

PPS(Poly(p-phenylene sulfide)) Filament 제조 및 물성측정

박광현, 임상규, 문병화, 손태원, 정재훈*, 민병길*
영남대학교 섬유학부, * 동국합섬, *금오공과대학 섬유공학과

1. 서론

PPS(poly(p-phenylene sulfide))의 melting point가 약 285°C 정도이고 Tg가 약 85°C인 고결정성 polymer이며 200°C 이상의 공기 중에서 사용되어질 수 있을 만큼 열적으로 안정하고 200°C 아래의 온도 하에서 거의 모든 용매에 안정성을 가지고 있는 강한 내구성을 보인다. PPS의 응용으로는 위와 같은 성질 등을 바탕으로 하여서 coating용도로나 PPS에 다른 여러 가지 물질들을 보강하여서 자동차, 항공, 군사 장비 등에 응용되어 왔다^{(1),(2)}

PPS의 성질을 개량하여서 우수한 engineering plastic 용도로 사용하기 위해서 연구가 이루어져왔고 PPS로 staple fiber를 만들어서 여러 가지 보강용도로 사용하고자 하였지만⁽³⁾ PPS chip으로 방사공정을 거쳐서 filament를 만들어 산업용 섬유로 사용하고자한 연구 사례는 지금까지 찾아볼 수 없었다. 산업용 섬유란 비 의류용이란 뜻으로 해석하면 토목, 건축용 등 적용되는 범위가 상당히 넓다. 산업용 섬유가 가져야하는 공통적인 요건은 고 탄성계수, 고 강력, 형태 안정성, 열 안정성, 화학약품에의 저항성 등을 가져야 한다⁽⁴⁾.

지금까지 여러 가지 polymer의 최상의 fiber 성질을 가진 섬유를 생성하기 위해서 방사 조건의 온도, stretch rate, extrusion rate 등을 변화시킨 연구사례는 여러 가지가 있으나^{(5), (6)}, 방사온도, stretch rate, draw ratio 등 구체적인 방사인자에 대한 영향을 조사보고한 사례는 찾아볼 수 없다. 여기서는 PPS를 사용하여 filament를 만들어 이 filament가 산업용에 적합한지의 여부를 조사하고 방사조건을 온도와, stretch rate를 변화시키면서 가장 가늘고 강한 섬유가 만들어질 수 있는 조건에 대하여 검토하였고 DSC(Differential Scanning Calorimetry)측정을 통해서 결정화가 시작이 되는 온도를 조사한 후 그 온도에서 연신공정을 통해서 연신 전과 연신후 특성 차이를 검토하였다.

2. 실험

본 실험에서는 SKI에서 제조한 SUNTRA Fiber grade용을 80°C의 온도에서 완전히 건조를 시킨 후 PPS를 진공건조기에서 80°C의 온도에서 완전히 건조를 시킨 후 Custom

Scientific Instruments사에서 만든 직경 1mm인 1 hole의 노즐을 가진 Model as-194A Melt spinning(mixing extruder)로써 방사온도를 310℃, 320℃, 330℃로 변화시키고 stretch rate 를 17~122로 변화시키면서 방사 하여 As-spun filament 만들었고, 120℃의 온도상에서 min당 1cm의 3배 연신을 하여 filament를 만들었다.

각각의 조건에서 만들어진 As-spun filament 와 drawn filament의 물성을 조사하기 위해서 밀도 측정, 현미경으로 filament의 지름을 측정하여서 섬도를 측정하였고, Du Pont사의 thermal analyst DSC V4.0B 2000을 이용하였고, 역학적 성질 측정을 조사하기 위해서 Instron Corporation Series IX Automated Materials Testing System을 이용하여 인장강도, 절단신도, 초기탄성률의 역학적 성질들은 각 시료에 대하여 5회 반복해서 측정한 평균값을 그 시료의 실험 값으로 하였고, stretch rate의 변화와 연신에 따른 filament의 결정의 강도를 알기 위해서 “ Diffractometer type (PW 3710 BASED)을 사용해서stretch rate, 연신, 열처리에 따른 fiber의 강도의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Stretch rate의 증가에 따라서 Tg,와 Tm이 증가되는 현상을 보임을 알수 있고 ΔH_{cryst} 가 줄어들음을 알수 있다. 이는 stretch rate가 증가함에 따라서 분자배향이 증가하여 결정화속도와 결정화가 증가하게 되어 결정화 peak의 위치가 저온측으로 이동하게 됨을 알수 있다. 결정화 속도와 결정화가 증가하게 된다는 말은 stretch rate가 증가함에 따라서 filament도 점점 가장 안정된 에너지 준위 상태로 간다는 것을 나타낸다.

Fig 1, Fig 2 그림에서 알수 있듯이 320℃에서 방사한 filament는 stretch rate의 증가에 따라서 Tg, Tm의 변화가 크게 없다 이는 PPS filament는 320℃에서 방사를 하는 것이 가장 안정된 상태의 filament를 만들 수 있다.

