

등방성 핏치의 용융 방사시 연신거동

윤요림 · 주창환* · 이보성

충남대학교 공과대학 화학공학과

*충남대학교 공과대학 섬유공학과

(1989년 2월 20일 접수, 1989년 8월 16일 채택)

Extensional Behavior of Isotropic Pitch During the Melt Spinning

Yo Rim Yun, Chang Whan Joo*, and Bo Sung Rhee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University, Daejeon, Korea

*Dept. of Textile Eng., College of Eng., Chungnam National University, Daejeon, Korea

(Received 20 January 1989; accepted 16 August 1989)

요 약

핏치의 연신거동을 규명하기 위하여 연신점도를 새로운 방법으로 측정하였다. 새로이 제시된 연신력 측정 방법은 허용 오차 3.6% 이내에서 신뢰성이 검증되었으며, 핏치 방사시 실측한 장력은 순수 연신에 의한 유변학적 힘임을 밝혀내었다. 또한 핏치의 연신거동을 점탄성 이론 모델식에 의해 계산된 값과 실험값을 비교 검토한 결과, 핏치의 연신점도는 연신율에 무관하고 전단점도의 세배가 되는 거동을 보임으로써 등방성 핏치의 방사성은 탄성 효과보다 점성효과에 의존함을 알 수 있었고, 아울러 점탄성 이론 모델식으로 계산한 연신점도는 relaxation time 이 0에 접근할 때 0.6% 오차범위 내에서 실험값과 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

Abstract—A newly developed method for the measurement of extensional viscosity was introduced to investigate the extensional behavior of pitch during melt spinning. The confidence of this method was confirmed with the 3.6% of tolerance limit.

The theoretical equation based on the viscoelastic model to calculate the extensional viscosity was proposed and its results were compared with experimental data. The spinnability of the isotropic pitch would be depended more viscous rather than elastic effect since the extensional viscosity found was of pitch independent of drawing ratio. During the melt spinning of pitch, measured force was rheological force by the extension. Therefore, inertia, gravity, air drag force was negligible.

1. 서 론

핏치를 원료로 한 고탄성 고강도의 새로운 탄소섬유는 그 특성의 우수성으로 인하여 연구가 활발히 진행되고

있다. 일반적으로 핏치계 탄소섬유는 석탄의 콜탈이나 석유의 잔류오일을 탄소섬유 제조하기에 알맞도록 개질한 후 용융 방사하여 핏치 섬유를 얻고 이 핏치를 산화탄화하여 최종 제품을 얻고 있다[1, 2].

탄소섬유 제조공정에서 방사(spinning)공정은 유변학적 거동이 지배하는 단계로 섬유 배향, 기계적 강도, filament 직경 등과 같은 인자를 결정하게 된다. 이와 같이 중요한 피치 유변학에 관한 연구는 전단거동과 연신거동으로 대분할 수 있다.

그러나 피치의 연신거동은 근래 피치가 탄소섬유의 출발물질로 대두되었기 때문에 이것에 대한 연구는 거의 없는 형편이다. 또한 피치의 연신거동에 관한 연구가 활발하지 못했던 것은 피치 연신거동이 갖는 기하학적 복잡성 때문에 현존하는 측정 기종이 없다는 것이다. 대체로 연신거동은 연신율과 연신력을 측정하여 연신점도 변화를 연구한다.

현재까지 알려진 연신점도 측정방법으로는 다음과 같은 네 가지가 있다. Munstedt[3]은 등온으로 유지할 수 있는 분위기에서 시료를 수직으로 걸은 후 일정한 연신력을 가하여 한정된 연신을 범위에서 연신점도를 측정하였다. 이 방법은 Vinogradov[4]가 행한 실험에 기초를 두고 있다. 이러한 실험방법은 연신율의 범위가 한정된다는 단점이 있어 Meissner[5]는 시료를 수평으로 등온분위기의 rotary clamps에 물려놓고 clamps를 회전시켜 무한의 연신을 범위에서 연신점도를 측정하였다. 이 두 방법은 고무와 같은 탄성있는 고상(solid phase)의 시료는 쉽게 측정할 수 있는 반면에 액상의 시료는 측정할 수 없다는 단점이 있다.

