

# 초고속 방사의 이론적 고찰

## 1. 개요

나일론 6의 용융방사는 1950년대에 공업화가 시작되었는데, 최근에는 고속방사를 통해 기존의 방사방법으로 제조된 섬유의 물성을 유지함과 동시에 공정을 단순화시키는 것이 가능해졌다. 특히 나일론 6의 경우, 고속방사로 제조된 섬유는 기존의 저속방사로 제조된 섬유와 비교하여 다른 모폴로지를 갖게된다. 방사속도에 따른 섬유의 물성을 살펴보기로 하자.

Figure 1은 필라멘트가 보빈에 감긴 후 경과한 시간에 따른 복굴절률의 변화를 나타낸다. 섬유를 제조한 후 짧은 시간 후에 복굴절률이 급격하게 증가하고 500-3000m/min에서 방사된 섬유에 대하여 시간에 따른 변화는 S자형태를 갖는다. 4000m/min이상의 속도에서는 복굴절률이 방사후에 작은 변화만을 보인다. 나일론 6 섬유의 결정화는 수분에 의해 쉽게 유도되는데 수분은 섬유표면에 침투가 가능하다. 이와같이 복굴절률의 경시효과는 섬유표면에서 시작되는 결정화에 기인할 수 있다.

Figure 2는 복굴절률의 권취속도 의존성을 보여준다. 여기에서 방사된 섬유는 25°C, RH 50%에서 (1) 오랜 시간, (2) 3분, (3)0시간 동안 보관된 것이다. (3)의 경우는 관찰한 간섭무늬의 변화로부터 외삽한 값이다. 동일한 방사속도에서 방사된 섬유에 대해 장시간 보관한 것과 3분 혹은 0시간 보관한 것의 복굴절률의 차이는 방사후 결정화도의 변화와 일치하는 것으로 보인다. 복굴절률의 증가는 2000m/min에서 극대를 보인다. 복굴절률의 증가는 나일론 6 섬유의 구조적 불안정성의 척도로 사용될 수 있다.

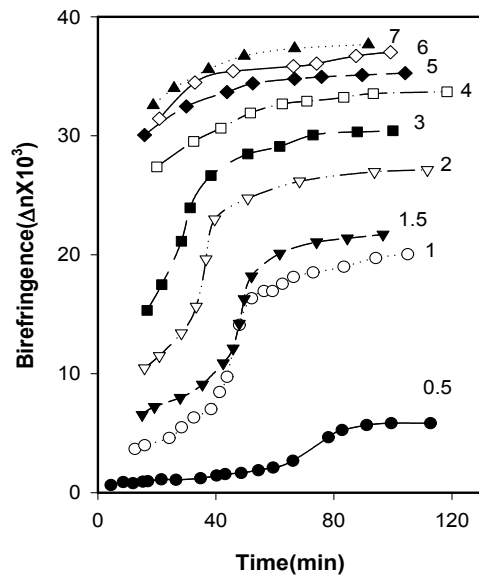


Figure 1. Change in birefringence of as-spun Nylon 6 filaments with time after spinning. Take-up velocity(km/min) indicated.

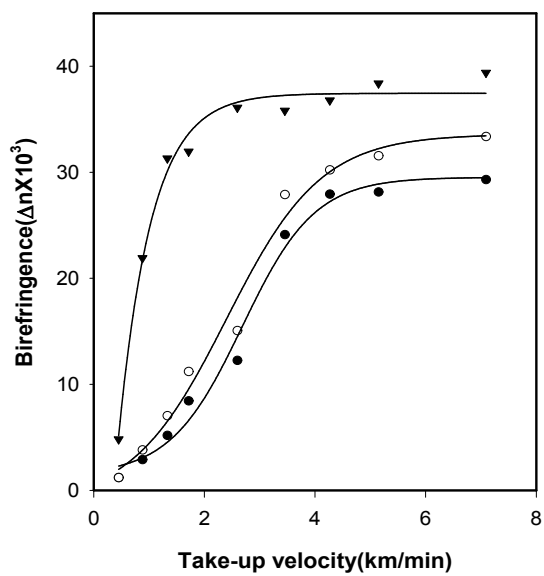


Figure 2. Birefringence of as-spun Nylon 6 filaments vs. take-up velocity(km/min). (●: Immediately after spinning; ○: 3min after spinning; ▼: After prolonged conditioning)

