

<연구논문>

## 젤방사, 열연신 방법에 의한 고강력, 고탄성을 섬유고분자재료의 개발

— 초고분자량 폴리에틸렌 용액의 젤화/결정화 온도가 섬유의 물성에 미치는 영향

정 훈 · 정호규 · 심현주\* · 김상용

서울대학교 섬유고분자공학과, \*승실대학교 섬유공학과

(1995년 5월 25일 접수)

## Development of High Strength and High Modulus Polymeric Materials by Using Gel Spinning and Hot Drawing

— Effects of the Gelation/Crystallization Temperatures on the Physical Properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Gel-spun Fibers

Hoon Jung, Ho Gyu Jeong, Hyun Joo Shim\* and Sang Yong Kim

Dept. of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

\*Dept. of Textile Engineering, Soong Sil University, Seoul 156-743, Korea

(Received May 25, 1995)

### 요 약

농도 5 wt%의 초고분자량 폴리에틸렌(분자량:  $1.5 \times 10^6$ )을 상온으로 냉각시켜 젤을 만들고 이를 방사하여 섬유를 제조하였다. 이 때 방사구를 나온 섬유를 0°C에서 90°C까지의 냉각조를 통과시켜 젤화/결정화 온도를 다르게 하였다. 최대 연신비는 온도가 0°C에서 70°C까지 증가함에 따라서 증가하고, 90°C에서 젤화/결정화시킨 섬유의 경우에는 감소한다. 시차 주사 열분석, 배향 인자, 복굴절률, 절단 강도와 탄성률을 측정하여 섬유의 물성에 대해 고찰하였다. 연신비의 증가에 따른 결정화도, 용융 온도, 복굴절률의 증가는 높은 온도에서 젤화/결정화시킨 섬유인 경우가 더 뚜렷했다.

**Abstract**—Fibers of ultra high molecular weight ( $\bar{M}_w$ :  $1.5 \times 10^6$ ) polyethylene were prepared by gelation/crystallization from 5 wt% paraffin oil solution at various temperatures such as 0, 30, 50, 70 and 90°C. The maximum draw ratio attained increased as the temperature increased from 0°C to 70°C and then it decreased for the fibers prepared by gelation/crystallization at 90°C. The properties of the fibers were discussed with the results of differential scanning calorimetry, orientation factor, birefringence, breaking stress and tensile modulus. The increase in crystallinity, melting temperature, orientation factor and birefringence with increasing draw ratio were more significant for the fibers prepared at higher gelation/crystallization temperatures. This phenomenon is thought to be due to the dependence of the number of entanglements on the gelation/crystallization temperatures.

**Keywords** : UHMWPE gel-spun fibers, gelation/crystallization temperature, maximum draw ratio, entanglement

### 1. 서 론

최근 고분자 재료의 고성능화, 고기능화는 신소재

기술 과제 중의 하나로서 그 중요성이 점점 높아지고 있다. 섬유 고분자 재료는 기존의 금속 재료나 무기 재료의 물성을 능가할 정도의 우수한 강도를 얻을 수

있을 뿐만 아니라, 가볍고 가공성이 뛰어나기 때문에 복합 재료의 보강재, 타이어 코드 뿐만 아니라 최근에는 농업용, 자동차, 방위 산업용, 항공 우주 산업용 등까지 그 응용 범위가 점점 확대되고 있다[1].

고강력, 고탄성률 섬유 고분자 재료를 제조하는 방법은 여러 가지가 있으나 원리 면에서는 어느 방법이든지 섬유를 형성하고 있는 분자 사슬을 연신 방향으로 배열시켜 응력이 섬유 내에서 균일하게 분포되도록 하는 것이다[2]. 지금까지 알려진 고강력, 고탄성률의 섬유 고분자의 제조 방법은 일반적으로 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫번째는 강직한 분자 구조를 갖는 새로운 고분자 재료를 합성하여 액정 방사하는 방법이고, 두번째는 유연한 분자 사슬로 구성된 기존의 범용성 고분자 재료를 그 강도가 최대로 발휘되도록 고분자 사슬을 가능한 한 연신 방향으로 펼쳐서 재편성하는 것이다.

섬유 고분자 사슬을 연신 방향으로 펼쳐 고강력, 고탄성률 섬유를 제조하는 방법에는 열 연신법[3], 띠 연신법(zone drawing)[4,5], 고상 압출법(solid state extrusion)[6], 표면 성장법[7,8], 젤 방사/열 연신법[9-13] 등이 있다.

이러한 방법들 가운데서 젤 방사/열 연신법은 가장 우수한 물성을 얻을 수 있는 방법 중의 하나이며 다른 방법들과는 달리 연속 공정이 가능하고 생산 속도를 고속화할 수 있다는 장점 때문에 Smith[9] 등에 의해 처음 고안된 이후 많은 사람들에 의해 연구되어 왔고, 현재 네덜란드, 미국, 일본 등에서 공업적으로 생산하고 있다. 젤 방사/열 연신시 고강력, 고탄성률 폴리에틸렌 섬유의 물성에 영향을 미치는 공정 변수로는 연신 온도, 고분자의 초기 농도, 방사된 섬유의 직경, 분자량, 방사 온도 등이 있다.

