

나일론 Monofilament의 강력향상에 관한 연구

安泰玩 · 鄭漢謨

서울대학교 공과대학 공업화학과

(1977년 7월 3일 접수)

Study on the Tenacity Improvement of Nylon Monofilament

Tae Oan Ahn and Han Mo Jeong

*Department of Chemical Technology
College of Engineering, Seoul National University,
Seoul, 150-747, Korea*

(Received July 3, 1977)

요약 : Nylon-6 monofilament의 강력향상을 위하여 물 속에서 열처리 하였으며 이에 따른 물성의 변화를 관찰하였다. 섬유 강도는 대체로 열처리 온도가 높아짐에 따라, 또 처리 시간이 길어짐에 따라 증가하였으나 100°C 이상의 고온에서 장시간 처리하면 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이런 변화를 설명하기 위하여 처리온도, 처리시간에 따른 결정화도의 변화 결정형태의 변화, 해중합 및 잔존물의 영향 등을 조사하여 상호 비교하였다.

Abstract: For the improvement of tenacity, nylon-6 monofilaments were subjected to heat setting in water at varying temperatures, and the resulting change of physical properties of the filaments were investigated. The tenacity of monofilaments was increased as the setting temperature and setting time increased. The tenacity was rather reduced, however, when the monofilaments were heat-set above 100°C for longer period of time. To explore this phenomenon, the change in crystallinity, the change of crystalline forms, depolymerization, and the effect of absorbed water were studied.

1. 서 론

산업용 Nylon monofilament는 어망, Tire cord, 치솔, 솔 및 rope 등 많은 용도가 있는데 그 강도 향상에 있어 공업적으로 많은 문제를 포함하고 있다. 강력향상을 위한 방법으로 Nylon

chip 점도의 상승, 연신비의 조절 등 여러가지 방법이 알려져 있으며 특히 최근에 와서 섬유처리 에 의한 강도의 개선 방법이 많이 연구되고 있다. 처리 방법으로는 Nylon-6의 경우 물, phenol, cresol과 같은 swelling agent를 사용하거나 또는 고온에서 고분자 쇄를 stress relaxation

시커 색의 재배열을 가능하게 하는 방법 등이 알려져 있다^{1,2}.

섬유 처리는 실제 공업적으로 중요한 위치를 가지고 있어 이에 대한 많은 논문들이 발표되고 있으며 특히 고온의 물 속에서의 열처리는 공업적으로 좋은 실용성을 가지므로 본 실험에서는 이에 따른 섬유 물성의 변화를 종합적으로 관찰해 보았다.

2. 실험

2-1 열처리

monofilament를 0.3 gr/denier의 일정 인장력으로 감아 일정한 길이를 유지한채 50, 80, 100 °C를 유지하는 증류수 및 130 °C를 유지하는 가압 장치의 증류수 속에서 각각 일정 시간 열처리하였다.

2-2 밀도

사염화탄소(밀도 1.608 gr/cm³)와 xylene(밀도 0.860 gr/cm³)을 사용하여 밀도 범위 1.12~1.16의 밀도 구배관을 만든 다음 길이 5 mm의 시료를 넣어 20 °C를 유지하는 항온조 속에서 측정하였다. 시료는 사용 전 사염화탄소로 유제를 씻어낸 뒤 진공 건조하여 사용하였다.

2-3 강신도

Instron (Model TM-M)을 사용하여 온도 20.5±1 °C 상대습도 65±2 %를 유지하는 곳에서 길이 30cm의 시료를 30cm/min의 인장속도로 20회 측정하여 평균값을 취하였다.

2-4 X-ray

Scattering은 30KV, 15mA, Geiger tension 1.5 KV, Slit 2.5m/m-0.3m/m, Scanning speed 4° min의 조건 하에서 CuK_α선을 사용하였다.

2-5 점도

98 % 농황산에 대한 1 % Nylon-6 용액의 상대점도를 25±0.05 °C를 유지하는 항온조에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였다.

