

## 強 彈 性 纖 維

### Hard Elastic Fiber

趙 義 煥 · 金 貞 秀

#### 1. 緒 言

일반적으로 보아 配向이 잘 된 結晶性 섬유는 引張強度나 彈性率(elastic modulus)은 크나 伸度(elongation to break)가 작고 또 延伸率(elongation)이 클 때는 큰 彈性回復率(elastic recovery)을 기대하기가 어렵다. 반면에 보통의 彈性重合體(elastomer)는 이와 반대되는 機械的性質을 나타내는데 최근에 들어와서 위 두 물질의 相反된 性質을 相互 補完하여 引張強도와 彈性率(率)이 크고, 동시에 큰 伸도와 彈性回復의 性質을 가진 이른바 "hard elastic fiber(HEF)"에 대한 研究가 이루어지고 있다. 이 "hard elastic Fiber"라는 名稱은 보통 彈性重合體와 구별하기 위하여 사용되고 있는데 때때로 "high modulus, high recovery," "springy," "enthalpic," 등의 用語가 사용되기도 한다.

지금까지 알려진 HEF 로는 polypropylene (PP)<sup>1</sup>, polypivalolactone<sup>2</sup>, polyethylene(PE)<sup>3</sup>, Nylon 66<sup>4</sup>, poly(3-methyl-1-butene)<sup>5</sup>, polyoxymethylene(POM)<sup>6</sup>, poly(isobutene oxide)<sup>7</sup>, poly(ethylene sulfide)등이 있는데 본 總說에서는 이들 HEF의 製造工程, 形態學, 機械的性質 및 物理的性質과 이러한 性質로부터 提示된 HEF의 模型과 변형(deformation) 메카니즘에 대해 記述하고자 한다.

#### 2. HEF의 製造工程

紡糸할 때 HEF의 構造를 좌우하는 중요한 요소로 紡糸노즐의 온도, 냉각속도, 엮기 應力(shearing stress), take-up velocity, 열처리 (annealing) 온도, 분자량, 분자량 분포등이 있으나 HEF가 되기 위해서는 우선 溶融相態에서 紡糸할 때 結晶性이 있어야 하고 結晶化 속도가 커야 한다<sup>8</sup>.

結晶化 속도가 큰 高分子 물질로부터 HEF를 製造할 때 섬유의 種類에 따라 조금씩 차이는 있으나 일반적인 工程은 두 가지로 나눌 수 있다. 그 첫째 方法은 높은 應力(stress)과 溫度勾配하에서 紡糸하여 섬유에 配向을 부여한 후 恒長 혹은 應力이 없는 相態에서 섬유의 溶融點보다 20~50°C 낮은 온도로 열처리 하여 라멜라(lamellar) 構造를 가지게 하는 것이고<sup>9-12</sup>, 둘째 方法은 polypivalolactone과 같이 配向性이 없는 물질을 100~200% 延伸한 후 열처리 하는 것인데 冷延伸(cold drawing)을 하는 高分子 물질인 경우 이 方法이 사용된다.

이러한 製造工程이 섬유의 形態에 미치는 영향은 뒤에서 자세히 설명하기로 하고 여기서는 take-up velocity와 열처리의 영향에 대해서만 記述하기로 한다.

##### 2-1. Take-Up Velocity

Fig. 1에는 polyethylene의 take-up velocity에 대한 Hermans의 配向係數<sup>13</sup>,  $f$ 의 변화를 보였

한국과학기술원 화학과(Iwhan Cho, Jeong Soo Kim, Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science, Seoul, Korea)

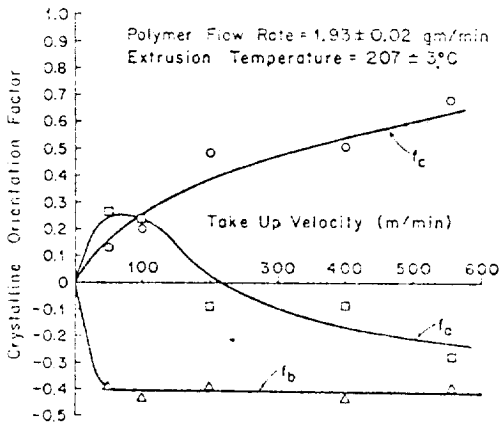


Figure 1. Crystalline orientation factors of PE versus take-up velocity.

다. 여기서  $f_a$ ,  $f_b$ ,  $f_c$ 는 polyethylene의 單位結晶인 斜方晶(orthorhombic crystal)의 세축 a, b, c, 에 대한 配向係數인데 그 값은 分子鎖가 軸에 완전히 平行하면 1, 완전히 수직이면  $-\frac{1}{2}$  配向성이 전혀 없을 때는 0이며 그 합,  $f_a + f_b + f_c$ 는 항상 0이다. 그림에서 볼 수 있듯이 take-up velocity가 증가하면,  $f_c$ 가 증가하는 것은 c-軸이 섬유軸에 平行하고 속도의 증가에 의해 配向度가 증가하기 때문이며,  $f_b$ 의 값은

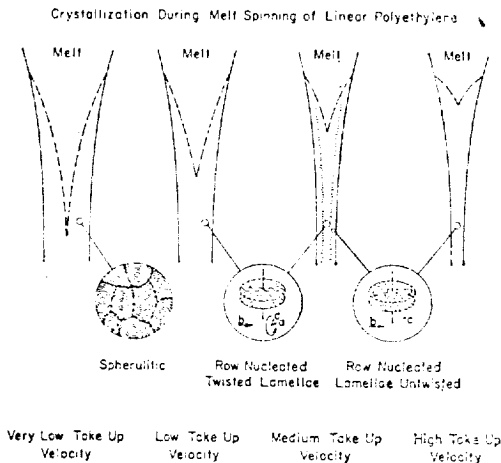


Figure 2. Morphologic model of structures developed in as-spun linear PE.

-0.4까지 감소하는 것으로 보아 b-軸은 섬유軸에 거의 수직임을 알 수 있다. 이처럼 take-up velocity는 섬유의 配向에 영향을 줄 뿐 아니라 Fig. 2에서와 같이 構造 自體에도 영향을 미치는데 take-up velocity가 증가할수록 섬유軸에 수직이고 꼬이지 않은 라멜라의 배열이 보다 더 완전해진다. 이렇게 섬유軸에 수직으로 배열된 라멜라의 모임은 HEF의 性質을 이해하는데 아주 중요한 요소이며 섬유가 이와 같은 構造를 가지기 위해서는 take-up velocity가 커야 한다.

