섬유형성의 동역학

1. 지배 방정식

정상상태의 비등온 방사 공정을 해석하기 위해서는 일반적인 물리법칙 및 물질 자체의 거동의 측면에서 고찰하여야 한다. 고려되어야 할 물리법칙에는 질량보존의 법칙, 운동량보존의 법칙, 그리고 에너지보존의 법칙이 있으며, 물질의 거동은 유변학적 관계를 통하여 고찰되어야 한다. 이러한 관계를 고찰하는데 있어 섬유형성거동을 1차원의 유동으로 가정하는 것이 편리하다. 실제로 섬유는 길이에 비해 두께는 무시할만한 정도이므로 그 거동을 1차원의 관계로 다루어도 무방하다.

1) 연속방정식

질량보존의 측면에서 단위시간당 유동질량, 즉 유동속도는 일정하다. 이것은 섬유연속체를 이루기 위한 필수적인 조건이다. 이 관계는 다음과 같은 연속방정식으로 표현될 수 있다.

$$W = \rho \frac{\pi D^2}{4} V = const. \tag{1}$$

(단, W: 유동속도, ρ: 섬유밀도, D: 섬유지름, V: 섬유속도)

식 (1)에서 알 수 있듯이, 특정위치에서 섬유지름을 알면 그 위치에서의 섬유속도를 알 수 있으며, 그 역도 성립한다. 즉, 섬유두께를 측정하면 연속방정식으로부터 섬유속도를 알 수 있으며, 이것은 다른 모든 관계식에 유용하게 사용될 수 있으므로 중요하다.

2) 운동방정식

섬유형성거동에 관여하는 힘에는 물질 자체의 변형거동과 관계있는 유변

학적 힘 F_{rheo}, 관성력 F_{inert}, 중력 F_{grav}, 공기저항력 F_{drag}, 그리고 표면장력 F_{surf}가 있다. 이들 힘은 다음과 같은 평형관계를 이루고 있다. 일반적으로 표면장력은 매우 작으므로 무시한다.

$$F_{rheo} = F_{inert} - F_{grav} + F_{drag}$$

(2)

유변학적 힘 F_{rheo}는 고분자의 조성과 직접적인 관계를 가지고 있다. 이 힘은 고분자의 변형에 대한 저항력으로서 방사장력으로 측정된다. 따라서 F_{rheo}는 방사응력 σ에 섬유단면적을 곱하여 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$F_{rheo} = \frac{\pi D^2}{4}\sigma$$

(3)

식 (2)에서 알 수 있듯이, 관성력 F_{inert}와 공기저항력 F_{drag},는 방사장력을 증가시키는 방향으로 작용하는데 반해 중력 F_{grav},은 반대방향으로 방사장력을 감소시킨다.

또한 유동중의 관성력 F_{inert}는 다음과 같이 섬유속도에 의존한다. 즉 관성력 F_{inert}는 속도에 직선적으로 비례하는 거동을 보인다.

$$F_{inert} = W(V - V_0)$$

(4)

(단, V_0는 초기 속도)

식 (4)에서 알 수 있듯이, 섬유의 속도가 느리면 관성력도 역시 작으므로 저속방사에서는 방사장력에 그다지 큰 기여를 하지 못하므로 무시할 수 있다. 그러나 고속방사의 경우에는 섬유속도가 빠르므로 관성력을 무시해서는

안된다.

방사장력에의 중력 F_{grav}의 기여는 다른 힘들에 비해 상대적으로 작으며 다음과 같이 표현될 수 있다. 이 경우 방사는 중력방향으로 이루어지고 있다고 가정한다.

$$F_{grav} = \int_0^z \frac{Wg}{V} dz \qquad (5)$$

(단, g: 중력가속도, z: 방사구로부터의 위치)

공기저항력 F_{drag}는 다음과 같이 그 증가기울기가 섬유속도의 제곱에 비례하므로 고속으로 갈수록 방사장력에 가장 큰 기여를 하게 된다.

$$F_{drag} = \int_0^z \frac{\pi}{2} \rho_a C_f V^2 dz \qquad (6)$$

(단, ρ_a: 공기 밀도, C_f: 공기저항계수)

공기저항력 F_{drag}는 방사구 부근에서는 방사장력에 그다지 큰 기여를 하지 못하지만, filament가 최종속도에 도달하는 부근에서는 급격히 커져서 이 부분에서의 실질적인 방사장력은 공기저항력에 의해 좌우된다. 실제 방사공정에서 방사장력이 너무 크면 사절의 위험성이 높아 작업성이 현저히 떨어질 수 있으므로 유제를 부여하여 집속지점을 조절하여 공기저항력을 줄여주는 방법을 사용한다.