2-6 염착성

milling type의 산성염료인 Aminyl cyanine F-5RL(상품명)을 사용하여 옥비 50 : 1, 섬유에 대한 염료의 중량분을 0.5 %, 그리고 pH 5.5의 조건 하에서 8분간 60 °C 항온을 유지한 채 염색

해서 본 염료에 대한 흡광도가 가장 좋은 565mμ에서 염색된 직물에 대한 반사율을 측정하여 다음 식에 의하여 reflection density D_R 을 구하였다³.

$$D_R = \log \frac{100}{R} \quad R : \text{반사율}$$

반사율의 측정은 Bausch & Lomb社 제작의 Spectrophotometer (Model Spectronic-20)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Nylon-6를 물 속에서 열처리 시킴에 따라 결정 형태 및 결정화도의 변화⁴, 처리 후 잔존하는 물에 의한 물성의 변화^{5,6}, 고분자 색의 해중합 반응⁷, 그리고 산화등이 일어날 것임을 예측할 수 있다.

Nylon-6의 해중합 반응은 주로 hydrolysis, acidolysis, aminolysis 등의 mechanism에 의해 일어나며 이는 중합도의 저하를 가져온다. 한편 섬유의 강도는 중합도가 감소함에 따라 감소함이 알려져 있다⁸.

Nylon-6의 결정은 고체상에서 무정형, α-형 결정, β-형 결정, γ-형 결정 등 여러가지 형태로 존재한다⁹. 이 중 α-형의 결정은 서로 antiparallel한 이웃하는 분자끼리 수소결합을 함으로써 섬유축의 방향과 나란한 완전한 평면꼴의 수소결합면을 갖는데 반해, γ-형의 결정의 경우는 서로 parallel한 이웃하는 분자끼리 수소결합을 함으로써 수소결합면이 pleated된 상태가 된다¹⁰.

이는 서로 나란한 분자 사이에 수소결합을 하는 경우 쇄가 완전히 퍼진 상태에서 모든 카르보닐기가 완전한 수소결합을 할 수 없기 때문에 충분한 수소결합을 갖기 위해 수소결합면이 섬유축과 어떤 각을 이루기 때문이다¹¹.

이와같은 결정형태의 특징으로부터 예측할 수 있는 바와 같이 섬유축 방향으로 외력을 가하면서 쇄를 재배열 시키며 γ-형의 결정이 α-형의 결정으로 전이할 것임을 예측할 수 있다¹⁰. 한편 α-형의 결정은 밀도가 1.744 gr/cm³, γ-형의 결정은 밀도가 1.155 gr/cm³로서 α-형의 결정이 훨씬 치밀하며 따라서 γ-α 전이에 의해 결정화도 및 강도의 증가가 있을 것임을 예측할 수 있다⁹.

또한 이와 같은 결정의 재배열은 물에 의하여 촉진되는데 이는 물이 가소제로서 작용하기 때문이다. 즉 물이 분자 사이의 수소결합을 해체 시킴에 따라 결정의 전이를 용이하게 하며 또한 물의 흡착은 쇄의 운동성을 증가시키기 때문이다⁵. 결정의 재배열에 기여하였던 물은 결정영역 사이의 비결정영역에 잔존하여 분자 사이의 packing을 느슨하게 하며 이는 신도 및 염착성의 증가를 가져온다².

이상과 같은 요인들이 열처리에 따른 섬유물성의 변화에 종합적으로 작용할 것임이 예측되는데 우선 강도의 변화를 관찰해 보았다.

3-1 강도변화

사용한 3400 denier의 monofilament는 98 % 농황산에 대한 1 % Nylon-6 용액의 상대점도가 3.3인 Nylon-6 chip을 extruder 온도 260/280/275°C에서 방사하여 25°C를 유지하는 냉각조를 통과 시킨 뒤 380°C의 온도하에서 연신비 4.8로 연신하여 제조하였으며 실의 물성은 강도 4.72 gr/denier, 신도 25.8 %이었다. 이 Nylon-6 monofilament를 0.3 gr/denier의 일정 인장력으로 잡아 일정한 길이를 유지한 채 50, 80, 100°C

를 유지하는 증류수 및 130°C를 유지하는 가압 장치의 증류수 속에서 일정 시간 열처리하여 이에 따른 강도변화를 조사하여 그 결과를 Figure 1에 표시하였다.