## 2-2. 열처리 온도

열처리 온도는 take-up velocity와 같이 HEF의 構造에 큰 영향을 미치는데 보통 열처리 온도가 높을수록 彈性回復率이 증가하고 紡糸溫度가 낮을수록 彈性回復率이 높다(Fig. 3). 이것은

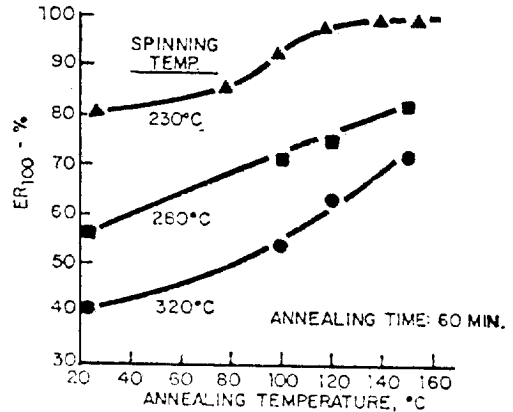


Figure 3. Dependence of elastic recovery on annealing temp. of SPP fibers spun under various conditions.

열처리 온도가 높을수록 結晶이 완전해 지고 紡糸溫度가 낮을수록 配向度가 증가하기 때문인데 이러한 현상은 SAXR (small-angle X-ray)과 WAXR(wide-angle X-ray)에 의해 관찰된 sprague의 結果와 일치한다.

## 3. 形態學의 考察

일반적으로 應力이 없는 상태에서 高分子 물질이 結晶化하면 球狀(spherulitic structure)을

따나 延伸應力하에서 結晶化하면 'row-nucleated' 構造를 나타낸다<sup>3, 5, 14, 16~18</sup>.

HEF가 'row-nucleated' 構造를 가진다는 것은 전자현미경에 의해 관찰되었는데 이에 의하면 직경 200~300Å의 피브릴(fibril)이 섬유軸 방향으로 배열해 있고, 피브릴을 核으로 하여 그 表面에 수직으로 라멜라가 成長해 있으며<sup>15</sup> 라멜라間 이음(interlamellar tie)이 라멜라들을 연결하고 있다<sup>19</sup>. HEF의 'row-nucleated' 構造는 열처리에 의해 더욱 均一化되고 완전해 지는데 이때 섬유軸에 평행하게 배열된 分子鎖가 配向의 변화없이 分子鎖굽힘(chain folding)에 의해 피브릴 構造에서 라멜라 構造로 바뀐다<sup>4, 20~22</sup>.

온도가 증가할수록 이런 分子鎖굽힘은 활발해져 均一한 라멜라들이 형성되는데 이는 온도가 증가할수록 WAXR의 산란세기(scattering intensity)가 증가할 뿐 아니라 WAXR 스펙트럼이 더욱 선명해 지고, Fig. 4에 나타난 것처럼 SAXR 간격(SAXR spacing)이 증가하는 현상등으로 확인되었다<sup>23~27</sup>.

이 외에도 여러가지 실험적 結果에 의하여

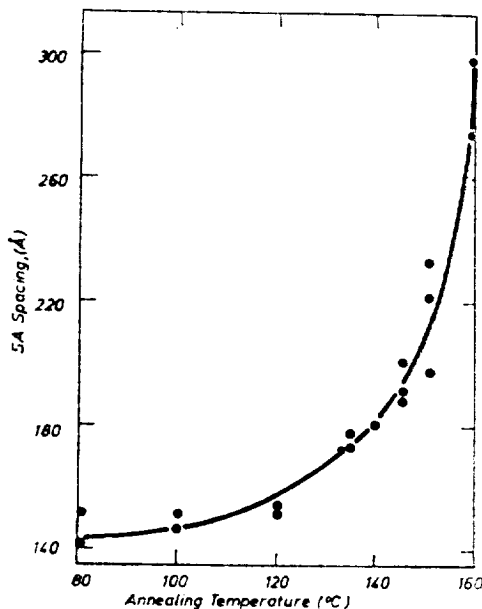


Figure 4. PP SAXR spacing as a function of annealing temperature.

HEF는 열처리에 의해 라멜라가 섬유軸에 수직으로 배열한 'row-nucleated' 構造임이 밝혀졌으나 이 구조는 HEF가 아닌 물질에도 종종 나타나므로 'row-nucleated' 構造가 HEF의 必要條件이지만 充分條件은 아님을 알아야 한다.

#### 4. 機械的 性質 및 物理的 性質

HEF가 관심을 끄는 가장 중요한 원인은 다른 물질과 비교해서 結晶性 高分子 물질이면서도 伸도가 크고 彈性回復성이 우수하기 때문인데 HEF가 발견되기 전에만 해도 비교적 큰 伸도와 彈性回復率을 나타내는 高分子 물질로는 彈性重合體와 spandex 섬유, 천연섬유로는 羊毛가 전부였다.

Table I에는 몇 種類의 HEF에 대한 機械的 性質이 주어져 있으며<sup>28</sup> Fig. 5에는 다른 섬유나

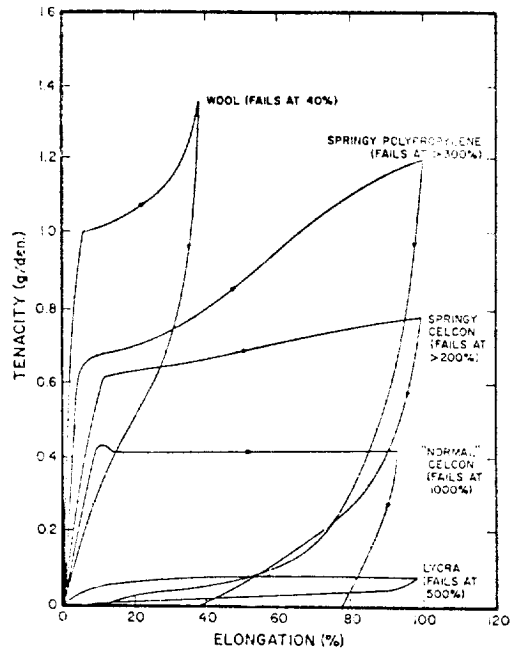


Figure 5. Comparison of stress-strain behavior of some spring, "normal," elastomeric and natural fibers.

彈性重合體와 비교한 HEF의 機械的 性質을 圖示하였는데 다른 HEF에 비해 poly(isobutene oxide)는 彈性回復率이 크나(100% 延伸에서 24

시간 고정화 후에 96% 回復) 伸度가 낮은 좁  
특수한 섬유이다.