그러므로 Fuller[6]는 아주 묽은 용액의 연신점도를 측정할 수 있는 새로운 방법을 제시하였다. 마주 바라보는 노즐을 통해 등온조건에서 시료를 사출하여 그때 걸리는 힘을 측정하고 노즐간의 거리와 부피유속으로부터 연신율을 측정하였다.

또 다른 방법으로 Lee[7]는 노즐로부터 나온 시료를 권취하고, 권취로 인한 노즐이 아래로 당겨지는 위치변위를 힘으로 변환시켜 연신력을 측정하였으며, 연신율은 thread line의 직경변화를 측정하여 구하였다. 일반적으로 섬유방사시 섬유방사 장력은 tension meter로 측정하여 연신력을 구하고 연신율은 섬유직경구배로 측정해 구한다[8, 9]. 이상과 같은 측정방법에서 피치의 연신점도 측정은 각기 해결하기 어려운 실험기술적 난점을 안고 있어 개량된 실험방법이나, 새로운 실험방법이 연구되어야 한다. 이에 본 연구는 피치 연신거동의 특성인 연신점도를 측정함에 있어 새로운 방법으로 연신력을 측정하여 연신점도를 구하였다. 그러므로 제시된 새로운 연신력 측정방법의 신뢰성을 검토하고 실측한 연신점도를 이론적으로 점탄성 모델로 해석하는 데 그 목적이 있다.

2. 이 론

2-1. 연신흐름

일반적으로 점도는 전단점도(shear viscosity)와 연신점도(shear free viscosity)로 구분할 수 있으며, 또한 연신흐름은 연신되는 기하학적 구조에 따라 일축연신흐름(uniaxial extensional flow), 이축연신흐름(biaxial extensional flow)과 평면연신흐름(planar extensional flow) 등 세 유형으로 나타낼 수 있다.

본 연구에서 연신흐름이라 함은 섬유방사와 같은 고분자가공에서 중요한 흐름으로 대두되는 일축연신흐름을 말하며, 그때 점도를 연신점도라 한다.

정상상태흐름에서 연신율(extensional rate)은 시간에 무관한 함수이므로 연신흐름의 유선(stream line)은 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다.

연신흐름에서의 속도장은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_x = -\frac{\dot{\gamma}_E}{2} \cdot x \quad (1)$$

$$V_y = -\frac{\dot{\gamma}_E}{2} \cdot y \quad (2)$$

$$V_z = \dot{\gamma}_E \cdot z \quad (3)$$

또한 물질함수인 점도함수는 두 개의 법선변형력차(normal stress differences)로 다음과 같이 표시된다.

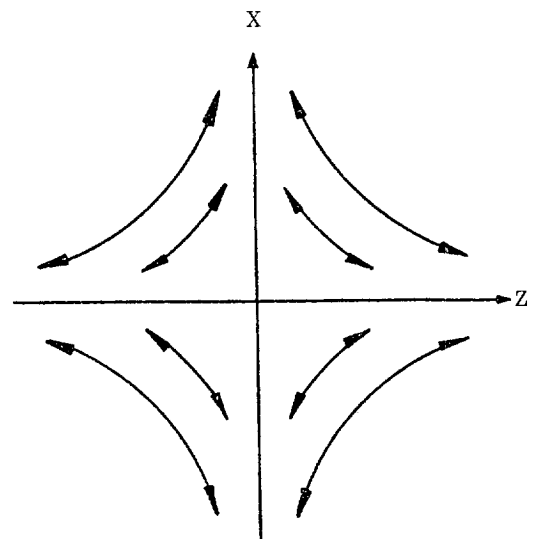


Fig. 1. Extensional flow at the steady state.