120℃에서 연신된 filament와 연신하기전의 filament의 Tg, Tm, ΔH_{cryst} 를 비교하면 연신한 후의 filament의 Tg, Tm 이 처리하기전의 것보다 약간 더 상승되었고 ΔH_{cryst} 감소되어짐을 알수 있다. 이는 연신에 의해서 무정형 부분의 배향의 정도가 증가되어서 결정화가 증가하게 되어 나타나는 현상이라는 것을 알수 있다. PPS는 120℃에서 결정화 peak를 가지고 있기에 연신을 120℃에서 하면 연신에의해서 결정화가 증가하게 되어질 뿐 아니라 120℃에서도 결정성장이 이 일어나서 고 결정성의 filament를 가질수 있게된다.

320℃에서 방사한 filament를 연신한 후 10분간 120℃에서 열처리를 한 filament의 Tm 은 열처리 하기 전의 것보다 더욱 높ی 나타남을 알수 있다.

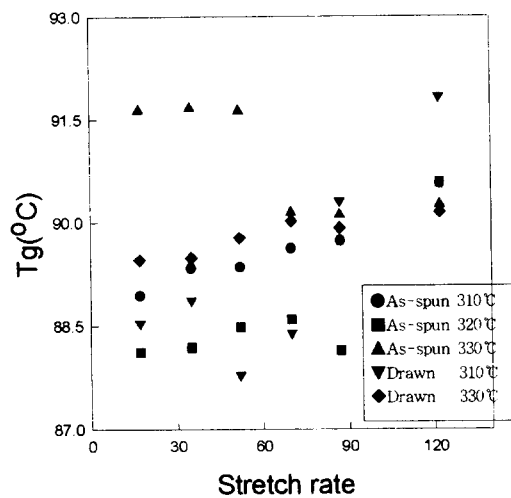


Fig1. Relationship between T_g and Stretch rate

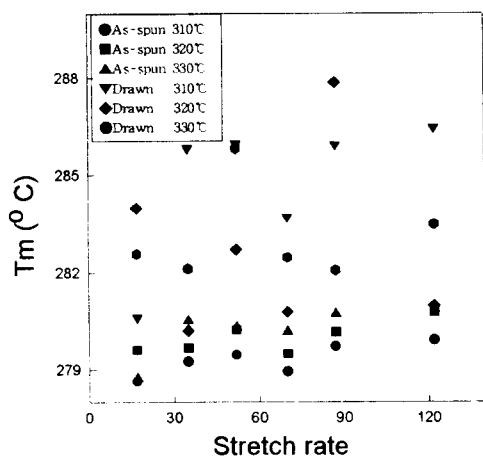


Fig2. Relationship between T_m and Stretch rate

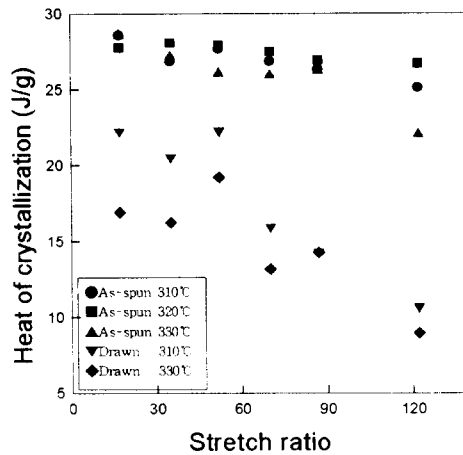


Fig3. Relationship between Heat of crystallization and Stretch rate

Stretch rate의 증가에 따라서 Tg,와 Tm이 증가되는 현상을 보임을 알수 있고 ΔH_{cryst} 가 줄어들음을 알수 있다. 이는 stretch rate가 증가함에 따라서 분자배향이 증가하여 결정화속도와 결정화가 증가하게 되어 결정화 peak의 위치가 저온측으로 이동하게 됨을 알수 있다. 결정화 속도와 결정화가 증가하게 된다는 말은 stretch rate가 증가함에 따라서 filament도 점점 가장 안정된 에너지 준위 상태로 간다는 것을 나타낸다.

위의 그림에서 알수 있듯이 320°C에서 방사한 filament는 stretch rate의 증가에 따라서 Tg, Tm의 변화가 크게 없다 이는 PPS filament는 320°C에서 방사를 하는 것이 가장 안정된 상태의 filament를 만들 수 있다는 것을 말한다.

120°C에서 연신된 filament와 연신하기전의 filament의 Tg, Tm, ΔH_{cryst} 를 비교하면 연신한 후의 filament의 Tg, Tm 이 처리하기전의 것보다 약간 더 상승되었고 ΔH_{cryst} 감소되어짐을 알수 있다. 이는 연신에 의해서 무정형 부분의 배향의 정도가 증가되어서 결정화가 증가하게 되어 나타나는 현상이라는 것을 알수 있다. PPS는 120°C에서 결정화 peak를 가지고 있기에 연신을 120°C에서 하면 연신에의해서 결정화가 증가하게 되어질 뿐 아니라 120°C에서도 결정성장이 이 일어나서 고 결정성의 filament를 가질수 있게된다.