Figure 1에서 보면 처리 온도가 증가함에 따라 강도의 증가 정도가 증가하나 100°C의 경우 2시간 이후 130°C의 경우 60분 이후에 강도의 감소 경향을 보이고 있다. 또한 강도의 증가는 각 온도에서 약 60분 이내에 거의 완결됨을 보이고 있다.

처리온도 및 처리시간의 증가에 따른 강도 증가 현상은 결정화도의 증가 및 결정형태의 변화에 의한 것으로 예측되며 100°C, 130°C에서 관찰할 수 있는 강도의 감소 현상은 물 속에서 처리 함으로써 일어나는 해중합, 비결정 영역의 잔존물 그리고 산화에 의한 것으로 생각되어 이에 대한 변화를 조사하였다.

3-2 결정구조의 변화

처리시간에 따른 강도의 변화를 설명하기 위하여 결정화도를 조사하였다. 결정화도는 밀도 법으로 측정하고 X-ray法으로 확인하였다. 밀도는 사염화탄소와 xylene을 사용하여 밀도 구배관을 만들어 측정하였으며 그 결과를 Table I에 나타내었다.

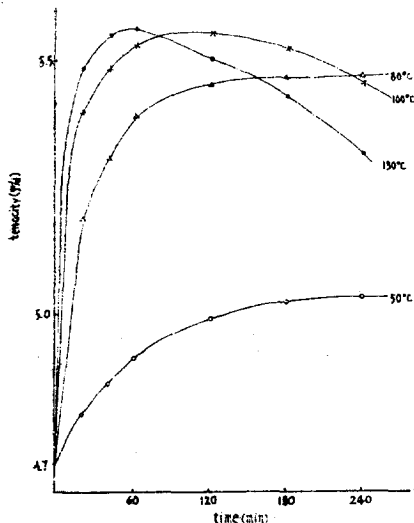


Figure 1. Tenacity change of the Nylon-6 monofilament subjected to heat setting treatment in water under tension.

Table I. Density Change of the Nylon-6 Monofilament by Heat Setting in Water.

TIME Density (°C) Temperature	20	40	60	120	180	240
50	1.1378	1.1382	1.1390	1.1392	1.1397	1.1403
80	1.1410	1.1429	1.1431	1.1436	1.1440	1.1446
100	1.1465	1.1474	1.1477	1.1488	1.1489	1.1490
130	1.1538	1.1539	1.1557	1.1570	1.1551	1.1546
UNSET SAMPLE : 1.1378						

측정한 밀도로 부터 다음 식에 의하여 결정화도 X_d 를 구하여 열처리 시간에 따른 결정화도의 변화를 Figure 2에 도시하였다¹².

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

d : 시료의 밀도 (gr/cm^3)

dc : $1.174 \text{ gr}/\text{cm}^3$

da : $1.084 \text{ gr}/\text{cm}^3$

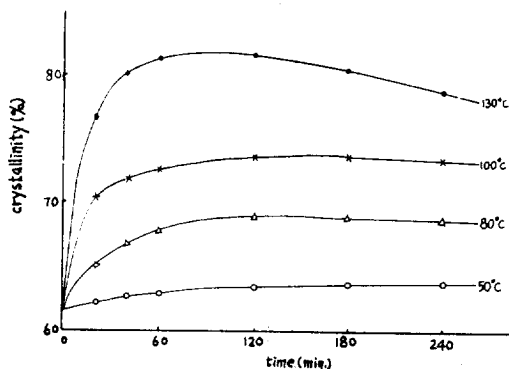


Figure 2. Crystallinity change of the Nylon-6 monofilament subjected to heat setting treatment in water under tension.

