

용액방사와 열연신에 의한 고강도 폴리프로필렌 섬유

김 봉 식 · 이 종 철

영남대학교 공과대학 공업화학과
(1986년 1월 6일 접수)

Ultra-high Strength Polypropylene Fibers by Solution Spinning and Hot Drawing

Bong Shik Kim and Jong Chuel Lee

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering,
Yeungnam University, Gyongsan 632, Korea

(Received January 6, 1986)

Abstract: Highly oriented ultra-high molecular weight isotactic polypropylene fibers of $\bar{M}_w = 1.6 \times 10^6$, 2.5×10^6 and 3.3×10^6 were prepared by means of the solution spinning and hot drawing at 150°C . The influence of the molecular weight and the draw ratio on the thermal and mechanical properties of the drawn fibers was investigated. The maximum values of Young modulus, the tensile strength at break and the melting peak temperature at the draw ratio of 28 are 18 GPa, 1.20 GPa and 441K, respectively. The modulus was found to depend linearly on draw ratio and be comparatively insensitive to molecular weight, but the tensile strength was found to be sensitive to it.

1. 서 론

최근 고분자 특유의 성질을 최대한으로 이용하는 연구 목적의 하나로서 초강력-고탄성 고분자 재료를 개발하려는 연구가 활발히 진행되고 있다^{1~7}. 이것은 고분자 재료의 역학적 물성을 고분자쇄 고유의 역학정수에 가깝게 하는 것을 목표로 한 것으로, 이 때문에 분자쇄를 완전히 한쪽 방향으로 배향시키지 않으면 안된다. 이러한 방법으로서 용액 또는 용액으로부터 섬유형상의 형성 단계에서 분자쇄를 늘어뜨려 고화시켜 섬유로 하고 다시 연신이나 열처리에 의해 배향 결정화를 완성시키려하는 것인데, 용액(또는 겔) 방사, 액정방사, 유동용액 결정화 등이 여기에 속한다. 다른 하나는 고체

소재의 이차가공으로서 통상의 용액방사등으로 얻은 원 섬유나 용융고화물로 부터 만든 재료를 이용한다. 즉, 고상상태에서 분자쇄를 늘어뜨려 lamellae의 unfolding을 만들려는 것이다. 후자의 방법은 고상이기 때문에 분자쇄의 배향완화가 적고 새로운 lamellae형성을 막을 수 있지만 가공시 높은 압력 또는 장력과 온도가 필요하게 된다. 여기에는 직접고상 압출, 정수압 압출, 존연신, 존연신/열처리 등을 들 수 있다.

특히 최근 관심을 끌고 있는 것은 Smith등⁸에 의해 개발된 겔 연신법이다. 주로 초고강도 폴리에틸렌 섬유를 만드는 방법이 많이 연구되어 네덜란드의 DSM사와 미국의 Allied 회사에서는 이의 공업화를 위해 많은 연구를 하고 있다. 이 겔연신법은 강철보다 10배 이상 강한 폴

리에틸렌 섬유를 만들 수 있다고 보고 되었다⁹.

그런데 열연신법에 의한 폴리에틸렌의 가공 연구는 비교적 많으나 폴리프로필렌에 관한 연구보고는 없어 본 연구에서는 폴리프로필렌의 열연신 가능성과 이 방법에 의해 고강도 섬유재를 얻는데 그 목적이 있다.

2. 실험

본 실험에 사용한 폴리프로필렌은 대한유화(주)의 초고분자량 이소탁틱 폴리프로필렌이었으며 decalin(cis와 trans decahydronaphthalene의 혼합물) 용매중 135℃에서 점도를 측정하여 다음식¹⁰

$$[\eta] = 1 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.80}$$

로부터 구한 중량 평균 분자량 $\bar{M}_w = 1.6 \times 10^6$, 2.5×10^6 , 3.3×10^6 이었다.

