

폴리프로필렌/폴리에틸렌 혼합물의 용융방사에 있어서
연신공명에 관한 연구(II)
- 방사조건이 폴리프로필렌/폴리에틸렌 혼합물의 연신공명에 미치는 영향 -

기영철 · 김상용

서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과
(1993년 5월 7일 접수)

Studies on the Draw Resonance in the Melt Spinning
of Polypropylene/Polyethylene Blends(II)
- Effects of Spinning Conditions on the Draw Resonance
of Polypropylene/Polyethylene Blends -

Young Cheri Kee and Sang Yong Kim

Department of Fiber and Polymer Science,
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received May 7, 1993)

요 약

PP에 PE를 용융혼합하여 방사 불안정성을 줄일 수 있는 방사조건에 대한 연구를 수행하였다. 연신공명에 대한 주파수 분석결과 harmonic overtone이 나타나고, 연신공명의 주기가 체류시간에 비례함을 밝혔다. PP에 PE를 혼합시킴으로써 연신공명을 줄일 수 있었으나 PE가 연속상이 되는 PE 함유량에서는 임계연신비보다 낮은 연신비에서 사절이 발생하였다. 또한 낮은 방사온도에서는 melt fracture 현상이 연신공명을 쉽게 일어나게 하는 요인으로 작용하여 PP/PE 혼합물의 방사 안정성을 저해하였다. 토출량이 같을 때 방사구 지름은 연신공명의 D_{max}/D_{min} 값에 영향을 미치지 않았고, 방사길이가 짧으면 임계연신비가 증가하였다. 방사구 L/D가 클 때에는 방사구 L/D가 연신공명에 영향을 미치지 않았으나 방사구 L/D가 짧을 때에는 임계연신비가 크게 저하되었다.

Abstract—The spinning conditions that could diminish the spinning instability of polypropylene/polyethylene blends were investigated. By frequency analysis, it was found that the draw resonance possessed harmonic overtones and the period of draw resonance was proportional to the residence time. By mixing PP with PE, the draw resonance was attenuated but the spin breakage occurred easily at high PE content where PE phases became continuous. The melt fracture of PE at low spinning temperature was the onset parameter of the draw resonance for PP/PE blends. The die diameter had not significant effect on the D_{max}/D_{min} value of draw resonance at the same flow rate. The critical draw ratio was decreased with increasing spin length. At high die L/D ratio, the draw resonance was not affected by the L/D ratio, but the critical draw ratio was significantly decreased as L/D ratio became small.

Keywords: polypropylene, polyethylene, blend, spinning instability, draw resonance, spinning condition.

1. 서 론

고분자물을 섬유상으로 만드는 용융방사 공정중에는 연신공명(draw resonance)등의 여러가지 방사 불안정성(instability)이 발생하여 최종 제품인 섬유의 품질에 커다란 영향을 미치고 또한 제품 생산성을 저하시키는 요인이 된다. 이러한 연신공명에 관하여 많은 학자들이 이론 및 실험 연구를 수행하여 왔다 [1-13].

지금까지의 실험논문 결과들 중 일부를 살펴보면, Donnelly와 Weinberger[2]는 섬유 굵기변동 폭이 임계연신비 이후에 직선적으로 증가함을 보여주었고, 연신공명의 개시(onset)는 토출량(flow rate)이나 방사길이(spin length)에 무관하며 연신비(draw ratio)에만 의존한다고 하였다. Ishihara와 Kase[3]는 방사길이 짧아지면 섬유 굵기변동 폭이 작아지므로 더 큰 방사구(die)에서 많은 토출량으로 동일한 굵기의 섬유를 생산할 수 있다고 하였다. Donnelly와 Weinberger[2], Ishihara와 Kase[3] 등은 준등온 조건(nearly isothermal condition)과 급격한 냉각조건하에서 뉴톤 유체(Newtonian fluid)의 임계연신비가 20 정도가 됨을 실험적으로 증명하였다. Bergonzoni와 Dicresce[4, 5], Vassilatos[6] 등은 고분자 용융물의 온도가 높으면 임계연신비가 증가함을 보여주었다. Vassilatos[6]는 작은 Stanton number에서 방사구의 직경이 커지고 토출량이 많아지면 불안정성이 증가한다고 하였다.

Han 등[7]은 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)에서는 연신공명 현상이 잘 나타나지 않고 폴리프로필렌(PP)에서는 잘 나타난다고 하였다. 혼합물에 대한 실험들을 보면, Santamaria와 White[8]는 PP, PB, HDPE 등에 LDPE를 50%까지 혼합하여 실험한 결과 LDPE 함유량이 증가함에 따라 용융탄성(melt elasticity)과 방사 안정성이 향상된다고 하였으며, Yoo[9]는 PP에 LDPE를 20% 첨가하여 본 결과 LDPE가 strain hardening 현상을 나타내므로 방사

불안정성을 줄인다고 하였다.

본 연구에서는 연신공명이 잘 일어나는 것으로 알려진 PP와 잘 일어나지 않는 LDPE를 용융혼합하여 연신공명이 일어나지 않는 최적의 혼합비와 그에 따르는 방사조건들을 살펴보고 주파수 분석을 통한 해석을 하고자 하였다.

2. 실 험

Table 1에 표시된 PP(대한유화주식회사)와 LDPE((주)한양화학)를 APV MP-200 Lab. Extruder를 사용하여 200°C에서 무게비 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100으로 각각 용융혼합하여 chip형태로 만들었다. 기와 김[10]이 사용한 용융방사 장치와 섬유 지름 측정 장치를 이용하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 주파수 분석과 주기

Fast Fourier Transformation(FFT) algorithm을 통하여 섬유 굵기 변동 주기를 살펴보았으며 그 대표적인 예를 Fig. 1에 나타내었다. 이 주파수 분석 결과를 보면 연신비에 따라 연신공명의 주기가 짧아지고 진폭은 커짐을 알 수 있으며, 연신공명이 충분히 발달하였을 때 제 2, 제 3의 공명주파수가 제 1 공명주파수의 2, 3배되는 곳에서 나타나는 harmonic overtones의 형태를 이루고 있다는 것을 볼 수 있다. 그러므로 연신공명의 지배방정식이 경계조건을 갖는 eigen value problem이라는 것을 추정할 수 있다.