Figure 2에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 결정화도가 증가하며 60분 이내에 결정화도의 증가가 거의 완결됨을 볼 수 있었다. 그러나 130°C인 경우는 120분 이후 결정화도가 서서히 감소함을 보여주고 있다.

이와 같은 결정화도의 변화를 더욱 확실하게 하

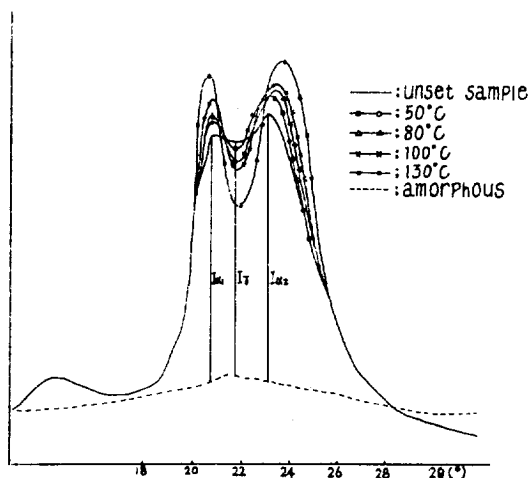


Figure 3. Equatorial scan of the Nylon-6 monofilament subjected to heat setting for 120 minutes.

기 위하여 X-ray를 이용하여 결정형태의 변화를 조사하였다. 온도를 변화시키면서 120분간 열처리한 시료에 대한 X-ray diffraction pattern¹³을 Figure 3에 도시하였다.

Figure 3에서 보면 21.4°에서 관찰할 수 있는 γ -형 결정의 peak는 처리온도가 증가함에 따라 현저하게 감소하며 20.5°와 23.4°에서 관찰할 수 있는 α -형 결정의 peak는 반대로 조금씩 증가함을 볼 수 있다.

각 시료에 대한 처리시간 및 온도에 따른 α -형 및 γ -형 결정의 변화 양상을 알기 위하여 Figure 3에 나타낸 바와 같이 무정형에 대한 각 시료의 α 및 γ peak의 강도를 I_γ , I_{α_1} , I_{α_2} 라고 표시할 때 다음 수식에 의하여 결정 영역중 γ -형 결정이 차지하는 중량%, R 을 구했다¹⁴.

$$R = \frac{I_\gamma}{I_{\alpha_1} + I_{\alpha_2} + I_\gamma} \times 100$$

본 실험의 결과 R 값을 구하여 Figure 4에 도시하였으며, 이에 의하면 50°C, 80°C, 100°C에서는 γ -형 결정의 중량%는 60분 까지 감소경향을 보이다가 그 이후는 거의 변화하지 않고 있는 반면 130°C의 경우는 120분 이후에 γ -형 결정의 중량%의 증가를 볼 수 있다.

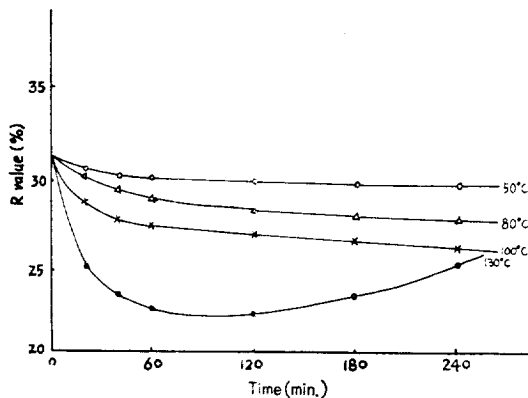


Figure 4. R value change of the Nylon-6 monofilament subjected to heat setting treatment in water under tension.

이상의 결과로 부터 열처리 시간과 온도의 상응에 따른 강도의 증가 현상은 결정화도의 증가

및 결정형태의 변화에 기인된다고 설명할 수 있으나 100°C 및 130°C에서의 각각 120분, 60분 이후의 강도의 감소 현상은 결정화도의 변화로부터 충분한 설명을 얻을 수 없으므로 중합물의 점도 변화를 관찰해 보았다.

