

폴리프로필렌, 이산화티타늄 첨가 폴리프로필렌의 이성분 복합섬유의 물리적 성질

김상용 · 한성수 · 장재홍*

서울대학교 섬유고분자공학과

*(주)코오롱 기술연구소

(1994년 10월 25일 접수)

Physical Properties of Sheath-Core Fibers of Polypropylene and Titanium Dioxide Filled Polypropylene

Sang Yong Kim, Sung Soo Han and Jae Hong Jang*

Dept. of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*R&D Center, Kolon Co. Ltd., Kumi 730-030, Korea

(Received October 25, 1994)

요 약

폴리프로필렌(Polypropylene), 이산화티타늄 첨가 폴리프로필렌(TiO₂-filled Polypropylene)을 심초형 복합 방사 (sheath-core conjugate spinning)하여 첨가제를 섬유의 중심(core) 부분, 또 표면(sheath) 부분에 차별분포시켰다. TiO₂의 함량이 증가함에 따라 점도(η)와 저장탄성계수(G')는 증가하였다. 전자현미경으로 파단면의 모폴로지를 관찰한 결과 TiO₂와 폴리프로필렌의 계면의 접착력이 낮음을 알았다. 광각 X-선 산란방법으로 구한 결정화도와 결정배향은 TiO₂의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. TiO₂의 함량 증가에 따라 강력, 절단신도, 그리고 탄성계수는 감소하였다. 복합방사한 섬유의 TiO₂ 함량이 2% 미만일 때는 homo PP보다 강력이 좋아졌다. 복합 섬유의 탄성계수는 중심부에 homo PP가 분포한 경우가 더 컸고, 강력과 절단 신도는 중심부에 filled PP가 분포한 경우가 더 컸다.

Abstract—Sheath-core fibers were spun with homo polypropylene(PP) in the sheath channel and the Titanium dioxide (TiO₂)-filled polymers in the core channel, and vice-versa. As the content of TiO₂ increases, the shear viscosity and the storage modulus increases. The fracture surface morphologies of TiO₂-filled single cross-sectional fibers were investigated with SEM photographs showing that TiO₂ particles and PP have poor adhesion in their interfaces. WAXS analysis shows that the crystallinity and orientation factor decrease with the increase of contents of TiO₂. As the content of TiO₂ increases, tenacity, elongation at break, and Young's modulus decrease. When the content of TiO₂ is below 2 wt.%, the tenacity of the coextrusion fiber was greater than that of homo PP. Young's moduli of the coextrusion fibers with fillers in the sheath were greater than that of the coextrusion fibers with fillers in the core. Tenacity and elongation at break of the coextrusion fibers in the core were greater than the fibers with fillers in the sheath.

Keywords: Polypropylene, TiO₂, sheath-core coextrusion fiber, tenacity

1. 서 론

이성분 유체가 다이(die)내를 흐르는 복합유동에 관한 연구는 일찌기 신소재의 개발이란 측면에서 매우 활발하게 이루어져 왔다. 필름제조 분야에서는 슬릿다이를 이용하여 여러 종류의 고분자 물질을 복합토출하는 방법으로 광학적, 역학적 성질이 개선된 다층필름을 생산하였고[1, 2]. 합성섬유 분야에서는 이성분 유체의 성질을 이용한 이성분 섬유방사가 응용되는데 일반적으로 물성 개선의 목적에 따라 접합형(side by side) 및 심초형(sheath-core)으로 분류되는데, 목적에 맞는 다이 설계가 연구의 기본이었고 연구결과와 많은 부분이 특허화되어 있다[3].

접합형 섬유의 개발목적은 합성섬유에 양모와 같은 영구 권축성을 부여하는데 있으며, 이에 대하여는 Gupta의 획이론과 같은 많은 역학적 고찰이 보고되고 있다[4]. 심초형 복합섬유의 개발목적은 섬유의 중심부(core)와 표면부(sheath)의 두 용융흐름을 다른 물성의 고분자를 분포시키거나 한 부분에만 첨가제를 넣어서 물리적 성질을 개선하고 특수한 기능을 섬유에 부여하는데 있다[2, 5].

이중 심초형 복합섬유의 응용은 섬유소재에 대한 다양한 기능과 차별화가 요구됨에 따라 더욱 많아지고 있는데 그 연구 분야는, 첫째 다양한 기능을 부여하는 첨가제의 개발, 둘째 고분자에 입자가 첨가될 때의 용융고분자의 유변학적 성질과 입자의 효과에 대한 연구와 이것이 섬유방사공정에 미치는 영향에 대한 연구[6-13], 셋째로 복합방사된 섬유의 역학적 성질에 대한 연구가 있다.

입자가 첨가된 용융고분자와 고분자용액에 관한 연구가 White와 Han 등의 많은 연구자들에 의해 이루어지고 있다. Minagawa와 White[7], Tanaka와 White[8] 등은 이산화티타늄이 첨가된 용융고분자의 전단점도, 1차 변형응력차, 신장점도 등에 대하여 연구하였고, Lobe와 White[9]는 카본블랙이 첨가된 용융폴리스티렌에 대한 동적 시험을 하여 저장 탄성계수(G'), 손실 탄성계수(G''), 동적점도(η' , η'') 등의 동유변물성을 연구하였고, Suetsugu와 White[10]는 폴리스티렌에서의 칼슘카보네이트의 입자의 크기가 작아서 표면적이 클수록 점도가 상승한다는

것을 밝혔고, 표면 코팅효과에 대해 연구하였고, Han[11]은 한 슬릿 레오메터를 사용하여 칼슘카보네이트(CaCO_3)가 첨가된 폴리프로필렌에 대하여 칼슘카보네이트의 함량과 온도의 영향에 대하여 연구하였다. Chacko와 Karasz[12]는 다양한 분자량의 폴리에틸렌에 대하여 인장성질과 부피팽창(dilatation) 거동에 대하여 연구하였고, Han과 Weghe[13]는 첨가제가 든 폴리프로필렌 섬유의 가공성과 역학적 성질에 대해 연구하였다. 그러나 이러한 연구들은 대개 플라스틱 용도의 첨가제와 첨가량에서의 연구이고 섬유방사에 대한 것은 적다.