$$\tau_{zz} - \tau_{xx} = -\eta_1 (\dot{\gamma}_E) \cdot \dot{\gamma}_E \quad (4)$$

$$\tau_{yy} - \tau_{xx} = -\eta_2 (\dot{\gamma}_E) \cdot \dot{\gamma}_E \quad (5)$$

일축연신흐름에서는 $\eta_2 = 0$ 이므로 연신점도는 식 (6)과 같이 정의된다.

$$\eta_E (\dot{\gamma}_E) = \eta_1 (\dot{\gamma}_E) = -\frac{\tau_{zz} - \tau_{xx}}{\dot{\gamma}_E} \quad (6)$$

2-2. 연신점도와 전단점도의 관계

오늘날 방사성의 Criterion은 일정하지 않지만, 모든 방사성 액체는 점성과, 법선변형력효과(normal stress effect) 즉 탄성효과(elastic effect)를 나타낸다고 인정하고 있다. 그래서 유체를 해석하기 위하여 순수 점성효과만 나타내는 dashpot과 순수 탄성효과만 나타내는 스프링이 연결된 여러 가지 형태의 모델을 생각해 볼 수 있다. 예를 들면, 정상상태흐름(steady-state flow) 가정 하에서 Three-constant oldroyd model의 연신점도와 전단점도의 관계를 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\eta_E = 3\eta_0 \left(\frac{1 - \lambda_2 \dot{\gamma}_E}{1 - \lambda_1 \dot{\gamma}_E} \right) \approx 3\eta_0 (1 + \lambda_1 - \lambda_2) \dot{\gamma}_E \quad (7)$$

$$0 \leq \lambda_2 < \lambda_1$$

위 식에서 λ_1 은 완화시간(relaxation time)이라고 정의되고, 만일 λ_1 값이 zero 일 경우에는 연신점도는 전단점도의 3배가 된다는 Trouton viscosity로 표시되며 λ_1 값이 Zero가 아닐 때에는 연신율에 따라 증가한다고 해석할 수 있다.

3. 실험

3-1. 실험재료

석유계 피치는 (주)유공에서 생산되는 납사잔류오일을 열처리하여 제조하였다. 피치물성은 Table 1에 나타내었다.

3-2. 실험장치

방사시 점도를 측정하기 위하여 설계 제작된 실험장치는 연신점도 뿐만 아니라 전단점도도 측정할 수 있다

Table 1. The characteristics of petroleum pitch

Softening Point (°C)	166
Q.I (wt %)	0.61
B.I (wt %)	17.79
H.I (wt %)	70.89
Density (g/cm ³)	1.2

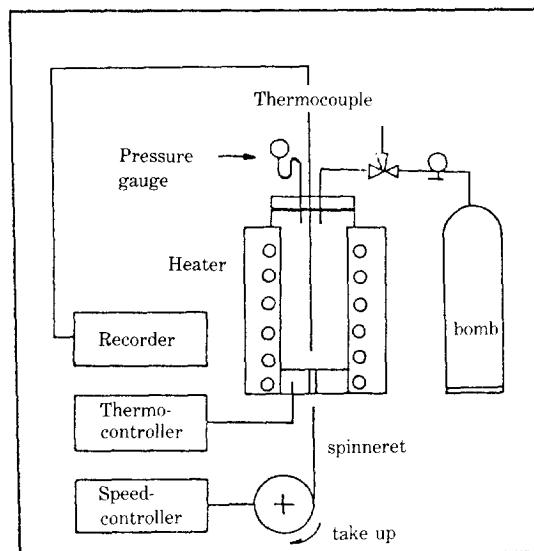


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

록 고안되어 있으며, 구체적인 실험장치는 Fig.2에 나타내었다.

Spinneret에서 Capillary의 직경은 1mm로 하고 직경 대 길이비인 L/D는 20인 것을 사용하였다. 이때 Capillary 표면 거칠기는 2μm 이하가 되도록 하고 Capillary channel이 구부러지지 않고 직각이 되도록 레이저 가공되었다. 압력은 질소압으로 작용하도록 고안되었으며, 정확한 작용압력을 측정하기 위해 압력계를 부착하였다. 또한 압력이 용융 피치에 곧바로 도달할 수 있게 하기 위해 three way valve를 사용하였다.