젤 방사/열 연신법은 용융 방사에 비해서 섬유의 연신을 획기적으로 크게 할 수 있는 방법이다. 섬유의 물성은 주로 연신비에 의해서 좌우되고, 공정 변수의 대부분은 얻을 수 있는 최대 연신비와 직접적으로 관련된다.

Smith 등[11]은 초기 농도가 최종적으로 만들어지는 젤의 배좌(conformation)에 영향을 미쳐 연신비를 좌우하게 되므로, 초기 농도를 조절하여 효과적인 연신이 가능하도록 분자 사슬의 꼬임을 줄여줌으로써 연신비를 획기적으로 증가시킬 수 있다고 하였다. Cappaccio와 Ward는 용융 상태에서 결정화 조건을 변화

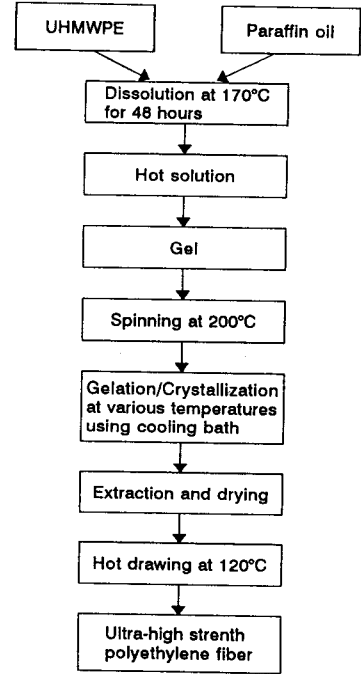


Fig. 1. Preparation of samples.

해가며 결정화시킨 후 그것의 최대 연신비를 구했는데, 최적의 분자사슬의 영킴이 존재할 때 최대연신비가 나타남을 발표하였다[14]. 이를 초고분자량 폴리에틸렌 용액의 젤 방사에 적용하면 젤화/결정화 온도를 변화시키는 것은 고분자의 초기 농도를 변화시키는 것과 같은 효과를 발휘한다. 본 연구에서는 젤화/결정화 온도를 여러 가지로 다르게 하여 초고분자량 폴리에틸렌 섬유를 제조하고 이것의 연신 전의 미세 구조와 연신비, 연신 후의 구조와 물성의 관계에 대하여 실험 고찰하였다.

## 2. 실험

본 실험에서의 시료는 Fig. 1에 보인 순서로 제조하였으며 실험 및 물성평가 방법은 다음과 같다.

### 2.1. 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 젤의 제조

본 연구에서 사용된 시료는 중량 평균 분자량( $\bar{M}_w$ )이  $1.5 \times 10^6$  인 Hoechst 사의 Hostalen GUR 415이다. 초고분자량 폴리에틸렌 21.633 g을 용제인 파라핀 오일(paraffin oil) 500 ml와 섞어 5 wt%의 농도를 만들고

산화 방지를 위해 2,6-di-tert-butyl-4-cresol을 0.5 wt% 첨가한 후 질소 기류 하에서 온도를 올리며 용액을 제조하였다.

용기내 온도가 115°C에서 폴리에틸렌 분말이 용착되기 시작하며 불투명한 흰색의 용액이 투명해지기 시작한다. 온도가 118°C에 이르면 Weissenberg effect가 생기기 시작하며 이때 교반 속도를 약간 낮추어준다. 126°C에서 교반을 할 수 없을 정도로 Weissenberg effect가 커진다. 이때 교반을 중지하고 170°C까지 온도를 상승시킨다. 170°C에서 더 이상 온도를 올리지 않고 48시간 동안 이 온도에서 유지시켜 균일한 폴리에틸렌 용액을 제조한다. 이와 같이 제조한 폴리에틸렌 용액을 상온으로 냉각시키면 불투명한 흰색의 젤이 형성된다.

### 2.2. 방사

방사 장치에 젤을 넣고 170°C에서 3시간 동안 젤을 안정화시킨다. 그 후에 온도를 200°C로 하여 직경이 1 mm인 die를 사용하여 질소 압력으로 방사하였다. 이때 토출 속도는 50 cm/min로 하였다. 이와 같이 방사된 폴리에틸렌 섬유는 방사구에서 5 cm 아래에 있는 냉각조를 통과하여 권취된다. 이때 냉각조의 온도를 0, 30, 50, 70, 90°C로 변화해 가면서 방사된 폴리에틸렌 섬유가 위의 온도에서 젤화/결정화되게 하였다. (Fig. 2)

### 2.3. 용제 추출 및 열연신

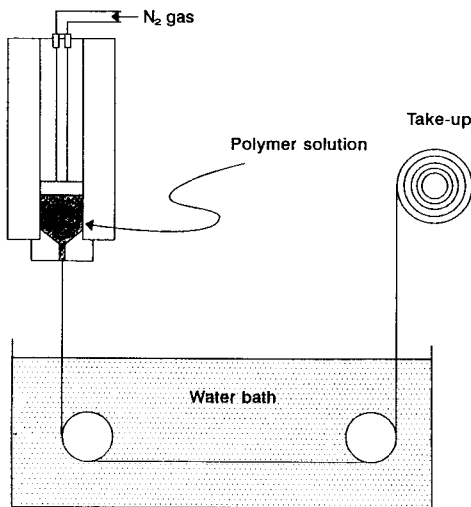


Fig. 2. Schematic representation of the gel spinning process.