주기와 체류시간(residence time)과의 관계를 살펴보기 위하여 기와 김[10]이 구한 정상상태에서의 방사구(die)로부터 거리에 따른 섬유의 지름 변화와 속도분포를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 여기에서 D와 v는 각각 임의의 위치에서 섬유의 지름과 속

Table 1. Grade and properties of PP and LDPE used for this experiment.

	Grade	MI(g/min)	Density(g/cm ³)	MP(°C)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	MWD
PP	5016H	15.0	0.90	164	37,000	225,000	5.7
LDPE	5321	3.0	0.92	104	21,000	151,000	7.3

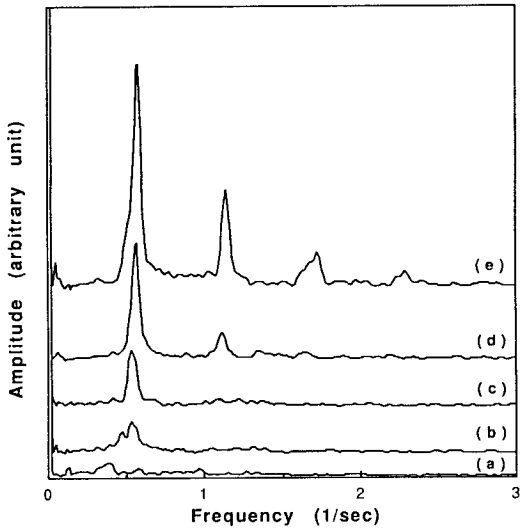


Fig. 1. Frequency response of diameter variation using FFT analysis at various apparent draw ratios.
(a) 4.2, (b) 8.13, (c) 9.73, (d) 11.54, (e) 15.47.

도이며 D_{swell} 은 최대 팽윤점에서의 섬유 지름이고 V_L 은 권취속도이다. V_0 를 초기속도, L_1 을 방사구로부터 섬유 지름을 측정된 곳까지의 거리라고 한다면 체류시간 t_{res} 를 Fig. 4(a)로부터 아래와 같이 표시할 수 있다.

$$t_{res} = \int_0^L \frac{dx}{v(x)} = \sum_{x=0}^L \frac{\Delta x}{v(x)}$$

$$\cong \sum_{x=0}^{L_1} \frac{\Delta x}{v(x)} + \frac{2(L-L_1)}{V_L + v(L_1)}$$

Fig. 5와 Fig. 6은 FFT를 이용하여 구한 주기와 위 식으로부터 구한 체류시간과의 관계를 그린 그림이다. 위의 근사식에 의하여 계산된 체류시간이 실제 체류시간보다 약간 짧게 근사화되었음을 감안하면 체류시간과 주기가 잘 비례하는 것을 보여준다. 연신공명이 충분히 발달된 후에는 연신공명의 주기가 크게 변하지 않는데 이것은 Fig. 4(b)와 같이 정상 상태에서의 속도분포가 II와 같은 형태를 이루는데 반하여 연신공명이 일어날 때에는 섬유의 굵은 부분의 속도분포는 III과 같이 되고 가는 부분에서는 I과 같이 되기 때문이다. 즉 섬유의 가는 부분보다 굵은 부분의 양이 많아 평균 체류시간이 정상상태로

가정했을 때보다 길어지기 때문이다.

3.2. 방사조건의 영향

PP와 PE의 혼합비율이 연신공명의 D_{max}/D_{min} 값에 미치는 영향을 살펴본 것이 Fig. 7이며 PE 함유량이 많아지면 연신공명이 시작되는 임계연신비가 증가하는 것을 보여주고 있다. PE 함유량이 50% 이상이 되면 임계연신비가 나타나지 않음을 보여주는데 이는 PE의 방사성(spinnability)이 나빠서 연신비가 커짐에 따라 조금씩 증가하는 섬유 굵기 변동이 PE의 방사성에 영향을 주어 임계연신비보다 낮은 연신비에서 사절(spin breakage)이 일어나기 때문이다. 박 등[11]은 이 blend system에서 PE 함유량이 50% 이상이 될 때 PE가 연속상이 되고, 쉽게 사절이 일어나는 결과를 보여주었다. 그러므로 연신공명이 잘 일어나는 PP에 연신공명이 잘 일어나지 않는 PE를 혼합시킴으로써 PP의 용융방사중에 일어나는 연신공명 현상을 감소시킬 수는 있지만 PE의 함유량이 많아져서 PE가 연속상이 되면 방사성이 크게 저하되는 것을 알 수 있다.

방사온도에 대한 영향을 살펴본 것이 Fig. 8이다. 방사온도 190°C와 200°C에서는 큰 차이를 보이지 않으나 180°C에서는 PE 함유량이 많아짐에 따라 임계연신비가 매우 낮아짐을 알 수 있다. 180°C에서 PE 함유량이 50% 이상일 때에는 낮은 연신비에서도 상당한 크기의 섬유 굵기 변동을 보이고 있는데 이것은 melt fracture 현상에 기인한 것으로 monitor를 통하여 확인하였다, 그러므로 낮은 방사온도에서는 melt fracture에 의한 섭동이 연신공명을 유발하여 임계연신비를 낮추게 되므로 PP에 PE를 혼합함으로써 방사 불안정성을 감소시킬 수 없음을 알 수 있다. 여기에서 비등온조건과 등온 조건이 큰 차이를 보이지 않고 있는데 이는 방사길이가 10 cm로 짧고 고화점에 도달하기 전에 냉각수에 들어가기 때문에 Ishihara와 Kase[3]의 실험과 다른 준등온조건이라고 할 수 있기 때문이다.