**Table I.** Tensile Properties of Fiber and Films at 23°C (Elong. rate: 100%/min.)

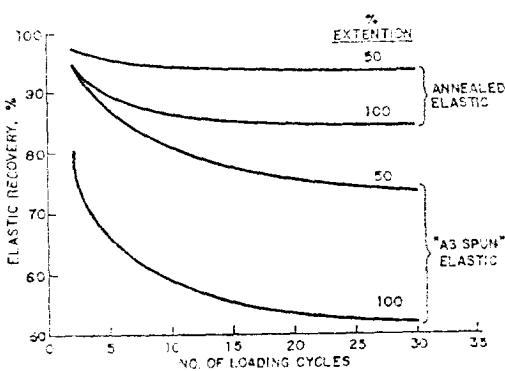
Material	dpf	ER <sub>50</sub> (%)	ER <sub>100</sub> (%)	Tensile Modulus (g/d)	Elong. (%)	Tenacity (g/d)	Work <sup>b)</sup> Recovery (%)
Celcon Fibers							
Elastic(As-spun)	5.2	88	74	19	250	1.1	16
Elastic(Annealed) <sup>a)</sup>	5.2	97	90	26	244	1.2	22
Cold-Drawable Non-elastic	102	47	32	11	601	1.2	7
Polypropylene Fibers							
Elastic(As-spun)	13.2		80	19	750	1.1	17
Elastic(Annealed)	13.2		96	22	382	2.4	22
Non-Elastic	41		35	7	615	2.7	7
High Tenacity	3.25			58.9	29.6	5.7	
Elastic Polypropylene Film (Annealed 140°C for 45 min)	1mil. thick			3.1×10 <sup>5</sup> (psi)	327	10,934 (psi)	
Elastic Poly-3-Methylbutene-1 Fiber	6.9	86 <sup>c)</sup>		37	46	5.6	28.5
Elastic Polyethylene Fiber	1.7		81	18	140	1.1	23
Fortrel Polyester Fiber	1.5			50	42	4.6	

<sup>a)</sup> Annealed at 150°C for 60 Min. in Nitrogen.

<sup>b)</sup> Work Recovery from 100% Extension

<sup>c)</sup> ER<sub>50</sub>

지금까지 가장 많이 연구된 HEF 로는 HEPP  
가 있는데, Table II 에는 이 섬유의 伸度속도  
(strain rate)와 彈性回復率과의 관계가 Fig. 6에  
는 荷重사이클(load cycle)이 나타나 있다.



**Figure 6.** Effect of repeated loading cycles of SPP fibers. Elongation rate; 100%/min.

그 결과를 보면 HEPP 는 100% 伸度에도 永久  
변형(permanent set)이 거의 없으며 彈性回復率  
은 伸度속도에 관계없이 큰 값을 유지하고 있  
다.<sup>29)</sup>

그러나 이러한 우수성에도 불구하고 HEF 는

**Table II.** Elastic Recovery of HEPP as Function of  
Cyclic Extension and Strain Rate

Strain Rate(%/min)	25	Cyclic Extension	
		75	150
Elastic Recovery(%)			
33	95.3	94.7	76.8
50	94.0	94.7	81.2
100	95.2	94.9	80.7
200	95.6	94.3	77.5
500	100.0	96.0	77.8

일반 衣類用의 섬유로는 적당하지 않다. 왜냐하  
면 보통 彈性섬유나 spandex 섬유는 初期彈性率  
(initial modulus)이 0.1~1 g/den 정도인데 비하  
여 HEF 의 初期彈性率은 매우 클 뿐 아니라  
(HEPP 의 경우 40 g/den), Fig. 5에 나타난 것  
처럼 5% 정도 伸度하면 항복점(yield point)에  
도달해버리기 때문이다. 이런 短點을 補完하기  
위하여 Noether 와 Brody 는 HEF 를 열처리한  
후에 다시 應力을 가하여 伸度된 상태에서 열고  
정(heat setting)시켰다. 이렇게 하여 衣類用으  
로 적합한 HEF 를 製造할 수 있었는데 이는 荷  
重사이클에서 알 수 있듯이 사이클이 거듭될

수록 初期彈性率(初期弹性率)이 감소하는 현상을 이용한 것이다<sup>30</sup>.

만약 열고정을 하지 않는다면 반복 사이클에 의한 初期彈性率(初期弹性率)의 감소는 오랜 시간이 흘렀을 때 다시 원래의 상태로 환원되는데 이것은 HEF 속에 粘性的(粘性的) 性質(性质)을 지닌 부분이나 결함(defect)이 존재하기 때문이다(rehealing effect, Fig. 7).

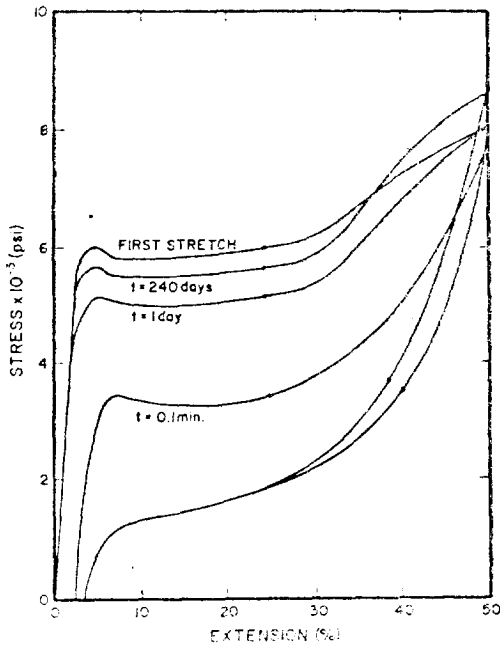


Figure 7. Rehealing effect (recovery of yield point) in HEPP as a function of time. (Elongation: 50 %; Temperature: 23°C).

HEF의 應力緩和곡선(stress relaxation curve)이나 크리이프곡선(creep curve)의 모양은 섬유(纖維)의 種類(種類)에 관계없이 각각 같다. 應力緩和곡선(应力缓和曲线)이 Fig. 8에 나타나 있는데 각 경우에 500초(500초) 후의 應力감소(应力减少)는 40%이고 100% 이상의 延伸(延伸)이 일어나면 初期應力(初期应力)에 관계없이 일정한 시간이 지난 후 일정한 값을 나타낸다<sup>29</sup>. 다음에 크리이프곡선(creep curve)을 보면 HEF는 Fig. 9의 (1)에서 (4)까지의 곡선(曲线)을 적당히 이동함으로써 소위, 마스터곡선(master curve, curve(2))이라는 것이 얻어지는 것으로 보아 600분(600分)까지 크리이프(creep)의 시간(時間)의 삼승근(三乗根)에 비례하고(Andre 크리이프), 이 때의 변형(變形)은 彈性回復(弹性恢复)이 가능한 것으로 알려져 있다.