3) 에너지방정식

고분자가 방사구로부터 나와 섬유상으로 전이될 때, 내부구조의 전이가 동시에 이루어진다. 이때 섬유의 냉각거동은 이러한 구조전이, 특히 결정화 거동에 큰 영향을 미친다. 따라서 변형과정중의 에너지 출입에 대한 고찰은 중

요하다. 에너지의 전달 방식에는 전도, 복사 그리고 대류가 있는데, 실제 방사과정에서는 대류에 의한 열전달이 주로 이루어지고 전도 및 복사에 의한 열전달은 그다지 크지 않다. 방사과정에서의 에너지 대류는 filament와 주위 온도차이에 의해서 이루어지는데, 온도가 높은 filament의 표면으로부터 온도가 낮은 공기중으로 에너지가 전달된다. 이것은 섬유의 열손실을 초래하며 따라서 섬유표면온도를 감소시키는 방향으로 작용한다. 방사구로부터의 거리에 따른 에너지 대류에 의한 열손실률은 다음과 같이 표현된다.

$$-\frac{\pi Dh}{WC_p}(T-T_a)$$

(7)

(단, h: 열전달 계수, C_p: 고분자의 비열, T: filament 온도, T_a: 공기 온도)

비결정성고분자의 경우에는 식 (7)로서 방사과정에서의 에너지 출입을 묘사할 수 있으나, 폴리아마이드나 폴리에스터와 같은 결정성고분자는 방사선상에서 결정화가 진행되므로 결정화에 의한 기여를 함께 고찰하여야 한다. 특히, 방사속도가 고속일수록 결정화가 두드러지는데, 결정화는 외부로 에너지를 발산함으로써 에너지준위가 낮은 안정한 구조로 전이되는 현상이므로 fialment의 온도를 증가시키는 방향으로 작용한다. 이러한 결정화 발열의 기여는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{\Delta H}{C_p}\frac{dX}{dz}$$

(8)

(단, ΔH: 고분자의 용융열, X_c: 결정화도)

따라서 결정성고분자의 에너지 출입에 대한 관계는 다음과 같다.

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\pi Dh}{WC_p}(T - T_a) + \frac{\Delta H}{C_p}\frac{dX_c}{dz}$$

(9)

지금까지의 관계중에 유변학적 힘 F_{rheo}에 대한 관계만 알면 전체 방사과정은 이론적으로 묘사될 수 있다. 여기서 유변학적 힘 F_{rheo}에 대한 관계를 조성방정식이라고 한다. 조성방정식은 물질 고유의 거동을 묘사하는 것으로, 고분자 유체의 변형 및 변형속도와 응력과의 관계를 말한다. 또한 여기에 고분자의 완화거동이 내포되어 있다. 적절한 조성방정식의 선택 또는 유도를 통해 보다 실제에 가깝게 섬유형성과정을 묘사할 수 있다. 조성방정식은 일반적으로 다음과 같이 표현된다.

$$\sigma = \sigma(\varepsilon,\ \dot{\varepsilon};\ \tau)$$

(10)

(단, ε: 변형률, $\dot{\varepsilon}$: 변형속도, τ: 완화시간)

2. 결정화 거동

현재까지 고분자의 결정화 거동은 Avrami에 의해 유도된 식을 기초로 하여 묘사하고 있다. Avrami는 물질에 상관없이 최대결정화도를 100%로 가정하였으나 실제와 잘 맞지 않는다. 이에 Nakamura 등은 상대결정화도 Θ를 도입함으로써 Avrami 식을 약간 수정하여 사용하였다. 상대결정화도 Θ 및 결정화 거동의 표현은 다음과 같다.

$$\Theta = \frac{X_c}{X_\infty}$$

(11)

(단, X_∞: 고분자의 최대결정화도)

$$\Theta = 1 - \exp\left[-\left(\int_0^t K dt\right)^n\right]$$

(12)

(단, K: 결정화속도정수, n: Avrami index, t: 시간)

Avrami index n은 결정이 성장하는 공간상의 차원과 밀접한 관계가 있는 지수로서, 방사과정 중에 형성되는 결정은 1차원으로 성장하는 것으로 가정하여 $n=1$로 놓는 경우가 일반적이다. 결정화속도정수 K는 본래 온도에만 의존하는 값이었으나, 섬유 형성 과정과 같이 고분자가 일차원의 급격한 변형을 겪는 경우에는 온도 이외에 배향도에도 의존하게 된다. 응력에 의해 고분자사슬이 변형축방향으로 배열을 하게 되면 무배향 상태보다 엔트로피가 상당히 감소하게 되는데, 이것은 결정으로의 전이가 그만큼 쉬어졌다는 것을 의미한다. 따라서 결정화속도정수 K는 배향도의 증가함수이다. 즉, 결정화속도정수 K는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$K = K(T,\ f_a)$$

(13)

(단, f_a: 비결정영역의 배향도)