토출량이 PP/PE 혼합물의 연신공명에 미치는 영향을 살펴본 것이 Fig. 9이다. 토출량은 임계연신비에 큰 영향을 주지 않으나, 토출량이 증가하면 임계연신비 이후에 연신비가 증가하는데 따르는 연신공명의 D_{max}/D_{min} 값이 변하는 기울기가 증가하는 것을

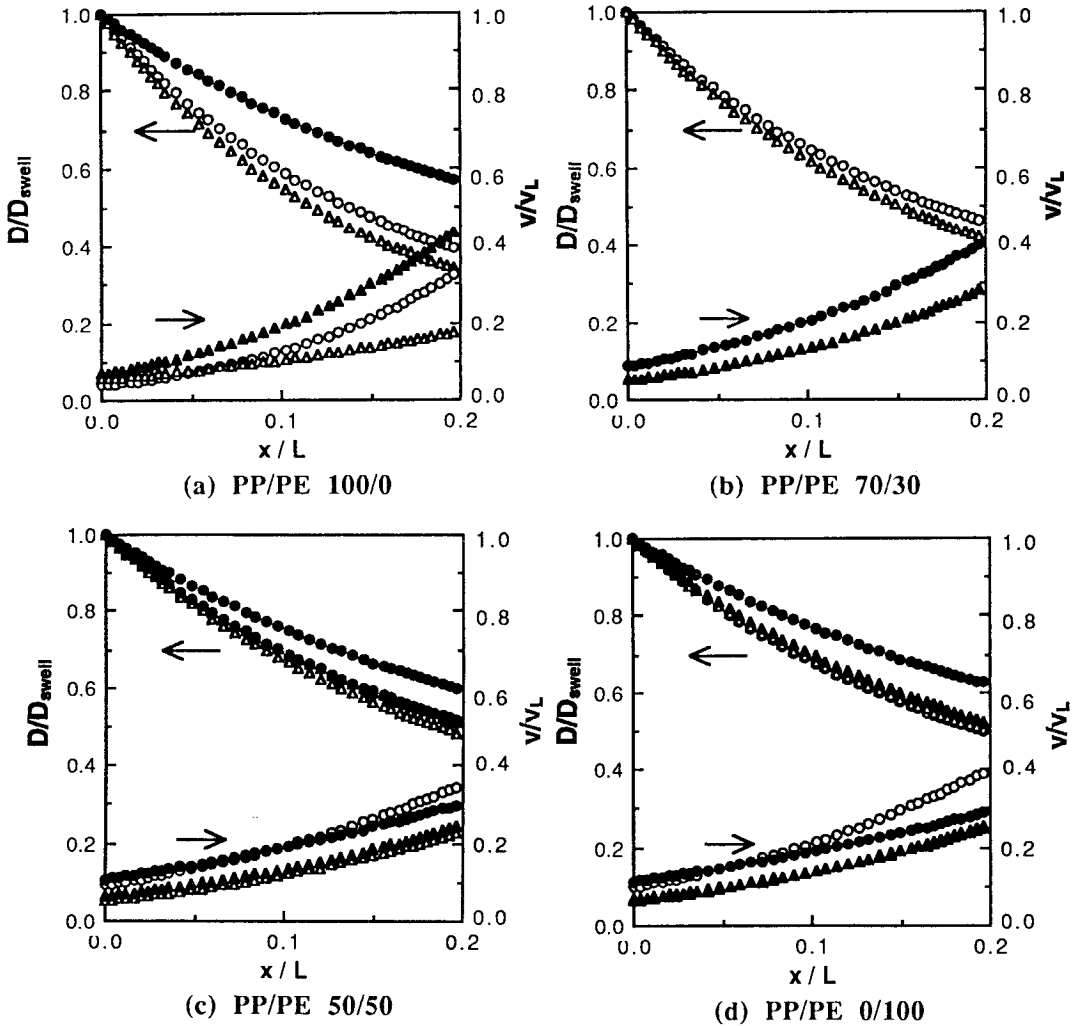


Fig. 2. Fiber diameter and velocity profiles of the blends along the spinline at 200°C.

Take up speed-flow rate: ○ 5 m/min-0.716 cc/min, △ 10 m/min-0.716 cc/min, ● 5 m/min-1.433 cc/min,

▲ 10 m/min-1.433 cc/min.

볼 수 있는데 이는 Donnelly와 Weinberger[3], Fisher와 Denn[12] 등의 실험 결과와 잘 일치한다.

Fig. 10에서는 방사길이가 짧은 조건에서 임계연신비가 증가하는 것을 보여준다. Yoo[9]는 방사길이가 짧아지면 D_{max}/D_{min} 값이 작아진다고 하였으며, Ishihara와 Kase[3], Vassilatos[6] 등이 Stanton number가 커지면 D_{max}/D_{min} 값이 감소한다는 결과와 일치한다. Fig. 11은 방사구 L/D 의 영향을 살펴본 것으로 L/D 4와 8은 큰 차이를 보이지 않고 있으나 L/D 2일 때에는 임계연신비가 매우 낮아짐을 알 수

있다. 이는 Yoo[9], 기와 김[10], Hagler[13] 등이 지적한 바와 같이 전단유동에 의한 고분자물의 배향이 신장유동에서의 연신공명에 영향을 미치지 때문이다. Fig. 12는 방사구 지름이 2배가 될 때 토출량, 초기속도 및 벽면에서의 전단속도가 같은 조건들(즉, 토출량 1, 4, 8배)에서의 연신공명의 주기와 D_{max}/D_{min} 값의 변화를 살펴본 것이다. 연신공명의 주기는 초기속도가 같은 조건에서 비슷한 경향을 보여주며, D_{max}/D_{min} 값은 토출량이 같은 조건에서 비슷한 경향을 보여주고 있다.