용액은 메카린 용매에 대해 2%의 이소탁틱 폴리프로필렌을 넣고 안정제로 2,6-di-t-butyl-p-cresol을 고분자에 대해 0.5weight%를 가한후, 진공하에 한시간 동안 용기내의 기체를 충분히 제거하고 130℃에서 약 30분 동안 가열하여 완전히 고분자를 용해시킴으로써 만들어졌다. 이렇게 하여 만들어진 고분자용액은 Fig. 1의 장치를 사용하여 150℃의 실린더중에서 직경 1.2mm 길이 15mm의 다이로 통하여 방사되어 곧 차가운 물로 급냉되어 gel섬유를 형성하였다. 이 gel섬유는 메탄올 용매속을 통과하여 용매가 제거되고, 길이 1m, 150℃ hot-air oven 중에서 열연신되어 크게 배향된 폴리프로필렌 섬유로 제조되었다.

oven 온도 130℃~160℃의 범위에서 열연신해본 결과 150℃에서 연신비가 가장 큰 것이 얻어졌으므로 모든 실험을 이온도에서 행하였다. 연신비는 oven의 양쪽에 있는 롤러의 회전속도비로 결정하였는데 입구롤러의 회전속도에 대한 출구롤러의 회전속도비를 연신비로 하였다. 본 논문에서 기술된 고강도 고탄성률 폴리프로필렌 섬유를 만들기 위한 방법은 연속적으로 취

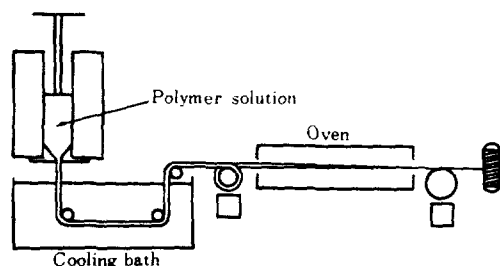


Fig. 1. Schematic representation of the solution spinning and drawing process.

급될 수 있는 용액방사와 열연신의 두 단계를 포함한다.

열적특성은 컴퓨터가 부착된 differential scanning calorimeter (Perkin-Elmer DSC 2)를 사용하였으며 naphthalene과 indium을 표준 시료로 사용하고, scan rate를 5℃/min로 하여 측정하였고, peak melting temperature를 용점으로 하였다.

인장시험은 Instron 인장시험기(Model 1123)를 사용하여 시료의 길이는 7cm, cross-head speed는 0.1cm/min로 하고 상온에서 측정하였다. 0.1% strain범위내에서 응력-변형곡선의 기울기로 부터 인장탄성률을 얻었으며, 인장강도는 cross-head speed를 25cm/min로 하여 응력-변형곡선으로 부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

용액방사후 열연신시킨 경우 최대연신비는 분자량 1.6×10^6 인 경우에 28까지 얻었으며 분자량이 2.5×10^6 과 3.3×10^6 인 경우에는 16을 얻을 수 있었다. 연신비 28은 Kinsinger등¹¹의 계산치 28.7과 거의 같은 값을 나타내고 있으며, Nakamura등¹²은 연신비 6까지, Williams¹³는 연신비 14.8을 얻었는데, 본 연구에서는 이들 보다 매우 큰 연신비를 얻을 수 있었다.

용액방사로부터 크게 개선된 연신성은 정성적으로 다음과 같이 설명된다. 용액의 농도를 고분자당 entanglement수가 coil이 overlap 되게 가능한 최소의 농도로 하여¹⁴ 준회박용액이

되게 하고, 이러한 준회박용액을 냉각시킴으로 겔화-결정화가 일어나 고분자의 disentangled state가 부분적으로 된 점착성의 겔이 얻어진다¹⁵. 이와같이 얻어진 disentangled gel은 좋은 연신성을 나타내며, 결국 용융 또는 고농도의 고분자 용액과는 달리 entanglement수가 적은 용액으로부터 만들어진 겔은 연신성이 크게 향상된다.

제조된 폴리프로필렌 섬유의 연신비에 따른 열적특성 및 기계특성에 대한 성질을 알아보기로 한다. Fig. 2에는 연신비에 따른 융점을 나타낸 것이다. 연신비가 증가함에 따라 융점이 436K에서 441K까지 크게 증가함을 알 수 있다. 이것은 연신비가 증가함에 따라 고분자쇄가 extension되어 새로 형성된 extended-chain crystal에 의한 것이라 생각된다. 또한 융점은 분자량에는 거의 의존하지 않는 것으로 나타났는데 이러한 현상은 연신 poly(ethylene oxide)의 경우와 같은 결과를 나타내고 있다¹⁶.