방사된 젤 섬유 내에는 다량의 용제가 포함되어 있기 때문에 폴리에틸렌에 대해 비용제인 n-Hexane에 젤 섬유를 24시간 이상 침지하고 곧이어 진공 오븐에서 건조시켜 섬유 내에 잔존하는 파라핀 오일을 제거하였다.

용제를 추출한 다공성 섬유를 120°C의 오븐 내에 넣고 5분간 방치한 후, 연신비를 달리하면서 20 mm/min의 속도로 열연신하였다.

### 2.4. 인장 실험

각 조건별로 제조된 시료를 Autograph IS-500 인장 시험기를 사용하여 상온에서의 인장 강도와 탄성률을 측정하였다. 이때 시험편의 파지 거리는 20 mm, 인장 속도는 15 mm/min였으며, 탄성률은 변형률이 1%일 때의 응력-변형률 곡선의 기울기로부터 구하였다.

### 2.5. 시차 주사 열분석

시료의 용융 거동은 Perkin-Elmer DSC-7 시차 주사 열분석기(DSC)를 이용하였는데, 시료의 용융점은 흡열 곡선의 최대점으로부터 측정하였으며 시료의 양은 0.5~2 mg을 취하였고, 승온 속도는 20°C/min로 하였다. 용해열(heat of fusion)은 인덱스의 것(28.6 J/g)과 비교하여 구하였다. 각 실험에서의 용해열을 완전 결정일 때의 폴리에틸렌의 용해열, 292.8 J/g으로 나누어 결정화도를 계산하였다.

### 2.6. 복굴절률 측정

각 시료의 위상차를 편광 현미경(Zeiss Photomicroscope II)을 이용하여 측정하였다. 복굴절률은 다음의 식으로 계산하였다.

$$\Delta n = \Gamma / d \tag{1}$$

여기에서  $\Delta n$  은 복굴절률,  $d$  는 시료의 지름,  $\Gamma$ 는 tilting compensator에 의해 결정된 위상차를 나타낸다.

### 2.7. 광각 X-선 회절

광각 X-선 회절은 Rigaku Denki 사의 D/MAX-IIIB로 광원은 CuK $\alpha$  radiation, 필터는 니켈(Ni)을 사용하여 측정하였다.

적도 방향 주사(equatorial scanning)는 2 $\theta$ 를 15~30° 범위에서 2°/min로 주사하였고 방위각 방향 주사(azimuthal scanning)는 폴리에틸렌 결정의 (110)

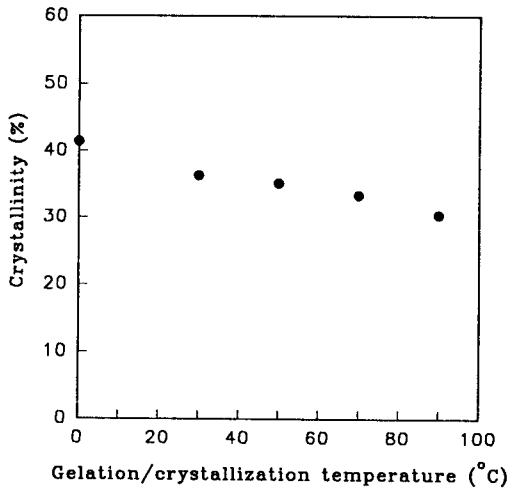


Fig. 3. Crystallinity as a function of the gelation/crystallization temperatures in an undrawn state.

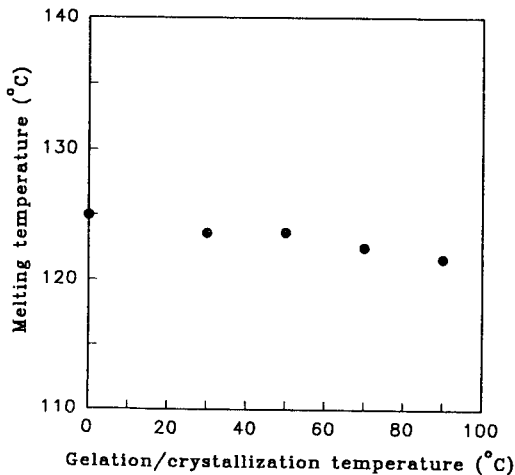


Fig. 4. Melting temperatures as a function of the gelation/crystallization temperatures in an undrawn state.