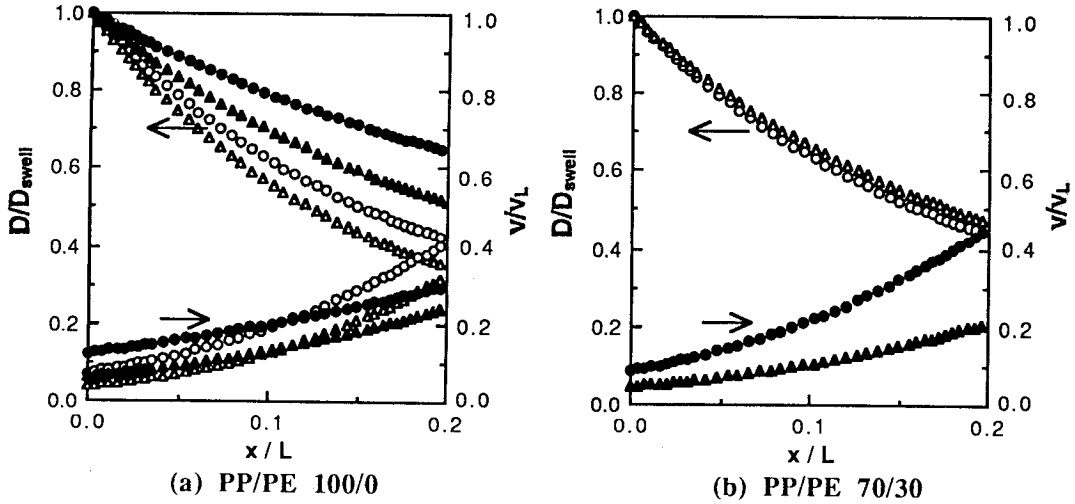


Fig. 3. Fiber diameter and velocity profiles of the blends along the spinline at 180°C.
 Take up speed-flow rate: ○ 5 m/min-0.716 cc/min, △ 10 m/min-0.716 cc/min, ● 5 m/min-1.433 cc/min, ▲ 10 m/min-1.433 cc/min.

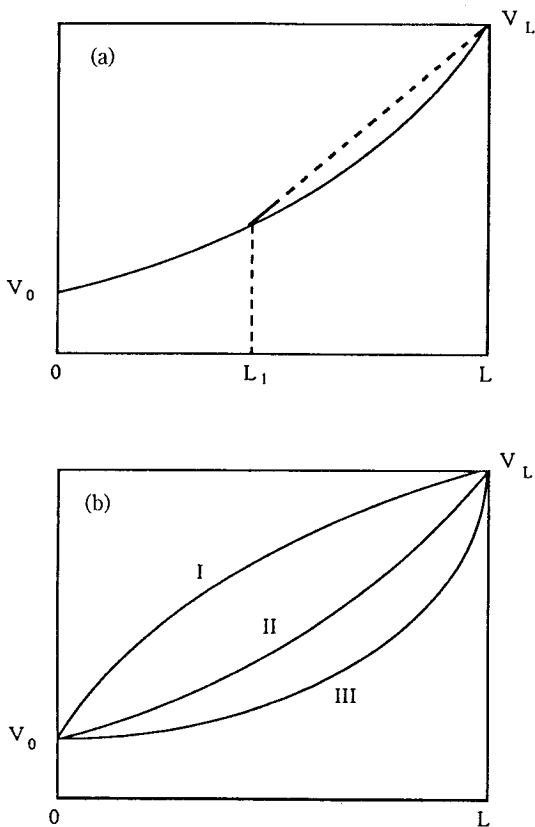


Fig. 4. Schematic diagrams of velocity profiles.

4. 결 론

연신공명에 의한 섬유 굵기 변동을 주파수 분석을 통하여 살펴본 결과 제 2, 3공명 주파수가 제 1 공명 주파수의 각각 2, 3배 되는 곳에서 나타나는 harmonic overtone을 보여주었으며, 연신공명의 주기는 체류시간과 잘 비례하는 결과를 보여주었다.

연신공명이 잘 일어나는 PP에 연신공명이 잘 일어나지 않는 PE를 용융혼합하여 방사함으로써 연신공명을 줄일 수 있으나, PE의 방사성이 나쁘기 때문에 PE가 연속상이 되는 PE 함유량 50% 이상에서는 사절이 쉽게 발생하는 문제가 있었다. 방사온도가 낮은 180°C에서는 PE가 melt fracture 현상을 일으키기 때문에 PP에 PE를 첨가하는 것이 오히려 낮은 연신비에서도 PP의 연신공명을 일으키게 하는 요인으로 작용하였다. 방사온도가 높을 때에는 방사온도가 연신공명에 큰 영향을 주지 않았으며, 토출량의 변화는 임계연신비에 영향을 주지 않았으나 토출량이 증가함에 따라 임계연신비 이후에 D_{max}/D_{min} 값이 증가하는 기울기가 커졌다. 방사구의 지름이 다르더라도 토출량이 같은 조건에서는 연신공명의 D_{max}/D_{min} 값이 비슷한 경향을 보여주었다. 방사길이가 짧으면 임계연신비가 증가하여 방사안정성을 향상시켰으며, 방사구 L/D 가 충분히