두 개의 Thermocouple이 사용되었는데 하나는 용융 피치의 온도를 측정할 수 있게 온도 기록계에 연결했고, 다른 하나는 가열되는 실린더 몸체의 정확한 온도 제어를 위해 온도제어기에 연결했다. 사용된 열선의 용량은 10°C/min의 승온속도를 유지할 수 있도록 4kW의 칸탈선용 등근홈이 파진 도가니에 감아 사용하였다. 사진 촬영을 위해 사용된 플래쉬는 1kW 비디오용이며, 플래쉬에 의한 복사열전달을 차단하기 위하여 사진 촬영시에만 사용하였다. 카메라는 노출시간과 조리개를 조절할 수 있는 Asahi Pentax를 사용하였다. 필림에 찍힌 thread line의 해상도를 높이기 위해 M링과 4배, 2배, 1배짜리 접사렌즈를 연속적으로 카메라에 장착하여 사용하였다. 권취기는 1/50 마력의 직류모터와 길이 10 cm, 직경 7.5 cm인 합성수지 휠(wheel)로

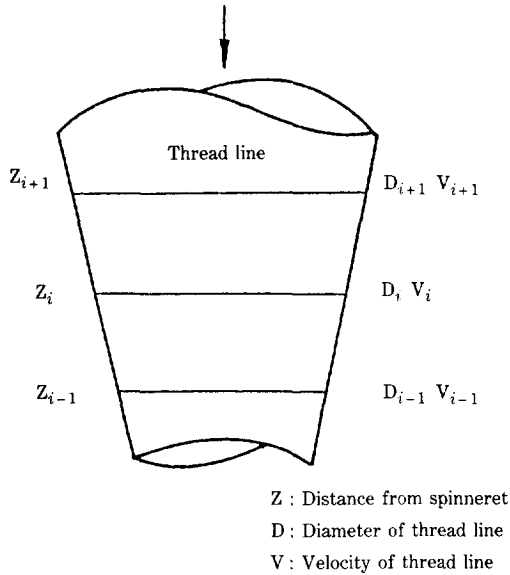


Fig. 3. Geometrical diagram of thread line during the spinning.

제작됐다.

3-3. 실험방법

3-3-1. 연신율 측정

연신율은 방사시 연신되는 축방향의 속도구배라고 달리 표현될 수 있으며 측정원리는 축방향의 속도구배는 sink flow 라 하고, 전 thread line 범위에서의 질량유속은 일정하다는 가정을 이용하였다. Fig. 3은 방사시 thread line의 기하학적 구조를 도식적으로 표시한 것이며, 이론적으로 다음과 같이 설명할 수 있다.

$Z(i)$ 만큼 떨어진 곳이나 $Z(i-1)$ 만큼 떨어진 곳의 질량유속은 같으므로 직경이 $D(i)$ 에서 $D(i-1)$ 로 줄어드는 것에 비례하여 속도는 증가하게 된다. $Z(i)$ 지점에서의 속도 $V(i)$ 는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$V(i) = \frac{4Q}{\pi D_i^2}$$

그러므로 속도 구배는 아래식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dV}{dZ}(i) = \frac{4Q}{\pi} \left(\frac{1}{D_{i+1}^2} - \frac{1}{D_{i-1}^2} \right) / (Z_{i+1} - Z_{i-1})$$

3-3-2. 연신력 측정

연신력(extensional stress)은 시료가 연신하는 데 작용되는 힘 F 를 안다면 Z 지점에서의 단면적으로 힘을 나누어 계산한다. 그러므로 힘 F 의 측정은 다음과

