

팽윤습열연신에 의한 아크릴섬유의 고강도화에 관한 연구

이문수, 송경현*

배재대학교 의상학과, *의류학과

A study on the development of high strength for acryl fiber during uniaxial stretching by swell-wet process

Mun-Soo Lee, Kyoung-Hun Song

Dept. of Clothing & Textiles, Paichai University

건열일축연신법에 의한 합성섬유의 연신은 높은 유리전이온도 때문에 대략 150°C 이상의 온도에서 행하여지고 있다. 그러나, 팽윤습열연신법은 유기용매를 팽윤제로 사용하여 미세구조를 변화시키기 때문에 낮은 온도에서 연신할 수 있는 특징을 갖고 있다. 본 연구에서는 비교적 낮은 온도인 70°C에서 팽윤습열 일축연신에 의한 100% 아크릴섬유의 고강도화에 대하여 연구하였다. 연신능력은 연신일에 의하여 계상하였으며, 이 연신일은 연신응력과 변형 그리고 초기영율에 의하여 좌우됨을 알 수 있었다. 연신은 아크릴 섬유의 고강도를 위해 필요한 요인임을 확인할 수 있었다. 또한, 아크릴 섬유의 고강도화를 위한 분자배향도 및 결정화도 증가에 따른 연신조건의 효과와 물성 변화에 대하여 비교·검토하였다.

The stretching of synthetic fibers by hot dry process is very difficult, because these fibers have high glass transition temperature at above 150°C. But, we used a swell-wet stretching process; the fibers are stretched in a swelling agent such as organic solvents at lower temperature. In this study, 100% acryl fibers were uniaxially stretched with free width at 70°C by swell-wet process in organic solvents. The stretchability was estimated by stretching work. This work is concerned with stretching stress and strain, and initial modulus. We found that it is a good parameter for the estimation of high strength to the acrylic fiber. The effects of stretching conditions on the molecular orientation for high strength and mechanical properties of PAN fibers were measured.

Key words : acryl fiber, PAN, Uniaxial stretch, Swell-wet process, High strength

I. 서론

Poly(acrylonitrile) (이하 PAN) 섬유는 원래 천연양모(Wool)의 대체 섬유로써 의류용으로 개발되어졌지만, 최근에는 산업용의 용도로 고강도화에의 기대가 높아지고 있는 섬유로써 보통 그 인장강도는 3g/d 정도이고, 탄소섬유용의 원료섬

유라 하더라도 6-7g/d 정도에 지나지 않는다. 이와같이 산업용으로서의 요구가 급증함에도 불구하고 비결정성이고, 강도도 낮으며, 피브릴화하기 쉽고, 내피로성이 좋지 않다는 점에서 지금까지 고강도화에의 시도는 그다지 되어지고 있지 않은 실정이다. 그러나, 燒成(소성)이나 炭化(탄화)시킨 고강도 탄소섬유의 형태로는 각종 복합재료의 보강용 섬유로 사용 되어지고 있어 Super섬유

(고강도, 고탄성)의 한 부분을 점유하고는 있지만, 소위 미가공 상태인 흰실(白絲)의 상태로써 고강도화를 달성하지는 못하고 있다.

그러나, 이와같이 흰실상태로 산업용의 고강도 섬유로써 전혀 사용되고 있지 않는 것은 아니고, 선진 공업국에서는 수년전부터 몇몇 상품이 개발되어 산업용으로 사용되고 있으며, 주로 건축재, 필터, 마찰재료, 가스켓, 패키징 등의 용도로써 이용되고 있다. 이들 산업용 PAN섬유의 강도 레벨은 6-8g/d 정도이고, 이것은 현재 3대 합성섬유인 나일론, 폴리에스테르 등에 비교하면, 결코 고강도라고는 할 수 없지만, 내약품성 등 다른 우수한 특성을 갖고 있기 때문에 사용되어 지고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위하여 국내외의 여러 연구진은 PAN섬유의 고강도화를 하기 위한 연구를 수행하고 있고, 관련 폴리머의 고강도에 관한 다수의 연구보고가 발표되고 있어 이들 선례를 이용하여 PAN의 고강도화가 추진되고 있다.