## 2. 미세구조

Figure 3은 미연신사의 밀도와 권취속도의 관계를 나타낸다. 밀도의 변화는 권취속도 3000m/min에서 변화하기 시작하는데 이때의 복굴절률은 0.035이고 이보다 낮은 복굴절률 영역에서는 상수값을 갖는다. 이러한 일정한 밀도는 권취속도에 아주 민감한 복굴절률과 비교하면 방사후 결정화의 결과로 생각될 수 있다. 3000m/min이상의 속도에서 복굴절률이 약간 변하는 반면에 밀도가 급격히 증가하는 것은 섬유구조 형성기구에 극적인 변화가 있음을 암시한다.

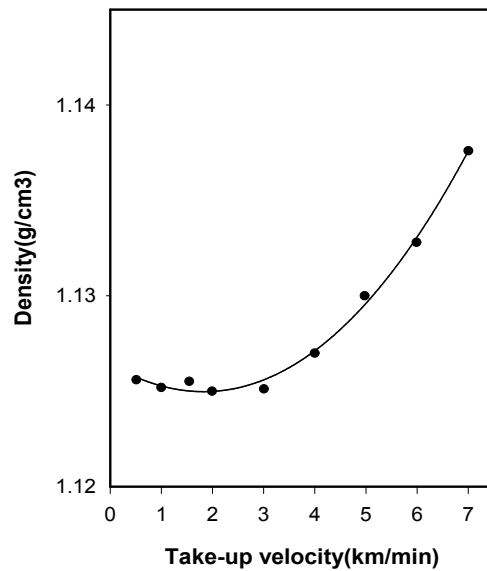


Figure 3. Density of as-spun Nylon 6 filaments vs. take-up velocity(km/min).

Figure 4는 나일론 6 섬유의 WAXS와 SAXS 패턴을 보인다. 나일론 6에 있어서  $\alpha$ ,  $\gamma$ , h(의육방정계) 3가지의 다결정구조가 존재한다고 보고되었는데,  $\gamma$ 와 h는 WAXS에서 쉽게 분리할 수 없다. Stepaniak등의 방법으로  $\alpha$ 와  $\gamma$

+h형의 분율을 계산하여 결과를 복굴절률에 대하여 Figure 5에 도시하였다. 복굴절률이 0.035일 때  $\alpha$ 와  $\gamma$ +h형의 분율에 있어 현저한 변화가 생긴다. 이 지점으로부터 밀도의 증가와 더불어  $\alpha$ 형은 감소하고  $\gamma$ +h형은 증가한다. 0.037~0.04의 복굴절률 범위에서  $\alpha$ 형은 다시 증가하고  $\gamma$ +h형은 감소한다. 미연신사의 열처리도중에  $\alpha$ 형의 분율은 항상 증가한다. 특히 저속에서 방사된 섬유(1000m/min)의 경우에는  $\alpha$ 형의 분율이 크다. 의욕방정계 결정인 h형결정은 열처리에 의해 쉽게  $\alpha$ 나  $\gamma$ 형으로 전이한다. 그러나, 열처리에 의해  $\alpha$ 와  $\gamma$ 형간의 전이는 발견되지 않는다. 배향되지 않은 무정형 분자쇄는 오직  $\alpha$ 형만으로 변화한다.