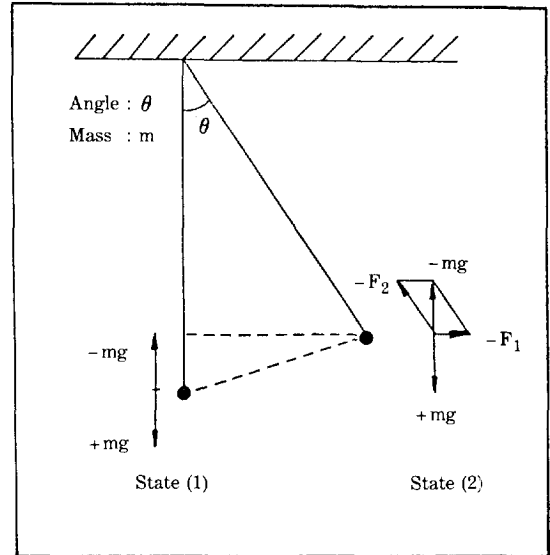


Fig. 4. Principle of extensional force measurement during the spinning.

같은 방법으로 하였다. 권취기 위치는 spinneret에서 중력이 작용하는 방향을 0° 로 한다면 옆으로 45° 비긴 상태에 정한다.

이 상태에서 질량 m 인 추를 실에 매달은 후 thread line에 얹어 놓는다. 그러면 추는 thread line에 작용되는 힘 F_1 에 의해 중력방향으로 향하지 못하고 경사각 θ 만큼 떨어져 평형에 도달하게 된다. 이러한 원리를 나타낸 것이 Fig. 4이다.

Fig. 4에서 보면 상태 (1)에서는 추에 외부힘이 작용하지 않으므로 질량 m 에 대한 중력과 반작용으로 평형을 이룬다. 그러나 thread line에 추가 없다면 thread line에 작용되는 힘에 의해 상태 (2)와 같이 평형을 이룬다. 상태 (2)에서 힘 F_1 은 벡터적에 의해 계산해 낼 수 있으며, F_1 은 θ 와 m 의 함수로 나타낼 수 있다. 예비실험을 통해 경사각 θ 의 범위가 $25-35^\circ$ 되는 질량 m 을 결정하였다. 즉 m 이 너무 무거우면 θ 가 0° 에 접근하고 너무 가벼우면 θ 가 45° 가 되어 정확한 힘을 알 수 없기 때문이다. 이리하여 연신점도는 연신율과 연신력의 비로 정의되며 다음과 같은 식에 의해 계산되었다.

$$\eta_E = \frac{F(Z_{i+1} - Z_{i-1})}{4QD_i^2 \left(\frac{1}{D_{i+1}^2} - \frac{1}{D_{i-1}^2} \right)}$$

만약 F_a, F_b, F_c 을 무시할 수 있다면, 실측한 힘이 순수한 유변학적 변형에 의한 힘이라고 할 수 있다.

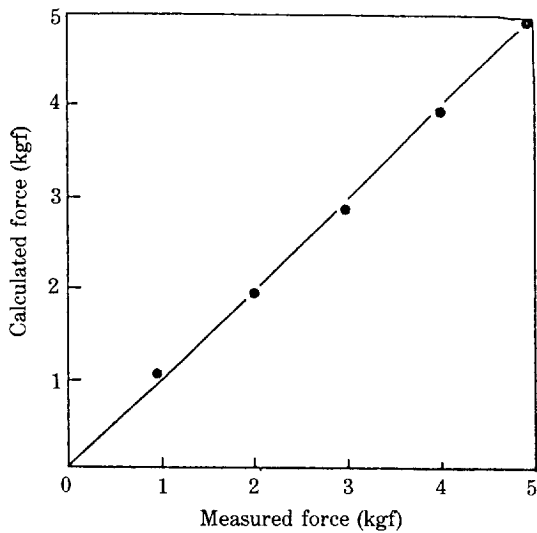


Fig. 5. Comparison of measured force and calculated force.