또한, 최근 초고분자량 폴리에틸렌 (HMWPE)과 같은 폴리머를 이용하여 초고강도 섬유가 만들어진 현시점에서 볼때, PAN섬유에 대한 초고강도 섬유를 얻는 기술의 Point는 역시 초고강도 폴리에틸렌의 경우와 같이 ① 초고분자량 폴리머를 원료로 사용하는 것에 의하여 분자쇄 말단에 의한 결합의 발생을 감소시키고, ② 연신공정에서의 연신성을 높이는 성형가공법 (Gel방사, 건습식방사 등) 을 개발하며, ③ 고배향화를 위한 초연신 기술의 개발 등에 역점을 두어 종합적으로 연구 검토하여, PAN원료 Polymer의 초고분자량화 및 새로운 제조기술의 개발이 활발히 이루어지고 있으며, 이러한 것들은 현재까지 보고된 각종 특허 및 연구보고 등에서 찾아 볼 수 있다.

PAN고분자는 구조적으로 거대한 원자단인 -CN기가 매어 달려 있기 때문에 분자 단면적이 크고, 결정 형성 능력도 떨어짐으로써, 초고강도화·초고탄성율화에는 불리하다고 알려져 있다. 그러나, 이러한 단점에도 불구하고, PAN의 고강도화를 위하여 각 아크릴 섬유 메이커들은 앞을 다투어, 우선 고분자량의 PAN 폴리머를 쉽게 얻을 수 있다는 점으로 부터 고분자량 PAN의 기술개발에 전력을 다 하고 있으며, 이에 대한 수종의 특허를 내놓고 있다.

이들 특허를 몇개 소개하여 보면, 분자량 8만~25만의 PAN 폴리머를 사용하여 일본의 TOREI사는 DMSO를 용매로 하여 방사원액을

만들어¹⁾, 이것을 건습식 방사하는 것에 의하여 종래의 PAN섬유의 강도를 대폭적으로 상회하는 12~13 g/d 를 달성하였다고 보고하였으며, 더욱더 폴리머의 초고분자량화를 추진하여, 일본의 MITSUBISHI 레이온은 분자량 32만의 폴리머를 DMAc에 용해한 후²⁾, 건습식 방사하여 21~25g/d 의 강도를 얻었다고 보고 하였다. 한편, PAN 폴리머에 대하여도 초고분자량 폴리에틸렌과 같이 Gel방사법이 검토 되어지고 있으며, 그 예로써 일본의 Toyobo社는 분자량 140만의 폴리머를 DMF/벤질 알코올계 용매를 사용하여 Gel방사한 후, 28배 연신하여 12g/d 의 강도와 196g/d 의 탄성율을 달성하였다고 보고하였다.³⁾

다음으로, 연신공정에서의 연신성을 높이고, 고배향을 하기 위하여 PAN 폴리머 주쇄의 공유결합력을 최대한으로 유효하게 하는 고강도화를 위한 새로운 제사기술의 개발이 요구되고 있다. 그러나, 실제로 섬유형성 과정은 복잡하여 이상적인 구조를 만들어 낸다고 하는 것은 쉬운일이 아니므로 섬유축 방향으로 분자쇄가 배열하기 쉽게 하기 위하여 폴리머 설계를 비롯하여 방사원액 조정법 및 제사방법의 개발에 역점을두고 PAN섬유의 초고강도화에 임하고 있는 실정이며, 아무리 폴리머 주쇄가 이상적으로 섬유축 방향으로 배열하였다 하여도, 섬유중에 결함이 있다면, 절단 강도는 높일 수가 없기 때문에 이것을 가능한 배제할 수 있는 기술개발이 요구된다고 본다.

