제사 조건에 따른 PVC 사 물성 변화에 관한 연구

오승민, 임종철, 박제기, 김환철

전북대학교 섬유공학과

1. 서 론

본고에서 연구하려는 PVC 방사는 용융 방사 방법으로 이는 지금까지 대부분 이용하고 있는 건식 방사와는 상이하게 다른 방법이다. PVC의 용융 방사는 일본의 東洋化學[1]에 의해 최초로 시도된 바 있으며, 그 기술적 연구는 극히 미미한 실정이고 일부 문헌[2-4]에 간략하게 소개되어 있는 정도이다. 용융 방사 방법에 의한 PVC 사는 초기에는 1000데니어의 방충망 사의 용도로 제조되었으나 그후 300 데니어의 어망사를 거쳐 30-50 데니어의 사를 제조할 수 있게 되었다. 그러나 의류용으로 쓰이는 10 데니어 이하의 사는 아직 생산되지 않고 있다.

PVC의 용융 방사가 어려운 이유는 녹는점 부근에서 분해가 일어나기 때문이다. 따라서 용융 방사를 가능하게 하려면 적절한 열 안정제의 첨가가 필수적인데, 열 안정제로서는 유기 주석계 화합물이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다. 또한 용융물에 유동성을 부여하기 위해서 고 성능의 활제도 첨가해야 한다. 용융 방사를 하기 위해서 선행되어야 할 필수 조건은 이러한 열 안정제와 활제를 적당량 첨가하여 방사 공정에서 열분해가 되지 않고 유동성이 좋은 base resin을 준비하는 것이다.

PVC의 제사 공정으로는 방사 공정과 연신 공정이 있다. 방사는 PVC용 screw가 장착된 일반적인 extruder를 사용하여 행하여지며 권취기를 통하여 take-up하면 미연신사가 만들어진다. 미연신사는 끓는 물 속에서 열연신되며, 연신된 사는 수분을 제거하기 위해서 건조되고 열 수축률을 저하시키기 위해서 heat set된다. 본고에서는 이러한 방사 및 연신 공정의 각 공정 조건 변화에 따른 사 물성 변화에 대해서 연구했다.

2. 실 험

1) 사용 chip

안정제와 활제가 배합된 T사의 PVC base resin을 사용하였다.

2) 미연신사 및 연신사의 제조

T사의 방사기를 사용하여 미연신사를 제조한 후 T사의 연신기에서 연신하여 연신사를 얻었다.

3) 사 물성 측정

가) 데니어 측정

연신된 사의 데니어는 사 40개를 45cm로 잘라 소수점 이하 네째 자리까지 읽을 수 있는 저울로 무게를 잰 다음 (A g) 아래 식으로 구하였다.

$$de = \frac{9000 \times A}{18}$$

나) 강도 및 신도 측정

강도 및 신도는 Toyo Baldwin사의 UTM을 이용하여 측정하였다. 파지 거리를 25.4cm로 하고 인장 속도 300 mm/min, chart speed 100 mm/min로 설정하여 측정하였다. 얻어진 신장-하중 곡선으로부터 절단점에서의 하중(M g)과 신장 (ΔL cm)을 구한 후 아래 식으로 강도와 신도를 구하였다.

$$\text{강도}(g/d) = \frac{M}{de}$$

$$\text{신도}(\%) = \frac{\Delta L}{25.4} \times 100$$

다) 열 수축률 측정

사 40개를 취하여 다발로 묶은 후 10cm 길이로 절단하여 시료를 제작하였다. 이 시료를 100°C와 110°C로 미리 예열된 오븐에 집어넣고 60분간 열 수축을 시킨 후 처음 길이 (L)와 수축후의 길이 (L′)를 측정하여 다음 식으로 열 수축률을 구하였다.