3-3 점도변화

열처리에 의하여 해중합이 일어났는지를 알기 위하여 Ubbelohde 점도계를 사용하여 시료의 점도를 측정하고 그 결과를 Figure 5에 도시하였다. 이에 의하면 50, 80°C인 경우 거의 점도의

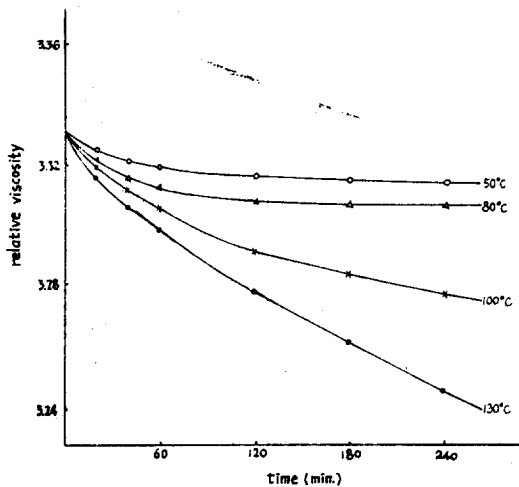


Figure 5. Relative Viscosity change of Nylon-6 1% solution in 98% H_2SO_4 at 25°C

변화는 없으나 100°C, 130°C인 경우 시간이 경과함에 따라 점도가 급격히 감소함을 볼 수 있으며 이는 Nylon-6가 hydrolysis, acidolysis, aminolysis 등에 의하여 해중합 반응이 일어남을 보여주는 것이다⁷. 따라서 앞에서 관찰한 100°C의 경우 120분 이후, 130°C의 경우 60분 이후의 강도의 감소 현상은 해중합 반응에 의하여 중합도가 감소함에 한 원인이 있다고 설명할 수 있다.

3-4 염착성

염착은 비결정 영역에서 주로 이루어지므로 결정화도의 증가는 비결정 영역의 감소를 가져와 염료의 고분자 물질 속으로의 침투를 감소시켜 염착성을 감소시킬 것이다. 그러나 열처리

에 물이 swelling agent로 사용된 경우 열처리가 끝난 후 비결정 영역에 잔존하는 물이 채들 간의 수소결합이 다시 이루어지는 것을 방해하므로 비결정 영역은 loose packing의 상태로 존재하게 된다.

이러한 비결정 영역의 loose packing은 염료의 고분자 물질 속으로의 확산속도를 증가시키므로 염착성의 증가를 가져온다².

따라서 본 실험에서는 잔존물의 영향을 확인하기 위하여 loose packing의 정도에 따라 확산속도의 차이를 나타내기 위해 충분한 크기의 분자량을 갖는 milling type의 산성염료인 aminyl cyanine F-5RL을 사용하여 60°C에서 8분간 염색하여 사용한 염료에 대한 흡광도가 가장 좋은 565m μ 에서 염색된 직물에 대한 반사율을 측정하여 reflection density를 구하였다. 그 결과를

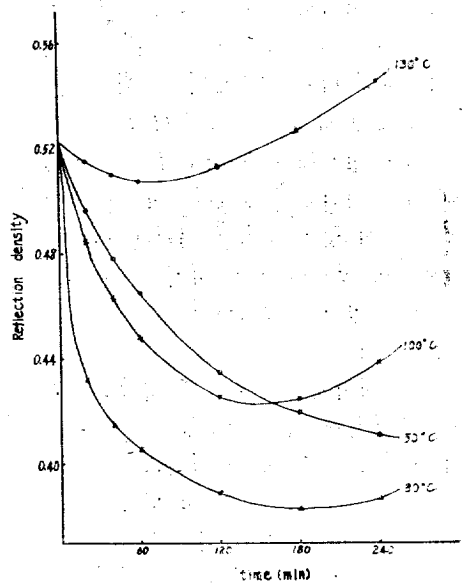


Figure 6. Change of reflection density of dyed Nylon-6 fabric at 565 m μ by different setting conditions.