일반적으로 PAN고분자의 고연신은 폴리머의 유리전이 온도 보다 약간 높은 유리상태에서 고무상태로의 전이 온도 영역인 120~160°C 의 높은 온도에서 건열법에 의하여 이루어지고 있다. 그러나, 건열법에 의한 고온연신은 열 에너지의 과다사용 및 연신장치의 재질, 작업상에 많은 어려움을 동반하게 된다. 이러한 건열법의 고온연신에 따른 단점을 개선하고자, PAN섬유에 대하여 연신용매 (팽윤제) 중에서 적당히 팽윤시켜 전이 온도를 비교적 저온으로 하여, 열 에너지를 절약 하면서도 보다 나은 연신효과를 얻을 수 있는 연신법을 생각하게 되었다. 이에 연신온도를 저온으로 할 수 있는 연신 방법으로는 팽윤습열법에 의한 연신이 고려된다.

그러나, 이 팽윤습열법에 의한 연신은 열 경계성 및 작업공정상에 유리한 점이 있으나, 연신후에 용매를 제거하는 조작이 뒤 따르게 되며, 연신율을 높이면 고분자의 배향이나 배향결정화 등이 야기되어 그의 물성이 개선되나, 일반적으로

팽윤습열법에서 연신조건의 설정을 잘못하면 비록 연신은 쉽게 되더라도 실제의 연신효과가 향상되지 않는 경우가 있다고 보고된 바 있다.^{4,5)}

한편, 팽윤습열법에 관한 연구보고로는 나일론의 습열법에 의한 일축 및 이축연신에 관한 다수의 보고⁶⁻¹⁰⁾가 있으며, 특히 나일론 6 필름에 대한 건열법 연신의 최적온도가 120°C 인데 반하여, 수중의 습열법 연신의 최적온도가 50°C 정도 낮은 70°C 라고 보고¹¹⁾한 것에 관심을 갖게 되었다

본 연구에서는 위에서 검토된 바와 같이 고분자량의 PAN을 중심으로, 에너지 절약의 면에서 건열 연신법에 비하여 상당히 낮은 온도에서 연신이 가능한 팽윤습열법을 이용하여 유기용매의 종류 및 농도에 따른 PAN섬유의 구조 및 물성에 관하여 검토하며, 좀더 고연신에 의한 고배향화를 유도하여 고강도의 PAN섬유를 얻기 위하여 새로운 연신방법의 개량을 피하고자 연구 검토 하였다.

II. 실 험

1. 시료 및 시약

1) 시료는 일본 ASAHI 화학 (주)에서 제공받은 100% PAN섬유를 사용하였다. 그의 조성 및 물성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The composition of polymer and physical properties of sample fiber

Composition (wt%)	Tensile strength (GPa)	Tensile elongation (%)	Yong's modulus (GPa)	Denier (d)
100% PAN	0.4	42	4.1	2.9

$$M_w = 14 \times 10^4$$

$$M_w/M_n \approx 4.0$$

2) 팽윤제는 다음의 3종을 사용하였다.

DMF (*N,N*-Dimethylformamide ; HCON (CH₃)₂)

DMSO (Dimethyl Sulfoxide ; (CH₃)₂SO)

DMAc (*N,N*-Dimethylacetamide ; CH₃CON (CH₃)₂)

팽윤제 및 기타 시약은 시판의 1급시약을 사용하였다.

2. 팽 윤 도

팽윤제에 침지한 시료를 다음 식에 의하여 팽윤도를 측정하였다.

$$D.SW (\%) = \frac{F_w - F_o}{F_o} \times 100 \quad \text{..... (1)}$$

여기서, D.SW : 중량팽윤도 (%)

F_o : 침지전의 중량 (mg)

F_w : 침지후의 중량 (mg)

3. 연 신

시료의 연신은 교반기가 부착된 항은 수조에서 상하 2개의 클립에 물리어 시료를 침지하고, 그 하부 클립을 수조 밑에 고정하고, 상부클립을 수조내에서 상방으로 정속(125%/min)으로 이동시켰다.