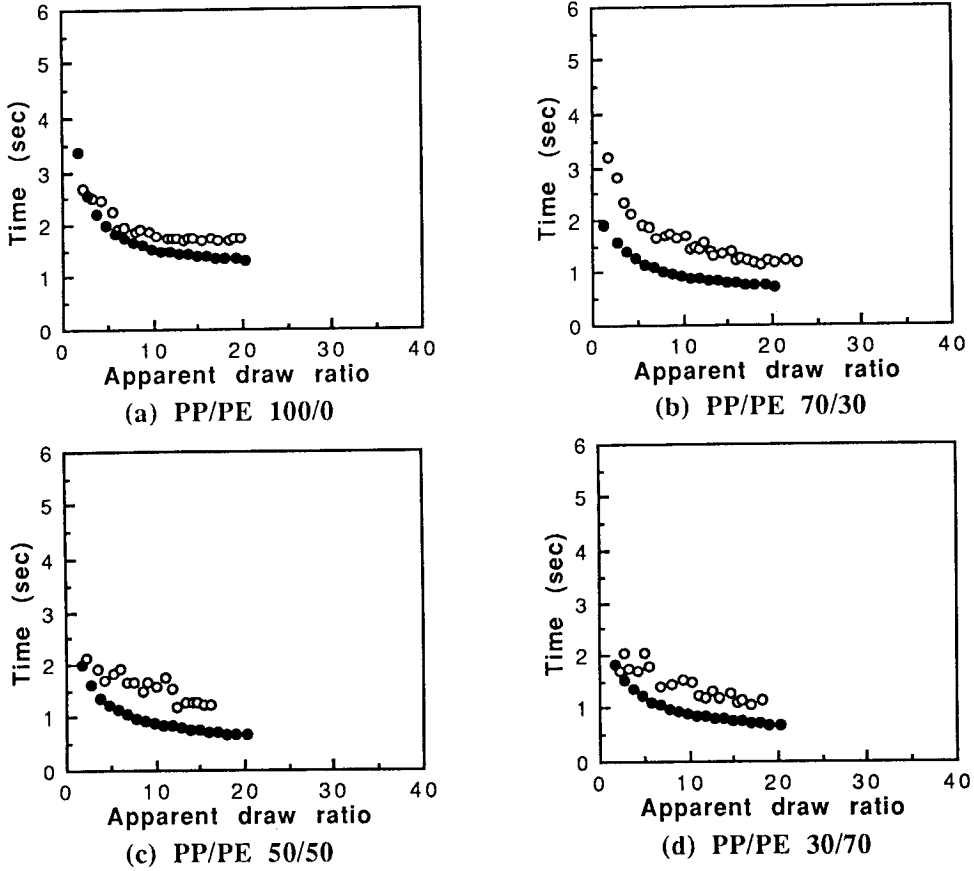


Fig. 5. Period of draw resonance and residence time vs. apparent draw ratio.
 Isothermal 200°C ; Die diameter 1 mm, L/D 4 ; Flow rate 2.30 cc/min ; Spin length 10 cm.
 ○ Period, ● Residence time.

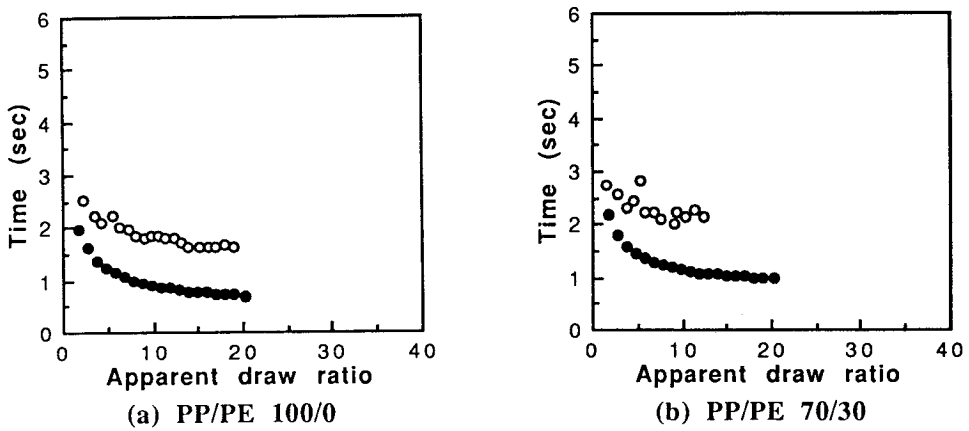


Fig. 6. Period of draw resonance and residence time vs. apparent draw ratio.
 Isothermal 180°C ; Die diameter 1 mm, L/D 4 ; Flow rate 2.30 cc/min ; Spin length 10 cm.
 ○ Period, ● Residence time.

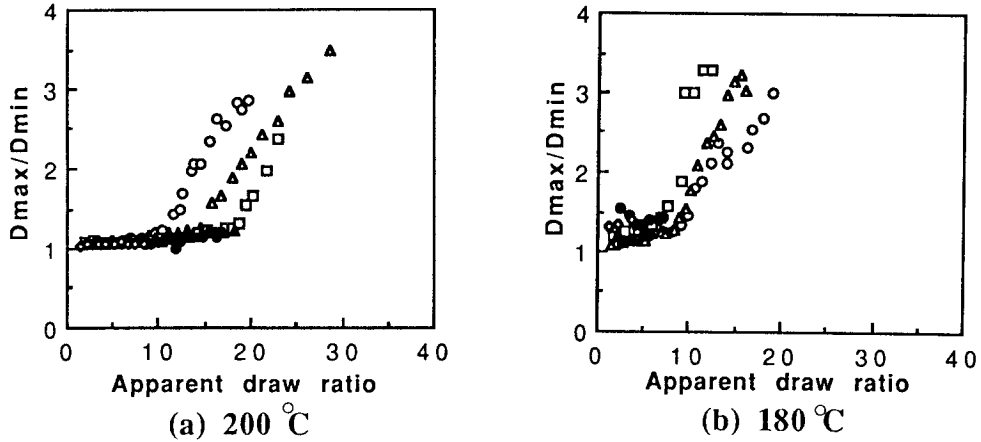


Fig. 7. Effect of blend ratio on the D_{max}/D_{min} value of draw resonance at two spinning temperatures. Spin length 10 cm ; Die diameter 1 mm, L/D 4 ; Flow rate 2.30 cc/min ; Isothermal ; Blend ratio: ○ PP/PE 100/0, △ PP/PE 90/10, □ PP/PE 70/30, ● PP/PE 50/50, △ PP/PE 30/70, ◇ PP/PE 0/100.