Figure 6에 도시하였다. 이에 의하면 80°C의 경우 50°C의 경우에 비해 온도가 증가함에 따라 염착성이 감소하나 100°C, 130°C인 경우 온도가 증가함에 따라 염착성이 크게 증가하고

있다. 그리고 처리시간에 따른 염착성의 변화 양상을 보면 처리온도가 80°C, 100°C, 130°C, 인 경우 초기에는 염착성이 감소하다가 일정 시간 후 다시 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 염색성의 변화 현상은 앞서 설명한 바와 같이 결정화도의 변화와 물처리에 의하여 비결정 영역을 loose packing의 상태로 만드는 잔존물의 영향으로 볼 수 있다.

즉, 80°C의 경우가 50°C 보다 염착성이 감소한 것은 온도의 증가에 따른 결정화도의 증가 정도가 섬유 중의 잔존물의 증가 정도에 비해 크기 때문이며, 반대로 100°C, 130°C인 경우 온도 증가에 따라 염착성이 증가하는 현상은 잔존물의 증가 정도가 결정화도의 증가 정도를 능가하여 급격히 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Nylon-6를 증기 처리했을 경우 시료의 밀도, 즉 결정화도가 증가함에도 불구하고 오히려 염착성이 증가를 보여준 결과와 잘 일치한다. 그리고 80°C, 100°C, 130°C의 경우 장시간 처리함에 따른 염착성의 증가는 결정화도의 증가가 60분 이내에 거의 끝나고 그 후부터의 증가는 거의 없는데 비해 잔존하는 물이 계속 증가함에 따른 결과로 설명된다. 잔존물의 양이 증가하면 강도의 감소 현상을 나타내므로 100°C, 130°C에서의 강도의 감소 현상은 이 잔존물에 또한 원인이 있다고 생각된다.

3-5 신도변화

이상에서 관찰한 결정화도 및 결정형태의 변화, 해중합, 잔존물에 의한 영향등을 종합적으로 신도에서 관찰해 보기 위하여 Figure 7에 처리시간 및 처리온도에 따른 신도의 변화를 도시하였다. 그림에서 보면 50°C, 80°C에서는 온도가 증가함에 따라 신도가 감소하는 현상을 나타내고 있으며 대부분 60분 이내에 신도의 감소 현상이 일어나며 그 이후에는 별다른 변화가 없으나 처리시간이 길어짐에 따라 다시 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 100°C와 130°C의 경우는 50°C, 80°C의 경우와 반대로 온도가 증가함에 따라 오히려 신도가 증가함을 보이고 있다. 그리고 처리시간에 따른 변화는 처리시간 초기에는 신도가 감소하다가 증가하며 일정 시간 후 다

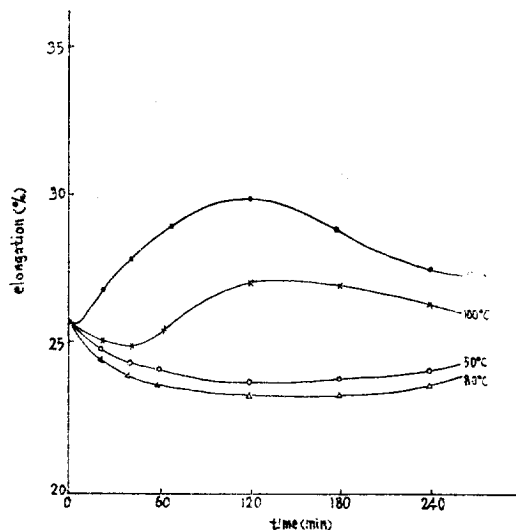


Figure 7. Elongation change of the Nylon-6 monofilament subjected to heat setting treatment in water under tension.