이성분 복합유동에 대한 연구는 여러 연구자들에 의해 두 성분의 분포와 방사구 내부의 용융물의 계면위치가 제조된 복합섬유의 권축성의 주기와 진폭에 미치는 영향이 연구되었고, 용융고분자의 점성과 탄성의 복합된 효과에 의한 계면의 다양한 형태와 공정의 안정성에 대한 연구가 이론적 실험적으로 되어졌다[14-18]. Han[16, 17]은 PS/HDPE, PS/LDPE 등의 상이한 유변물성을 갖는 이성분유동에서 점도가 큰 성분의 계면이 점도가 작은 부분에 의해 둘러 쌓이고, 점도가 작은 성분은 다이의 벽쪽에 분포하게 된다는 것과, 특히 이성분유동의 형태는 다이의 L/D와도 깊은 관련이 있는 것을 밝혔다. 또한 그는 이러한 실험적 연구와 함께 수치모사의 기법으로 이론적으로 입증하였다[15, 18]. 이러한 연구들은 첨가제가 든 심초형 복합방사공정에 응용될 수 있을 것으로 보인다.

따라서 복합유동의 두 용융고분자의 점탄성적 성질, 그에 따른 공정의 안정성, 그리고 모폴로지의 변화와 복합방사된 섬유의 최종성질인 역학적 성질과의 관계를 규명하는 연구가 필요하다. 본 연구에서는 폴리프로필렌과 이산화티타늄이 첨가된 폴리프로필렌의 심초형 복합방사를 하여 폴리프로필렌과 이산화티타늄이 첨가된 폴리프로필렌의 용융시의 유변물성과 이산화티타늄의 함량에 따른 섬유의 결정화도 및 결정배향의 변화를 관찰하고, 첨가제의 함량에 따른 섬유의 과단면을 관찰하고, 첨가제의 함량에 따른 역학적 성질의 변화와 첨가제가 중심부에 분포할 때와 표면부에 분포할 때의 역학적 성질의 차이에 대하여 고찰하였다.

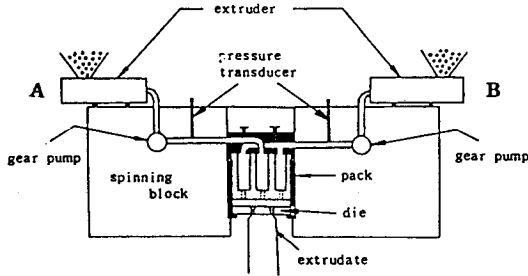


Fig. 1. Schematic view of bicomponent melt spinning apparatus.

2. 실험

2.1. 시료 및 컴파운딩

2.1.1. 시료

본 연구에서 사용된 고분자는 (주)호남석유의 폴리프로필렌이며 이것의 melt index는 25이고 밀도는 0.91 g/cm³이었다. 사용된 첨가제인 이산화티타늄은 HOMBITAN사의 LWSU이며 입자크기는 0.3 μm이고 밀도는 3.85 g/cm³이었다.

2.1.2. 컴파운딩

PP칩과 TiO₂ 분말을 98/2, 96/4, 92/8, 88/12의 무게비로 물리적으로 혼합하여 AUTOMATIK사의 ZCM 32/36-8G twin screw extruder를 사용하여 200°C에서 용융 혼합하여, 다시 칩상으로 절단하였다. 만들어진 칩상의 시료의 TiO₂를 원소분석(ICP)한 결과는 다음과 같다.

TiO ₂ 첨가량(wt.%)	2	4	8	12
TiO ₂ 실제함량(wt.%)	1.77	3.42	7.93	11.03

2.2. 용융방사 및 연신

2.2.1. 방사장치

방사장치는 KOLON의 CJ 1 복합방사장치를 사용하였는데, A, B 각각은 같은 용량의 동일한 형태의 방사기이다. 장치의 개요는 Fig. 1과 같다. 방사블럭에 장치한 팩은 sheath-core type을 사용하였다.

2.2.2. 방사조건

방사시의 온도는 위치에 따라 240~250°C로 유지하였다. 권취속도는 600 m/min, 다이의 직경은 0.5 mm, L/D는 1, 전체 토출량은 48 cc/min으로 하였

Table 1. Volumetric flow rate of sheath-core fibers

Type of Sheath-core components	Volumetric flow rate (%)	
	core	sheath
core : homo PP	30	70
sheath : filled	50	50
PP×3 kinds	70	30
core : filled	30	30
PP×3 kinds	50	50
sheath : homo PP	70	70

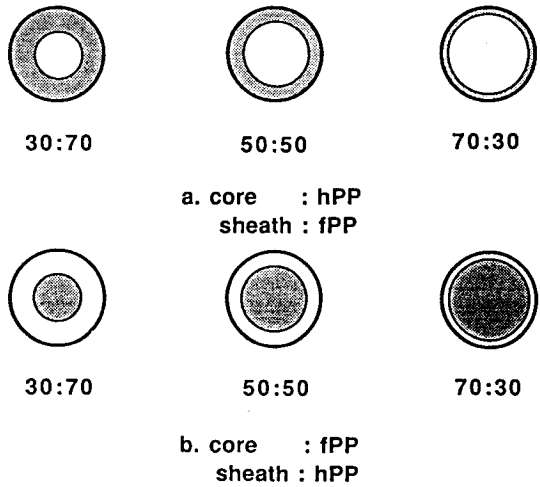


Fig. 2. Cross-sections of sheath-core fibers.

