

# 산처리와 자외선 가공에 의한 UHMWPE 섬유의 계면접착력의 변화

이지완, 김영운, 김의화, 송승훈, 김준서, 이승구, 장진호

충남대학교 섬유공학과

## 1. 서 론

최근 보호용 섬유소재로 각광받는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 섬유는 비강도와 비강성이 매우 우수하면서 내부식성과 내약품성 등이 좋기 때문에 경량성이 요구되는 항공기의 내부구조나 해양 구조물 등 여러 분야에서 이용되고 있다. 특히 우수한 내충격성을 이용하여 고속충격에 대한 저항용 재료 및 보호용 의류소재로 많이 이용 된다. 그러나 고강도 폴리에틸렌 섬유는 여러 가지 장점에도 불구하고 섬유표면의 비활성으로 인하여 매트릭스 수지와 접착성이 매우 불량하다는 큰 단점을 갖고 있다. 현재 이러한 단점을 개선하기 위하여 고강도 폴리에틸렌 섬유의 표면개질에 대한 물리화학적 여러 가지 방법들이 행하여지고 있다. 가장 간단하게는 표면을 샌드페이퍼로 마찰시켜 표면조도를 높이는 방법이나 화염을 이용한 방법 등이 있으나 이는 원사의 손상을 크게 가져와서 고강도 원사에는 잘 맞지 않는 방법으로 사료된다. 그리고 화학적 개질법으로 강산이나 강염기에서 표면을 에칭시키는 방법이 많이 사용되며, 물리적인 방법으로는 최근 많이 시도되고 있는 저온 플라즈마 표면처리법이나 자외선 처리법이 있다.

고강도 폴리에틸렌 섬유의 표면처리효과로는 물리적인 방법 중에서 저온 플라즈마에 의한 방법이 가장 효과가 좋으나 진공 중에서 처리해야 하고 장비가격이 고가이며 형태를 갖는 소재에 대해서 적용하기가 쉽지 않다. 따라서 최근에는 장비가 저렴하고 형태를 갖는 소재에도 적용할 수 있으며 공정 중에 진공이 필요 없는 방법으로 자외선 조사처리가 많이 연구되고 있다. 그러나 자외선 조사는 처리효과가 플라즈마 처리 보다 약한 것이 단점이 있어, 최근에는 이를 보완하기 위하여 오존과 같은 활성 가스 하에서 처리하는 방법이 연구되었다. 그러나 이 또한 시간이 많이 걸린다는 단점이 있어 실제 현장에서 적용하기엔 제약이 따랐다. 따라서 본 연구에서는 짧은 시간동안 산화처리를 하고, 이후 적정시간 동안 자외선 처리를 함으로써 짧은 시간동안 높은 효과를 얻는 것을 목표로 하였다.

따라서 본 연구에서는 산화처리와 자외선 처리를 병행하여 얻은 UHMWPE의 표면의 특성변화를 관찰하고 계면접착력의 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험재료

본 연구에서 사용된 UHMWPE 섬유는 DSM사의 Dyneema SK-65 섬유로 1,500 denier인 것을 사용하였다. 사용 전에 섬유를 n-hexane으로 24시간동안 soxhlet 장치를 사용하여 불순물을 제거하고 증류수로 수세하여 60℃ 진공오븐에서 충분히 건조시킨 후 실험에 사용하였다. 매트릭스 수지는 (주)TNL의 수분산성 폴리우레탄 수지(FG3600)를 사용하였다.

### 2.2 표면처리 및 분석

본 연구에서는 먼저 산화개질법에 의한 고강도 폴리에틸렌 원사의 표면개질 조건으로 산화 용제인 Potassium permanganate(PP,  $\text{KMnO}_4$ ) 용액을 0.2M  $\text{KMnO}_4$  과 0.2M  $\text{HNO}_3$  을 4:1로 혼합한 용액을 사용하였고, 다른 산화용제로는 Hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 용액으로는  $\text{H}_2\text{O}_2$  50wt% 수용액을 사용하여 침지 시간을 1분에서 30분으로 변화시켜 처리한 후 모든 시편들을 동일한 조건으로 자외선 처리를 하였다. 자외선 처리의 조건은 이전 실험에서 얻었던 데이터를 바탕으로 단파장 영역대인 H-bulb(220nm)의 자외선을 사용하였다. 그리고 처리시간을 줄이는 것을 목적으로 하는 실험이므로, 활성 가스인 오존 하에서 10분간 처리를 하였다. 표면 처리된 시편은 수세 및 건조 후 표면의 미세구조를 SEM과 AFM으로 분석하였고, 표면 화학조성을 XPS로 분석하였다. 폴리우레탄 수지와 의 계면전단강도를 Microdroplet debonding 방법으로 Instron 4467 기기를 이용하여 cross-head speed 1mm/min로 시험하여 계면전단강도를 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig.1은 표면처리에 의하여 발생된 UHMWPE 섬유표면의 변화를 SEM으로 관찰한 결과로서 미처리 경우에 비하여 표면에 명확하게 micropit 형태의 손상이 나타나는 것을 알 수 있다. 이로부터 섬유표면의 조도가 크게 변화하며 이러한 micropit의 발생과 조도의 변화는 매트릭스 수지와 의 계면에서 기계적인 결합(mechanical interlocking)에 중요한 역할을 할

