

## 초고분자량 폴리에틸렌 겔 섬유 제조의 락연신 거동

지병철, 한영아, 류원석\*, 이철주\*, 한성수\*\*

경북대학교 염색공학과, \*한국과학기술연구원 고분자연구부, \*\*영남대학교 섬유공학과

### 1. 서론

유연한 분자 사슬로 구성된 기존의 범용성 고분자 재료를 이용하여 고강도 및 고탄성률을 갖는 섬유 고분자 재료를 제조하는 방법으로 고상 압출법[1], 겔 방사법[2], 단결정매트의 초연신법[3], 열연신법[4], 및 락연신법[5-7] 등이 주로 연구되어져 왔다.

이 가운데 겔 방사(gel spinning)는 1970년도 중반부터 Lemstra [8], Matsuo [9], 및 Penning [10] 등 많은 사람들에 의해 연구되어져 왔는데 연속 공정이 가능하고 생산 속도를 고속화할 수 있다는 장점 때문에 이미 공업화가 되어 섬유가 생산되고 있다.

한편 락연신 방법은 시험편의 좁은 범위(띠열판의 두께)에서만 열을 받고 또 가해진 하중으로 열을 받아 연화(softening)된 좁은 락 부분에서만 집중적으로 작용하게 하는 방법으로 결정핵 생성을 억제할 수 있고, 펼쳐진 분자 사슬(fully extended chain)을 쉽게 형성할 수 있으며, 열분해 방지 및 연신시 사용 열량 감소 등의 많은 장점을 가졌다.

지금까지는 유연한 분자 사슬을 배향시켜 고강도 및 고탄성률 섬유를 제조하는 방법으로 겔 방사한 후 열연신하는 방법이 주로 연구되어져 왔다. 이 연구에서는 겔 방사 및 락연신 방법을 조합하여 고강도 및 고탄성률 섬유를 제조하고자 하였다. 즉, 초고분자량 폴리에틸렌을 겔 방사하여 제조한 섬유를 다양한 락연신 조건으로 연신하여 연신 거동을 고찰하였고, 여러 연신온도에서 같은 연신비를 갖는 시료를 제조하여 그의 물리적 특성을 해석하였다.

### 2. 실험

점성도 평균 분자량이  $7.3 \times 10^6 \text{g/mol}$  인 초고분자량 폴리에틸렌을 용제인 파라핀 오일(paraffin oil)과 섞어 5 wt%의 균일한 폴리에틸렌 용액을 만들어 겔을 제조하였다. 제조된 겔을 방사 장치를 사용하여 방사한 후 락연신 장치를 사용하여 여러 연신 조건으로 연신하고 이 시료를 인장 실험, 복굴절 측정 등의 여러 방법으로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig.1 은 연신 온도를  $120^\circ\text{C}$  및 연신 응력을  $0.1\text{gf/d}$  ( $10 \text{ MPa}$ )로 고정하고, 락열판의 속도를 1, 5, 10, 20, 30,  $100 \text{ mm/min}$  로 변화시켰을 때의 락열판 속도에 따른 절단 응력을 나타낸 것이다. 락열판의 속도가 느릴수록 시료가 락열판 내에서 머무르는 시간이 길어 일정 영역이 오랫동안 변형을 받아서 연신이 더 잘 일어나게 되고, 이에 따라 절단 응력 역시 증가함을 알 수 있다. Fig 2는 연신 응력을  $0.1\text{gf/d}$  ( $10 \text{ MPa}$ ) 및 락열판 속도를  $10 \text{ mm/min}$  로 고정하고 연신 온도를 40, 100, 120,  $140^\circ\text{C}$  로 변화시켰을 때의 연신 온도에 따른 절단 응력을 나타낸 것이다. 연신 온도가 높아질수록 분자들의 움직임이 자유로워져 변형이 용이해지기 때문에 동일 조건 하에서 연신 온도가 높아짐에 따라 연신비가 증가하게 되고 이에 따라 절단 응력이 증가하게 되는 것이다. Fig 3 은 연신 온도를  $120^\circ\text{C}$  및 락열판 속도를  $10 \text{ mm/min}$  로 고정하고 연신 응력을 0.08, 0.13, 0.15,  $0.18 \text{ gf/d}$  (7.0, 11.5, 13.2,  $15.9 \text{ MPa}$ ) 로 변

화시켰을 때의 연신 응력에 따른 절단 응력을 나타낸 것이다. 연신 응력이 증가함에 따라 절단 응력이 증가하다가 연신 응력이 그 이상 증가함에 따라 절단 응력이 오히려 감소하였다. 이는 주어진 온도에서 시험편이 띠열판을 지나면서 겔 섬유의 연화된 부분에 연신 응력이 작용할 때 분자 사슬이 견딜 수 있는 한계를 가져 그 이상의 연신 응력이 작용하면 오히려 분자 사슬을 약화시켜 절단 응력이 감소한다는 사실을 나타낸다.