면에 해당하는  $2\theta = 21.8^\circ$ 에 고정하여  $0 \sim 360^\circ$  범위를  $20^\circ/\text{min}$ 로 주사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 미연신 상태에서의 미세 구조와 연신성

초고분자량 폴리에틸렌 젤 섬유는 연신 정도는 미연신 상태에서의 미세 구조와 밀접한 관계가 있음은 일반적으로 알려져있다. 이에 젤화/결정화 온도에 따

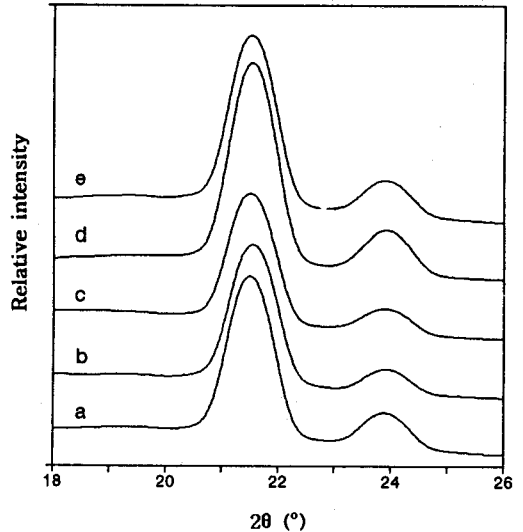


Fig. 5. Equatorial WAXD-scan of the gel-spun fibers prepared by gelation/crystallization at (a)0°C, (b)30°C, (c)50°C, (d)70°C and (e)90°C.

른 미세 구조의 변화와 그것의 연신성과의 관계를 고찰하였다.

Fig. 3과 4는 DSC 흡열 곡선으로부터 구한 결정화도와 용융 온도를 나타내고 있다. 결정화도와 용융 온도는 젤화/결정화 온도가 높아짐에 따라 약간씩 감소하여  $90^\circ\text{C}$ 에서의 결정화도가  $0^\circ\text{C}$ 일 때보다 11.1% 낮게 나타났다. 이는 방사 과정에서 방사구에서 나온 섬유를 권취하는 동안에 약간의 연신이 일어나는데 이것의 영향 때문이라고 생각한다.

고분자의 신장으로 인한 결정화의 통계 열역학(statistical thermodynamics)[15]에 의하면,

$$\text{결정화도} = 1 - \left[ \frac{\frac{3}{2} - \phi(\alpha)}{\frac{3}{2} - A\left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T}\right)} \right] \quad (2)$$

여기에서  $\phi(\alpha)$ 는  $\alpha$ 의 함수,  $\alpha$ 는 신장의 정도, A는 고분자의 종류에 의해 결정되는 상수,  $T^0$ 는 신장되지 않았을 때( $\alpha=1$ )의 결정화 시작 온도, T는 결정화 온도를 각각 나타낸다.

이 식에 의해 방사 과정에서 연신이 조금 일어난 상태로 냉각조에서 결정화될 때 결정화 온도(T)가 높을수록 결정화도는 낮아지게 된다. 높은 젤화/결정화 온도에서는 분자 사슬의 유동성이 좋아 사슬 엉킴이 풀어져 결정화도가 높아지지만, 방사 과정 중에 일어

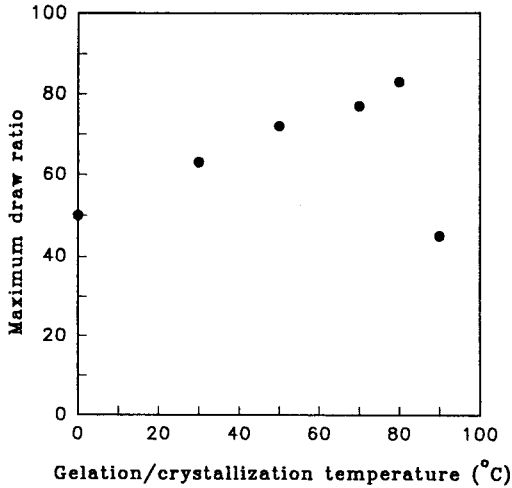


Fig. 6. Maximum draw ratio as a function of the gelation/crystallization temperatures.

나는 연신 때문에 결정화도는 낮아지는 두 가지 영향을 다 받는다. 그 중에서 연신에 의한 영향이 더 크게 작용하여 젤화/결정화 온도에 따라 결정화도는 감소한다. 반면에, 용융 온도의 감소는 결정화도의 감소와는 달리 젤화/결정화 온도에 대해 민감하지는 않다. 용융점은 결정이 완전히 녹는 온도이므로 용융점의 감소는 결정화도의 차이 때문이다.

Fig. 5는 적도 방향으로  $2\theta = 15 \sim 30^\circ$  범위에서 X-선을 주사하여 Bragg 각에 대한 강도를 측정된 것으로 젤화/결정화 온도에 관계없이 모든 경우에서 폴리에틸렌 결정 구조인 사방정계(orthorhombic)의 특성 회절 곡선인 (110)면과 (200)면이  $2\theta = 21.8$ 과  $2\theta = 23.8$ 에서 나타나고 있다. Fig. 5의 X-선 회절 곡선으로부터 계산한 결정의 측면 크기(lateral size)는 젤화/결정화 온도에 관계없이 거의 일정하게 나타났다.

Fig. 6은 여러 젤화/결정화 온도에서 제조한 섬유를 120°C의 오븐 내에서 열연신했을 때 얻을 수 있는 최대 연신비를 나타내고 있다. 젤화/결정화 온도가 0°C일 때의 최대 연신비는 50이고 온도가 증가함에 따라 최대 연신비는 점점 증가하여 젤화/결정화 온도가 70°C인 섬유는 77배의 연신을 할 수 있고 80°C인 섬유는 최대 연신비가 83이다.