Fig.1은 표면처리에 의하여 발생된 UHMWPE 섬유표면의 변화를 SEM으로 관찰한 결과로서 미처리 경우에 비하여 표면에 명확하게 micropit 형태의 손상이 나타나는 것을 알 수 있다. 이로부터 섬유표면의 조도가 크게 변화하며 이러한 micropit의 발생과 조도의 변화는 매트릭스 수지와 의 계면에서 기계적인 결합(mechanical interlocking)에 중요한 역할을 할

수 있다. Fig.1에 나타난 것처럼 같은 자외선 조사 조건 일 때,  $\text{KMnO}_4$ 용액에서 30분간 침지 시에 가장 크고 많은 micropit가 나타나는 것을 볼 수 있다. 그러나, 이 또한 처리시간을 줄이는 것을 목적으로 했으므로,  $\text{KMnO}_4$  용액에서 10분 동안 처리한 후 220nm의 비교적 단파장인 UV H-bulb의 처리가 시간에 비해서 높은 효율을 나타낸 것으로 판단된다.

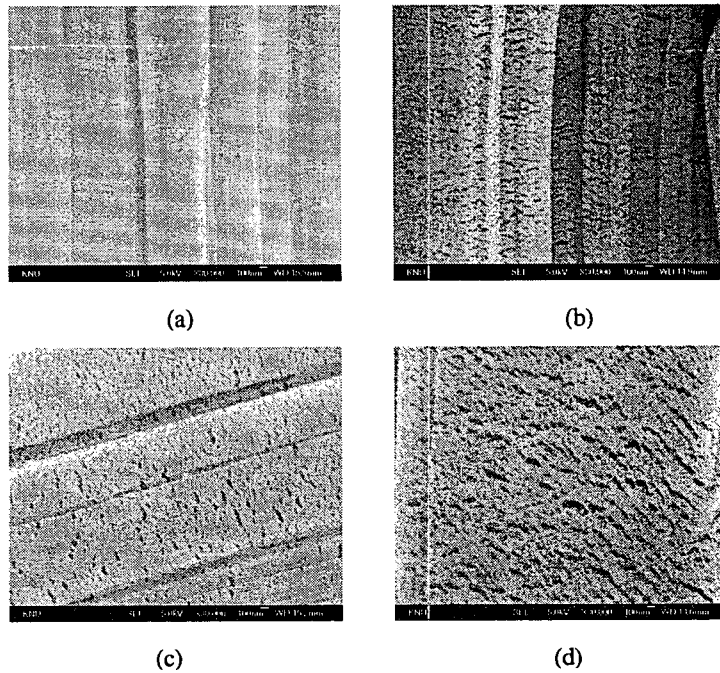


Fig.1. SEM results of surface treated UHMWPE fibers: (a)untreated, (b)KMnO4 10min and UV, (c)H2O2 10min and UV, (d)KMnO4 30min and UV irradiation.

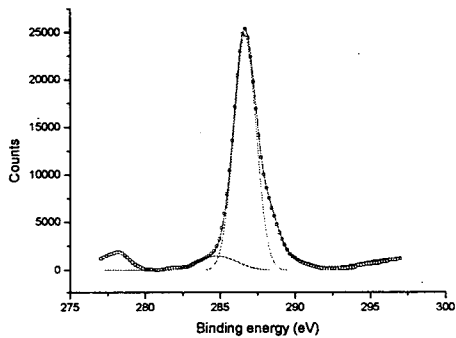


Fig. 2. XPS C1s spectra of untreated UHMWPE fiber

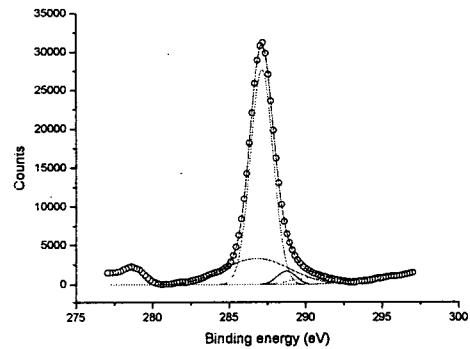


Fig. 3. XPS C1s spectra of acid and UV-treated UHMWPE fiber (KMnO4 Solution, 30min, H-bulb, 10min.)

