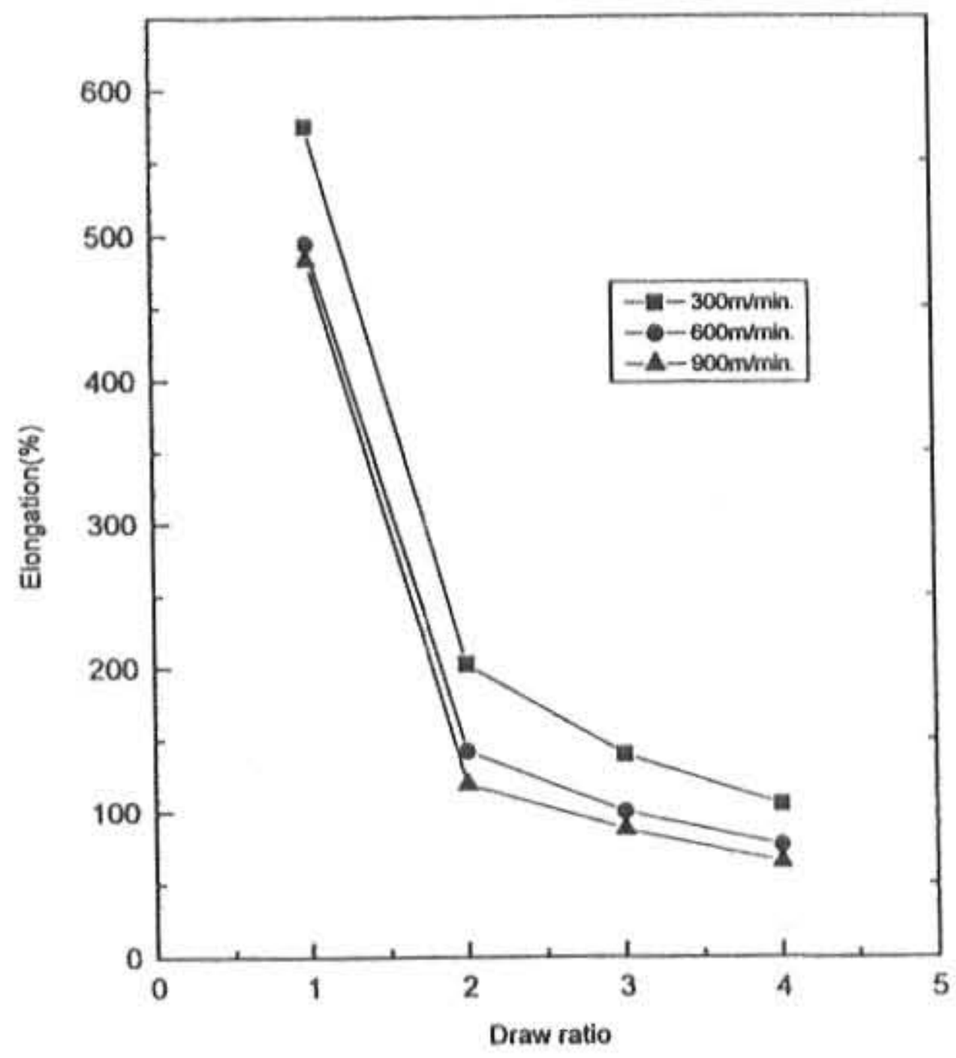

Fig.9 Elongation of PP filament *vs.*draw ratio at different spinning speed(300,/min., 600m/min., 900m/min.)

4. 결 론

방사속도와 연신비를 달리한 Polypropylene filament의 결정형태와 이에따른 물성의 변화를 X-선회절법, 편광현미경, UTM 을 이용하여 결정화도, 미결정의크기, 복굴절률값, 등의 구조변화와 초기탄성률, 인장강도, 신도 등의 물성의 변화를 조사한결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 결정화도와 섬유축에 직각방향인 (110)면의 미결정의 크기는 방사속도 및 연신비의 증가에 따라 증가하였으며, 이러한 증가의 경향은 방사속도의 변화보다 연신비의 변화에 따라 증가폭이 크게 나타났다.
2. 복굴절률의 값은 방사속도 및 연신비의 증가에 따라 큰폭으로 증가하였으며 이러한 증가경향 은 연신비 2배 까지는 큰폭으로 증가하다가 그 이후 증가의 폭이 다소 둔화되었다.
3. 초기탄성률 및 인장강도의 값은 방사속도 및 연신비가 증가함에 따라 크게 증가하는 경향을 나타내었으며 특히 연신비 2배까지 증가의 폭이 컸으나 그 이후 증가폭은 다소 둔화되었으며 신도는 방사속도 및 연신비가 증가함에 따라 작아지는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. Robert J. Samuels, Quantitative character ization of deformation in drawn polypropy lene films.*J.Polym.Sci.*,6,1101-1139 (1968)
2. .A. Sakthivel and A .S. Abhiraman, Binodal crystalline orientation in polypropylene : mechanical of formation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 4257-4264 (1984)
3. B. E. Tiganis and Yu Long, Effects of processing on the microstructure, melting behavior, and equilibrium melting temperature of polypropylene, *J.Appl. Polym. Sci.*, 59, 663-671 (1996)
4. Anthony J. Ryan and John L. Stanford, A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene, *Polym.*, 38, 759-768 (1997)
5. Gailey, J. and Ralston, R., *SPE Trans.*, 4 , 29 1964
6. Gesovich, D. and Geil, P., *Polym. Eng. Sci.*,8, 202-210, (1968)
7. Bodor, G., Orell.M. and Kallo,A., *Fraser forsch. Textil-Tech.*, 15, 527-535, (1964)
8. Grebowiez, J. and Lau, I. F., *J. Polym.*
9. W.J.Okane, and A.J.Ryan, Simultaneous. SAXS/WAXS and d.s.c. analysis of the melting and recrystallization behavior of quenched polypropylene, *Polym.*,35, 1352-1358, (1994)
10. 박명수, 권오혁, isotactic Polypropylene film의 구조변화와 물성에 관한연구, *한국염색가공학회지*, 9, 416-423, (1997)
11. Natta, G. Mem. Accad. Lincei, *J, Polym. Sci.,* 16 143 (1955)
12. Natta, G. and Corradini, P. *NuovoCimento , Suppl.,* 15 40 (1960)
13. P. Scherrer: *P.Gottingen Nachr.,* 2, 98 (1918)

(1999년 1월 10일 접수,1999년 4월15일 채택)