젤화/결정화 온도가 높아짐에 따라 최대 연신비가 증가하는 것은 앞에서의 결정화도, 결정 측면의 크기의 영향보다는 분자 사슬 엉킴 수의 관점에서 설명할 수 있다. 높은 온도에서 젤화/결정화시킨 경우는 결정화

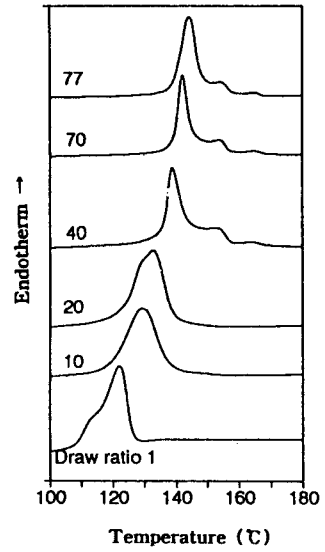


Fig. 7. DSC thermogram for the gel-spun fibers prepared by gelation/crystallization at 70°C.

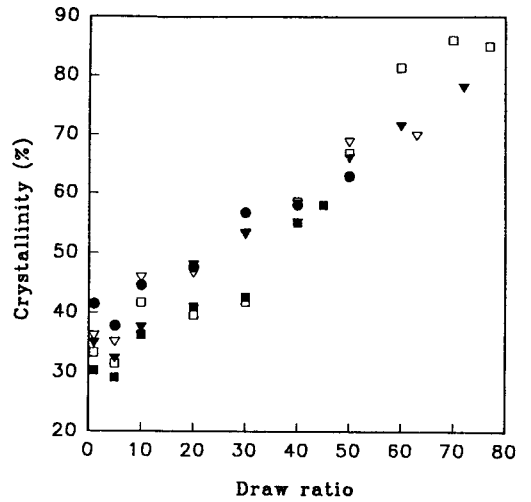


Fig. 8. Crystallinity as a function of the draw ratio for the gel-spun fibers prepared by gelation/crystallization at various temperatures.  
● 0°C, ▽ 30°C, ▼ 50°C □ 70°C ■ 90°C

가 느리게 진행되는데 이 과정에서 사슬 엉킴이 풀리지게(disentangling) 되어 젤화/결정화 온도가 70°C인 섬유의 사슬 엉킴의 수는 0°C의 것보다 적게 된다.

젤화/결정화 온도가 높아짐에 따라 최대 연신비가 증가하다가 90°C에서 감소하는 것은 이 온도에서 젤화/결정화되면서 사슬 엉킴이 과다하게 풀어져서 마치

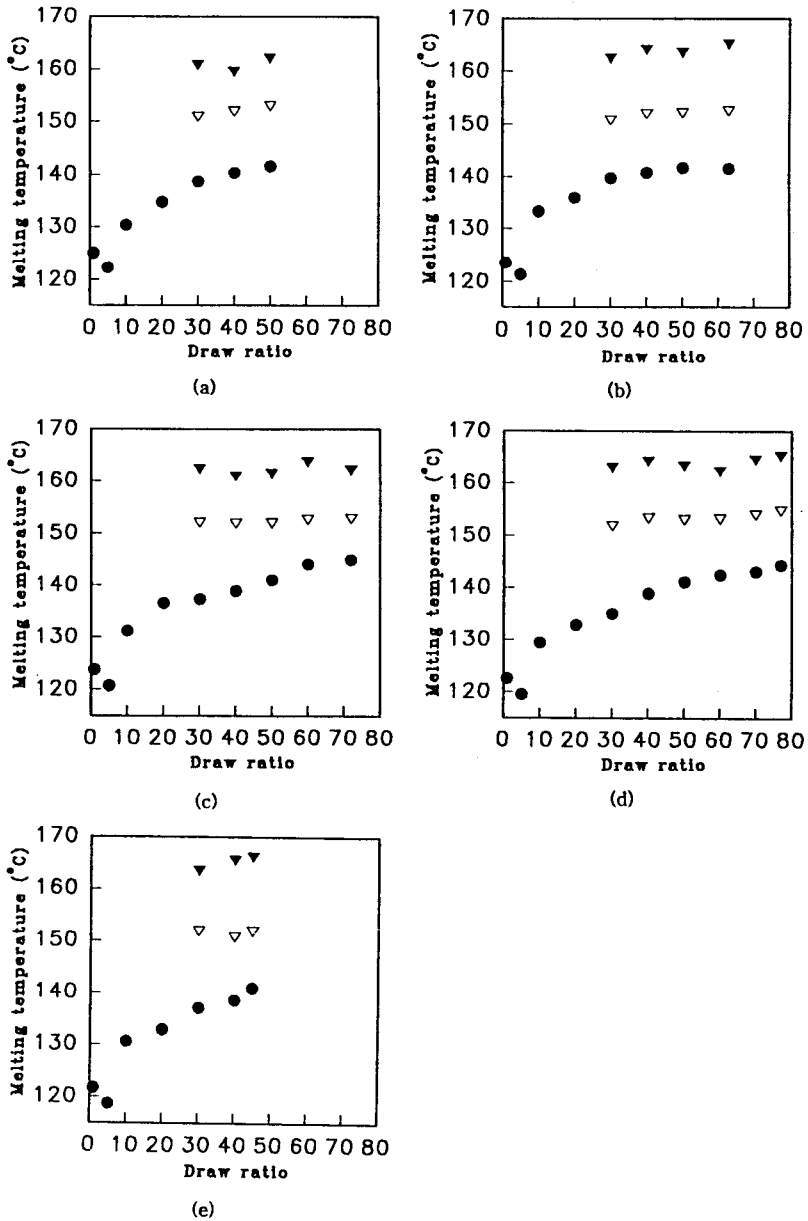


Fig. 9. Melting temperature as a function of the draw ratio for the gel-spun fibers prepared by gelation/crystallization at (a) 0°C, (b) 30°C, (c) 50°C, (d) 70°C and (e) 90°C.