연신비에 대한 결정화도의 의존성을 Fig. 3에 나타내었는데, 단조증가 현상을 보이고 있다. 퍼센트 결정화도는 융해커브의 면적으로부터 얻어진 융해열로부터 계산되며,

$$\% \text{ crystallinity} = \Delta H_1 / \Delta H_2$$

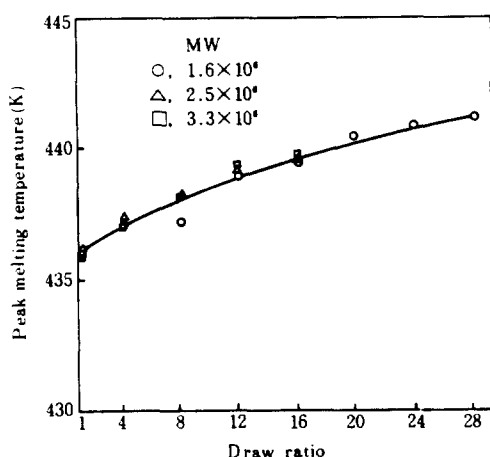


Fig. 2. Molecular weight dependence of the peak melting temperature on a draw ratio.

로 정의된다. 여기서 ΔH_1 은 부분적으로 결정이 일어난 샘플의 융해열이고 ΔH_2 는 완전결정체의 융해열이다. 여기서 이소탁틱 폴리프로필렌에 대한 ΔH_2 는 39.43cal/g을 사용하였다¹⁷. Fig. 3에서 보는 바와 같이 결정화도는 연신비가 증가함에 따라, 55.3%에서 최대치 74.7%까지의 19.4%의 증가를 보이고 있는데, 분자량의 영향은 거의 없다. 연신에 의한 결정화도의 증가는 crystal perfection으로 설명될 수 있다. 즉 연신에 의해 배향 결정화가 일어나 perfect crystal이 증가하게 되어 더욱 높은 융해열을 가지게 된다. 본 실험에서 얻은 최대 결정화도는 Kunugi등¹⁸이 Zone Drawing/Annealing 방법에 의해 얻은 연신 이소탁틱 폴리프로필렌의 보고 값 71.2% 보다 높다.

Fig. 4는 연신비에 따른 multiple melting peak를 나타내고 있으며 이러한 현상은 그림에서 보는 바와 같이 연신비가 증가할 수록 현저하다. 연신비 1인 경우의 용융피크현상은 완전하나 연신비 4부터 shoulder 현상이 나타나기 시작하고 연신비가 증가할 수록 더욱 복잡한 용융피크현상이 일어남을 알 수 있다. 또한 peak melting temperature는 연신비가 증가할 수록

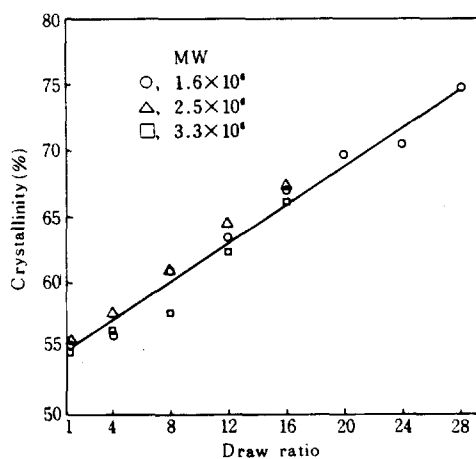


Fig. 3. Molecular weight dependence of the percent crystallinity as a function of a draw ratio.