다. 단일단면섬유의 경우는 homo PP와 TiO₂ filled PP(1.77, 3.42, 7.93 wt.%)의 네가지 섬유에 대해 두 방사기의 토출량을 같게 하여 방사하였다. 복합단면의 토출량비는 Table 1과 같다.

TiO₂ filled PP(1.77, 3.42, 7.93 wt.%) 각각에 대하여 중심부(core)에 homo PP가 분포한 것을 각 토출량 별로 세가지씩 아홉가지를 방사하였고, 중심부(core)에 filled PP가 분포한 것도 역시 아홉가지를 방사하였다. 복합방사 섬유의 단면은 Fig. 2와 같다.

2.2.3. 연신

방사한 미연신사 22종을 연신온도 85°C에서 ISHIKAWA사의 ST-1502E 연신기로 연신비 3.6으로 동시에 연신하였다.

2.3. 측정

2.3.1. 인장시험

인장성질을 관찰하기 위해 INSTRON(model 4201)을 사용하여, 연신된 시료로 파지거리 25 cm, crosshead speed 300 m/min의 조건에서 인장하였다.

2.3.2. 유변물성 측정

Rheometrics사의 RMS 800을 사용하여 동적시험은 Parallel Plate geometry에서 주파수 1~100 rad/sec 위 범위에서 실시하였다. 실험시에 시료는 지름 25 mm, 두께 1.6 mm로 유지하였고, 온도는 방사온도와 같은 250°C로 하였다. 정적시험은 cone & plate geometry로 하였고, 전단속도를 0.1 sec⁻¹에서 10 sec⁻¹까지 변화시켜서 뉴턴 거동 부근의 전단점도를 얻었다. 방사조건에 좀더 근접한 전단 속도에서의 전단점도를 구하기 위하여 capillary rheometer(INSTRON)을 사용하였다. 이때 플런저 속도는 5~180 mm/min으로 하였다.

2.3.3. 주사전자현미경(SEM)

연신된 섬유와 파단기구를 알기 위해 파단면을 Phillips XL-20 주사전자현미경을 사용하여 배율 ×2000, ×10000으로 관찰하였다.

2.3.4. 광각 X선 산란(WAXS)

Rigaku Denki Rotaflex를 사용하여 TiO₂ 함량에 따른 섬유의 결정화도와 결정배향 변화를 관찰하였다. 이때 광원은 Cu-K α radiation이며 filter로는 Ni를 사용하였다. 각각의 조성에 대하여 2 θ 의 범위 10°~30°에서 적도선주사를 하였고, 결정배향 계수를 계산하기 위하여 (110)면에 해당하는 2 θ =14.1°와 (040)면에 해당하는 2 θ =16.9°와 (130)면에 해당하는 2 θ =18.5°에서 방위각 주사를 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유변학적 특성

Fig. 3은 호모 폴리프로필렌(homo PP)과 TiO₂가 첨가된 폴리프로필렌(TiO₂-filled PP)의 전단속도에 대한 전단점도를 나타낸 것으로 복합방사 온도인 250°C에서 측정하였다. 0.1 sec⁻¹에서 1 sec⁻¹까지의 낮은 전단속도는 cone-and-plate geometry에서의 정적 시험값이고, 1~100 sec⁻¹의 범위는 parallel plate geometry에서의 동적 시험값이고, 100 sec⁻¹

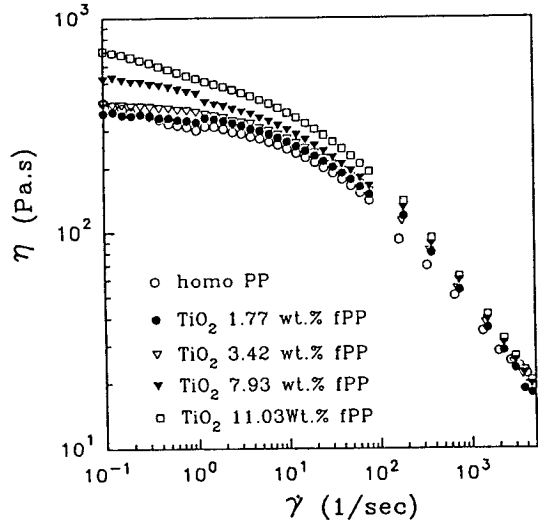


Fig. 3. Shear viscosity vs. shear rate for TiO₂ filled PP at 250°C.

0.1-1: steady modulus

1-100: dynamic modulus

100- : capillary rheometer

이상의 capillary rheometer에서 측정된 값이다. 1 sec⁻¹ 근처의 낮은 전단속도에서 homo PP와 TiO₂-filled PP의 전단점도, $\eta(\dot{\gamma})$ 와 동전단점도, $\eta^*(\dot{\gamma})$ 값은 Cox-Merz rule에 의하여[19] RMS의 기계적 오차 범위(5%)내에서 잘 일치하였다.