●  $T_{m1}$ , ▽  $T_{m2}$ , ▼  $T_{m3}$

최적 농도 이하의 농도에서 젤화/결정화시킨 것과 같은 상태로 되기 때문이다. 초고분자량 폴리에틸렌 젤 섬유의 연신성과 가장 밀접한 관계가 있는 것은 분자 사슬 엉킴의 수이다. 분자 사슬 엉킴은 고분자의 초기 농도에 의존하는데, 농도가 희박해질수록 사슬 엉킴

수는 줄어들어 어느 최적 농도에서, 최대의 연신을 할 수 있는 적당한 사슬 엉킴 수를 갖고, 그 이하의 농도에서는 사슬 엉킴이 효율적인 연신을 하기에는 너무 적게 된다. Fig. 6의 결과로부터 일정한 농도에서 섬유의 젤화/결정화 온도를 높이는 것은 최대 연신비의

증가를 가져오고, 이는 농도를 낮추는 것과 동일한 효과를 가져온다.

### 3.2. 초고분자량 폴리에틸렌 젤 섬유의 연신과 물성

고분자 재료의 물성은 연신에 의해서 크게 향상된다. 연신에 영향을 주는 변수는 많이 있지만 연신 후의 물성은 우선 일차적으로 연신비와 밀접한 관계가 있다.

Fig. 7은 70°C에서 젤화/결정화시킨 섬유의 DSC를 이용한 연신비에 따른 용융 거동을 나타내고 있다. 젤화/결정화 온도에 관계없이 연신비가 20일 때까지는 하나의 흡열 피크가 나타나고, 연신비 30 이상에서는 3개의 흡열 피크가 나타난다. 이와 같이 용융 피크가 1개 이상 나타나는 것은 연신되면서 결정 구조가 변화하기 때문이다.

Fig. 8은 DSC의 흡열 곡선으로부터 구한 연신비에 따른 결정화도의 변화를 나타내고 있다. 결정화도는 연신 초기에는 감소하다가 연신비가 증가함에 따라서 증가한다. 낮은 연신비에서 결정화도가 감소하는 것은 Smook와 Pennings[16]에 의해서도 관찰되었는데, 이는 소성 변형(plastic deformation)의 결과로 결정 격자(crystal lattice)가 파괴되기 때문이다.

결정화도가 연신비 5 이상에서 연신비에 따라 증가하는 것은 초기의 라멜라 구조에서 펼쳐진 사슬 구조로 변환하면서 분자 사슬의 엉킴이 감소하고 사슬 접힘(chain fold)이 없어지기 때문이다[17].

연신비가 30까지는 0°C에서 젤화/결정화시킨 섬유의 결정화도가 가장 높고 젤화/결정화 온도가 높을수록 결정화도는 낮아진다. 연신비가 40을 넘어서는 70°C에서 젤화/결정화시킨 섬유의 연신비에 따른 결정화도의 증가가 가장 크고 연신비가 70일 때는 86%에 달한다. 이는 연신 중에 분자 사슬의 엉킴이 풀어지게 되는데, 연신 초기에는 미연신 상태의 결정화도의 영향이 크게 작용하고 어느 정도 연신이 되었을 때는 분자 사슬의 엉킴이 풀어지는 정도의 영향이 커지기 때문이다.

Fig. 9는 각 젤화/결정화 온도에서 제조한 젤 방사 섬유의 연신비에 따른 용융 온도의 변화를 나타내고 있다.

첫번째 용융 온도(first melting temperature)는 연신비가 5일 때 미연신 상태에서의 용융 온도보다 감소하고 그 이상의 연신비에서는 연신비가 증가할수록 증가하여 젤화/결정화 온도가 50°C, 70°C일 때의 섬유

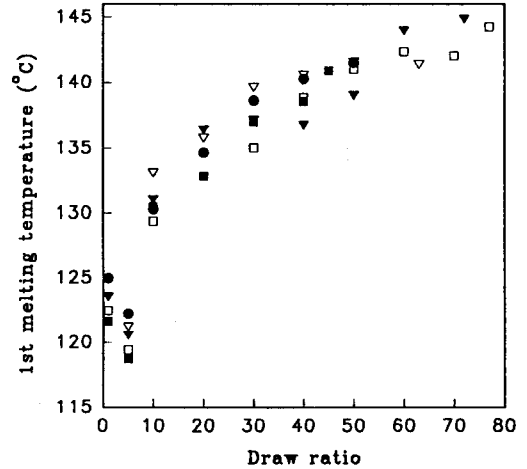


Fig. 10. First melting peak as a function of the draw ratio for the gel-spun fibers prepared by gelation/crystallization at various temperatures.  
● 0°C, ▽ 30°C, ▼ 50°C, □ 70°C, ■ 90°C

의 연신비가 60 이상에서는 145°C에 가까워진다. 사방정계 폴리에틸렌의 평형 용융 온도(equilibrium melting temperature)는 145°C로 알려져 있다[18]. 그러므로 첫번째 용융 피크는 결정성 폴리에틸렌의 용융에 해당한다.