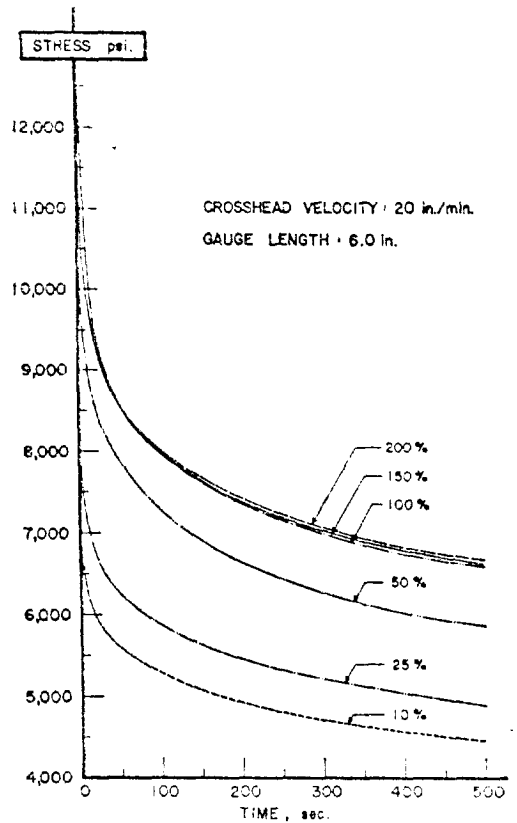


Figure 8. Stress relaxation behavior of HEPP as affected by extension level.

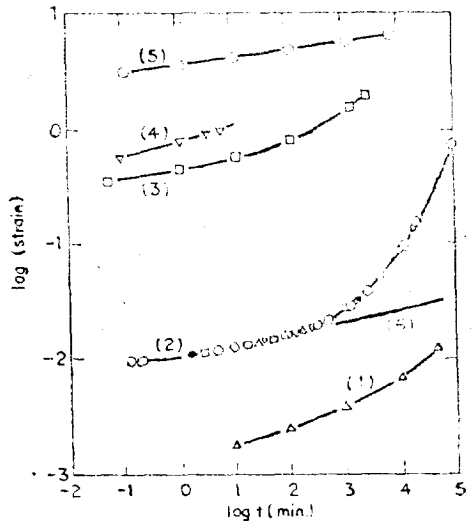


Figure 9. Creep curve of HEPP fibers at 23°C. Elastic fiber; (1) ▲ creep stress 0.15g/den (2) ● creep stress 0.38g/den also master curve for elastic fiber (3) □ creep stress 0.76g/den (4) ▽ creep stress 0.91 g/den (5) ○ non-elastic fiber at creep stress 0.76g/den (6) --- high tenacity fiber at 0.5 g/den.

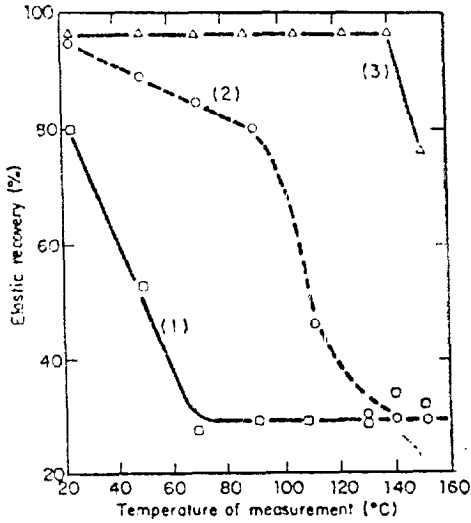


Figure 10. Temperature dependence of elastic recovery of SPP fibers.

- (1) "as spun,"
- (2) annealed at 120°C
- (3) annealed at 120°C. Testing conditions; Temp.: 23°C, extension 100%. Elongation rate: 100%/min.

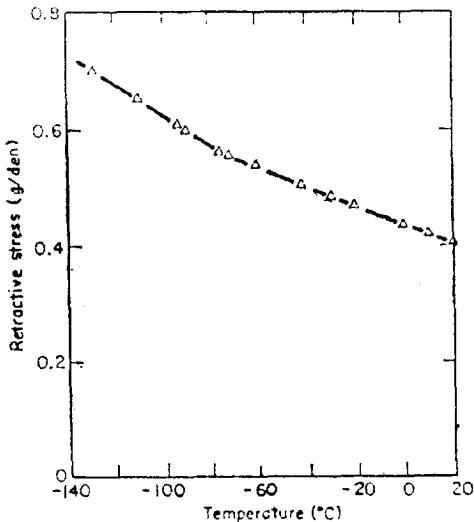


Figure 11. Temp. dependence of retractive force of elastic celcon fiber at 50% extension.

보통 彈性섬유나 고무에 비해 HEF의 우수한 機械的 性質은 이외에도 여러 면에서 나타나고 있다. Fig. 10, Fig. 11은 이러한 우수성의 한 예인데 열처리를 한 HEF는 아주 低溫에서도 보통 彈性重合體와는 달리 큰 彈性回復率을 유지하고 있다.

최근 Bunsell, Hearle, Hunter에 의해 섬유의 疲勞(fatigue) 현상을 일정한 荷重 혹은 일정한 길이에서 측정할 수 있는 장치가 개발되었는데<sup>31</sup>, 이 장치에 의해 측정된 결과 Fig. 12가 얻어졌다. 여기에서 알 수 있듯이 HEPP에 引張破壞

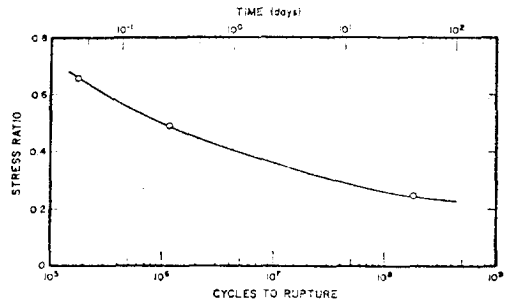


Figure 12. Tension-tension fatigue behavior of HEPP at room temperature and 50 Hz.