Homo PP와 TiO₂-filled PP는 낮은 전단점도에서 뉴턴 거동에 가까운 거동을 보이다가 10 sec⁻¹ 이상의 전단점도에서 급격히 감소하는 전단박화 현상을 보인다. 또한, TiO₂의 함량에 따라 전단점도가 증가하는 경향을 보인다. 한편 TiO₂ 함량에 따라 전단점도의 변화를 보면, TiO₂의 함량증가에 따른 전단점도의 증가 경향을 알 수 있다. 그러나 전단 속도가 증가함에 따라 TiO₂의 함량에 따른 전단점도 차가 줄어들어 가는 것을 알 수 있었고, 10³ sec⁻¹ 이상의 전단점도에서는 거의 같은 값을 가졌다.

Fig. 4와 Fig. 5는 저장 탄성계수(G')와 손실 탄성계수(G'')를 나타낸 것인데, 둘다 주파수가 증가함에 따라 증가하였고, TiO₂의 함량에 따라서도 G'과 G''의 값이 증가하는 것을 알 수 있었다. TiO₂의 함량에 따라서 G'과 G''의 값은 주파수가 커짐에 따라 TiO₂ 함량에 따른 G'과 G''값의 차가 커지는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 6은 고분자 물질의 점탄성적 성질을

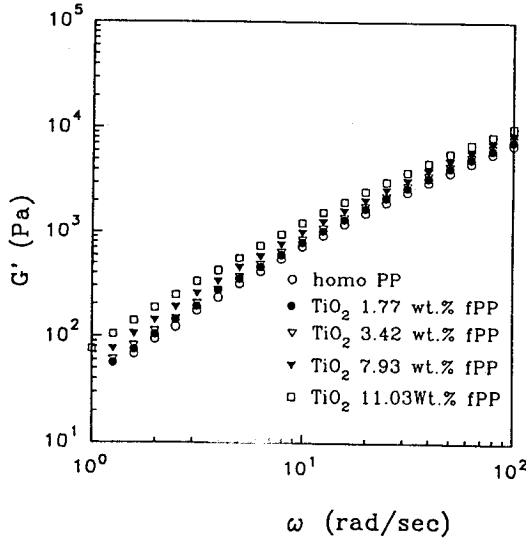


Fig. 4. Storage modulus vs. frequency for TiO_2 filled PP at 250°C .

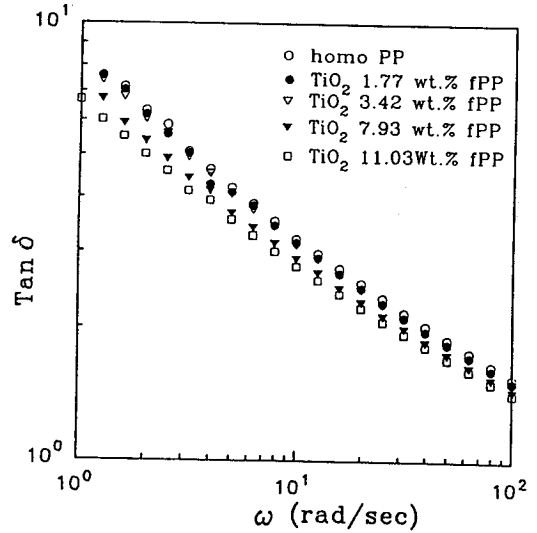


Fig. 6. Tangent delta vs. frequency for TiO_2 filled PP at 250°C .

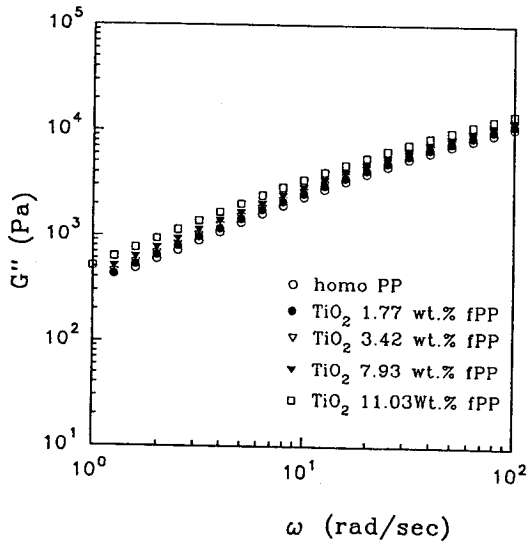


Fig. 5. Loss modulus vs. frequency for TiO_2 filled PP at 250°C .

나타내는 $\tan\delta$ 를 주파수의 함수로 나타낸 것인데, TiO_2 의 함량 증가에 따라 전체 복소 탄성계수에서의 저장 탄성계수의 비율이 커지는 것을 알 수 있었다. 즉, TiO_2 의 함량이 증가함에 따라 용융고분자의 탄성이 점성에 비해 더 증가한다는 것을 나타낸다.

이러한 동적 시험의 결과 점성을 나타내는 η 와 G'' 의 값이 TiO_2 의 함량에 따라 증가하는 것과 탄

성의 항인 G' 이 TiO_2 의 함량에 따라 증가하는 것을 알 수 있었는데, 이것은 입자와 용융고분자, 또는 입자와 입자간의 상호작용과 입자간의 응집에 의한 것으로 생각된다[9]. 특히 $\tan\delta$ 의 결과에서 TiO_2 의 함량에 따라 점성보다 탄성의 증가가 더 큰 것을 알 수 있었다. 이러한 경향은 Lobe와 White의 동유변학 시험의 결과에서도 발표된 바 있다[9].

3.2. 모폴로지

Fig. 7은 연신된 homo PP와 TiO_2 -filled PP(1.77, 7.93, 11.03 wt.%)의 단일단면 섬유들의 단면 사진이다. Fig. 10(a)는 homo PP의 단면사진인데 단면이 하나의 결로 파단된 것을 알 수 있다.