두번째 용융 온도(second melting temperature)는 모든 경우에서 연신비가 30 이상일 때 나타나는데 연신비에는 거의 무관하게 약 152°C의 일정한 값을 나타낸다. 이 피크는 DSC 실험시 열을 가할 때 시료의 속박된 부분(constrained part)에서 사방정계에서 육방정계(hexagonal)로의 고상 변환(solid-solid transformation)에 의한 것이다[19].

세번째 용융 온도(third melting temperature)도 역시 연신비가 30 이상일 때 나타나는데 이 또한 젤화/결정화 온도, 연신비에 관계없이 약 163°C의 일정한 값을 갖는다. 이 세번째 피크는 육방정계의 용융 때문이다.

Fig. 10은 연신비에 따른 첫번째 용융 온도의 변화를 나타내고 있다. 결정의 용융점은 결정 격자의 완전도(perfection)를 나타내는 것으로, 연신 초기의 용융점 감소와 이후의 연신비에 따른 용융점의 증가는 Fig. 10의 결정화도의 영향이다.

Fig. 11은 폴리에틸렌의 (110)면인  $2\theta=21.8^\circ$ 에 고정하여 방위각 방향으로 0~360°범위에서 주사한 회

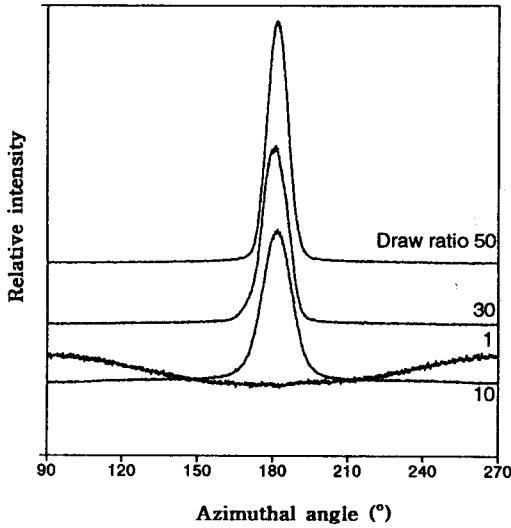


Fig. 11. Azimuthal WAXD-scan of the gel-spun fibers prepared by gelation/crystallization at 70°C.

질 곡선으로 젤화/결정화 온도가 70°C인 경우의, 연신비에 대한 배향의 변화를 나타내고 있다.

미연신 섬유에서는 섬유축에 수직인 90°와 270°에서 보다 강한 강도를 나타내고 있는데 이는 폴리에틸렌 라멜라들이 주로 무질서하게 배열되어 있지만 섬유축과 수직인 방향으로 배향된 라멜라들이 상당량 있음을 나타낸다. 연신비가 10 이상일 때는 분자 사슬이 섬유축 방향으로 상당히 배향되므로 180°에서 회절이 일어나고 연신비가 증가함에 따라 회절 곡선이 날카로워져 반가폭이 줄어든다.

Fig. 12는 방위각 방향 회절 곡선으로부터 구한 젤화/결정화 온도가 0, 70°C인 경우의 연신비에 대한 결정 배향 인자(crystalline orientation factor)를 나타내었다. 결정 배향 인자는 아래의 식에 의해 구하였다.

$$\text{결정 배향 인자} = \frac{360^\circ - \sum W_i}{360^\circ} \quad (3)$$

여기에서 360°는 scanning range 를 나타내고,  $\sum W_i$ 는 각 피크의 반가폭에 대한 적분폭의 합을 표시한다.

젤화/결정화 온도에 관계없이 결정 배향 인자는 연신비가 10일 때까지 급격히 증가하고 10 이상에서는 약간씩 증가한다. 결정 배향 인자가 급격히 증가하는 구간은 Fig. 8, 10에서의 결정화도와 용융점이 초기에 감소하는 구간과 일치한다. 결국 이들 두 결과는 서로 연관되어 있다고 할 수 있다. 즉, 낮은 연신비에서는

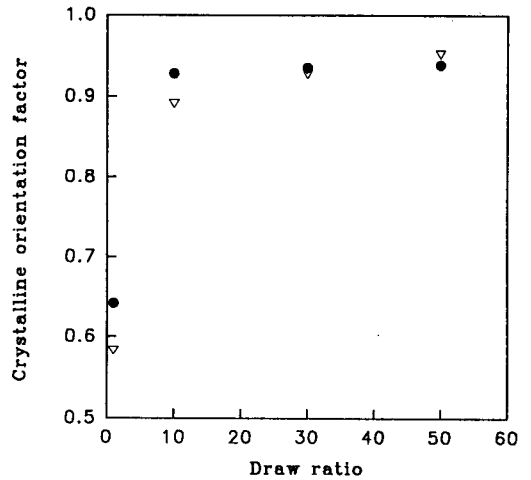


Fig. 12. Crystalline orientation factor as a function of the draw ratio for the gel-spun fibers prepared by gelation/crystallization at various temperatures.  
● 0°C, ▽ 70°C

원래의 라멜라들이 풀어져 미결정 블록(crystallite block)들로 되고 이들의 c축이 연신 방향으로 급격히 재배열되는데, 이는 결정화도와 용융점의 감소를 가져온다. 각 연신비에서 젤화/결정화 온도에 따른 결정 배향 인자의 차이는 거의 없다.