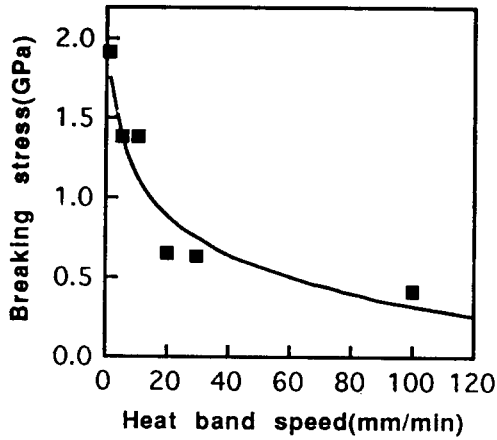


Fig. 1. Breaking stress of zone-drawn PE fiber with heat band speed.

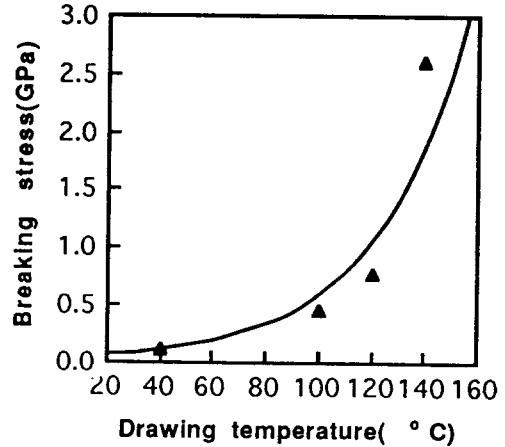


Fig. 2. Breaking stress of zone-drawn PE fiber with drawing temperature.

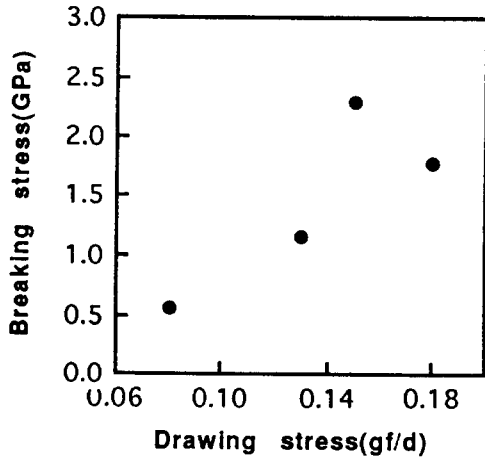


Fig. 3. Breaking stress of zone-drawn PE fiber with drawing stress.

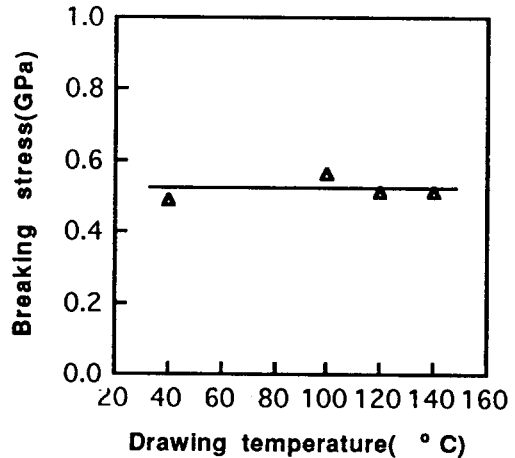


Fig. 4. Breaking stress of zone-drawn PE fiber having same draw ratio with drawing temperature.

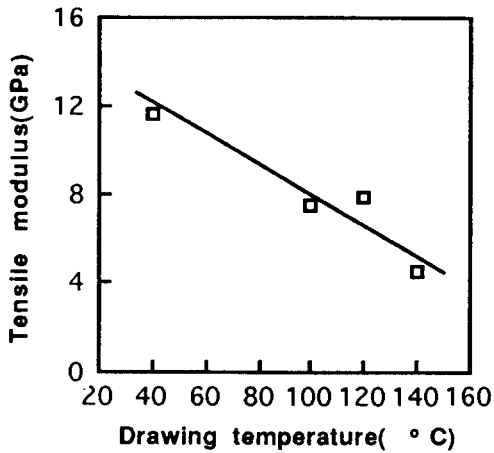


Fig. 5. Tensile modulus of zone-drawn PE fiber having same draw ratio with drawing temperature.