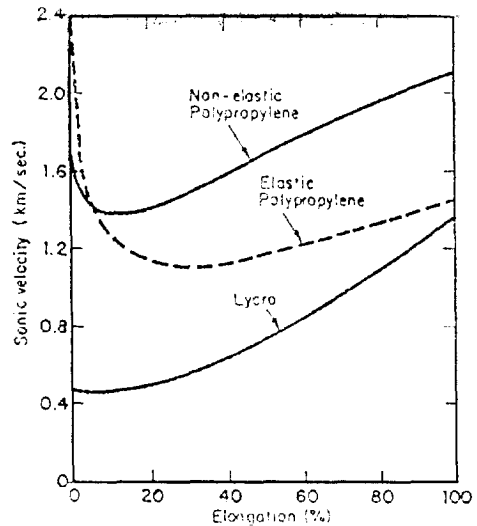


Figure 13. Variation of sonic velocity with elongation for PP and lycra fiber.

強度의 (tensile breaking strength) 20% 이하로 應力을 가한다면 荷重사이클의 회수가 무한대로 되어도 그 彈性이 유지된다<sup>29</sup>.

Fig. 13은 延伸에 의한 HEPP와 lycra 섬유 音速변화를 보여주고 있다. 非彈性섬유와 비교하여 HEPP는 처음에 급격하게 音速이 감소하는데 이는 延伸되지 않은 HEPP의 配向도가 높으나 延伸에 의해 密度가 감소하고 라멜라가 기울어지기 때문이고 계속 延伸率이 증가하면 非彈性섬유는 分子鎖의 配向도가 증가하나 HEPP는 配向도의 변화가 거의 없으므로 非彈性섬유

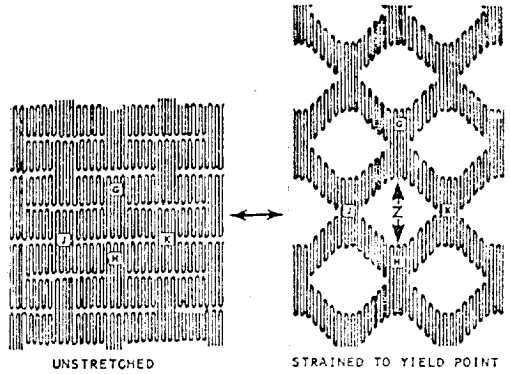


Figure 16. Schematic of lamellar "bending" by intralamellar shearing mechanism.

에 비해 音速의 증가가 느리다. 이 밖에 중요한 物理的 性質로는 延伸에 의한 密度의 감소(Fig. 14)와 比表面積의 증가(Fig. 15)가 있으며 이러한 物理的 性質과 機械的 性質은 Fig. 16의 HEF 모델을 참조하면 쉽게 이해가 갈 것이다<sup>18~32</sup>.

### 5. HEF의 모델과 變形메카니즘

HEF는 천연섬유와 같이 높은 結晶性과 配向性을 지니고 있으나 形態學的인 면에서 천연섬유와 다르며 높은 彈性回復性은 彈性重合體와 달리 에너지적 원인에 의한 것이다. 그러므로 지금까지 記述한 여러 성질 및 현상을 설명하기 위해서는 새로운 HEF의 모델이 필요하다. 물론 HEF의 種類에 따라 單位結晶이나 分子鎖의 배열에 차이가 있으나<sup>3,33</sup> 形態學的인 면에서 모두 같으므로 設定된 모델은 모든 HEF에 적용될 수 있다고 볼 수 있다.

전자현미경이나 SAXR, WAXR에 의해 관찰된 앞의 結果에 근거를 두고 제안된 모델은 에너지적 요소와 엔트로피적 요소를 同時에 고려해야 하는데 에너지의 모델은 다음과 같은 몇 가지 HEF의 性質에 근거를 두고 있다<sup>9,34,35</sup>.

일반 섬유나 彈性重合體에서는 볼 수 없는 현상으로 Table III과 Fig. 11에서 나타난 바와 같이 HEF는 Tg(glass transition temperature)보다 훨씬 낮은 온도인  $-190^{\circ}\text{C}$ 에서도 延伸率이 클 뿐

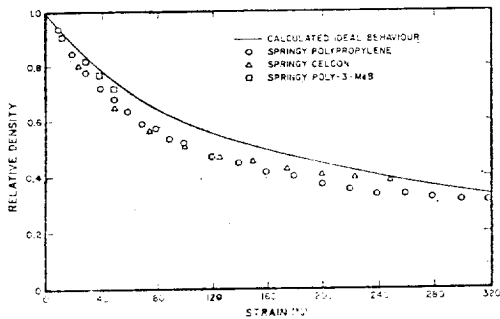


Figure 14. Relative density versus elongation for some polymers. The theoretical curve is for a simple beam bending geometry of lamellar separation.

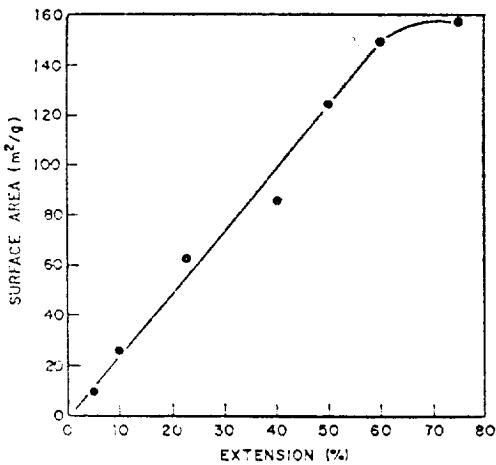


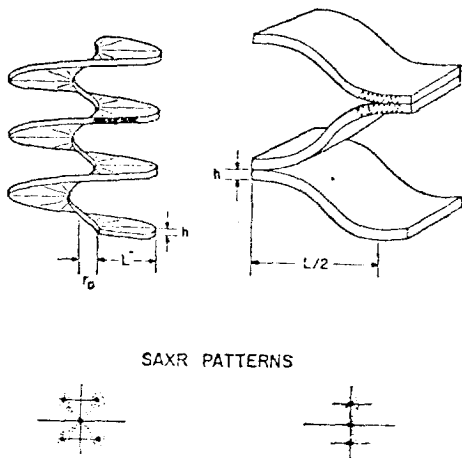
Figure 15. Surface areas of SPP fibers extended to different amounts.

**Table III.** Tensile Properties of Springy and Non-Springy Celcon and PP Fibers and Polyester and Lycra Fibers at 23°C and -190°C (Elongation Rate: 100%/min.)