320°C에서 방사한 filament를 연신한 후 10분간 120°C에서 열처리를 한 filament의 Tm은 열처리 하기 전의 것보다 더욱 높기 나타남을 알수 있다.

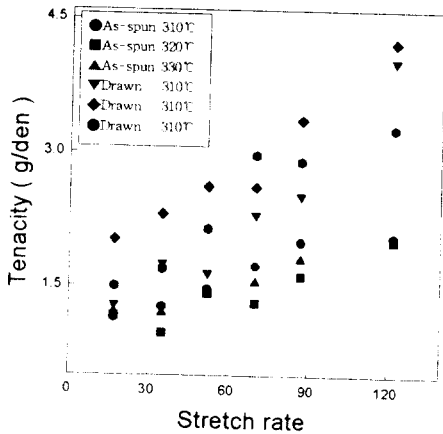


Fig4. Relationship between tenacity and Stretch rate

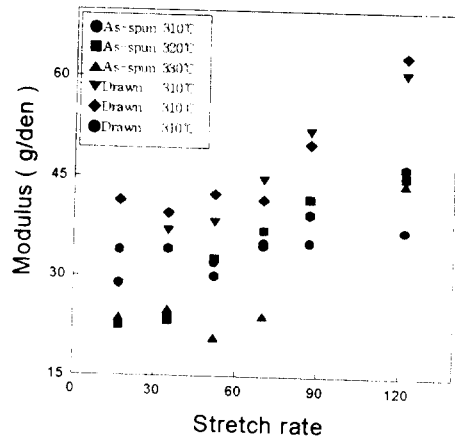


Fig5 Relationship between Modulus and Stretch rate

Fig 4을 보면 stretch rate를 증가시키면 강도가 증가하는 경향을 보인다. 이 stretch rate의 증가에 의해서 filament는 배향을 이루고 이 배향에 의해서 유사결정이 형성되어 tenacity가

증가 됨을 알수 있는데, 강도는 결정부분과 결정과 결정을 연결시켜주는 tie-chain과 배향된 무정형 부분에 의해서 영향을 받기 때문에 stretch rate를 빨리 하면 결정, 무정형, 배향부분의 배향이 일어나서 강도가 점차로 증가된다.

Fig4을 통해서 알수 있듯이 연신을 할 경우 연신 하기전의 강도 보다 더 높은 값을 가진다는 것을 알수 있다. 연신에 따라 섬유의 강도가 증가하는 것은 microfibril 이 extended chain interfibrillar molecule로 전환되기 때문으로 설명될수 있다. stretch rate가 122 에서 만든 filament를 연신한 filament의 강도를 보면 약 4 g/den이상을 가진다는 것을 알수 있다. Fig 5에서 알수 있듯이 강도와 초기탄성률과 비교를 하면 modulus가 증가할수록 강도가 증가한다는 것을 알수 있다. stretch rate가 증가 함에 따라서 초기탄성율이 증가하는 현상에 대해서 Peterlin, Takayanagi 등은 결정 block과 결정 block을 연결시켜 주는 신장된 연결분자들의 역할을 중요시하는 microfibril을 도입해서 설명하고 있다^{(7), (8), (9)}

4. CONCLUSION

PPS의 용융방사를 통하여 섬도 2 denier, 강도 4.3 g/den, 탄성을 62 g/den 연신비 3인 섬유의 제조가 가능하였다. 방사온도 및 stretch ratio를 변화시키면서 방사조건에 따른 PPS 섬유의 특성을 조사해 본 결과 방사온도 320℃에서 섬유의 기계적성질이 가장 향상되는 것을 확인하였으며 Stretch ratio가 높을수록 섬유의 Tg, Tm이 증가하고 기계적 성질도 향상되었다. 또한 고온 120℃에서 섬유를 연신하므로써 강도 및 탄성율이 미연신사에 비하여 3배정도 향상되는 것이 확인되었다.

Reference

1. Akhtar, S., White, J. L., Polym. Eng. Sci., 39, 690(1992).
2. Minkova, L., Paci, M., Pracella, M., Magagnini, p., Poly. Eng. Sci., 32,57(1992)
3. Kenny, J.M. Maffezzoli., Polym. Eng. Sci., 31, 607 (1991).
4. Montoneri, E., J. Polym. Sci. , Part A, 27, 3040(1989).
5. Nadkarnini, V.M., Jog, J.P, J .Appl. Poly. Sci., 32, 5817(1986).
6. Chen-Chi and Lim-Tee Hsium, J. Appl. Poly. Sci., 39, 1399 (1990)

7. M. Takayanagi et al., J. Appl. Polym. Sci. Part C, 15, 263 (1966).
8. M. Takayanagi et al., J. Appl. Polym. Sci., 24, 1227 (1979).
9. A. Peterlin, J. Appl. Phys., 48, No. 10 (1977).