

연신한 PP filament의 승온열처리에 의한 결정구조 변화에 관한 연구

A Study On Crystalline Structure Change by Isothermally Annealed after Elevated heating of drawn PP filaments

이은우*

Eun-Woo Lee

<Abstract>

The change of crystalline structure of drawn PP filaments were investigated. Samples were treated by isothermally annealed after elevated heating from 20°C. Measurements were carried out with XRD for crystallite size and density gradient tube for crystallinity. Isothermally heat treatment were carried out at the temperature of 100°C, 120°C and 140°C for 10min., 30min. and 60min. in dry oven. The isothermal heat treatment after elevated heating from 20°C were carried out at the temperature of 100°C, 120°C and 140°C for 10min., 30min. and 60min. with heating rate of 1°C/min., 5°C/min. and 10°C/min. From the results of this study, it found the following facts. It was found that the crystallinity and crystallite size of (110) plane of sample were increased with increasing of annealed temperature and time. Also crystallinity and crystallite size of samples which were isothermally annealed after elevated heating from 20°C were higher than those of isothermally annealed samples.

Key words : *Crystalline structure, Heat treatment,
Crystallite size, Isothermally heat treatment,
Elevated heating*

1. 서 론

최근 들어 Polypropylene 섬유에 관한 관심이 집중되면서 많은 연구자에 의해 Polypro-

-pylene 섬유에 관한 연구가 이루어지고 있다. 특히 지금까지는 Polypropylene 섬유가 산업용 섬유로서 많은 각광을 받아왔으나 향후 의류용

* 정회원, 영남이공대학 텍스타일시스템 계열 교수, 工博,
영남대학교 대학원 졸업
705-037 대구시 남구 대명 3·7동 1737

Prof., Division of Textile System,
Yeungnam College of Science & Technology
1737 Taemyeung-dong, Nam-gu, Taegu, 705-037, Korea
(이 논문은 2000학년도 영남이공대학 연구조성비 지원에 의
한 것임)

섬유로서의 가능성이 인정되기 때문에 현장에서도 이에 대한 많은 관심과 신제품개발에 대한 연구를 지속적으로 행해오고 있는 실정이다.

따라서 Polypropylene 섬유의 물성과 제조공정조건에 영향을 미치는 섬유의 미세구조에 관해 연구가 이루어져야 하는 것도 당연한 것이라 생각된다. 그러나 Polypropylene 섬유는 섬유소재로서 우수한 특성을 가지고 있음에도 불구하고 염색성이나 열적안정성에 있어서 많은 문제점도 가지고 있는 것은 주지의 사실이다. 특히 열적안정성이 나쁘기 때문에 가공공정에서 세심한 관심과 주의를 기울여야 한다.

이에 관한 지금까지 발표된 연구논문에 관해 살펴보면, Junichi¹⁾ 등은 Polypropylene 섬유의 blends 물질을 만들어 이들의 열적특성을 연구한 결과 PP 섬유에 혼합물을 첨가하여 혼합체를 만들 경우 열적특성이 개선된다고 보고하고 있으며 Gupta²⁾ 등도 PP섬유에 Polyethylene을 용융 혼합한 혼합물질의 열적성질이 순수한 Polypropylene 에 비하여 2차 전이온도인 Tg가 증가한다고 보고하고 있다.

Yu³⁾ 등은 용융방사한 PP섬유의 미세구조와 결정의 형태에 대하여 연구한 결과 결정화 과정에서 PP의 구멍이 형성되며 결정화가 진행되면서 이들의 구멍이 점차 증가한다고 보고하고 있다. Bodor⁴⁾ 등은 X-선회절을 이용하여 PP섬유의 결정구조에 대하여 조사한 결과 단사정계의 결정구조가 형성된다고 보고하고 있다.

Young⁵⁾ 등은 용융시킨후 재결정화시킨 PP섬유의 결정형태를 X-선회절을 이용하여 조사한 결과 재결정화 과정에서 α형의 결정구조가 형성되며 이들의 결정구조는 주로 105℃ ~ 123℃ 부근에서 형성된다고 보고하고 있다.

이 후에도 많은 연구자들에 의해 PP섬유의 열적성질과 미세구조에 관한 많은 연구가 이루어지고 있으나⁶⁾⁻⁷⁾ 열처리에 의한 PP filament의 결정구조의 변화와 미세구조의 변화에 대해서는 아직 많은 연구가 이루어지지 않고 있는 실정이다.

따라서 전보⁸⁾에서는 Polypropylene섬유의 건열처리에 의한 구조와 물성에 관해 조사연구하였으며 이번 연구에서는 Polypropylene섬유의 승온열처리에 의한 결정구조변화에 관해 조사

연구하였다.

2. 실험

2-1 시료제작

시료는 (주)S 종합화학에서 제공받은 PP chip (MI = 16)을 pilot 방사기를 이용하여 600m/min.의 속도로 방사한후 3배로 연신하고 이들의 시료를 알루미늄 호일로 밀봉하여 실리콘오일 욕조 내에서 소정의 온도 (100℃, 120℃, 140℃)에서 소정의 시간(10min., 30min., 60min.)동안 열처리 하였으며, 승온열처리는 승온속도를 달리 하여 실온에서 소정의 온도(100℃, 120℃, 140℃)까지 승온시킨 다음 소정의 시간 (10min., 30min., 60min.)에서 열처리를 행하였다.

2-2 승온속도의 변화

승온속도를 변화시키기 위해서 실리콘오일 욕조에 transformer를 연결시켜 전류의 변화로서 승온속도를 변화시켰으며 승온은 1℃/min., 5℃/min., 10℃/min.의 속도로 하였다.