$$\text{열수축률}(\%) = \frac{L - L'}{L} \times 100$$

라) Tan δ 의 측정

Tan δ 는 Toyo- Baldwin 사의 Rheovibron (Model DDV-Ⅱ)을 사용하여 측정하였다. 주파수 110Hz, 승온 속도 8℃/min로 일정하게 유지한 후에 온도 상승에 따른 tan δ 의 거동을 관측하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 방사 조건 변경에 따른 사 물성 변화

방사 속도는 분자의 배향성에 영향을 준다. 섬유 축 방향으로 분자쇄가 잘 배향되면 사의 강도는 증가하고 신도는 감소되는 반면 배향이 잘되지 않으면 사의 강도는 감소하고 신도는 증가하게 된다. 방사 온도도 분자의 유동성을 변화시키므로 분자의 배향성에 영향을 주며, 따라서 강도 및 신도 등 사 물성에 영향을 주게 된다.

Fig. 1은 방사 속도와 강도의 관계를 나타낸 것이며 Fig. 2는 방사 속도와 신도의 관계를 나타낸 것이다. 방사 속도가 증가하면 섬유 축 방향으로의 인장력이 증가되므로 분자 배향이 잘 일어나게 된다. 따라서 강도는 증가되고 신도는 감소될 것으로 예측할 수 있으며 Fig. 1과 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 실험 결과는 이러한 예상과 잘 일치함을 알 수 있다.

연신사의 열 수축률은 제사 공정의 조건에 의해서 변화된다. 방사 또는 연신에 의해 고분자 쇄가 신장될 경우 분자쇄는 무질서한 상태에서 잘 배향된 질서 있는 상태로 바뀌게 되는데, 무질서한 상태는 엔트로피가 낮은 안정된 상태이고 질서 있는 상태는 엔트로피가 높은 불안정한 상태이다. 따라서 열을 받아 분자쇄의 유동성이 좋아지면 분자쇄는 엔트로피가 낮은 본래의 상태로 돌아가려고 하며 이것이 열 수축의 원리가 된다. 이러한 원리에 의하면 방사 속도가 증가하면 배향성이 커지므로 그 만큼 열에 의한 수축률도 커질 것으로 예상된다. Fig. 3은 100℃와 110℃에서의 방사 속도 증가에 따른 열 수축률의 변화를 나타낸 것이다. 열 수축은 방사 속도가 증가함에 따라 예상만큼 증가하지는 않았지만 전반적으로 증가하는 경향을 보였다.

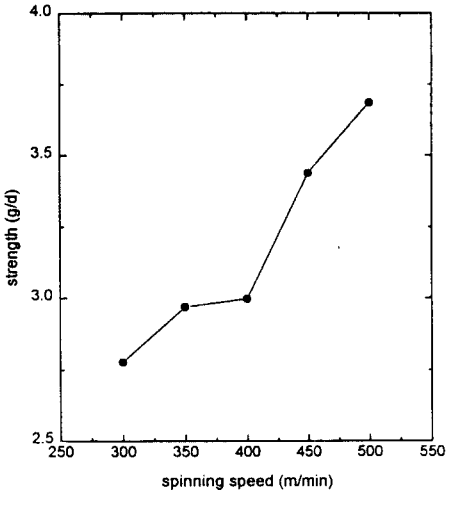

Fig.1 Strength change of the fiber with the spinning speed change.

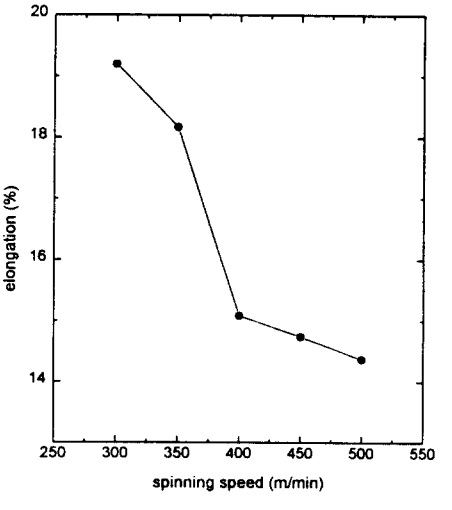

Fig.2 Relationship between the spinning speed and the elongation of the fiber.