반면에, Fig. 7(b)에서 TiO_2 입자의 존재를 확인할 수 있으며, 파단면이 복잡하고, 한 부분이 다른 부분에서 빠져나간 듯한 부분을 볼 수 있다. 그림에서 사각형 중 B는 A와 같은 곳에서 빠져나온 것임을 알 수 있다. 이러한 변화는 TiO_2 가 PP내에서 집중적으로 분포하는 곳에서, 또는 TiO_2 입자의 응집된 큰 덩어리가 있는 곳에서, PP와 TiO_2 의 계면이 가해진 응력에 의하여 분리되었기 때문으로 생각된다. Fig. 7(c)의 단면사진에서는 검은 구멍을 많이 관찰할 수 있는데, (b)에서 관찰한 것과 같은 것으로 생각된다. 여기서는 TiO_2 함량의 증가와 응집에 의해 더

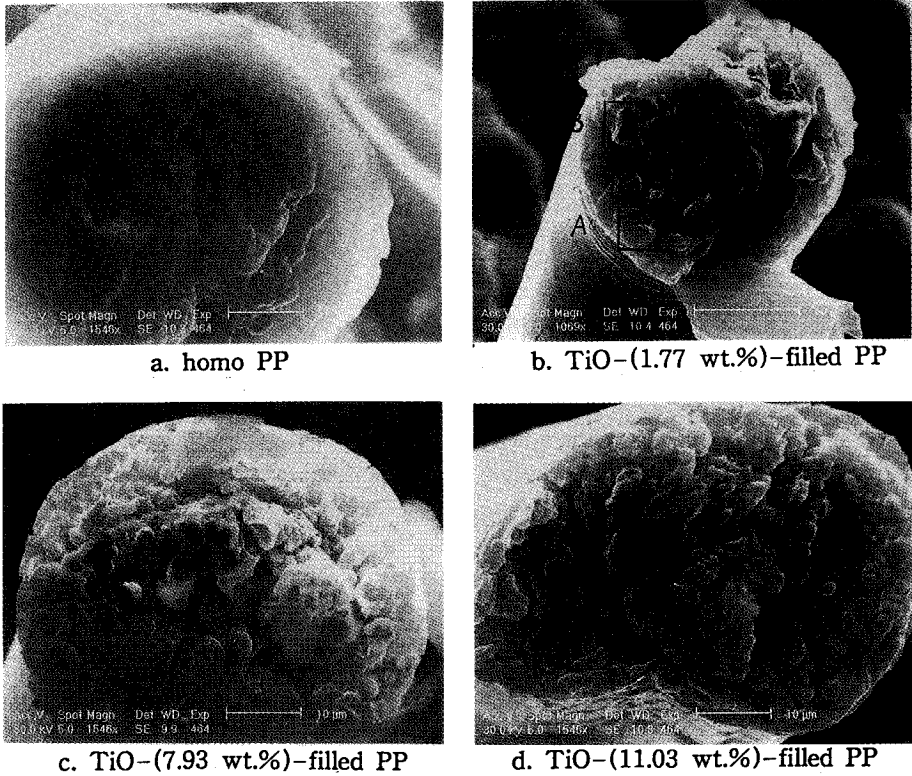


Fig. 7. Fracture surfaces of single cross-sectional fibers.

많아진 것으로 생각된다.

Chacko 등[12]은 CaCO₃-filled Polyethylene의 인장성질에 관한 연구에서, CaCO₃와 PE가 가해진 인장력에 의해 분리되어 균열이 생기는 것을 관찰하였는데, 그들에 의하면 여러 입자중에 좀더 큰 입자에 응력이 집중하여 입자와 기저물질과의 계면에서 분리가 일어나고 곧이어 균열이 생긴다. SEM 시료를 액체질소상에서 파단시킬 때 섬유가 받는 응력은 전단응력 뿐 아니라 인장력도 받았기 때문에 Fig. 7(b), (c)에서 생긴 구멍은 Chacko의 모델과 유사한 기구에 의한 것으로 생각된다. 또한, Fig. 7(d)의 11.03 wt.% TiO₂에 대한 단면사진은 이러한 현상이 섬유전체에 일어난 것을 보여준다.

3.3. 광각 X-선 산란 형태와 결정배향

Fig. 8은 TiO₂-filled PP의 적도방향 광각 X선 산란 형태를 나타낸 것이다. 2θ=14.1°, 16.9°, 18.5°, 25.6°에서 나타나는 peak들은 (110), (040), (130), (060)면을 나타낸다. TiO₂의 함량이 증가함에 따라

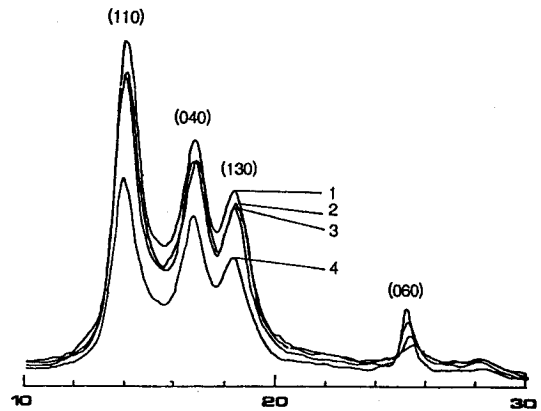


Fig. 8. X-ray equatorial scattering patterns of single cross-sectional fibers.