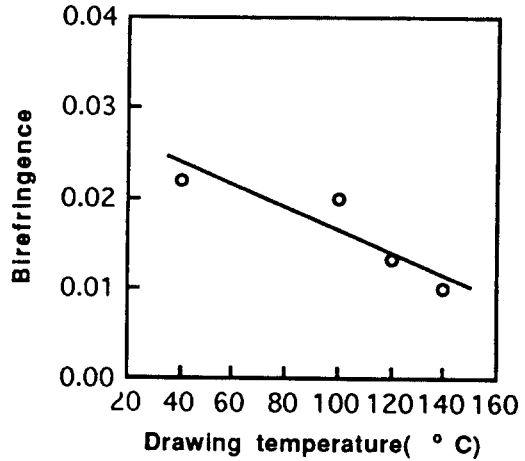


Fig. 6. Birefringence of zone-drawn PE fiber having same draw ratio with drawing temperature.

Fig 4 는 동일 연신비의 효과를 알아보기 위하여 띠열판 속도를 10 mm/min 및 연신 온도를 40, 100, 120, 140°C로 변화시키고 연신 온도가 높아짐에 따라 연신 응력을 적절히 감소시켜 연신비를 10.6-11.2 으로 동일하게 갖도록 각 시료를 제조한 다음, 연신 온도에 따른 절단 응력을 나타낸 것으로 연신 온도의 변화에 따른 절단 응력은 그다지 큰 차이를 보이지 않았다. Fig. 5 는 Fig. 4와 같은 시료로서 연신 온도에 따른 인장탄성률을 나타낸 것으로 연신 온도가 높아짐에 따라 인장탄성률은 감소하였다. 즉 연신 온도가 낮으면 비결정 부분이 연신이 주로 되면서 잘 펼쳐지게 되어 초기 탄성 계수가 커진다. 반면 연신 온도가 높으면 시료의 결정 부분과 비결정 부분 전체에 걸쳐서 잘 변형되므로 어느 한 부분의 접혀진 사슬만이 집중적으로 펼쳐지는 효과가 적게 되어서 인장탄성률은 작아진다. Fig 6은 Fig. 4 및 Fig. 5와 같은 시료로서 연신 온도에 따른 복굴절을 나타낸 것으로 연신 온도가 낮을수록 복굴절이 증가하였다. 즉 고온에서의 연신의 경우 열에 의하여 분자의 유동성이 상당히 좋은데 이때는 오히려 하중을 적게 가함으로써 분자쇄의 임의 운동(random motion)이 더 활발해져서 저온에서의 연신 보다도 오히려 복굴절이 떨어진다. 한편 저온에서의 연신의 경우에는 같은 연신비를 얻기 위해서 하중을 더 가함으로 인해 변형 가능한 분자쇄가 모두 섬유축 방향으로 변형이 충분히 되므로 복굴절이 상대적으로 커지게 되는 것이다.

#### 4. 결론

띠열판 속도가 증가함에 따라 연신비 및 절단 응력이 감소하였고, 연신 온도가 증가함에 따라 연신비 및 절단 응력이 증가하였다. 연신 응력이 증가함에 따라 연신비는 증가하나 절단 응력은 증가하다가 일정한 연신 응력 지점에서 감소하는 경향을 보였다. 이로부터 시험편이 띠열판을 지나면서 겔 섬유의 연화된 부분에 연신 응력이 작용할 때 분자 사슬이 견딜 수 있는 한계를 가짐을 알 수 있었다.

동일 연신비 하에서는 연신 온도가 높아질수록(연신 응력이 감소할수록) 절단 응력은 큰 변화가 없

었으나, 인장탄성률 및 복굴절은 감소하였다. 즉 저온 연신의 경우, 연신 응력에 의해 비결정 부분이 잘 펼쳐지게 되어 인장탄성률 및 복굴절이 큰 값을 갖는 반면, 고온 연신일수록 분자 사슬의 운동성이 증가하는 반면 잘 펼쳐진 분자 사슬을 형성하기에는 연신 응력이 작아서 인장탄성률 및 복굴절이 감소하였다.

## 5. 참고문헌

1. S. H. Souther and R. S. Porter, *J. Macromol. Sci.-Phy.*, **B4**, 541 (1970).
2. P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Mater. Sci.*, **15**, 505 (1980).
3. K. Furuhashi, T. Yokokawa, and K. Miyasaka, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 133 (1984).
4. W. Wu and W. B. Black, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1169 (1979).
5. B. C. Ji, W. S. Yoon, and S. Y. Kim, *J. Korean Fib. Soc.* **30**, 328 (1993).
6. B. C. Ji, E. K. Kim, C. J. Lee, W. S. Lyoo, W. S. Yoon, and S. S. Han, *Polymer(Korea)* **19**, 846 (1995).
7. S. S. Han, W. S. Yoon, W. S. Lyoo, C. J. Lee, B. C. Ji, and E. K. Kim, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, in press (1996).
8. P. Smith, P. J. Lemstra, *Colloid Polym. Sci.*, **A2 258**, 891 (1980).
9. M. Matsuo and R. S. J. Manley, *Macromolecules*, **16**, 1500 (1983).
10. J. Smook, A. J. Penning, *Polym. Bull.*, **13**, 209 (1985).