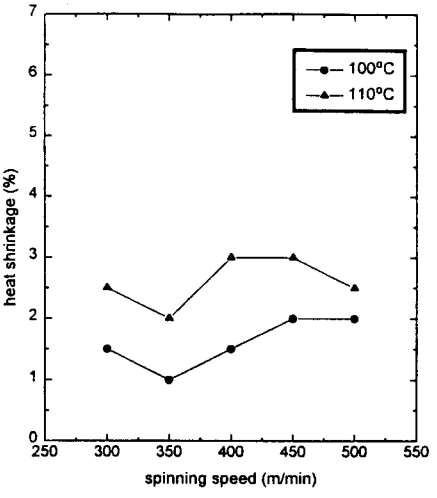

Fig.3 Heat shrinkage of the fiber with the spinning speed.

2) 연신 조건 변경에 따른 사 물성 변화

연신은 사에 적절한 강도를 주기 위하여 사를 인장 시키고, 분자 구조를 안정화시키기 위해 heat set 처리하는 공정이다.

Fig. 7과 Fig. 8은 heat set 온도 변화에 따른 강도와 신도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 증가할수록 강도와 신도가 모두 감소하였는데, 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 열분해가 일어나 사 물성의 감소가 일어났기 때문으로 생각된다. 결정성이 있는 PET나 Nylon의 경우는 열처리에 의해 결정화도가 상승하기 때문에 강도가 증가하는 경향을 보인다. 그러나 PVC의 경우는 결정화도가 약 10% 정도로 작기 때문에 무정형 고분자로 취급되며, 열처리에 의한 결정화도 상승에 의한 강도 증가 효과는 없고 오히려 열분해에 의해 강도가 감소하는 경향을 나타내는 것으로 생각된다.

연신의 heat set 공정은 사가 열처리를 받게 되는 최종 공정이며 따라서 heat set 온도가 수축률에 가장 크게 영향을 미친다. Fig. 9는 연신시 heat set 온도에 따른 100°C와 110°C에서의 열 수축률 변화를 나타낸 그래프이다. 100°C와 110°C에서 모두 heat set 온도가 증가할수록 열 수축률은 감소했다. 이것은 heat set 온도가 높을수록 분자간의 물리적 결합이 잘 일어나고 분자의 유동성이 감소되므로 수축률은 감소되는 것으로 생각된다. 최종 공정에서 받은 열 처리 온도보다 낮은 온도에서는 열 수축이 일어나지 않을 것이므로 가능하면 heat set 온도를 높게 설정하는 것이 좋다. 그러나 Fig. 7과 Fig. 8에서 보는 바와 같이 heat set 온도가 증가하면 사 물성은 감소되기 때문에 이것을 고려하여 적절한 온도로 설정해야 한다.

Fig. 10은 heat set 처리 온도를 다르게 한 PVC사의 처리 온도와 tan δ 의 관계를 나타낸 것이다. Tan δ 의 크기는 heat set 처리 온도가 증가할수록 작게 나타났음을 알 수가 있다.

Heat set처리 온도가 증가할수록 tanδ=E˝/E´에서 PVC의 분자간 결합력과 결정화도의 증가로 인해 E´는 증가했고, 비결정 영역의 점성 감소로 인해 E˝가 감소하였기 때문에 이러한 경향성이 보이는 것으로 추정된다. 그러나 tanδ의 최대 peak온도는 거의 같은 온도에서 나타남을 볼 수 있었다.

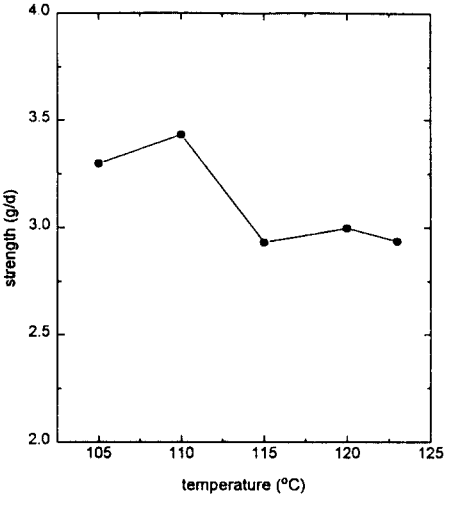

Fig.7 Strength change of the fiber with the heat set temperature change.