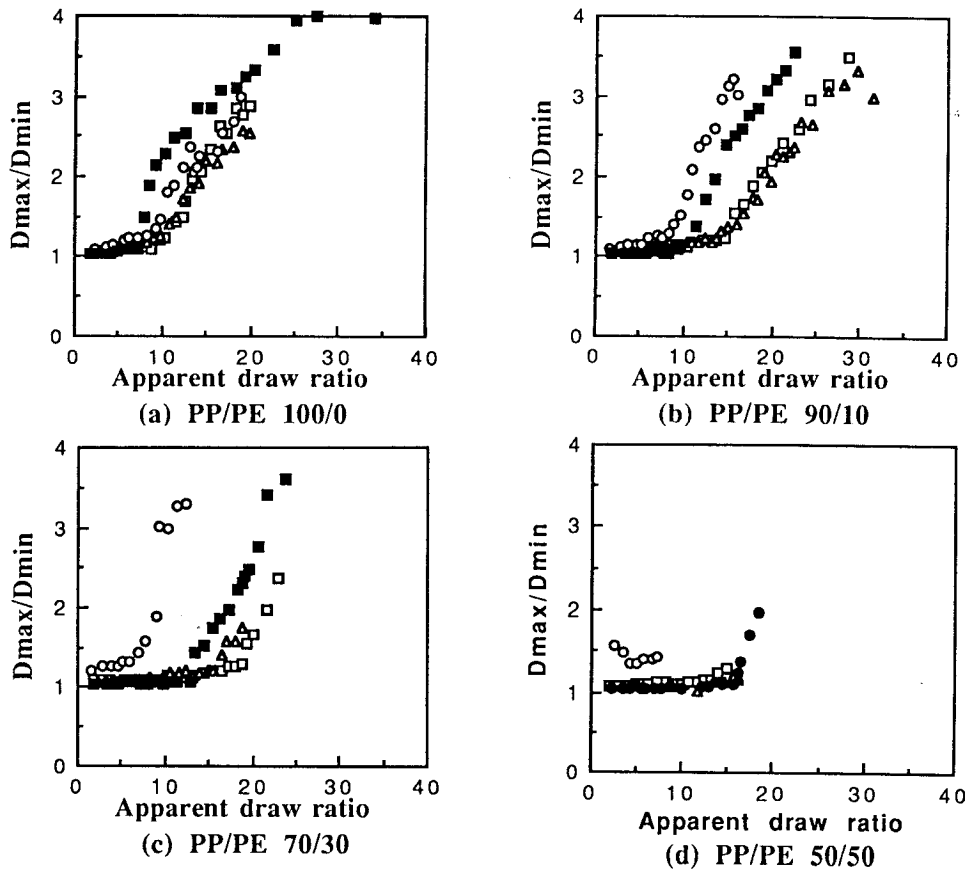


Fig. 8. Effect of spinning temperature on the D_{max}/D_{min} value of draw resonance. Spin length 10 cm ; Die diameter 1 mm, L/D 4 ; Flow rate 2.30 cc/min ; Spinning temperature: ○ 180°C isothermal, △ 190°C isothermal, □ 200°C isothermal, ■ 200°C non-isothermal.

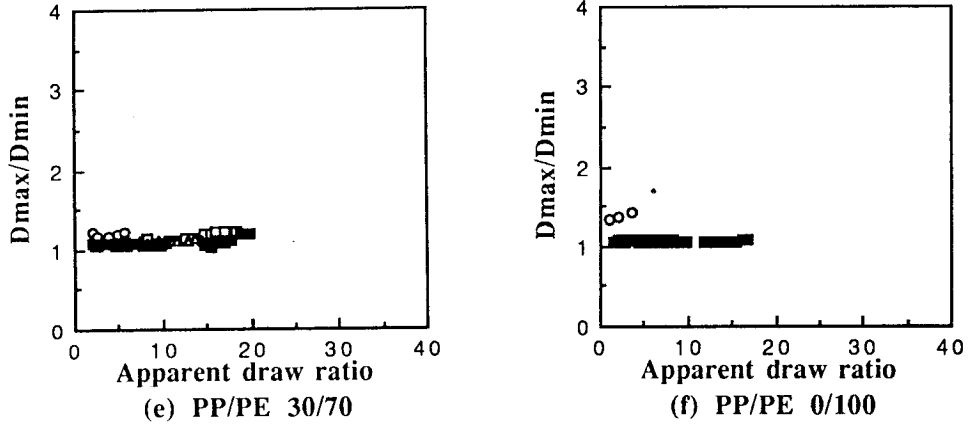


Fig. 8. Continued.