Fig. 6에서는 Ziabicki 실험에 따른 각 종류의 힘을 폴리에스테르 방사시 권취속도에 따라 나타내었다. 그림에서 보듯이 1000 m/min 이상의 고속 방사가 되면 관성에 의한 힘과 항력에 의한 힘이 급격히 증가하나 중력과 표면장력은 거의 모든 권취속도에서 무시할 수 있다. 만일 방사속도가 1000 m/min 이하의 저속일 때는 유변학적 변형에 의한 힘이 지배적이고, 그 이외의 모든 힘은 무시할 수 있다.

본 실험에서 권취속도는 300 m/min 이하의 아주 낮은 값을 갖으므로 실측한 힘이 순수 유변학적 변형에 의한 힘이라는 것을 예측할 수 있다. 이러한 예측은 다음과 같은 방법으로 확인할 수 있었다. 항력, 관성, 중력에 의한 힘은 spinneret로부터의 거리함수이므로 spinneret로부터 거리를 달리하면서 힘을 측정했을 때 일정한 결과를 얻는다면 유변학적 변형에 의한 힘외의 모든 힘은 무시할 수가 있다.

Fig. 7은 spinneret로부터 거리를 달리하면서 동일 조건에서 측정한 결과를 보여준다. 그림에서 거리에 따라 측정된 힘은 거의 일정한 값을 갖는다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 연신력 검증

연신점도를 구하기 위한 연신력 측정에서 새로운 방법으로 힘을 측정하였기 때문에 이 방법의 신뢰성을 먼저 검증하였다.

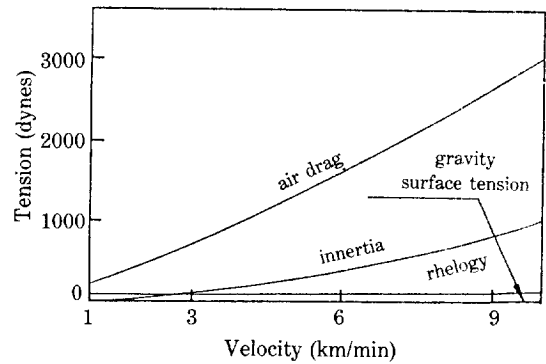


Fig. 6. Various force contribution on the process of polyester spinning.

무게 10 kg 되는 납덩어리를 유연한 끈에 매달고 끈의 뒷면에는 경사각을 읽을 수 있는 눈금종이를 마련하였다. 그리고 납이 매달린 끈을 눈금종이의 0°선에 정확히 일치시켰다. 스프링저울을 추에 건후 1 kg 중부터 5 kg 중까지 변화시켜서 중력방향에 직각인 방향으로 잡아 당길 때 경사각 θ 의 변화를 측정하였다. 측정된 각도와 질량으로부터 계산된 힘과 스프링저울의 힘을 비교한 결과는 Fig. 5에 나타내었다.

두 힘은 3.6% 오차범위 내에서 잘 일치함을 볼 수 있으므로 연신력 측정원리에서 보여주듯이 thread line에 작용되는 힘은 각도와 추의 질량으로 나타낼 수 있다는 것을 신뢰할 수 있다.

측정된 힘 F 는 섬유방사시 thread line에 작용하는 힘이므로 Ziabicki 이론을 도입하면 아래와 같은 여러 가지 힘의 합성으로 나타난다[10].

$$F_R = F_L + F_G - F_D - F_I$$

여기에서 F_R 은 순수한 연신에 의한 유변학적 변형힘이고, F_L 은 spinneret에서 Z만큼 떨어진 곳에서 측정된 힘이며, F_G 은 중력에 의한 힘, F_D 은 항력에 의한 힘, F_I 은 관성에 의한 힘이다. 그러므로 실제 방사시 thread line 장력은 이러한 모든 힘을 고려해야 한다.

4-2. 연신점도 측정

Thread line 직경은 촬영한 10장의 사진으로부터 평균값을 취하여 측정하였다. 측정된 힘은 질량이 0.4127g 일 때, thread line의 경사각이 34°라는 측정값으로부터 278.4 dyne을 얻었다. 이때의 부피유속은 0.4908 (cm³/min)이고 용융핏치온도는 195°C이며, draw ratio는 4이었다.