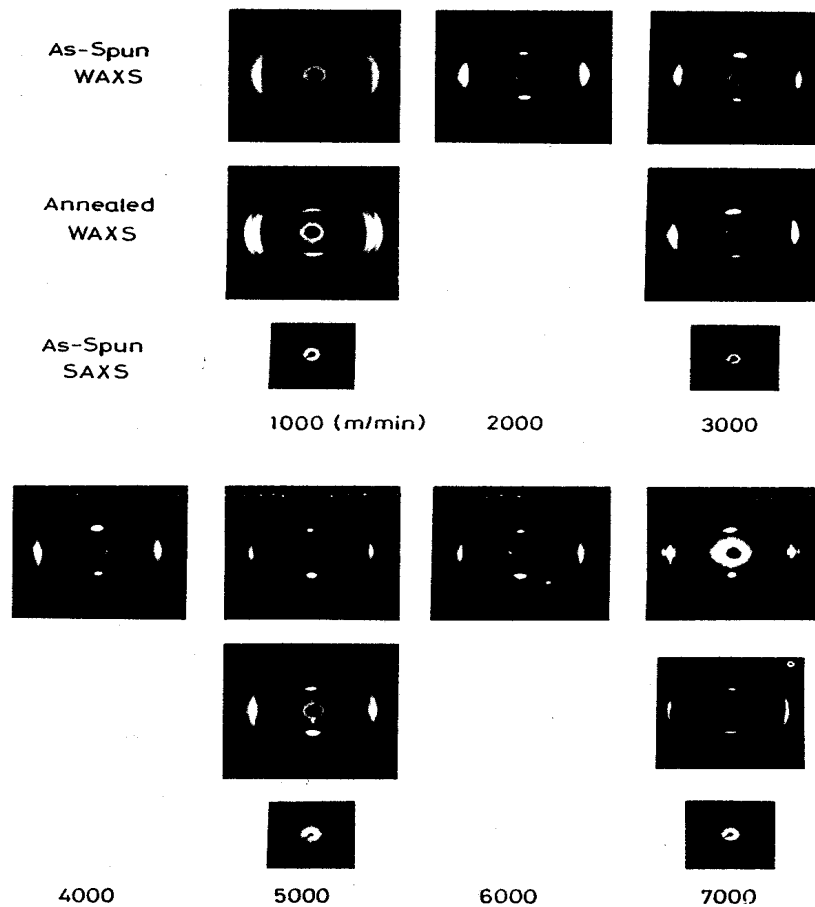


Figure 4. WAXS and SAXS patterns of as-spun Nylon 6 filaments and annealed in free state at 180°C.

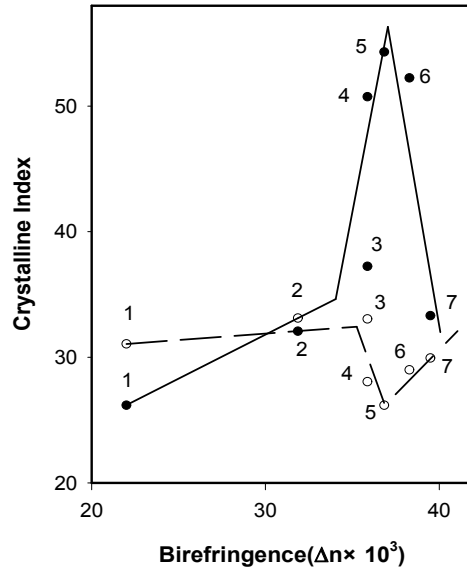


Figure 5. Crystalline indices for  $\alpha$  and ( $\gamma$ +h) forms in as-spun Nylon 6 filaments vs. birefringence. Solid line and filled circles,  $1\gamma$ +h; dotted line and open circles,  $1\alpha$ .