2-3 밀도 및 결정화도 측정

밀도는 사염화탄소 (CCl₄)와 에틸알콜 (C₂H₅OH)의 혼합액을 이용하여 부침법으로 측정하였으며 결정화도는 밀도법으로 다음식에 따라 계산하였으며 이때 결정영역의 밀도는 0.9363(g/cm³)⁹⁾, 비결정영역의 밀도는 0.8676 (g/cm³)¹⁰⁾을 사용하였다.

$$X (\%) = \frac{d - d_a}{d_c - d_a} \times 100 (\%)$$

X = 결정화도 (%)

d_c = 결정영역의 밀도 (g/cm³)

d_a = 비결정영역의 밀도 (g/cm³)

d = 측정시료의 밀도 (g/cm³)

2-4 미결정 크기 측정

시료의 (110)면의 미결정의 크기는 광각 X-선 회절장치 (Schimatzu 日)를 사용하여 측정 한 회절강도 profile에서 공기산란, 비간섭산란 및 편광인자를 보정한 수정 profile에서 적분폭

을 구하여 아래의 Scherrer¹¹⁾의 식으로부터 계산하였으며 측정조건은 아래와 같다,

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

- 여기서 D = 미결정의 크기
- B = 반가폭
- λ = X-선의 파장 (CuK α = 1.5402 Å)
- θ = peak의 위치 (Bragg angle)
- K = Scherrer 상수 (0.94)
- b = 장치함수

전압	전류	Scan s/p	Scan step	Scan range
40Kv	20mA	2deg./min	0.2 deg.	10→35 deg

3. 결과 및 고찰

Table 1. Crystallinity of PP filament treated with heat treatment for various time

Temp.(°C)	Time(min.)	Crystallinity(%)
100°C	10	54.5
	30	62.1
	60	65.0
120°C	10	64.0
	30	69.2
	60	73.2
140°C	10	75.0
	30	79.0
	60	80.2

Table 1 및 Fig. 1은 연신후 열처리 한 Polypropylene filament의 결정화도의 변화를 나타낸 그림이다.

열처리 온도 및 열처리 시간이 증가함에 따라 결정화도가 점차 증가하는 경향을 나타내고 있으며 이와 같은 현상은 열처리온도와 시간이 길어질수록 결정핵의 형성이 많아지고 또한 결정핵의 크기가 증가하여 결정화도가 증가한 것

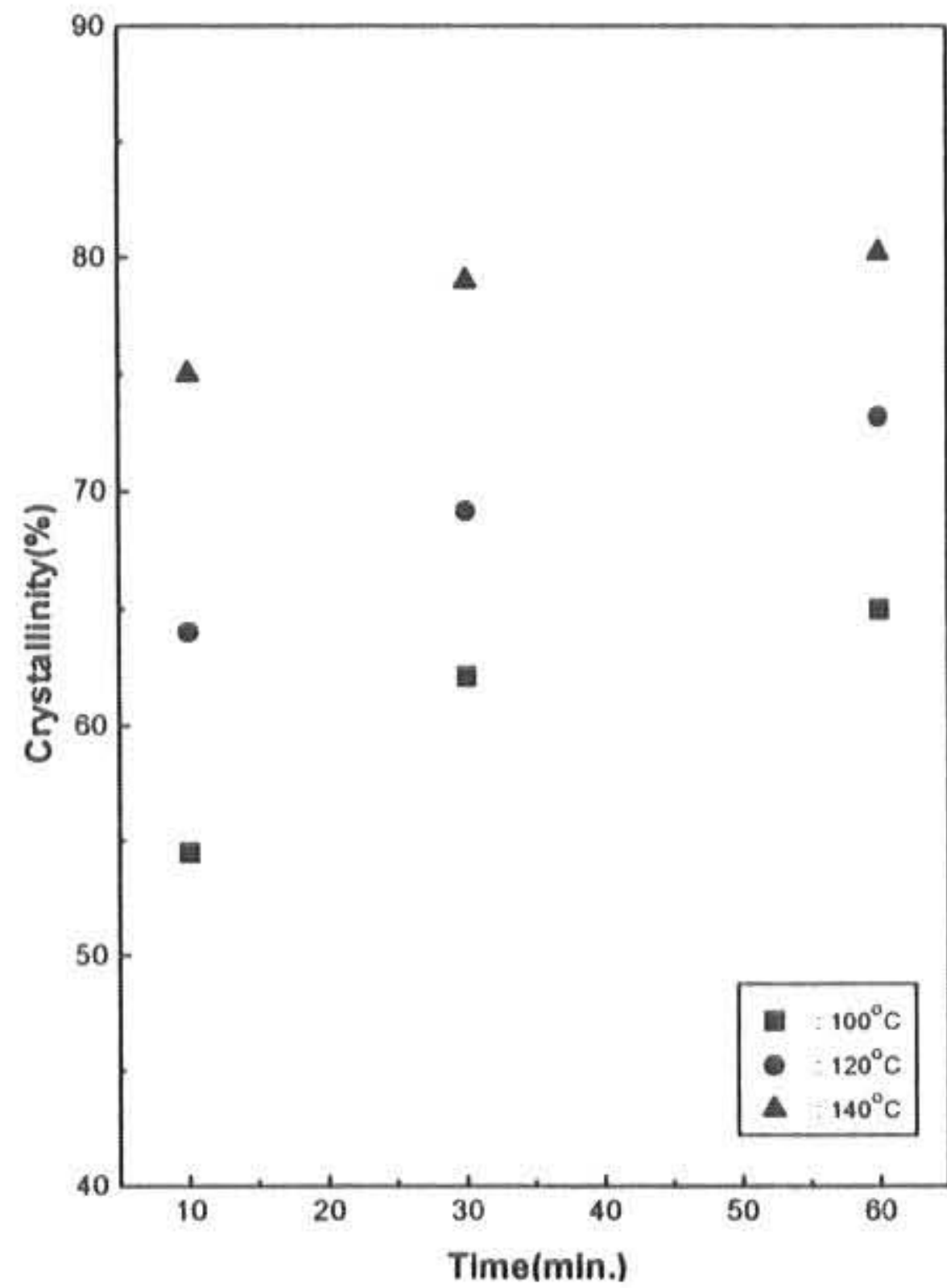


Fig.1 Crystallinity of drawn PP filament treated with heat treatment for various time

으로 생각된다.