이때의 하중-신장을 곡선을 XY레코더에 기록하여 연신특성해석에 사용하였다. 소정의 팽윤제 용액 중에서 20분간 침지한 후 연신하였다.

시료의 연신 절단시를 최대연신용력 및 최대연신변위로 하고, 연신초기 탄성한계내에 있어서의 용력-변위곡선의 기울기로 부터 초기 탄성율을 구하였다.

4. 연 신 배 율

연신 기록지에 기록된 변위 값에서 산출하였다.

5. X 선 회 절

X선 회절장치 (Rigaku Denki XG)를 사용하여, Cu-K α 선을 Ni 필터로 단색화 하였다. 출력은 35KV, 20mA이고, 시료와 필름과의 거리는 35mm로 하여, 3시간 노출 시켰다.

X선 회절 Profile은 2 θ = 5°~35°의 범위를 Rigaku SG-7 goniometer를 가지고 Scanning 하여 X선 회절강도 Peak를 얻었다. 이 X선 회절 Profile을 이용하여 면간격, 반가폭, 미결정의 크기, 결정화도를 계산하였다.

반가폭(ΔW)의 결정은 (100)면의 X선 회절 강도 peak으로부터 공기산란을 제한 후 ΔW_p 의 반가폭을 계산하였다. 장치에 의한 보정은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\Delta W^2 = \Delta Wp^2 - \Delta Wa^2 \quad \text{----- (2)}$$

단, ΔWa 는 표준 Silicon 분말의 $2\theta = 28.5^\circ$ 의 반가폭이다

미결정 크기(t)의 계산은 scherrer의 식을 이용하여 계산하였다.

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta W \cdot \cos \theta} \quad \text{----- (3)}$$

단, K는 상수로 0.94이고, θ 는 Bragg angle, ΔW 는 radian이며, λ 는 파장(1.54Å)이다.

결정화도는 $2\theta = 5 \sim 35^\circ$ 범위를 측정하였다.

이때 배향에 의한 영향을 없애기 위하여 시료를 고속 회전 시켜가며, X선 회절 Peak를 구하였다. 이 회절 Peak로 부터 공기산란 등의 보정을 한 후, Gupta 등¹⁴⁾이 제안한 방법에 의하여 결정과 비결정의 회절 Peak를 분리하여 계산하였다.

$$DO (\%) = \frac{Ac}{Ac + Aa} \times 100 \quad \text{----- (4)}$$

여기서, DO : 결정화도 (Degree of order)

Ac : 결정에 의한 X선 회절 Peak의 면적

Aa : 비결정에 의한 X선 회절 Peak의 면적

6. 기계적 성질

팽윤습열법으로 얻은 시료는 SHIMADZU AUTOGRAPH AGS Type을 사용하여, 표준 상태에서 인장강도, 절단신도 및 초기 영율을 측정하였다. 측정장은 30mm, 인장속도는 100~200 mm/min이었다.

III. 결과 및 고찰

1. 팽윤제와 침지시간에 따른 팽윤거동

팽윤습윤법 일축연신을 하기 전에 팽윤시험을 하였다. 팽윤을 촉진시키는 양용매로써 DMF, DMSO, DMAc를 선정하였으며, 빈 용매로는 물을 사용하였다. 팽윤제에 의한 팽윤거동은 Fig.1~3에서 볼 수 있듯이 3종의 팽윤제의 농도가 증

가함에 따라 전체적으로 점차 증가하는 현상을 보여주고 있으며, 고농도에서 더 좋은 팽윤도를 나타내고 있으나 온도와의 상관관계를 고려할때 대략 60% 내외가 최적농도라 생각된다.