위와같은 사실로부터 방사선상에서 다결정 형태의 발현은 다음과 같이 설명할 수 있다. 권취속도의 증가와 더불어 분자 배향은 증가하고 배향된 분자들이 섬유축방향으로 질서있게 모여든다. 이와같이 섬유의 의육방정계 결정의 양과 배향도는 권취속도에 따라 증가한다. 그러나 불충분한 배향과 방사선상에서의 급격한 냉각으로 결정화가 되지 않는다. 이와 같이 급냉된 분자들은 열처리나 방사후 얼마간의 컨디셔닝에 의해 쉽게 결정화된다. 4000m/min이상의 방사속도에서는 방사선상에서 분자배향과 결정화가 일어난다. 분자배향 하에서 결정화는  $\gamma$ 형을 만들수도 있다. 이와같이  $\gamma$ +h의 강도는 5000m/min까지 권취속도의 증가에 따라 증가한다. 5000~7000m/min의 범위에서  $\gamma$ +h 강도의 감소는 섬유단면의 방사선 방향에서의 구조변화에 기인한다.

### 3. 역학적 성질

Figure 6과 Figure 7은 미연신 나일론 6섬유에 대하여 권취속도가 초기탄성 계수, 파단신도, 강력, 그리고 항복응력에 미치는 영향을 보인다. 파단신도는 80%까지 단조감소하며 강력, Young's modulus, 그리고 항복응력은 권취속도에 따라 증가하지만 대략 5000m/min에서 극대값에 다다른다. 5000m/min 이상의 속도에서 물성의 저하는 섬유 단면에서 분자배향의 방사선방향 변화에 관련된다.

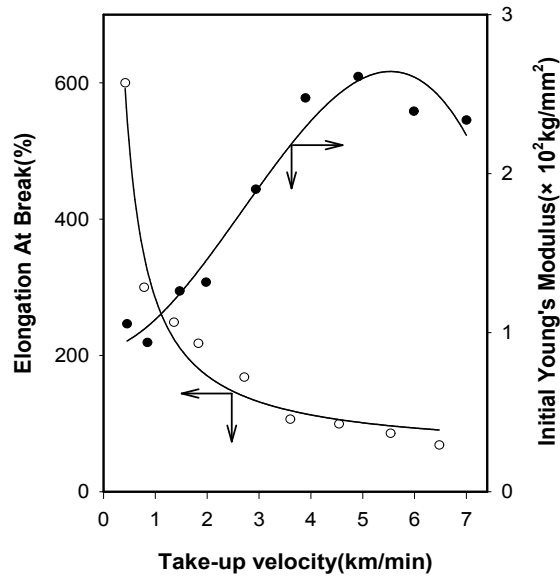


Figure 6. Initial Young's modulus and elongation at break for as-spun Nylon 6 filaments vs. take-up velocity(km/min).

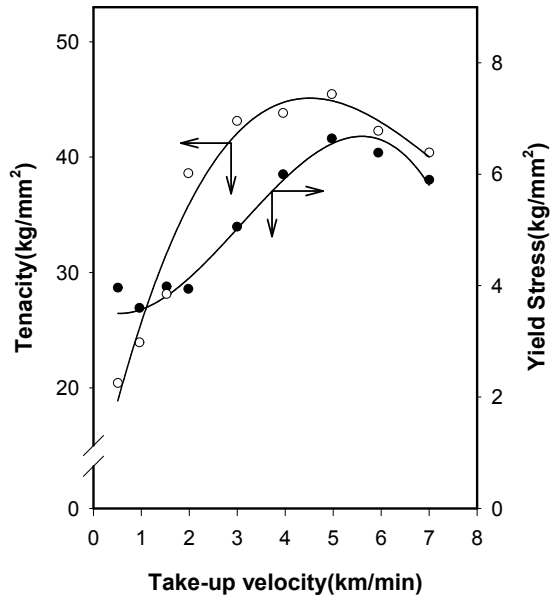


Figure 7. Tenacity and yield stress of as-spun Nylon 6 filaments vs. take-up velocity(km/min).