고온쪽으로 이동되고 있다. 이러한 multiple melting peak는 연신선상 폴리에틸렌^{19~21}과 다른 고분자들^{22, 23}에서도 볼 수 있다. Aharoni와 Sibilia²¹는 3개의 융점은 3개의 다른 morphology가 존재함에 의한 것이라고 하였고 Southern등¹⁹과 Mead등²⁰은 두개의 융점을 관찰하였는데 이것은 folded-chain과 extended-chain crystal에 의한 것이라 보고 하였다. Bell 등²²에 의하면 하나는, 흡열 folded-chain crystal의 용융에 의해서 일어나고, 다른 하나는 불완전한 결정 집합체의 용융에 의한 것이라 보고 하였다. DSC를 scan하는 동안 재결정화가 일어난다는 것이 Sweet등²³에 의하여 보고되어 있고, Pope²⁴와 Koski²⁵는 열처리를 한 경우에 multiple melting peak를 나타내고 있음을 보고하였다.

이와같이 multiple melting peak에 대해 많은 보고가 있으나 다음과 같이 생각할 수 있다. 이미 존재하는 folded-chain lamellae와 이것이 연신함에 의해 folded-chain lamellae가 unfolding되어 고배향 미세섬유 구조를 형성하게 되는데, 이들 서로 다른 고배향 미세섬유구조들이 용융함에 의해 그러한 multiple peak 현상을 일으

키는 것으로 생각된다. 이러한 연신 고분자의 multiple melting peak는 이미 측정된 시료에서는 나타나지 않았다.

연신비에 따른 실험을 Fig. 5에 나타내고 있는데, 분자량이 높을 수록, 연신비가 증가할 수록 실험은 급격하게 감소하여, 연신비 16 이상부터는 거의 일정한 값에 도달하고 있다. 이것은 연신비와 분자량이 높을 수록 folded-chain lamellae의 unfolding에 의해 tie분자가 증가하여 더욱 강직하게 되기 때문이다.

연신비에 대한 인장탄성률을 Fig. 6에 나타내었는데, 1.5GPa에서 연신비 28일때 최대치 18GPa까지 크게 증가하였다. 이러한 고탄성률은 연신에 의해 folded-chain lamellae가 배향된 extended-chain crystal로 된 것과 비결정부분의 배향, 그리고 lamellae의 unfolding에 의한 결정블록을 연결하는, 그리고 미세섬유 표면에 위치한 tie분자^{26, 27}의 증가에 의한 것으로 생각된다. 탄성률 18GPa는 X선회절로 (003) 결정면 회절을 사용하여 측정한 결정탄성률 41.2GPa²⁸의 거의 반에 해당하는 값이다. 또한 이 값은 Cansfield등³의 초연신에 의한 19GPa, Taylor와 Clark²⁹의 이단연신법에 의한 22GPa, Williams¹³의 정수압 압출에 의한 17GPa의 값들과

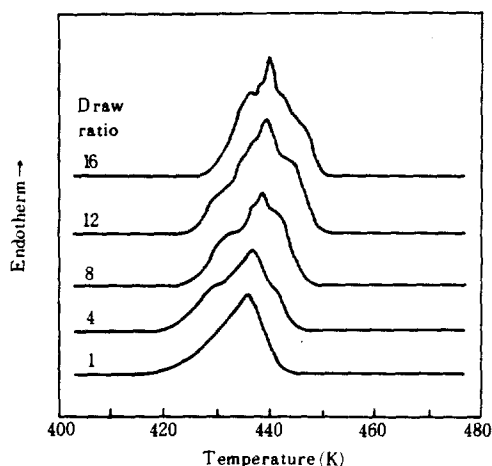


Fig. 4. Draw ratio dependence of DSC endotherms on the temperature at a heating rate of $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

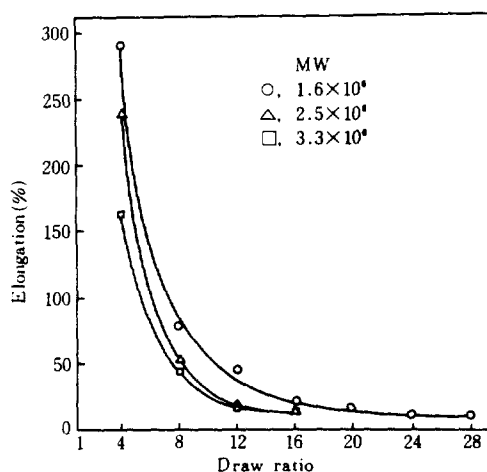


Fig. 5. The molecular weight dependence of elongation as a function of a draw ratio.