- 1. homo PP
- 2. TiO₂ 1.77(wt.%) fPP
- 3. TiO₂ 3.42(wt.%) fPP
- 4. TiO₂ 7.93(wt.%) fPP

peak의 강도가 감소함을 알 수 있는데 이는 적도 방향의 산란형태이므로 결정화도와 결정배향이 동

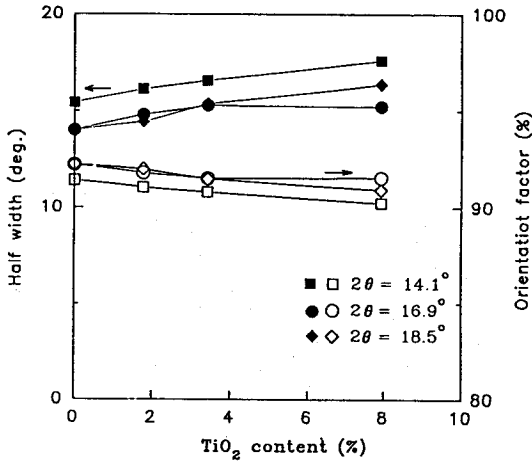


Fig. 9. Half width and Orientation factor vs. TiO_2 content for TiO_2 filled PP by azimuthal scanning. closed symbol: orientation angle open symbol: orientation factor

시에 감소한 것을 나타낸다.

한편 TiO_2 의 함량 증가에 따른 결정배향의 영향을 알아보기 위하여 방위각 방향의 광각 X선 산란형태를 관찰하였다. 그 결과 강도의 절대적 양의 차이는 있으나 각각의 면에서 TiO_2 의 증가에 따라 모두 강도가 감소하였다.

Fig. 9는 반가폭과 배향계수를 TiO_2 함량의 함수로 나타낸 것인데, TiO_2 함량의 증가에 따라 $2\theta = 14.1^\circ, 16.9^\circ, 18.5^\circ$ 에서 반가폭이 증가하였고 배향도(%)가 감소하였다. 이것은 SEM 단면사진에서 관찰했듯이 TiO_2 에 의해 결정화와 결정배향이 방해를 받았기 때문이라 생각된다.

3.4. 인장 성질

Fig. 10은 연신된 단일 단면 섬유에 대한 TiO_2 함량변화에 따른 강력의 영향을 그린 것이다. 단일 단면에서 섬유는 TiO_2 함량의 증가에 따라 강력이 완만하게 감소하는 것을 알 수 있다. TiO_2 첨가에 따른 강력 감소는 Fig. 7에서 본 바와 같이 TiO_2 와 PP와의 약해진 계면 접착력에 영향을 받은 것으로 생각되며, Fig. 9의 배향계수의 감소에서도 같은 경향을 찾아 볼 수 있다.

한편, 단일 단면섬유에서의 TiO_2 함량에 대한 절단신도의 크기는 뚜렷한 경향이 없었는데 이것은 TiO_2 가 들어있는 섬유의 내부에서 TiO_2 가 불규칙

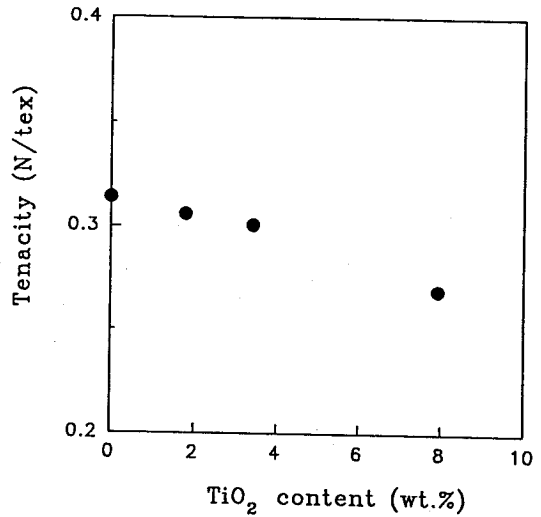


Fig. 10. Tenacity vs. TiO_2 content for single cross-sectional fibers.

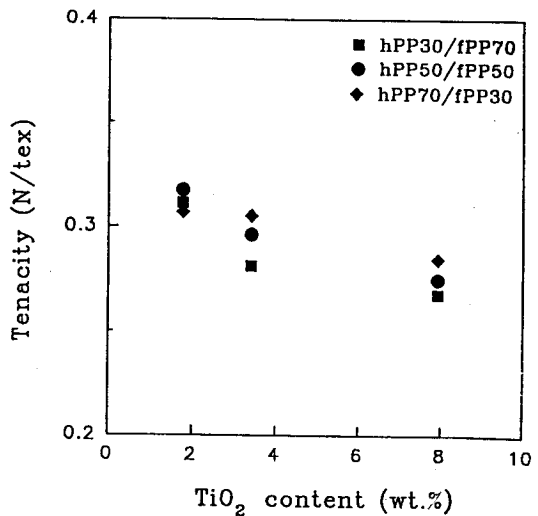


Fig. 11. Tenacity vs. TiO_2 content. core: hPP, sheath: fPP

하게 분포하고, 이것이 응력을 받아 분리되면서 섬유가 절단되기 때문이라 생각된다. 그리고 TiO_2 함량에 따른 초기 탄성계수는 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 11과 Fig. 12는 homo PP와 TiO_2 -filled PP 복합 섬유에 대한 그림으로, 강력을 TiO_2 의 함량의 변화로 나타내었다. Fig. 11은 중심부에 homo PP가 분포된 것인데, TiO_2 함량이 증가함에 따라 homo PP와 filled PP의 토출량비에 관계없이 모두 감소