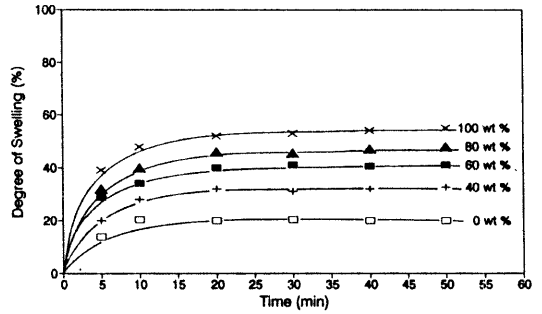


Fig. 1. Degree of swelling for PAN fiber by various DMF concentration at 30°C.

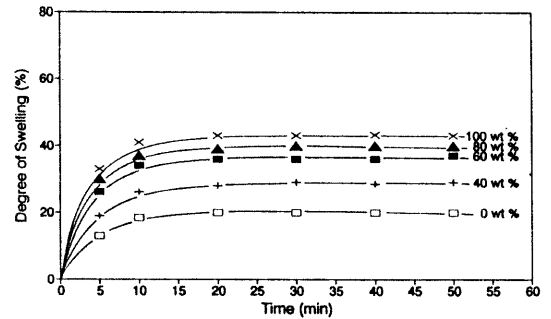


Fig. 2. Degree of swelling for PAN fiber by various DMSO concentration at 30°C.

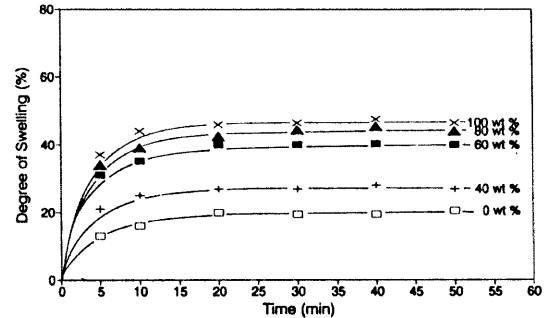


Fig. 3. Degree of swelling for PAN fiber by various DMAc concentration at 30°C.

팽윤시간은 초기부터 급상승하여 20분 전후에 최고치에 달하며, 그 이후는 큰 변화를 나타내고 있지 않기 때문에 포화 침지시간은 20분으로 설정 하였다.

따라서 본 실험에서는 각각의 팽윤제 용액 중에서 20분간 침지시킨 후 실험을 하였으며, 3종의 팽윤제에 따른 팽윤거동은 거의 비슷한 경향을 나타내었다.

2. 온도에 따른 팽윤거동

팽윤제의 농도를 60%로 고정하고, 20분간 침지한 후 30°C~100°C로 온도를 변화시켜가며 측정된 온도에 따른 시료의 팽윤거동의 결과를

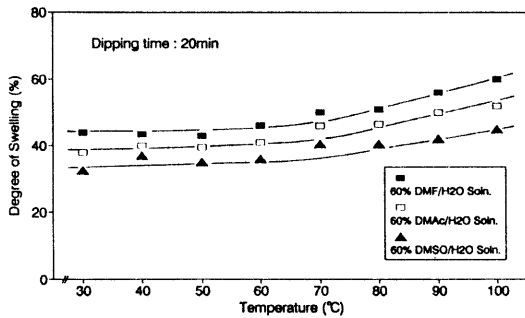


Fig. 4. Degree of swelling of PAN fiber to various temperatures.

Fig.4에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 처리온도가 고온으로 증가함에 따라 팽윤도도 증가함을 나타내었다. 특히, 3종의 팽윤제들은 공통적으로 대략 70°C 부근에서 급격한 팽윤도의 증가를 나타내고 있으며, 이것은 PAN의 Tg 온도가 대략 60°C~80°C임을 감안할 때, Tg 부근에 상당하는 온도 부근에서 분자 세그먼트의 운동이 활발히 일어나 팽윤제의 내부구조에의 침투를 원만하게 하도록 하여 주는 것으로 확인되어 이후 처리온도는 70°C로 설정하여 실험을 행하였다.