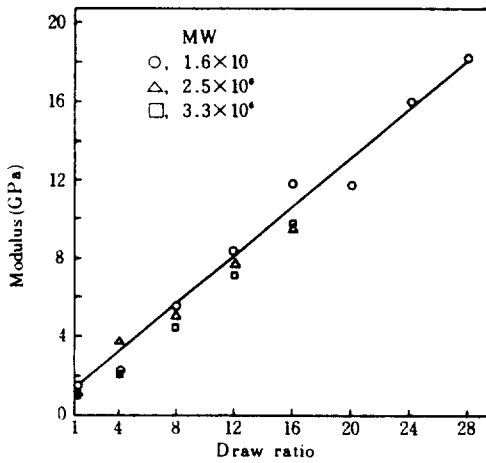


Fig. 6. The effect of modulus on a draw ratio at the different molecular weight as indicated.

매우 근사하였다. 인장탄성률의 분자량 의존성은 거의 없었는데, 이것은 연신 고밀도 폴리에틸렌의 인장탄성률이 분자량과는 독립적이라는 Perkins 등³⁰과 Bassett³¹의 결과와 일치하고 있다.

인장강도의 연신비에 대한 의존성을 Fig. 7에 나타내었는데, 연신비가 증가할수록 그리고 분자량이 증가할수록, 인장강도는 증가하고 있다. 분자량 1.6×10^6 이외에는 연신비를 16 이상 증가시킬 수 없었으나, 동일 연신비 16인 경우 분자량에 따른 인장강도는 1.6×10^6 , 2.5×10^6 , 그리고 3.3×10^6 의 순으로 각각 0.83, 0.95, 1.03 GPa로 증가하였다. 그리고 연신비 28인 경우에 인장강도의 최대치인 1.20 GPa를 얻었고, 이 값은 이론치 1.23 GPa³²에 매우 근사한 값이며 Taylor 등²⁹의 보고치 0.93보다 훨씬 큰 것으로 나타났다.

인장강도의 경우 초기변형으로 구한 탄성률과는 달리 극한에 있어서의 파괴 강도이므로 연신비의 증가는 folded-chain lamellae가 unfolding되어 tie분자를 증가시키게 됨으로 높은 인장강도를 얻게 된다. 따라서 초고강도 섬유를 얻기 위해서는 초연신에 의한 tie분자를 증

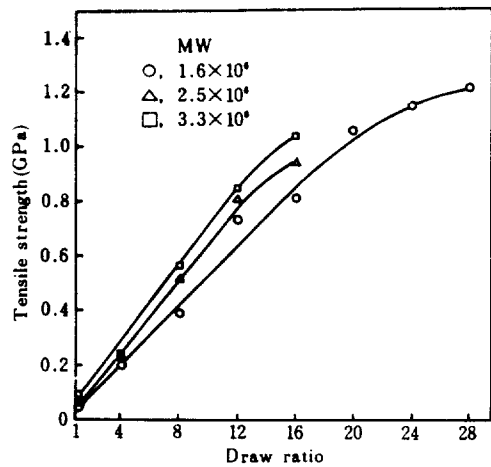


Fig. 7. The effect of tensile strength on a draw ratio at the different molecular weight as indicated.

가시키는 것이 중요하다.

분자량에 대한 인장강도의 영향을 보면 분자량이 증가할수록 인장강도가 증가하게 되고, Flory³³가 제안한 것과 잘 일치한다. 이것은 고분자량인 것일수록 분자쇄 말단의 수가 적게 되어 비결정역이 적을 뿐 아니라 tie분자의 수도 증가하게 됨으로 인장강도가 증가하게 된다.

Peterlin³⁴에 의하면 배향 고분자의 fracture에 있어서 morphology가 중요한 역할을 하고, 미세섬유구조에 의해서도 인장강도가 크게 결정된다고 하였으며 이러한 현상은 Zhurkov 등³⁵의 X선 소각 산란에 의해서 크게 뒷받침 되었다.