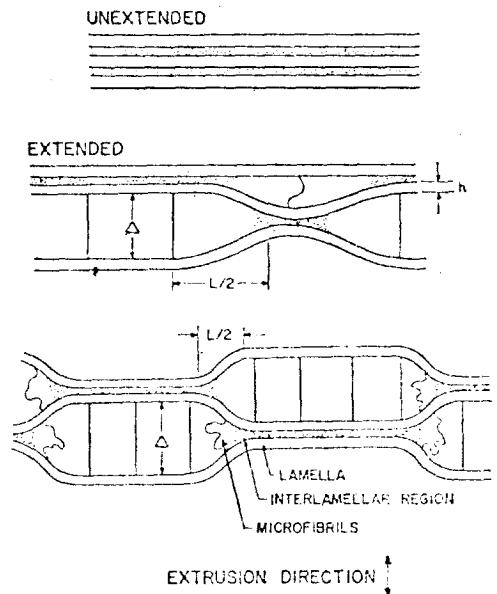
	Tensile Modulus(gpd)		Elastic Recovery at 50% Extension(%)		Break Elongation(%)		Tenacity(gpd)	
	23°C	-190°C	23°C	-190°C	23°C	-190°C	23°C	-190°C
Polypropylene								
Springy	22	77	98	68	382	96	2.4	2.0
Non-springy	7	61	35	—	615	4	2.7	1.9
Celcon								
Springy	27	48	97	84	244	94	1.2	2.0
Non-springy	11	49	47	—	601	5	1.2	1.0
Fortrel Polyester	50	94	—	—	42	10	4.6	6.5
Lycra	0.08	14	99	—	959	7	0.5	0.24

아니라 彈性回復率도 크다. 보통 彈性重合體는 이 온도에서 유리화 되어 彈性重合體로서의 큰 伸度나 彈性回復率을 상실한다는 것과 비교하면 이것은 HEF의 독특한 性質중의 하나이다. 또 다른 독특한 性質로 HEF는 엔트로피적 彈性을 지닌 彈性重合體와는 달리 온도에 대한 수축력의 기울기가 음의 값을 가진다(Fig. 11). 즉, 온도가 증가 할수록 應力緩和가 빠르는데 이는 온도가 증가 할수록 應力緩和가 느린 彈性重合體와는 반대의 현상이다.

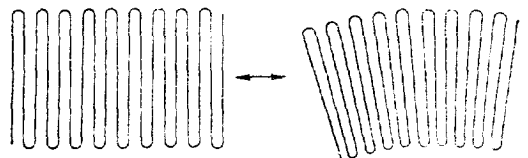
Sprague는 위의 두 현상과 形態學的 結果를



**Figure 17.** Schematic structural models for energy driven elasticity of hard elastic polymers.



**Figure 18.** Morphological "leaf spring" model for springy polymer behavior.



**Figure 19.** Schematic of beam bending mode lamellar deformation.



고려하여 Fig. 17과 같이 ‘코일 스프링 (coil spring)’과 ‘판 스프링 (leaf spring)’이라는 두 가지 모델을提示했는데 이 중 ‘판 스프링’ 모델만이 SAXR의 실제 결과와 일치한다.

‘판 스프링’ 모델은 延伸에 의해 Fig. 18과 같이 라멜라가 분리하며 이로인해 延伸할 때 섬유軸의 직경은 변하지 않으나 密度가 감소하고 比表面積이 증가한다. 실제 密度의 감소는 라멜라의 굽힘에 의해 기하학적으로 계산된 理論의 값들과 잘 맞고 있다. 상식적으로 라멜라 굽힘은 두가지를 생각할 수가 있는데 하나는 Fig. 19와 같은 단순굽힘이고 다른 하나는 Fig. 16과 같은 층밀기 굽힘이다. 이 중에 층밀기에 의한 굽힘은 比表面積의 증가는 물론 比表面積의 증가에 의한 수축력의 발생까지 설명할 수 있지만 단순굽힘은 그렇지 못하므로 부적당 하다.

이 ‘판 스프링’ 모델에서 알 수 있는 중요한 사실은 彈性重合體의 경우 延伸에 의해 非結晶性 領域에 변형이 일어나 엔트로피가 감소하고 다시 엔트로피가 증가하는 방향으로 수축력이 작용하지만 HEF는 結晶性 領域에 변형이 일어나며 수축력은 에너지적 요소에 의해 발생한다는 것이다.

또 ‘판 스프링’ 모델은 항복점이나 reeling effect도 究明할 수가 있다. Park와 Noether에 의하면 Hook의 法則에 따르는 항복점까지의 延伸에는 結晶性 領域에서 이웃한 分子鎖들 사이에 Van der Waals 인력이 작용하고 그 이상 延伸하면 라멜라 굽힘이 일어나는데 이 때 생긴 라멜라 사이의 損傷 때문에 Fig. 7의 work softening effect가 일어나고 이 부분의 粘彈性은 reeling effect의 원인이 된다고 한다.

그러나 HEF의 수축력에 에너지적 요소만 작용한다고 할 수는 없다. Göritz와 Müller는 라멜라 사이에 있는 非結晶性의 라멜라 이음(inter-lamellar tie)이 엔트로피적 수축력의 원인이라고 하였다<sup>22</sup>. Fig. 20은 그들에 의해 관찰된 내부 에너지의 변화를 보여주고 있는데 온도가 증가함에 따라 延伸에 의해 내부에너지가 증가한다. 이것은 열역학 상태방정식,  $\Delta U = \Delta H - T\Delta S$ 에서 알 수 있듯이 일정한 엔탈피와 온도하에서

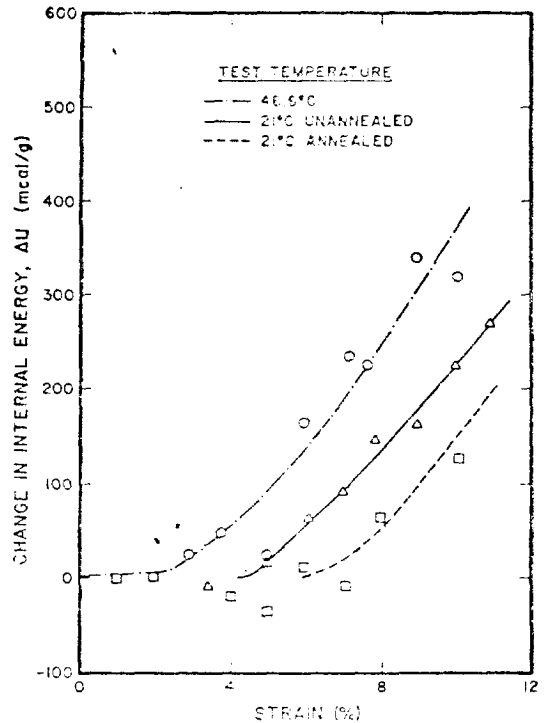


Figure 20. Changes in internal energy of HEPP upon Extension as a function of test temp.