Fig. 8은 연신율과 연신력의 관계를 나타내었다. 이 그림에서 보면 연신점도는 2100 poise라는 일정한 값

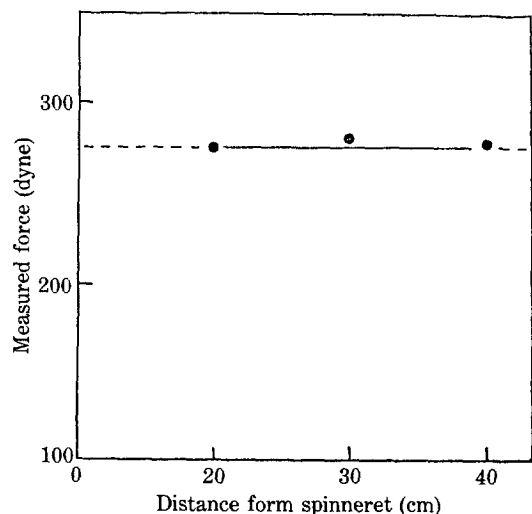


Fig. 7. Spinning tension at the various distance from spinning.

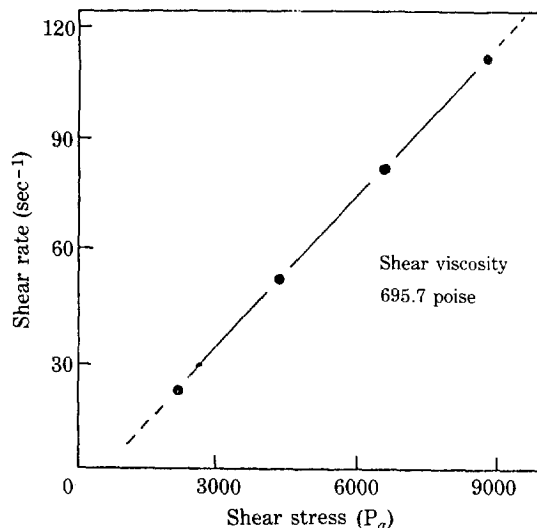


Fig. 9. Relationship between shear stress and shear rate at the pitch spinning.

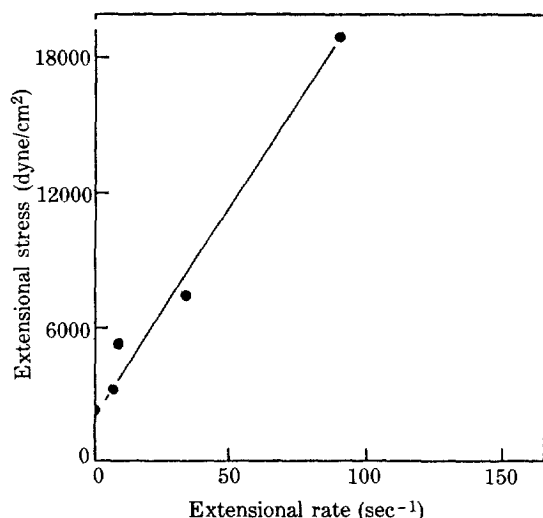


Fig. 8. Relationship between extensional stress and extensional rate at the pitch spinning.

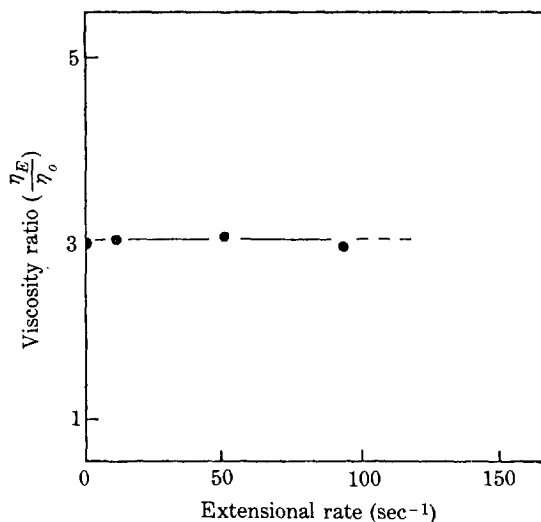


Fig. 10. Relationship between viscosity ratio and extensional rate.