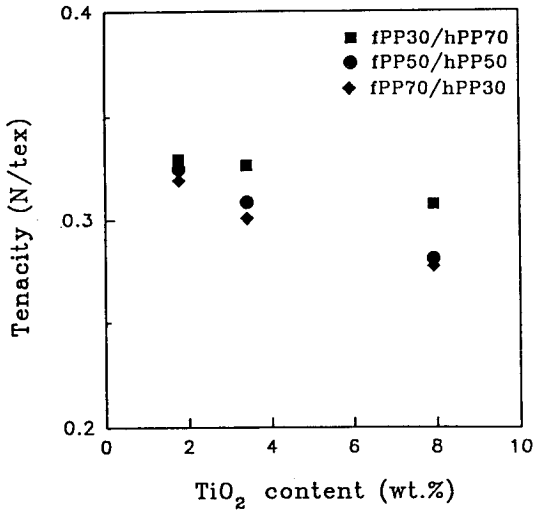


Fig. 12. Tenacity vs. TiO₂ content.
core: fPP, sheath: hPP

하는 경향을 보였다. 각각 1.77, 3.42, 7.93 wt.%에서 중심부의 homo PP의 토출량이 증가하는데 따라 강력이 증가한 것을 알 수 있다. 이것은 높은 강력을 갖은 homo PP의 양이 많아짐에 따라 나타난 것으로 생각된다. Fig. 12는 중심부에 TiO₂-filled PP가 분포한 것에 대한 것인데, 역시 TiO₂의 토출량에 관계없이 강력이 감소하는 경향을 보였다. 이것은 복합섬유의 강력은 중심부와 표면부의 토출량비에 관계없이 전체 섬유의 TiO₂ 함량에 의해 변한다는 것을 의미한다. 따라서, Fig. 13과 같이 토출량비에 관계없이 복합섬유내의 전체 TiO₂양에 따라 강력을 표시할 수 있다. 이 그림은 앞에서 우리가 내린 결론과 잘 일치한다. 그러나, 중심부에 homo PP가 분포하는 것과 filled-PP가 분포하는 것 중에서는 전체적으로 중심부에 filled-PP가 분포하는 것이 더 높은 강력을 나타내었다. 이것은 이 성분 유동에서 점도가 큰 것이 중심에 분포하는 것이 표면부에 분포하는 것보다 안정하다는 Han[16, 17] 등의 연구와 연결지어 볼 때 점도가 큰 filled PP가 섬유의 중심부에 분포하는 것이 표면부에 분포하는 것보다 다이(die) 내의 공정에서 더 안정하며 또한, 용융고분자들이 방사구 밖으로 나와 다이 팽윤이 일어날 때에 filled PP는 다이 팽윤이 적게 일어나고, homo PP는 잘 일어나므로 잘 일어나지 않는 filled PP가 중심부에 분포하면 다이 팽윤에 의한 계면의 불안

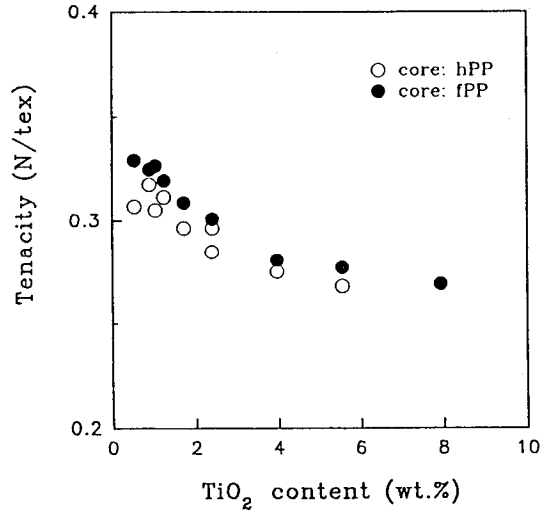


Fig. 13. Tenacity vs. TiO₂ content free from core ratio.

정성이 일어나지 않아서, 섬유 강도가 좋아진 것으로 생각된다. 또, Fig. 13에서 TiO₂ 함량이 2 wt.% 미만에서는 복합 섬유가 homo PP 섬유보다 강력이 좋아진 것을 알 수 있었다.

한편 절단 신도는 중심부에서 homo PP가 분포하는 것은 각각의 토출량비에서 TiO₂가 증가함에 따라 감소하고, 중심부에 filled PP가 분포하는 것은 특별한 경향성을 찾아보기가 어려웠다. 토출량비에 관계없이 TiO₂의 함량에 따른 절단 신도를 보면 강력의 경우와 같이 중심부에 homo PP가 분포된 것과 filled PP가 분포된 것 모두 TiO₂의 증가에 따라 절단신도가 약간씩 감소하였다. 일반적인 섬유의 성질에 있어서 강력의 감소는 신도의 증가를 보이나 TiO₂가 첨가된 복합방사에서는 강력과 신도가 동시에 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 앞에서 말한 Chacko의 모델에 의하면, 섬유에 인장력이 가해져서 최대 신도에 이르기 전에 응집된 TiO₂ 알갱이에 의해 섬유에 절단이 일어나고 강력도 떨어지는 것으로 생각된다.

탄성계수의 경우는 강력과 절단신도에서와 같이 TiO₂의 함량에 따라 감소하는 경향을 나타냈고 각 토출량비에 따라서는 값의 차이가 적게 나타났다.