Table 2. Crystallinity of isothermally annealed PP filaments after heating elevated from 20°C (Heating rate : 1°C/min.)

Temp.(°C)	Time (min.)	Crystallinity(%)
100°C	0	42.5
	10	58.3
	30	65.5
	60	69.3
120°C	0	47.5
	10	68.0
	30	73.3
	60	76.0
140°C	0	55.0
	10	78.3
	30	82.2
	60	83.3

Table 2 ~ 4 및 Fig. 2 ~ 4는 연신한 시료를 승온속도를 1°C/min., 5°C/min., 10°C/min.

Table 3. Crystallinity of isothermally annealed PP filaments after heating elevated from 20°C (Heating rate : 5°C/min.)

Temp. (°C)	Time (min.)	Crystallinity(%)
100°C	0	41.0
	10	57.2
	30	64.1
	60	68.0
120°C	0	46.0
	10	67.0
	30	72.0
	60	75.0
140°C	0	53.8
	10	77.5
	30	81.8
	60	82.5

Table 4. Crystallinity of isothermally annealed PP filaments after heating elevated from 20°C (Heating rate : 10°C/min.)

Temp.(°C)	Time (min.)	Crystallinity(%)
100°C	0	40.0
	10	56.5
	30	64.0
	60	67.5
120°C	0	44.8
	10	66.3
	30	71.5
	60	75.2
140°C	0	52.9
	10	77.0
	30	81.0
	60	82.5

로 변화시켜 소정의 온도까지 승온시킨 다음 등온열처리시킨 PP filament의 결정화도의 변화를 나타낸 것이다. 승온속도가 빠를수록 결정화도가 약간 낮은 경향을 나타내고 있으며 등온열처리에 비해서 승온열처리한 것이 결정화

도가 약 3% ~ 4.5% 정도 높게 나타나 있다.

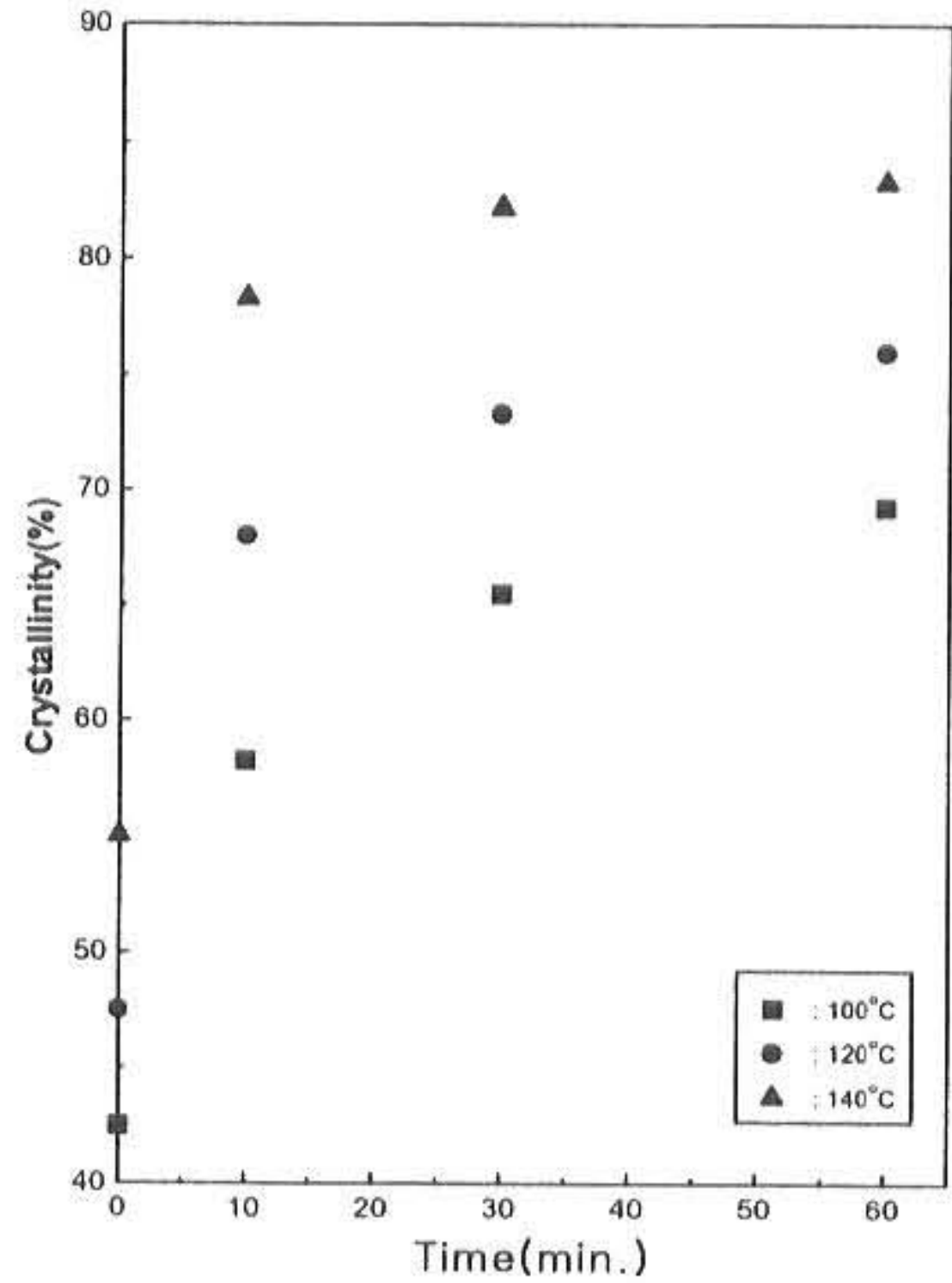


Fig.2 Crystallinity of drawn PP filaments treated with isothermally annealed after heating elevated from 20°C (Heating rate : 1°C/min.)