3. 응력-변위거동

DMF를 팽윤제로 사용하여 70°C에서 팽윤 흡윤 일축연신한 응력-변위곡선을 Fig.5에 나타내었다. 이 응력-변위곡선으로부터 구한 최대연신응력, 최대연신변위를 Fig.6에 나타내었다. 최대연신응력은 팽윤제의 농도 증가와 함께 서서히 저하하나, 최대연신변위는 서서히 증가하여 60% 부근에서 최대치를 보여 주고 있다.

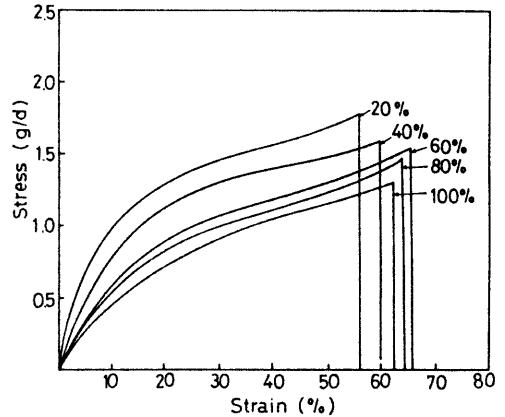


Fig. 5. Stress-strain curves of PAN fiber during uniaxial stretching by various DMF solutions at 70°C.

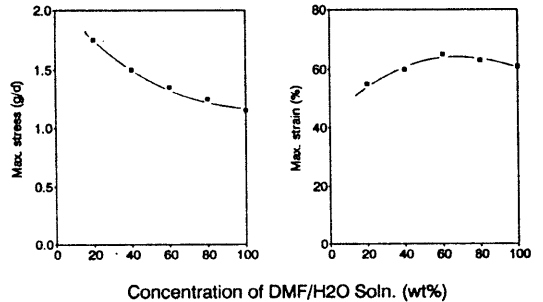


Fig. 6. Effects of DMF concentration on various mechanical properties at 70°C.

일반적으로 건열법으로 연신할 때에는 연신비가 증가 할수록 연신응력은 증가하는 경향을 나타낸다고 알려져 있다. 그러나, 팽윤습열법 일축연신에 의한 최대연신변위는 농도에 따라 변하므로 최대연신을 얻기 위해 60% 전후에서 연신하였다. Fig.7은 다른 팽윤제인 60%의 DMAc, DMSO를 사용하였을때의 응력-변위곡선을 나타내었다. 약간의 차이는 보이지만 전체적인 거동은 거의 같은 경향을 보여 주고 있다.

4. 기계적 성질

Fig.8은 대표적으로 60% DMF를 팽윤제로 사용하여 70°C에서 연신비에 따라 연신한 PAN 섬유 응력-변위곡선을 나타낸 것이다. 연신배율이 증가함에 따라 인장강도는 증가하나, 절단신도는 감소하는 일반적 경향을 나타내었다.

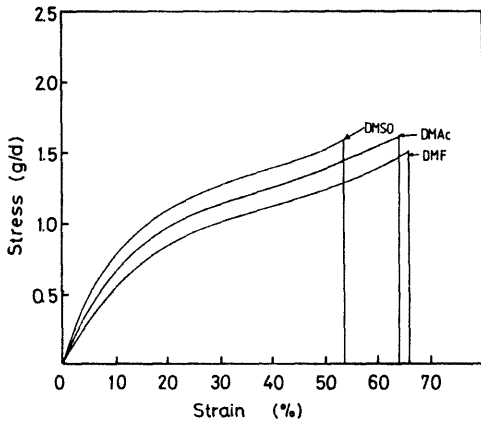


Fig. 7. Stress-strain curves of PAN fiber during uniaxial stretching by 60% DMF, DMSO and DMAc solution at 70°C.