시 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 변화 양상은 결정화도의 변화, 잔존물의 영향, 해중합등의 영향으로 부터 설명될 수 있다. 왜냐하면 결정화도의 증가 및 해중합은 신도를 감소시키는 반면 잔존물의 양의 증가는 신도를 증가시키기 때문이다⁶,

이상과 같은 사실을 고려하여 앞의 결과를 관찰하여 보면, 우선 50°C와 80°C의 결과를 비교하면 결정화도의 증가에 따른 신도의 감소 정도가 잔존물에 의한 신도의 증가 정도를 능가하므로 온도의 증가에 따른 신도의 감소를 관찰할 수 있으나 100°C와 130°C의 경우는 온도가 증가함에 따른 잔존물에 의한 신도의 증가경향이 결정화도의 증가에 의한 신도의 감소 경향을 능가하기 때문에 신도의 큰 증가를 관찰할 수 있다고 생각된다.

한편 처리시간에 따른 신도 변화를 관찰하여 보면 처음에 신도의 감소 경향을 보이다가 후반에 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이는 처음에는 결정화도의 증가에 의한 신도의 감소 현상이 뚜렷하다가 후반에는 어느 정도 완결된 결정화도의 증가에 비해 계속 증가하는 잔존물의 영향

이 크게 나타남에 따른 영향으로 생각된다. 또한 이러한 후반부의 신도의 증가 경향은 온도가 높을 수록 빨리 나타남을 볼 수 있는데, 이는 잔존물의 양이 온도가 높아짐에 따라 급격히 증가함에 따른 결과로 생각된다. 즉 이러한 물의 잔존량은 염착성에서 관찰한 바와 같이 온도가 증가함에 따라, 또 처리시간이 증가함에 따라 증가하기 때문이다. 한편 100°C와 130°C의 경우 처리 시간이 길어짐에 따른 신도의 감소 현상은 해중함에 의한 중합도의 감소에 기인하는 것으로 생각된다.

4. 결론

Nylon-6 monofilament의 강력 향상을 위하여 물 속에서 열처리하여 이에 따른 물성 변화를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

섬유의 강도는 대체로 열처리 온도가 높아짐에 따라, 또 처리 시간이 증가함에 따라 증가하였으며 이는 열처리에 의한 결정화도의 증가 및 γ -형 결정의 α -형 결정으로의 전이에 기인하였다.

그러나 100°C와 130°C에서 장시간 처리하였을 경우 강도의 감소를 관찰하였는데 이는 결정화도의 감소, 해중합 및 잔존물의 증가에 기인하였다.

附記 : 本研究는 産學協同財團의 學術연구비로 수행된 것이며 同財團에 감사드립니다

인용문헌

1. H.F. Mark, S.M. Atlas, and E. Cernia, "Man-made Fibers", John Wiley & Sons Inc., 1967, Vol II, P 288.
2. M. Tsuruta and A. Koshimo, *J. Appl. Poly. Sci.*, **9**, 3~149 (1965).
3. Thomas Vickerstaff, "The physical chemistry of dyeing", Oliver & Boyd London, 1954, p55.
4. K. Miyasak and K. Makishima, *Kobunshi Kagaku*, **23**, 870 (1966).
5. Ivo Boukal, *J. Appl. Poly. Sci.*, **11**, 1483 (1967).
6. Keizo Miyasaka and Kinzo Ishikawa, *J. Poly. Sci.*, A-2, **6**, 1317 (1968).
7. S. Smith, *J. Poly. Sci.*, **30**, 459 (1958).
8. R.W. Moncriff, "Man-made fiber", Heywood book London, 1970, P 68.
9. Luis. G. Roldan and Herman S. Kaufman, *Polymer letters*, **1**, 603 (1963).
10. H. Arimoto, *Kobunshi Kagaku*, **19**, 212 (1962).
11. Michiharu Ogawa and Toshihiko, *Polymer letters*, **1**, 57 (1963).
12. A. Wlochowicz and A. Teziorny, *J. Poly. Sci.*, **12**, 793 (1974).
13. B. D'Alò, G. Coppola, and B. Pallesi, *Polymer*, **15**, March, 130 (1974).
14. Mutsumasa Kyotan and Shigenobu Mitsuhashi, *J. Poly. Sci.*, A-2, **10**, 1497 (1972).