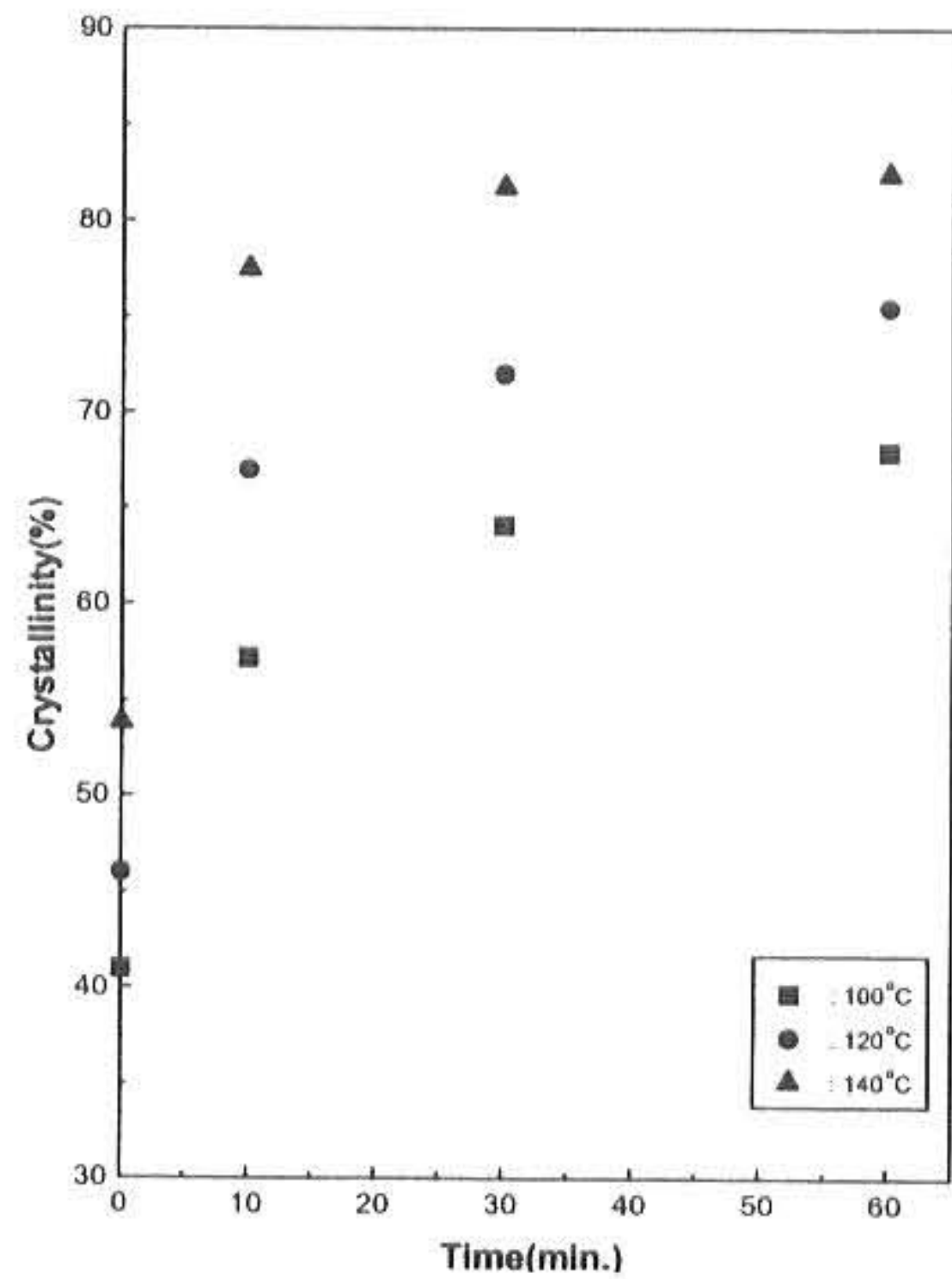


Fig.3 Crystallinity of drawn PP filaments treated with isothermally annealed after heating elevated from 20°C (Heating rate : 5°C/min.)