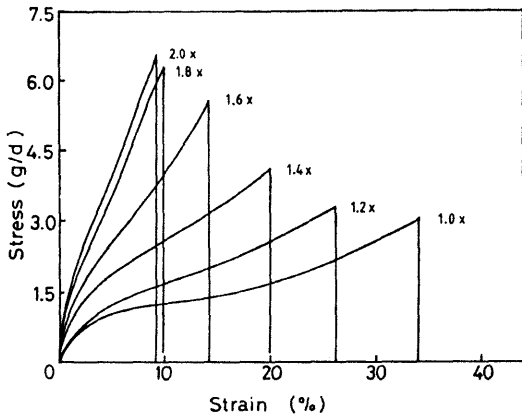


Fig. 8. Effects of stretching ratio on stress-strain curves of PAN fiber by 60% DMF/H₂O solution at 70°C.

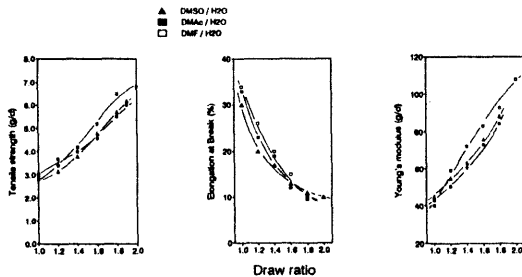


Fig. 9. Mechanical properties of stretched PAN fiber by DMF, DMSO and DMAc Solution (60% wt) at 70°C.

Fig.9는 전체적인 경향을 나타내기 위하여 3종의 팽윤제로 연신한 결과를 응력-변위곡선으로부터 구한 인장강도, 절단신도, 영율을 나타낸 것이다. 연신비가 증가함에 따라 인장강도 및 영율은 전체적으로 증가하는 경향을 나타내었고, 절단 신도는 감소하는 경향을 나타내었다.

이를 종합하여 보면, 팽윤습열 일축연신에 의하여 섬유가 배향되어 기계적인 성질은 개선되고 있음을 알 수 있었다. 그러나, 고온연신인 건열법에 의한 고강도 PAN의 인장성질과 비교¹²⁾하여 볼 때 저온인 팽윤습열법에 의한 일축연신 효과는 기대치에 미치지 못하였다. 이는 PAN이 갖고 있는 특성중에 하나로 분자쇄의 말단기가 습열처리함에 의하여 PAN분자의 구조가 비결정성이 많은 쪽으로 바뀌어간다고 하는 보고¹³⁾와 일치하며, 건열처리에 의해 연신한 PAN섬유 보다 비결정 영역이 발달하여 전체적인 인장강도와 영율을 떨어뜨리게 하는 것이 아닌가 생각된다. 따라서 PAN의 팽윤습열법에 의한 연신방법은 좀더 검토하여 사용하여야 하겠고, 팽윤제의 선택도 상당히 중요하리라 생각된다.

5. 미세구조거동

연신에 따른 미세구조의 변화를 알아 보기 위하여 X선 회절법 및 밀도측정법을 사용하여 전보¹²⁾에 보고한 결과와 비교 검토 하였다.

Fig.10은 연신 전후의 시료에 대한 광각 X선 회절사진을 나타낸 것이다. 이 X선 특성치를 알아보기 위하여 광각 X선 Profile로부터 면간격, 반가폭, 미결정크기, 결정화도를 계산하여 Table 2에 나타내었다.

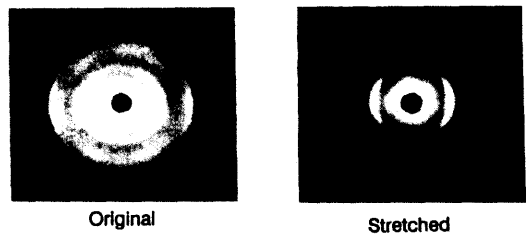


Fig. 10. Wide-angle X-ray diffraction photograph of PAN fiber.