延伸하면 엔트로피의 변화,  $\Delta S$ 가 음이므로 그림에서처럼 연신율이 클수록 내부에너지가 증가하고 같은 연신율에서는 온도가 증가하면 내부에너지가 증가하는 사실과 잘 부합하고 있다.

최근 Cackovic과 공동연구자들은 HEF의 NMR을 분석하여 microparacrystal이라는 개조된 모델을 提案하였다<sup>36~38</sup>. 이들은 HEP 섬유의 성분을 네 種類로 나누어 그 속에 포함된 양성자(proton)를 NMR로 관찰하였는데 네 성분중  $\alpha$ 는 結晶性領域의 양성자이고  $\beta_1$ 은 非結晶性領域에 있으면서 chain segment의 운동이 방해된 양성자이다. 또,  $\beta_2$ 와  $\gamma$ 는 마이크로-브라운 운동을 하는 양성자들로  $\beta_2$ 는 양끝이 고정된 느슨한 chain segment의 양성자이고  $\gamma$ 는 分子鎖 끝의 양성자이다.

Table IV는 여러 條件에서 NMR로 측정된 結果를 보여주고 있는데 이에 대한 자세한 설명은 생략하기로 하고 여기서는 HEF의 이해에 필요한 要點만 간추리기로 한다.

Table IV. Rigid Fraction of Protons

	Sample I	Sample II	Sample III	Sample 0	Sample 1	Sample 2	Sample 3
	$\alpha$ 1- $\alpha$ %	$\alpha$ 1- $\alpha$ %	$\alpha$ 1- $\alpha$ %	$\alpha$ 1- $\alpha$ %	$\alpha$ 1- $\alpha$ %	$\alpha$ 1- $\alpha$ %	$\alpha$ 1- $\alpha$ %
imPC's	60	60	60	60	60	60	60
dmPC's	12	12	12	12	12	7 5	6 6
Amorphous		28	14 14	28	28	28	14 14
$\beta_1$		24	27	14	21	32	20
$\beta_2$		4	1	0	6	1	0
$\gamma$		0.1	0	0	1	0.1	0

\*Samples of SPP fibers (annealed 1 hr at 140°C)

Sample	Sample Treatment	Temp. of Measurement (°C)
I	Unstrained	25
II		-21
III		-175
0	Strained 60% at 25°C in air	25
1		Strained 60% at -60°C in N <sub>2</sub>
2		-21
3		-175

시료 I, II와 III을 비교하면 I과 II의 (1- $\alpha$ ) 성분은 28%이고 III은 14%로 I, II의 반이다. 이것은 매우 낮은 온도에서 어떤 양성자가 流動性を 상실하기 때문인데, PP의 구조식((CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>)을 보면 알 수 있듯이 methyl 그룹의 양성자는 流動性を 상실하지 않지만 나머지 반은 流動性を 상실하며 이 현상은 시료 3에서도 마찬가지로 나타난다.

이제 -60°C에서 延伸한 시료 1, 2, 3을 다른 것들과 비교해 보자. 모든 시료의 imPC's(indestructible microparacrystals)와 dmPC's(destructible microparacrystal)의 합은 72%이나(1- $\alpha$ ) 성분은 -60°C에서 60% 延伸할 경우 변화가 생긴다. 즉, 시료 3(-60°C에서 60% 延伸한 후 -175°C에서 측정)의 dmPC's중 반이 (1- $\alpha$ ) 성분으로 바뀌었다. 이것은 -60°C에서 延伸에 의해 dmPC's의 分子鎖가 非結晶性 領域으로 빠져나와 양성자의 반이 流動性を 상실함으로써 반은  $\alpha$  성분(6%)으로 나타나고 나머지 반은 (1- $\alpha$ ) 성분(6%)으로 바뀌었다.

다시 말하면 dmPC's란 延伸에 의해 結晶性에서 非結晶性으로 바뀌는 부분인데 이러한 현상은 시료 1과 시료 2에서도 나타나고 있다. 시료 2에서는 -21°C에서 측정하였기 때문에 dmPC's의 일부가 再結晶化하였고 시료 1(25°C에서 측정)에서는 완전히 再結晶이 일어났다. 延伸에 의한 dmPC's의 結晶性의 파괴는 실제로 모든 온도에서 일어나는데 온도가 높으면 再結晶化의 속도가 너무 빨라 시료 0에서처럼 이 현상을 관찰할 수가 없다.

melt crystallized(MC) hard elastic film (HE)

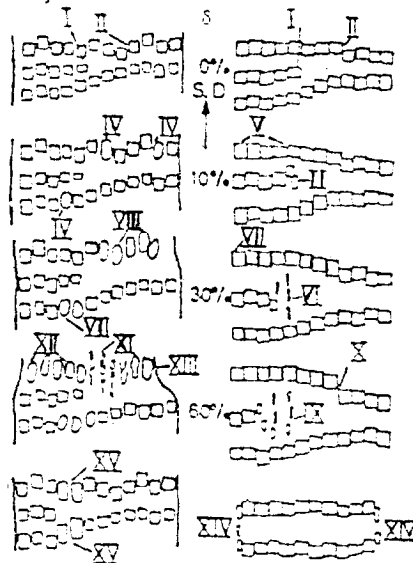


Figure 21. Comparison of hard elastic fiber model with non-elastic melt-crystallized material.

HEF의 라멜라들은 통계적으로 배열된 이리

한 microparacrystal로 구성되어 있는데 이 때 microparacrystal은 삼차원적 그물 구조의 연결 점으로 작용한다. Fig. 21에는 Cackovic 등이 제안한 모델이 나타나 있는데延伸到 의한 dmPC's의 파괴와 再結晶 현상은 Görizt와 Müller가 관찰한 단계적 延伸到 따른 흡열 및 발열 피크와 잘 맞고 있다. 이 외에도 HEF의 독특한 성질들을 microparacrystal 모델로 설명할 수가 있는데 자세한 것은 문헌을 참조하기 바란다<sup>36~38</sup>.

## 6. 結 言

여러 방면에서 强度와 彈性을 同時에 갖춘 高分子 물질의 생산이 요구된다. 高分子 물질에 强度와 彈性을 부여하는 가장 중요한 일은 적당한 工程을 거쳐 이들을 row-nucleated 구조로 만드는 일이다. 일반적으로 높은 take-up velocity 하에서 結晶化하고 그 후 열처리에 의해 섬유軸에 수직으로 라멜라가 배열하게끔 한다. 그러나 아직도 工程은 물론 形態學的인 結果나 機械的 성질 및 物理的 성질을 究明할 수 있는 모델의 設定과 變形 메카니즘에 대해서 많은 연구가 필요하다고 본다.