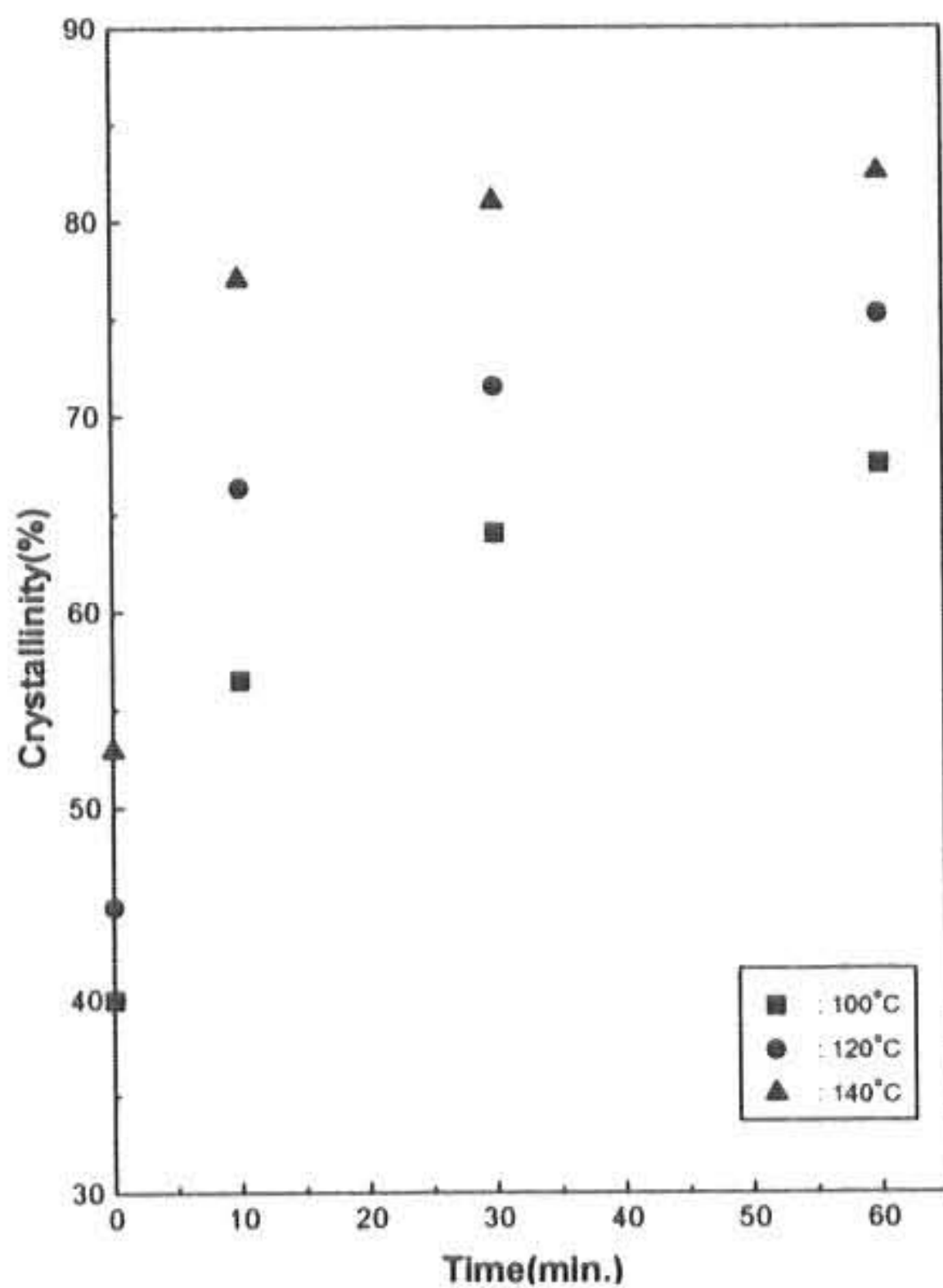


Fig.4 Crystallinity of drawn PP filaments treated with isothermally annealed after heating elevated from 20°C (Heating rate : 10°C/min.)

이것은 승온열처리가 등온열처리에 비해서 승온시킨 시간만큼 열처리 시간이 길어서 긴 시간에 걸쳐 결정화가 진행되어 결정입자의 수가 많아져 결정화도가 증가한 것이라 생각된다.

이와 같은 현상은 등온열처리와 같이 갑자기 저온에서 고온상태로 섬유고분자 물질을 투입하는 것보다 실온에서 서서히 승온시켜 고온으로 도달시킨 후에 등온열처리한 것이 결정핵형성의 기회가 많아져 결정화도가 증가한 것으로 생각된다

Table 5 및 Fig. 5는 연신 후 등온 열처리에 의한 PP filament의 (110)면의 미결정의 크기의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 시간과 열처리 온도가 높아 질수록 (110)면 방향의 미결정의 크기가 증가하는 경향을 나타내고 있으며 이러한 현상은 Fig.2의 결정화도의 변화와 비슷한 양상을 나타내고 있다. 따라서 미결정의 크기도 열처리 시간과 온도가 증가함에 따라 큰 결정으로 성장하고 있음을 알 수 있다. Table 6 ~8 및 Fig. 6 ~ 8 은 연신한 시료를 승온속도를 1°C/min., 5°C/min., 10°C/min.로 변화시켜 소정의 온도까지 승온 시킨 다음 등온열처리시킨 PP filament의 (110)면의 미결정의 크기의

변화를 나타낸 것이다. 승온속도 변화에 따른 미결정의 크기의 변화는 승온속도가 빠를수록 미결정의 크기는 다소 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 승온속도가 빠르면 결정입자가 성장할 수 있는 시간이 짧으므로 이로 인해 결정

Table 5. Crystallite size (110 plane) of PP filament with heat treatment for various time.

Temp.(°C)	Time(min.)	Crystallite size(Å)
100°C	10	128.0
	30	140.0
	60	145.0
120°C	10	137.0
	30	148.0
	60	152.0
140°C	10	142.5
	30	156.0
	60	157.0

Table 6. Crystallite size of isothermally annealed PP after heating elevated from 20°C (Heating rate : 1°C/min.)

Temp.(°C)	Time(min.)	Crystallite size(Å)
100°C	0	125.0
	10	137.0
	30	146.0
	60	154.0
120°C	0	132.0
	10	145.0
	30	155.0
	60	159.0
140°C	0	138.0
	10	150.2
	30	162.0
	60	167.0