4. 결 론

본 연구는 겔연신법에 의해 초고분자량 이소탁틱 폴리프로필렌 섬유의 연신성과 얻어진 섬유의 기계적 및 열적특성을 조사하였다. 높은 연신비와 융점, 탄성률 18 GPa 및 인장강도 1.20 GPa의 폴리프로필렌섬유를 얻을 수 있었고, 인장강도는 분자량의 영향을 받는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 겔화-열연신에 의해 folded-

chain crystal이 extended-chain crystal로 되고, tie분자의 증가에 의한 것으로 생각된다. 본 연구는 초고분자량 폴리에틸렌에 대해 적용된 이 방법을 초고분자량 폴리프로필렌에 적용하여 고강도 섬유를 만들 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 말: 본 연구에 사용한 초고분자량 이소탁틱 폴리프로필렌을 공급해 준 대한유화(주) 연구개발실과, 연신 폴리프로필렌 섬유의 열적 및 기계적 성질의 측정에 협조해 준 (주) 코오롱 기술연구소에 깊은 감사를 드립니다.

본 연구는 한국학술진흥재단 첨단과학 기술분야의 연구비로서 수행되었으며 이에 심심한 사의를 표하는 바입니다.

참 고 문 헌

1. A.G. Gibson, I.M. Ward, B.N. Cole, and B. Parsons, *J. Mater. Sci.*, **9**, 1193 (1974).
2. G. Capaccio and I.M. Ward, *Polymer*, **15**, 233 (1974).
3. D.L.M. Cansfield, G. Capaccio, and I.M. Ward, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 721 (1976).
4. Y. Fujiwara, *Colloid Polym. Sci.*, **253**, 273 (1975).
5. N.J. Capiati and R.S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1177 (1975).
6. P.D. Griswold and J.A. Cuculo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 163 (1978).
7. W. Wu and W.B. Black, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1163 (1979).
8. P. Smith, P.J. Lemstra, B. Kalb, and A.J. Pennings, *Polym. Bull.*, **1**, 733 (1979).
9. C and E News, February 6, 17 (1984).
10. R. Chiang, *J. Polym. Sci.*, **38**, 235 (1958).
11. J.B. Kinsinger and R.E. Hughes, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1922 (1963).
12. K. Nakamura, K. Imada, and M. Takayanagi, *Polymer*, **15**, 446 (1974).
13. T. Williams, *J. Mater. Sci.*, **8**, 59 (1973).
14. W.W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 16 (1974).
15. A. Peterlin, *Macromolecules*, **13**, 777 (1980).
16. B.S. Kim and R.S. Porter, *Macromolecules*, **18**, 1214 (1985).
17. B. Wunderlich, *Macromolecules Physics*, Academic Press, New York, Vol. 3, 1973.
18. T. Kunugi, T. Ito, M. Hashimoto, and M. Ooishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 179 (1983).
19. J.H. Southern and R.S. Porter, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B4**, 541 (1970).
20. W.T. Mead and R.S. Porter, *Intern. J. Polym. Mater.*, **7**, 29 (1979).
21. S.M. Aharoni and J.P. Sibilis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 133 (1979).
22. J.P. Bell and J.H. Dumbleton, *J. Polym. Sci. A-2*, **7**, 1033 (1969).
23. G.E. Sweet and J.P., Bell, *J. Polym. Sci., A-2*, **10**, 1273 (1972).
24. D.P. Pope, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **14**, 811 (1976).
25. L. Koski, *J. Thermal Anal.*, **13**, 467 (1978).
26. A. Peterlin, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 183 (1977).
27. A. Peterlin, *ACS Polym. Prepr.*, **18**, 353 (August 1977).
28. I. Sakurada, T. Ito, and K. Nakamae, *J. Polym. Sci.*, **C15**, 75 (1966).
29. W.N. Taylor and E.S. Clark, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 518 (1978).
30. W.G. Perkins and R.S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 200 (1976).
31. D.C. Bassett, *Principles of Polymer Morphology*, Cambridge University Press, England, 1981.
32. R.J. Samuels, *J. Macromol. Sci. Phys. Ed.*, **B4**, 701 (1970).
33. P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2048 (1945).
34. A. Peterlin, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 118 (1979).
35. S.N. Zhurkov and V.S. Kursenko, *Int. J. Fracture*, **11**, 629 (1975).