## References

- 1) A. Boltaiw, U. S. Pat. 3, 323, 190(1967).  
A. J. Herrman. U. S. Pat. 3, 256, 258(1966).  
G. C. Oppenlander, U. S. Pat. 3, 382, 306 (1968).
- 2) Japan Pat. 9810(1966).  
F. W. Knobloch and W. O. Statton, U. S. Pat. 3, 299, 171(1967).
- 3) B. Cayrol and J. Petermann, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 2169(1974).
- 4) P. E. Dismore and W. O. Statton, *J. Polym. Sci., Part C*, **13**, 133(1966).
- 5) R. G. Quynn and B. S. Sprague, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 1971(1970).
- 6) M. J. Coplan, U. S. Pat. 3, 661, 853(1972).
- 7) T. Yamazaki, S. Oya, N. Tsukane, K. Tanaka, H. Toba and K. Yamagishi *Polymer*, **16**, 425(1975).
- 8) H. D. Noether, *Polym. Eng. Sci.*, **19**(6), 427(1979).
- 9) S. L. Cannon, G. B. McKenna and W. O. Statton, *Macromol. Rev.*, **11**, 209(1976).
- 10) J. R. Dees and J. E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1053(1974).
- 11) H. N. Bierenbaum, R. B. Issacson, M. L. Druin and S. G. Plovan, *IEC Prod. Res. Dev.*, **13**, 2(1974).
- 12) J. E. Spruiell and J. L. White, *Appl. Polym. Symp.*, **27**, 121(1975).
- 13) R. J. Samuels, "Structured Polymer Properties," Wiley, New York, 1974.
- 14) B. S. Sprague, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B 8**(1), 157(1973).
- 15) C. A. Garber and E. S. Clark, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B 4**(3), 499(1970).
- 16) A. Keller and M. J. Machin, *J. Macromol. Sci.*, **B1**(1), 41(1967).
- 17) B. S. Sprague, *Amer. Phys. Sci., Bull.*, **11**, 345(1973).
- 18) R. G. Quynn and H. Brody, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B5**(4), 721(1971).
- 19) H. A. Davis, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 1009 (1966).
- 20) G. S. Y. Yeh, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 145 (1976).
- 21) A. Peterlin, H. Khio and P. H. Geil, *J. Polym. Sci., Part B*, **3**, 151(1965).
- 22) D. Görizt and F. H. Müller, *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 862(1974).
- 23) H. D. Noether and W. Whitney, *Kolloid-Z. U. Z. Polym.*, **251**, 991(1973).
- 24) J. E. Spruiell and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 660(1975).
- 25) M. Miles, J. Petermann, H. Gleiter, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **62**, 6(1977).
- 26) D. Görizt and F. H. Müller, *Coll. Polym. Sci.*, **253**, 844(1975).
- 27) B. Cayrol and J. Petermann, *Coll. Polym. Sci.*, **253**, 840(1975).

- 28) I.K. Park and H.D. Noether, *Coll. Polym. Sci.*, **253**, 824(1975).
- 29) S.L. Cannon, W.O. Statton and J.W. S. Hearle, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 633 (1975).
- 30) H.D. Noether and H. Brody, *Textile Res. J.*, **46**, 467(1976).
- 31) A.R. Bunsell, J.W.S. Hearle and R.D. Hunter, *J. Phys. E., Sci. Instru.*, **4**, 868 (1971).
- 32) R.G. Quynn, H. Brody, S.E. Sobering, I.K. Park, R.L. Foley, H.D. Noether, W. Whitney, R. Pritchard, M.S. Sieminski, J.D. Hutchison, K. Sakaoka and R. Cormeliussen, *J. Macromol. Sci., Phys.*, B4(4), 1953(1970).
- 33) E.W. Clark and J.E. Spruiell, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 176(1976).
- 34) J.W. Peterson, *Polym. Lett.*, **7**, 231(1969).
- 35) R.P. Wool, *J. Polym. Sci., A-2*, **14**, 603 (1973).
- 36) H. Cackovic, R. Hosemann, and Loboda-Cackovic, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**(3), 129(1978).
- 37) J. Loboda-Cackovic, R. Hosemann, and H. Cackovic, *J. Macromol. Sci., Phys.* B16(1), 127(1979).
- 38) H. Cackovic, J. Loboda-Cackovic, R. Hosemann, and D. Goeritz, *J. Macromol. Sci., Phys.*, B16(1), 145(1979).

—폴리머 기술 뉴스—

### P. P 시이트의 高速度熱成形裝置의 開發

유럽에서는 폴리프로필렌을 各種 食品包裝材로 사용하고 있는데 이 容器는 가격이 싸고 無毒性이며 PVC 나 폴리스틸렌보다도 軟化準度가 높아 加熱된 食品을 冷却되지 않도록 保藏할 수 있다.

이탈리아의 押出機메이커 Société OMV 는 高品質의 폴리프로필렌시이트 (치수 安定性이 높고, 內部應力이 없다)의 押出裝置 및 高速度熱成形裝置를 開發하였다.

市販되고 있는 대부분의 폴리프로필렌시이트는 押出成形時에 溫度의 不均一 또는 生産性을 向上 시키기 위하여 急冷을 행하기 때문에 內部應力을 가지게 된다.

PVC, 폴리스틸렌과 달리 폴리프로필렌은 比熱이 높고 熱擴散係數가 낮아 在來의 熱成形機로는 加工이 困難하다.

시이트의 押出라인 : Société OMV 가 새로 製作된 폴리프로필렌시이트의 押出라인은 L/D 를 높게 하기 위하여 실린더의 길이가 길며, 熔融이 均質하게 되고 溫度調節이 精確하여 分散이 均等하게 된다.

熱成形 : Société OMV 의 폴리프로필렌시이트의 熱成形은 폴리스틸렌시이트보다 높은 3 倍의 生産速度로 加工할 수 있다. 成形과 切斷은 同一 場所에서 행하여지며 成形된 容器의 計數도 自動적으로 측정된다.

2 形態의 모델로 製作되어 있는데 E/31 成形機는 420×250mm, 最大 깊이 150mm 의 容器를 時間當 25,000~30,000 個를 製作할 수 있다.

E/44 成形機는 400×40mm 最大 깊이 200mm 의 容器를 時間當 60,000~65,000 個를 製作할 수 있다 金型의 交換은 용이하게 행할 수 있으며 操作壓力은 15 ton 이다.

<プラスチック vol 30. No. 8, p. 6, 1979>