Table 2. The characterizations of X-ray diffraction of sample fiber

Sample	d(Å)		ΔW (deg)	t (Å)	Degree of crystallinity (%)
	Peak 1 (100)	Peak 2 (110)			
Original	5.30	3.13	0.96	90	48
stretched (2.0 X)	5.30	3.13	0.89	98	49

전체적으로는 큰 변화를 나타내지는 않지만, 미결정 크기가 조금 성장한 것을 나타내고 있으며, 역시 결정화도도 근소한 값의 차이이기도 하지만 연신에 따른 변화를 나타내고 있는 것으로 보여진다.

Fig.11은 25°C에서 측정된 연신비에 따른 PAN 섬유 밀도를 나타낸 것이다. 연신배율이 증가함에 따라 X선 회절법에서 알 수 있었듯이 밀도가 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

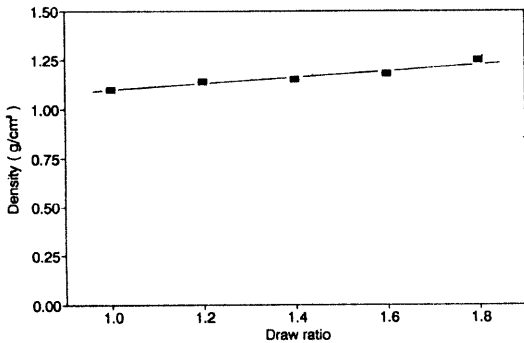


Fig. 11. Density of stretched PAN fiber at 25°C.

IV. 결 론

100% PAN섬유의 팽윤제 용액중에서의 팽윤 습열법 일축연신에 있어서 열용매의 종류, 농도에 따른 구조 및 물성에 관하여 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 팽윤제의 농도가 증가함에 따라 팽윤도가 증가하며, 팽윤제의 농도는 사용된 팽윤제의 경우, 60% 전후가 최적이며, 평형 팽윤에 달하는 시간은 20분 정도를 나타내었다.

2) 연신섬유의 기계적 성질은 연신배율의 증가

와 더불어 일반적인 고강도섬유에서 볼 수 있듯이 인장 강도와 영율은 증가하나, 절단 신도는 저하하였다.

3) 미결정크기 및 결정화도는 광각 X선 회절로 측정된 결과, 팽윤습열법 일축연신에 의하여도 미세하나마 증가함을 나타내었다.

4) PAN 섬유의 강도 및 초기탄성율은 미결정의 크기 및 결정화도의 증가에 더불어 강도가 약 7.5g/d, 초기탄성율이 약 110g/d 정도인 고강도섬유를 얻을 수 있었다.

감사의 말씀

본 논문은 95년도 배재대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행된 연구의 일부로 이에 감사를 드립니다.

V. 인 용 문 헌

1. 日本特開 昭60 - 21905
2. " 61 - 167013
3. " 60 - 94613
4. 今村力造, 松本喜代一, 貴村且, 日本纖維學誌, 24, 277 (1968)
5. 松本喜代一, 高峰英雄, 竹谷恪, 今村力造, 日本纖維學誌, 26, 417 (1970)
6. D.R.Homes, C.W.Bunn and D.J.Smith, J. Polym.Sci., 17,156 (1955)
7. H.W.Starkweather Jr. et al., *ibid*, 21, 189 (1956)
8. I.Boukal, J.Appl.Polym.Sci., 11, 1483 (1967)
9. 松本喜代一, 金東哲, 日本纖維學誌, 41, T455 (1985)
10. 松本喜代一, 金東哲, 日本纖維學誌, 43, T14 (1987)
11. 松本喜代一, 黒木俊一, 金村力造, 日本纖維學誌, 31, T213 (1975)
12. 李文洙, 宮坂啓象, 日本纖維學誌, 46, 7, T263 (1990)
13. 高岡, 日本纖維學誌, 20, 10, 41 (1964)
14. A.K.Gupta and R.P.Singhal, J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed., 21, 2243 (1983)