Fig.2와 3은 UHMWPE 섬유의 산화처리 이후 자외선 표면처리에 따른 XPS 관찰 결과로서 Fig.2의 미처리 경우에는 대부분 C-H로 구성된 것을 알 수 있고, 더불어 외부조건에 의한 영향으로 적은 양의 C-OH의 피크로 분리되는 경향을 나타낸다. 이에 비하여 KMnO4 처리 이후 자외선으로 표면처리된 Fig.3의 경우에는 명확하게 carbonyl 이나 carboxyl 기와 같은 반응성기가 생겨났음을 알 수 있다. Fig.4는 UHMWPE 섬유와 수분산성 우레탄 수지 간의 계면접착강도에 대한 Pull-out 실험 결과로서 KMnO4 용액에서 30분간 침지하고 자외선을 조사했을 때가 가장 좋은 결과를 나타냈다. 그러나 생산 효율적인 면에서 봤을 때 10분간 침지하고 220nm파장의 H-bulb의 자외선으로 10분간 처리했을 때 비교적 충분한 계면접착력을 나타내는 것으로 확인할 수 있었다. 앞서의 SEM 관찰결과와 함께 종합하여 보면 고강도 폴리에틸렌 섬유의 자외선 표면처리에 의하여 표면의 조도가 변화하고 표면의 화학조성도 변화하는 것을 알 수 있다. 이러한 고강도 폴리에틸렌 섬유의 표면에 대한 자세한 고찰과 수분산성 폴리우레탄 수지

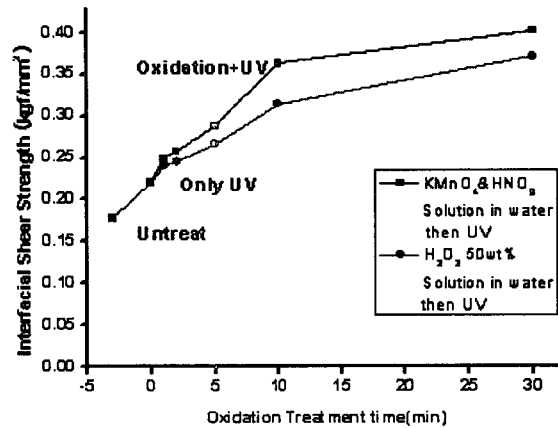


Fig.4. Interfacial shear strength of UHMWPE/Urethane with various surface treatments.

와의 계면접착력에 대하여 화학적인 처리법과 비교하고 심층 분석하여 최적 자외선 처리조건과 그 때의 물성을 고찰하였다.

#### 4. 결 론

보호용 장갑에 이용되는 UHMWPE의 우레탄 수지와와의 계면 접착력을 향상시키는 데 있어서 두 가지 표면개질방법을 병행하여 가공시간을 줄이는 것을 목적으로 했다. 산처리와 자외선 처리를 병행하였으며 짧은 시간의 처리에서도 섬유표면의 미세구조와 화학조성의 변화를 관찰할 수 있었고, 계면강도를 측정하여 향상된 결과를 얻었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 공통핵심기술개발사업의 연구결과로 수행되었음.

#### 참고문헌

1. D. F. Adams, R. S. Zimmerman and H. W. Chang, *SAMPE J.*, 21(5), 44 (1985)
2. B. Z. Jang, L. C. Chen, L. R. Hwang, J. E. Hawkes and R. H. Zee, *Polymer Composites*, 11(3), 144 (1990).
3. D. J. Bettge and G. Hinrichsen, *Comp. Sci. and Tech.*, 47, 131 (1993)
4. S. Holmes and P. Schwartz, *Comp. Sci. and Tech.*, 38, 1 (1990)
5. S. Gao and Y. Zeng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 2065 (1993)
6. M. S. Silverstein, O. Breuer and H. Dodiuk, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 1785 (1994)
7. H. Rostami, B. Iskandarani, and I. Kamel, *Polymer Composites*, 13(3), 207 (1992)
8. S. G. Lee, J. I. Yuck, C. W. Joo and T. J. Kang, *J. Korean Fiber Soc.*, 33(4), 376 (1996)
9. Z. F. Li and A. N. Netravali, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 333 (1992)
10. B. Tissington, G. Pollard and I. M. Ward, *Comp. Sci. and Tech.*, 44, 197 (1992)