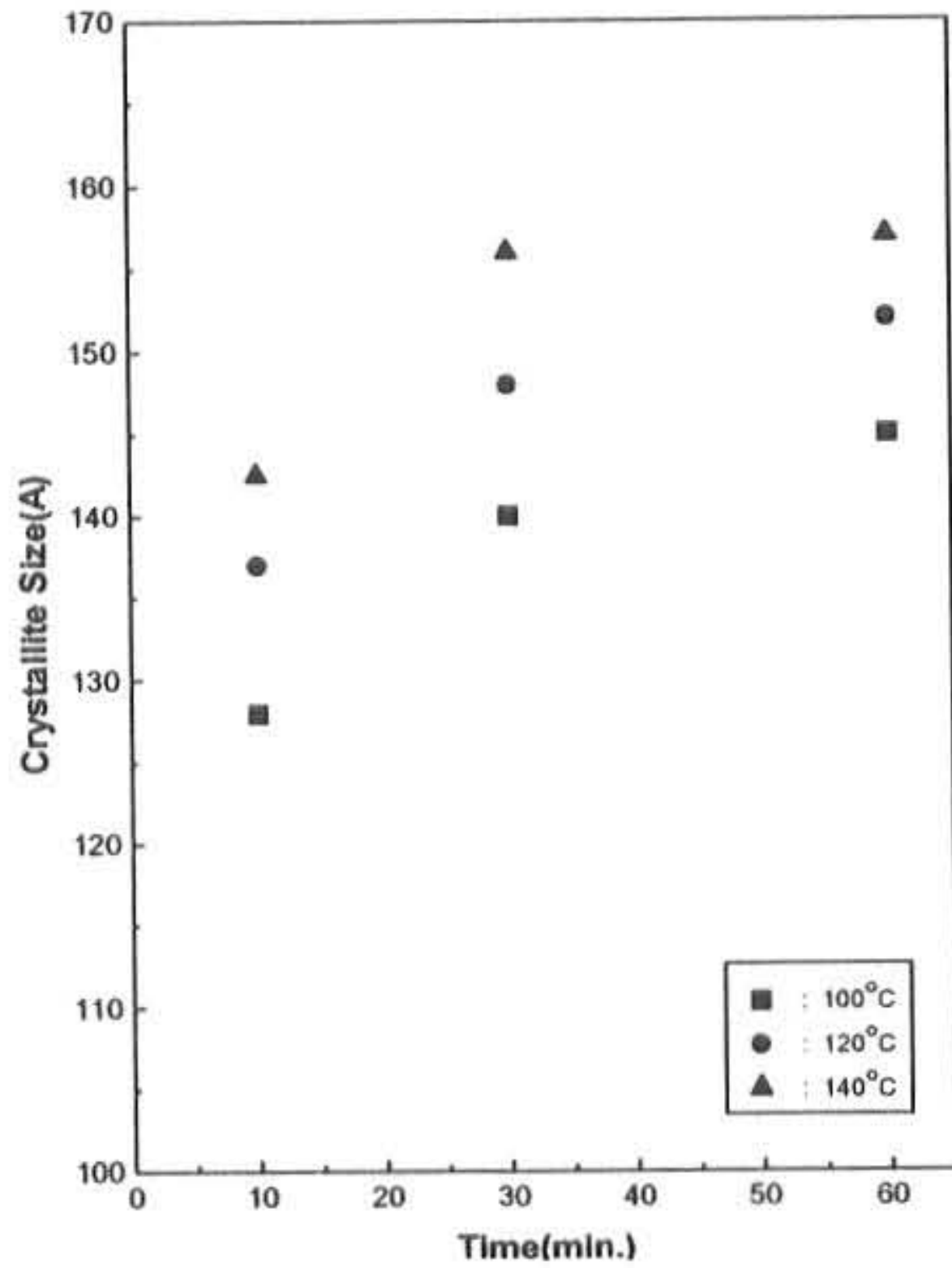


Fig.5 Crystallite size (110 plane) of drawn PP filament with heat treatment for various time

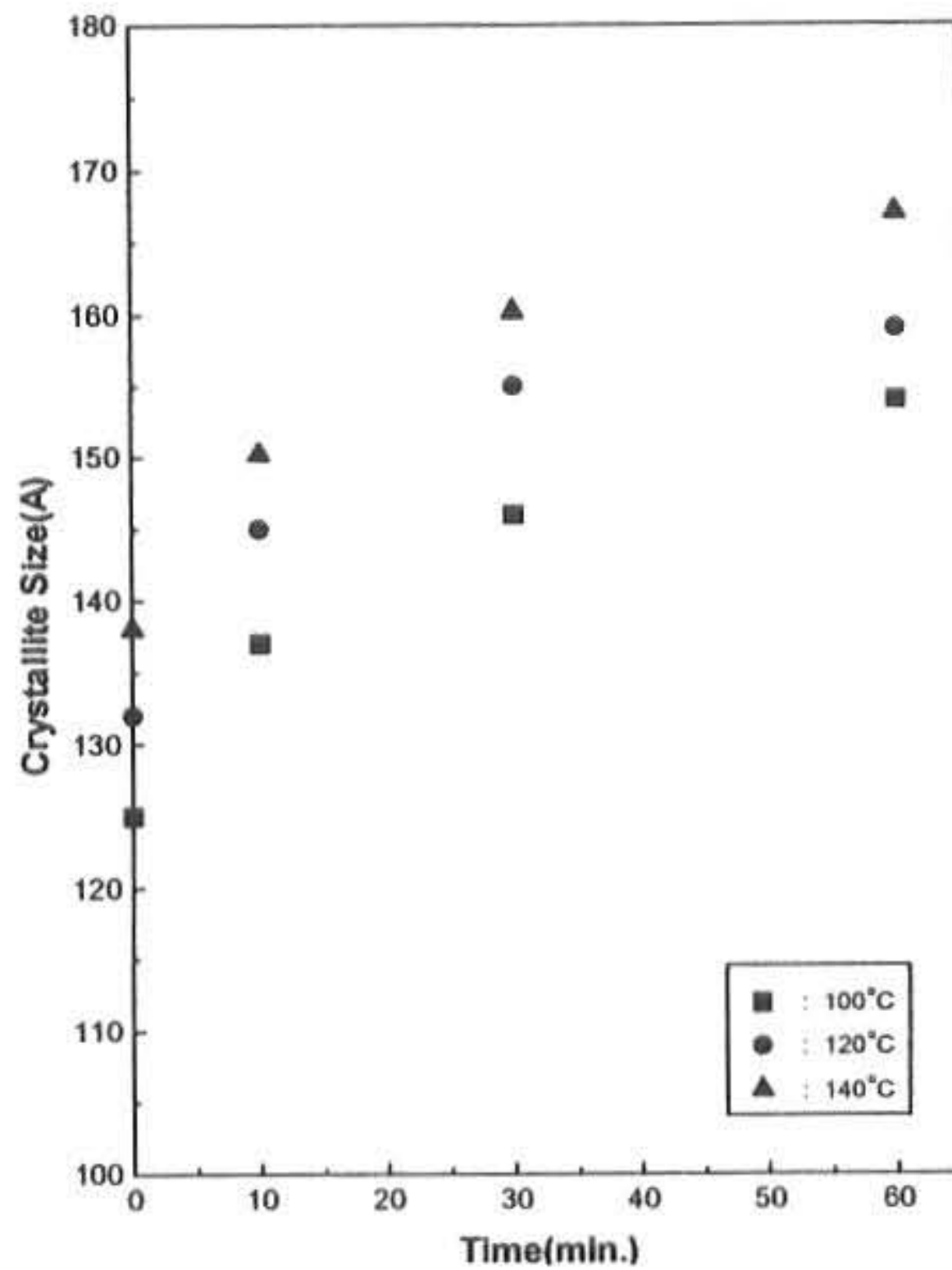


Fig.6 Crystallite size (110 plane) of drawn PP filament treated with isothermally annealed after heating elevated from 20°C (Heating rate : 1°C/min.)