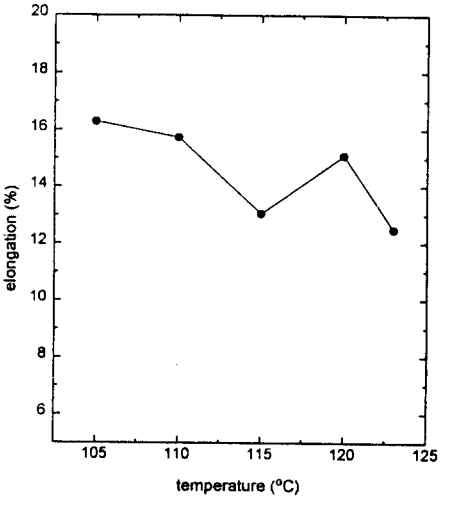

Fig.8 Relationship between the heat set temperature and the elongation of the fiber.

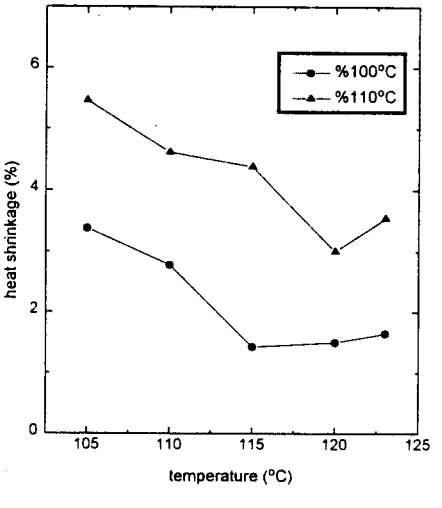

Fig.9 Heat shrinkage of the fiber with the heat set temperature.

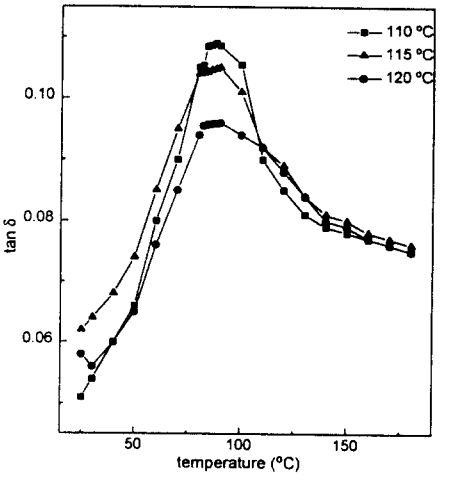

Fig. 10 Relationship between the temperature and the tanδ with the heat set temperature of the PVC fiber.

4. 결론

PVC 사를 용융 방사함에 있어서 공정 조건 변경에 따른 사 물성 변화의 관계를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 강도를 증가시키기 위해서는 방사 속도와 방사 온도 및 연신 배율을 증가시켜야 하며, 신도를 증가시키려면 방사 온도를 높이고 방사 속도와 연신 배율을 감소시켜야 한다. 그리고 사의 열 수축률을 감소시키기 위해서는 heat set 온도를 높여주고 방사 속도와 연신 배율을 감소시켜야 한다.

참 고 문 헌

1) 室井, 纖維學會誌, 14, 515, 1958.
2) 김홍재, 플라스틱 강좌기술, 염화비닐수지, 대광서림, p413, 1990.
3) M. Lewin, E.M. Pearce, Handbook of Fiber Science and Technology, Vol 3, Fiber Chemistry, Marcel Dekker Inc., p. 578, 1985.
4) 日本 Carbide, 日特公昭 45-60667(1970).