을 갖고 있음을 볼 수 있다. 이것은 연신점도가 연신율의 변화에 대하여 일정한 값을 가짐을 의미한다. Fig. 9에서 보듯이 핏치는 전단점도 695.7 poise를 갖는 뉴턴유체를 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 Oh [11]의 결과와 일치하고 있다. 연신점도와 전단점도의 관계를 나타내는 점탄성 이론의 모델식이 실험값과 일치성을 알아보기 위해 연신점도를 측정할 동일조건에서 전단점도를 측정하였다.

연신점도를 전단점도로 나눈 값을 연신율에 따라 나타낸 그림이 Fig. 10이다. 그림에서 보여주듯이 측정된 모든 연신율 범위에서 비가 3이란 값에 0.6% 오차범위 내에서 일치하고 있다.

이론적 고찰에서 살펴보았듯이 이러한 사실은 핏치의 용융 방사시 연신거동은 trouton viscosity로 나타낼 수 있으며, 등방성 핏치의 용융 방사시 연신거동이 탄성효과 보다는 오히려 점성효과에 의존함을 의미하고 있다.

5. 결 론

1. 연신점도를 측정하기 위하여 새로운 연신력 측정 방법을 도입하였으며, 새로운 방법에 의한 측정 오차는 3.6% 범위 내에서 잘 일치하였다.

2. 용융 핏치를 300 m/min의 권취속도로 방사하였을 때 측정힘이 곧 연신에 의한 유변학적 변형임을 밝혀냈으며, 이때 관성, 중력, 항력에 의한 힘은 무시할 수 있었다.

3. 연신점도는 연신율에 무관한 거동임을 확인할 수 있었으며, 등방성 핏치의 방사성은 탄성효과보다 점성 효과에 의존함을 알 수 있었다.

4. 연신점도를 전단점도와 비교한 결과, 0.6% 오차 범위 내에서 전단점도의 세배가 됨을 관찰함으로써 등방성 핏치가 점성 유체 거동을 나타냄을 알았다.

NOMENCLATURE

V : velocity
 $\dot{\gamma}_E$: extensional rate
 τ : normal stress
 η_E : extensional viscosity
 η_o : shear viscosity
 λ : relaxation time

Z : distance from spinneret
 D : thread line diameter
 Q : volumetric flow rate

REFERENCES

1. Otani, S., Okuda, K., and Matsuda, H.S.: "탄소섬유", 근대편집사, (1983).
2. Sittig, M.: "Carbon and Graphite Fibers Manufacture and Applications", Noyes Data Co., (1980).
3. Münstedt, H.: *J. Rheol.*, **23**, 421 (1979).
4. Vinogradov, G.V., Radushkevich, B.V., and Fikhman, V.D.: *J. Polymer Sci.*, **8**, 1 (1970).
5. Meissner, J.: *J. Rheol. Acta*, **10**, 230 (1971).
6. Fuller, G.G.: *J. Rheol.*, **31**, 235 (1987).
7. Lee, H.H.: Ph.D. Dissertation, Chungnam National University, Daejeon (1987).
8. Han, C.D. and Segal, L.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 2973 (1970).
9. Petrie, C.T.S.: "Elongational Flows", Ferron Pitman Publishers Inc., (1979).
10. Ziabicki, A.: "High-Speed Fiber Spinning", ed. by A. Ziabicki and H. Kawai, John Wiley & Sons, 21, (1985).
11. Oh, K.H., Ryu, S.K., and Rhee, B.S.: "*HWAHAK KONGHAK*", **24**, 93 (1986).