Table 7. Crystallite size of isothermally annealed PP after heating elevated from 20°C (Heating rate : 5°C/min.)

Temp.(°C)	Time(min.)	Crystallite size(Å)
100°C	0	123.0
	10	134.0
	30	144.0
	60	152.0
120°C	0	130.0
	10	143.0
	30	152.0
	60	156.0
140°C	0	136.0
	10	148.0
	30	160.0
	60	165.0

Table 8. Crystallite size of isothermally annealed PP after heating elevated from 20°C (Heating rate : 10°C/min.)

Temp.(°C)	Time(min.)	Crystallite size(Å)
100°C	0	120.0
	10	131.0
	30	142.0
	60	151.0
120°C	0	129.0
	10	140.0
	30	150.0
	60	154.0
140°C	0	135.0
	10	147.5
	30	159.0
	60	162.0

입자가 크게 성장하지 못한 것으로 생각된다.

또한 앞의 Fig. 6의 등온열처리에 의한 미결정의 크기와 비교해보면 등온열처리에 비해 승온열처리 한 것이 미결정의 크기가 증가하는 현상을 나타내

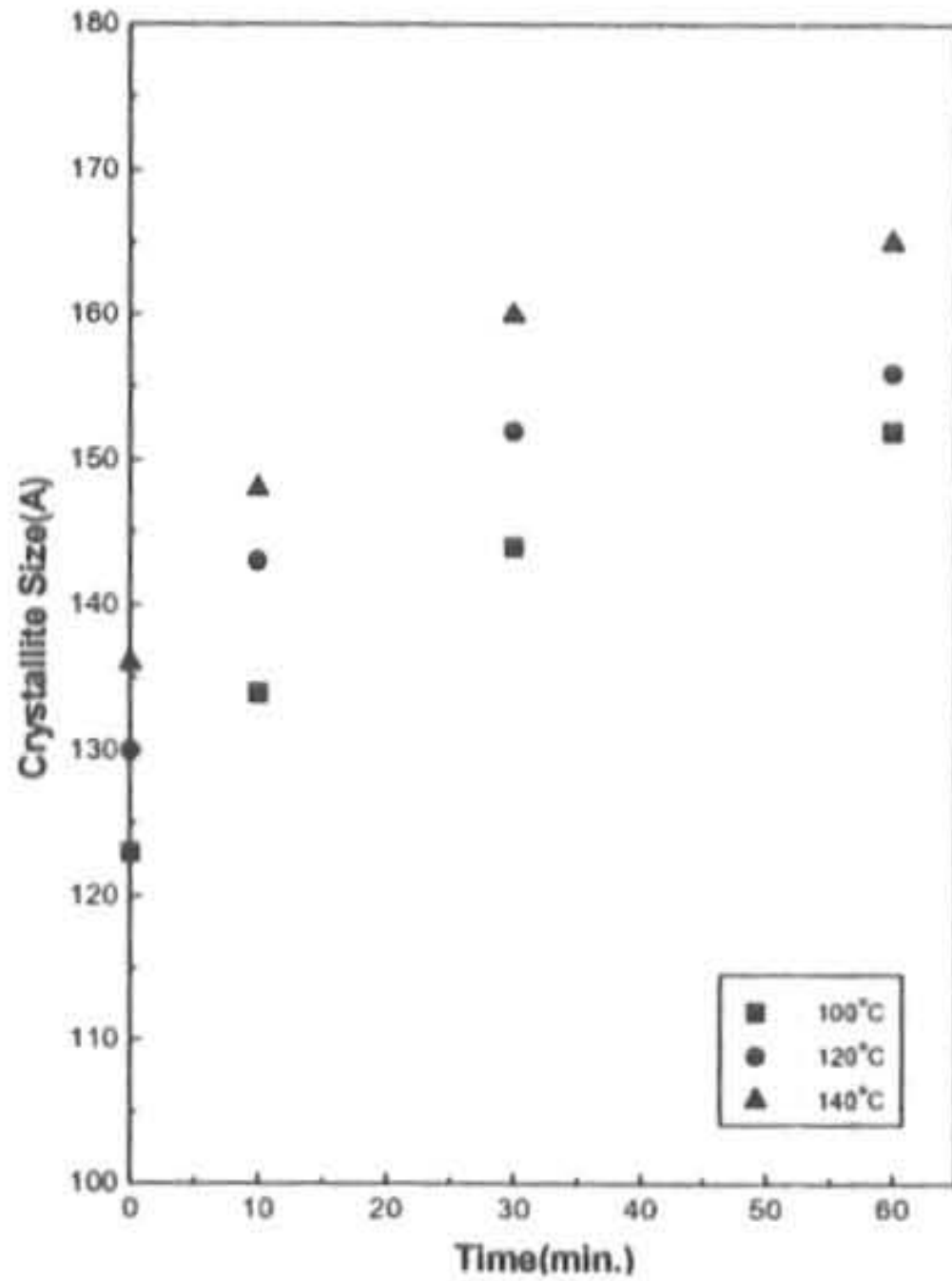


Fig.7 Crystallite size (110 plane) of drawn PP filament treated with isothermally annealed after heating elevated from 20°C (Heating rate : 5°C/min.)