Fig. 14는 토출량비에 상관없이 TiO₂의 함량에 따른 탄성계수를 나타낸 것으로 역시 TiO₂의 함량에 따라 탄성계수가 감소하는 것을 알 수 있다. 이런

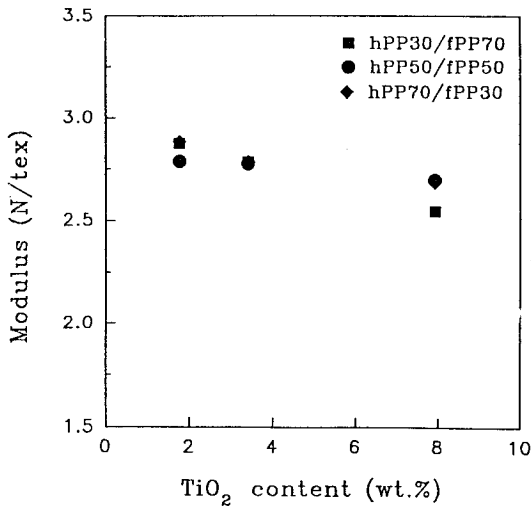


Fig. 14. Modulus vs. TiO₂ content.
core: hPP, sheath: fPP

결과는 Fig. 5와 Fig. 6의 G'과 G''이 TiO₂의 함량에 따라 증가하는 동유변학적 결과와 일치하지 않는데, 이것은 G'과 G''은 용융고분자 상태의 탄성계수값이므로 TiO₂ 입자간 또는 입자와 용융고분자간의 상호작용과 응집이 가능하므로 TiO₂의 함량증가에 따라 값이 증가하나, 섬유로 방사된 것의 초기 탄성계수는 고분자가 고체의 상태로 있으므로 이러한 상호작용이 없어지고 오히려 TiO₂ 입자가 불순물로 작용하여 초기 탄성계수를 감소시켰기 때문으로 생각된다.

한편 이 그림에서 중심부에 homo PP가 분포된 것과 filled PP가 중심부에 분포된 것을 비교하면 중심부에 homo PP가 분포된 것이 보다 높은 탄성계수를 나타내었다. 이것은 Fig. 13의 결과와 일치하지 않는데 일반적으로, 인장력은 clamp에 파지된 표면부에서부터 중심부로 전달되는데, 중심부에 homo PP가 분포되고, 표면부에 TiO₂-filled PP가 분포되는 복합섬유의 경우에 표면부에서부터 전달되는 변형 에너지가 TiO₂ 입자에 닿을 때 변형 에너지가 입자에 흡수되어 변형응력의 전파가 잘 일어나지 않게 되어 섬유의 변형을 방해하게 되는 것으로 생각된다. 따라서 첨가된 폴리프로필렌이 표면부에 분포하는 섬유가 중심부에 분포한 섬유보다 탄성계수가 크게 될 것이다. 그러나 탄성계수가 변형 초기의 물리적 성질인데 반하여 강력은 변형의

최종성질이므로 변형초기의 탄성계수에 가해진 것과 다른 요인들에 의해 영향을 받을 수 있다. 반면에 강력은 방사시의 안정성에 더 영향을 받은 것으로 생각된다.

4. 결 론

폴리프로필렌(Polypropylene), 이산화티타늄 첨가 폴리프로필렌(TiO₂-filled Polypropylene)을 sheath-core형으로 복합방사하여 그 유변학적 및 물리적 성질을 측정할 결과, TiO₂의 함량이 증가함에 따라 점도(η)와 저장 탄성계수(G')는 증가하였다.

연신된 단일단면 섬유의 단면에서 TiO₂와 폴리프로필렌의 계면의 접착력이 낮음을 알았으며, TiO₂의 함량의 증가에 따라 결정화와 결정배향은 감소하는 경향을 보였다.

TiO₂의 함량의 증가에 따라 강력, 절단신도, 그리고 탄성계수는 감소하였다. 복합방사한 섬유의 TiO₂의 함량이 2 wt.% 미만일 때 homo PP보다 강력이 좋아졌다. 탄성계수는 중심부에 homo PP가 분포한 복합섬유에서 더 컸고, 강력과 절단신도는 중심부에 filled PP가 분포하는 복합섬유에서 더 컸다.

참고문헌

1. C.D. Han, "Rheology in Polymer Processing", Chap. 10, Academic Press, New York (1976).
2. D.R. Paul and S. Newman, "Polymer Blend II", Chap. 15, Academic Press, New York (1978).
3. R. Jeffries, "Bicomponent Fiber", Merrow Publishing Co., Mandresten (1971).
4. A. Elshieku, J.F. Bogdan and R.K. Gupta, *Text. Res. J.*, **41**, 281 (1971).
5. C.D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processings", Chap. 7, Academic Press, New York (1981).
6. J.L. White and J.W. Crowder, *J. Appl. Polym. Sci.* (1974).
7. N. Minagawa and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 501 (1976).
8. H. Tanaka and J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 949 (1980).
9. V.M. Lobe and J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 617 (1979).

10. Y. Suetsugu and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1481 (1983).
11. C.D. Han and Y.W. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2989 (1974).
12. V.P. Chacko, R.J. Farris and F.E. Karasz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2701 (1983).
13. C.D. Han, T. van den Weghe, P. Shete and J.R. Haw, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 196 (1981).
14. R.H. Brand, *Text. Res. J.*, **41**, 70 (1971).
15. C.D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1203 (1973).
16. C.D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1289 (1973).
17. C.D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1875 (1975).
18. A.A. Khan and C.D. Han, *Trans. Soc. Rheol.*, **21**, 101 (1977).
19. R.B. Bird, R.C. Armstrongs and O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids I"; Chap. 3, John Wiley and Sons (1987).