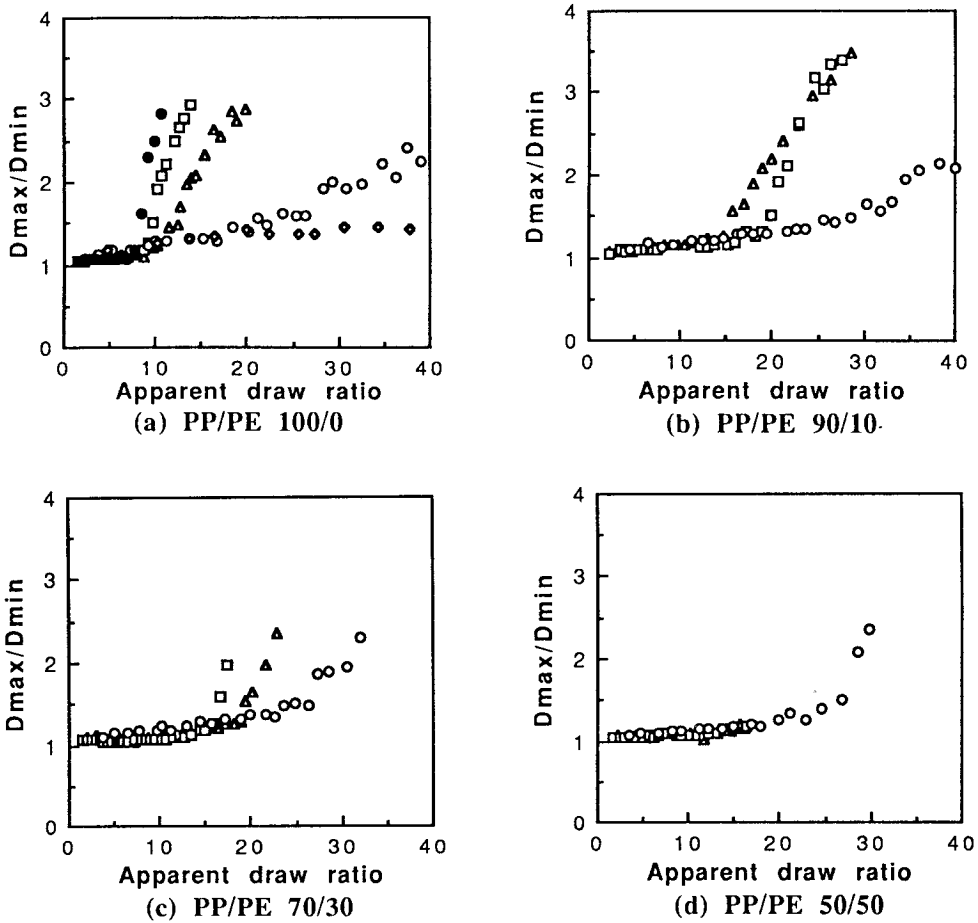


Fig. 9. Effect of flow rate on the D_{max}/D_{min} value of draw resonance.
 Spin length 10 cm ; Die diameter 1 mm, L/D 4 ; Isothermal 200°C ; Flow rate : \diamond 0.58 cc/min,
 \circ 1.15 cc/min, \triangle 2.30 cc/min, \square 3.45 cc/min, \bullet 4.60 cc/min.

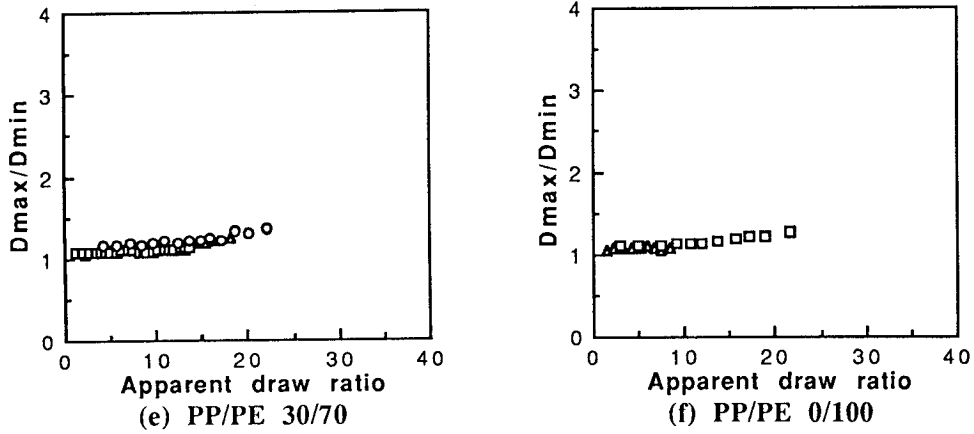


Fig. 9. Continued.

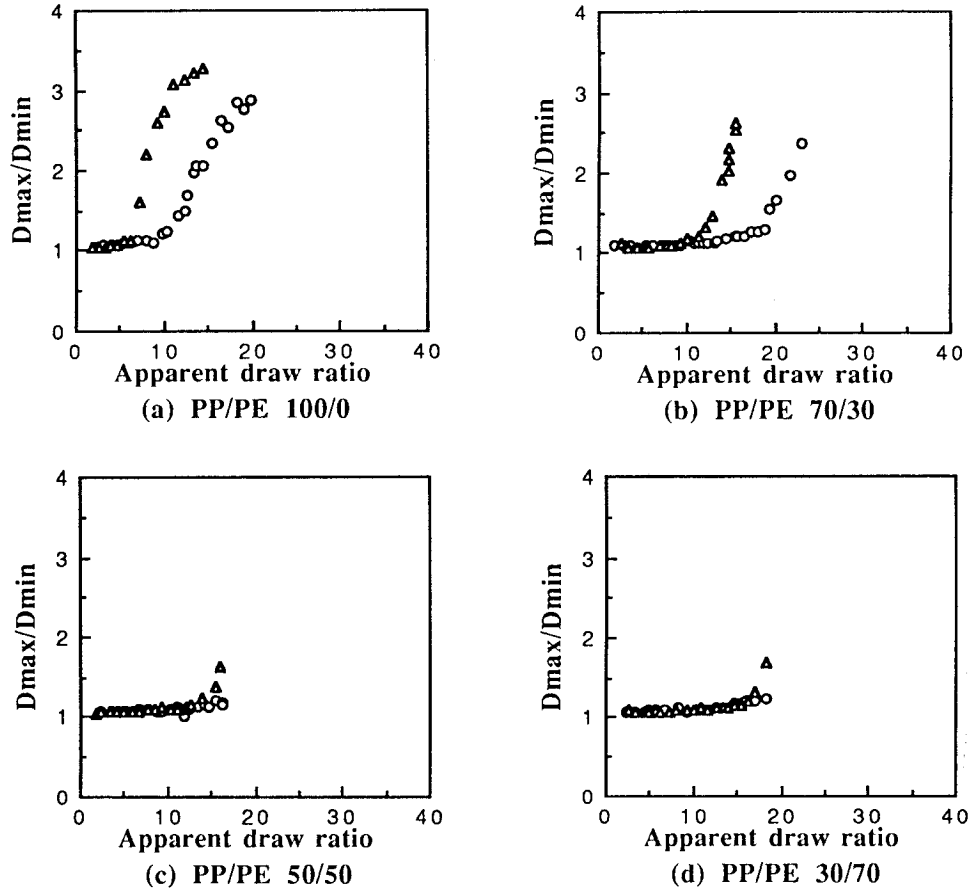


Fig. 10. Effect of spin length on the D_{max}/D_{min} value of draw resonance.

Isothermal 200°C ; Die diameter 1 mm, L/D 4 ; Flow rate 2.30 cc/min ; Spin length : ○ 10 cm, △ 12 cm.