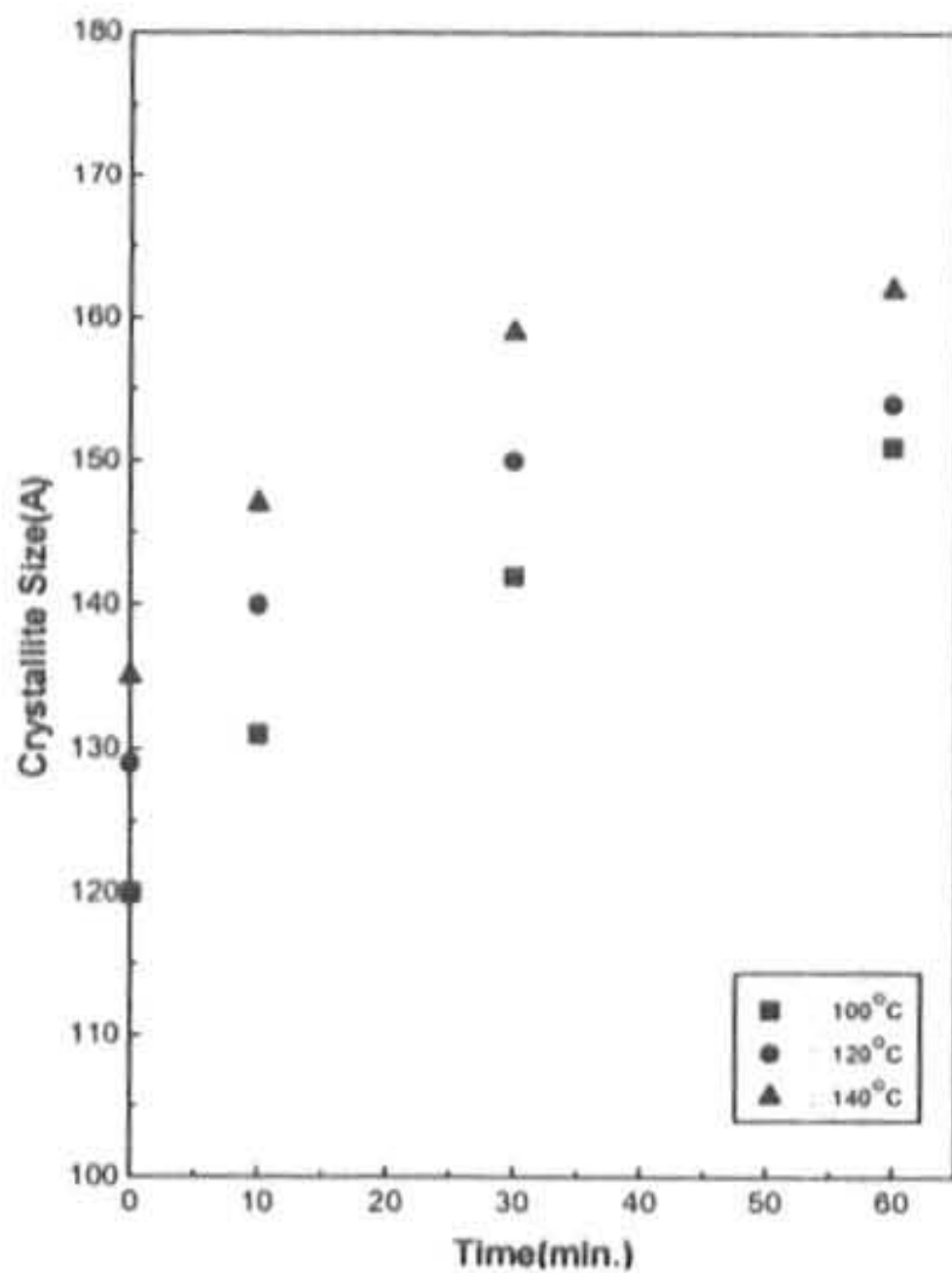


Fig.8 Crystallite size (110 plane) of drawn PP filaments treated with isothermally annealed after heating elevated from 20°C (Heating rate : 10°C/min.)

고 있다. 이와 같은 현상은 앞의 결정화도 변화와 마찬가지로 등온열처리에 비해 승온열처리한 것이 승온시킨 시간만큼 결정핵형성의 확률과 성장의 기회가 많기 때문에 미결정의 크기가 큰 것으로 생각된다.

4. 결론

연신한 PP filament를 등온열처리 및 승온 후 등온열처리시킨 이들 시료의 결정구조의 변화를 X-선 회절장치 및 밀도법을 이용하여 결정화도 및 미결정의 크기를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다

1. 등온열처리한 시료보다 승온후 등온열처리시킨 시료의 결정화도가 다소 높은 경향을 나타낸다.
2. 등온열처리한 시료보다 승온 후 등온열처리시킨 시료의 (110)면의 미결정의 크기가 증가하는 경향을 나타낸다.
3. 승온속도 변화에 따른 결정화도 및 미결정의 크기의 변화는 승온속도가 낮은 것이 빠른 것에 비해 다소 증가하는 경향을 나타내고 있다.

참고문헌

- 1) Junichi Ito, Katsuo Mitani, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 75, 1984
- 2) A. K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 4699, 1982
- 3) B. E. Tiganis and Yu Long, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1996
- 4) Bodor, G., Orell. M. and Kallo, A., *Fraserforsch. Textile-Tech.*, 15, 1964
- 5) A. J. Ryan, Young, *Polym.*, 35, 1994
- 6) A. Sigmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 13, 1987
- 7) T. Nish and T.K. Kwei, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 1331, 1976
- 8) 이은우, 조인술, *한국산업융용학회지*, 2권, 2호, 1999
- 9) Natta, G., *J. Polym. Sci.*, 16, 143, 1955
- 10) Natta, G., *P. Nuovo Cimento, Suppl.*, 15, 40, 1960
- 11) P. Scherrer. *P. Gottingen. Nachr.*, 2, 98, 1918

(2000년 7월5일 접수, 2000년 11월21일 채택)