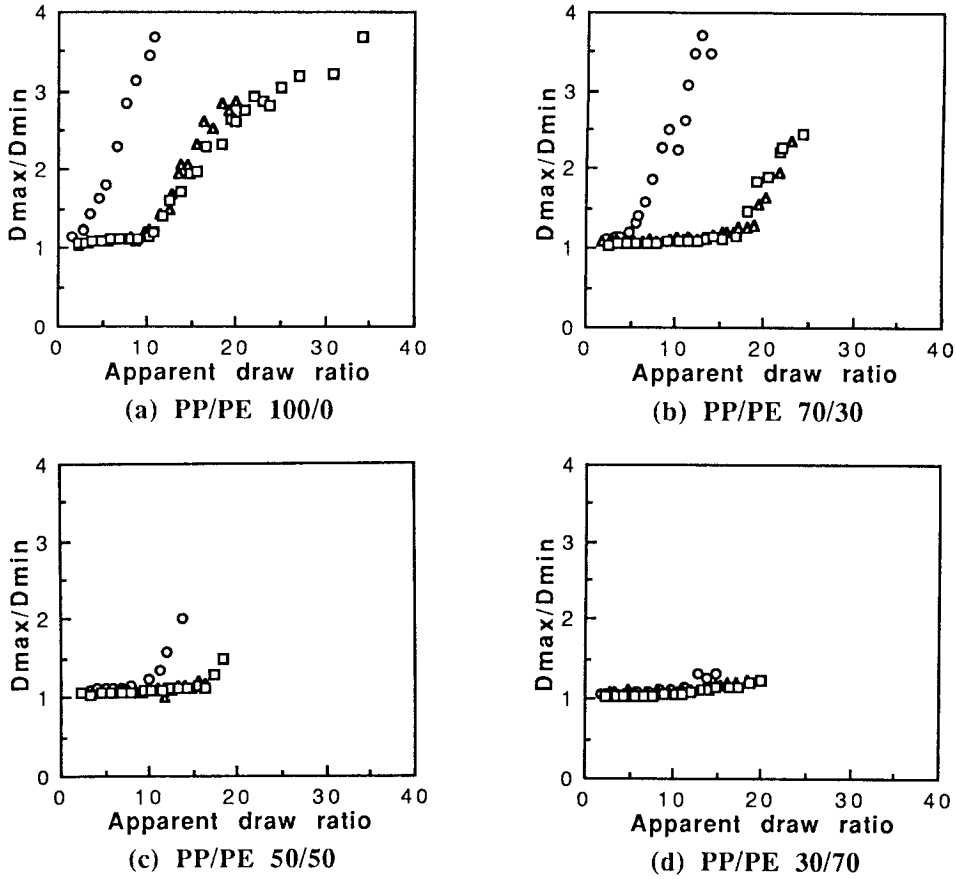


Fig. 11. Effect of die L/D ratio on the D_{max}/D_{min} value of draw resonance. Isothermal 200°C ; Flow rate 2.30 cc/min ; Spin length 10 cm ; Die diameter 1 mm ; L/D : ○ 2, △ 4, □ 8.

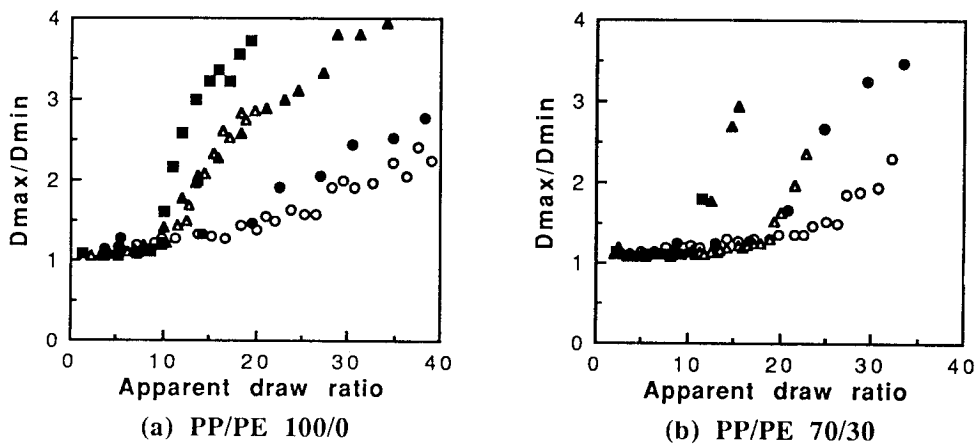


Fig. 12. Effect of die diameter on the D_{max}/D_{min} value of draw resonance at various flow rates. Isothermal 200°C ; Spin length 10 cm ; Die L/D 4, Diameter-Flow rates : ○ φ 1 mm, 1.15 cc/min, △ φ 1 mm, 2.30 cc/min, ● φ 2 mm, 2.30 cc/min, ▲ φ 2 mm, 4.60 cc/min, ■ φ 2 mm, 9.20 cc/min.

클 때에는 방사구 L/D가 연신공명에 영향을 주지 않았으나, L/D가 짧은 2에서는 임계연신비가 매우 낮아져서 방사 불안정성을 크게 하였다.

감 사

본 연구에 한국과학재단(과제번호 : 901-1006-006-2)의 지원에 의한 것으로 관계당국에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. C.J.S. Petrie and M.M. Denn, *AIChE J.*, **22**, 209 (1976).
2. G.J. Donnelly and C.B. Weinberger, *I & EC Fundam.*, **14**, 334 (1975).
3. T. Matsuo and S. Kase, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 367 (1976).
4. A. Bergonzoni and A.J. Dcrease, *Polym. Eng. Sci.*, **6**, 45 (1966).
5. A. Bergonzoni and A.J. Dcrease, *Polym. Eng. Sci.*, **6**, 50 (1966).
6. G. Vassilatos, *68th Annual Meeting of AIChE*, Los Angeles, Calif., (1975).
7. C.D. Han, R.R. Lamonte and Y.T. Shah, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 3307 (1972).
8. A. Santamaria and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 209 (1986).
9. H.J. Yoo, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 192 (1987).
10. 기영철, 김상용, 유변학, **4**, 148 (1992).
11. 박중휘, 기영철, 김상용, 한국섬유공학회지, **30**, 217 (1993).
12. R.J. Fisher and M.M. Denn, *AIChE J.*, **22**, 236 (1976).
13. G.E. Hagler, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 121 (1981).