Fig. 13은 각 젤화/결정화 온도에서 제조한 섬유의 연신비에 대한 복굴절률의 변화를 나타내고 있다. 미연신 상태에서의 복굴절률은 측정할 수 없었다.

연신비에 따른 복굴절률의 변화는 두단계로 나타난다. 연신 초기에 급격히 복굴절률이 증가하다가 점점 증가하는 정도가 완만해진다. 시료의 전체적인 배향을 나타내는 척도인 복굴절률은 결정 영역과 비결정 영역의 기여로 나타낼 수 있다. 연신 과정 중에 분자의 배향은 비결정 영역에서보다 결정 영역에서 더 급격히 일어난다[17]. 앞의 Fig. 12에서 결정 배향 인자는 연신비 10 이상에서 거의 일정한 값을 나타냈다. 즉, 연신비 10 이상의 배향은 결정 영역에서보다는 비결정 영역에서 일어난다. 비결정 영역에서의 배향은 사슬 엉킴이 줄어들거나 사슬 접힘이 풀어져 일어난다. 연신비가 40일 때까지는 젤화/결정화 온도가 낮을 때의 섬유의 복굴절률이 높은 값을 가지지만 그 이상에서는 젤화/결정화 온도가 높을 때의 섬유의 복굴절률이 높은 값을 갖는다. 이것은 결정 영역의 고유 복굴절률(intrinsic birefringence)이 비결정 영역의 그것보다



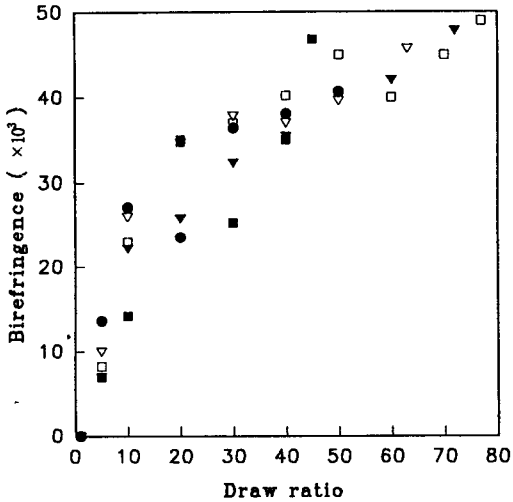


Fig. 13. Birefringence as a function of the draw ratio for the gel-spun fibers prepared by gelation/crystallization at various temperatures. ● 0°C, ▽ 30°C, ▼ 50°C, □ 70°C, ■ 90°C

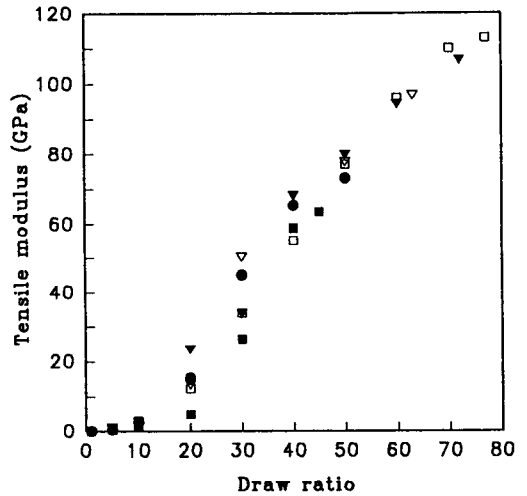


Fig. 15. Tensile modulus as a function of the draw ratio for the gel-spun fibers prepared by gelation/crystallization at various temperatures. ● 0°C, ▽ 30°C, ▼ 50°C, □ 70°C, ■ 90°C

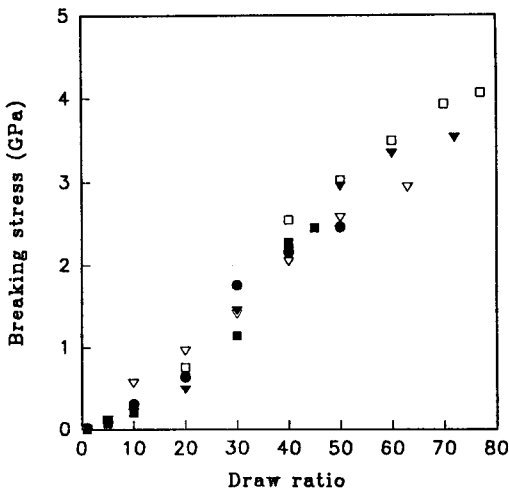


Fig. 14. Breaking stress as a function of the draw ratio for the gel-spun fibers prepared by gelation/crystallization at various temperatures. ● 0°C, ▽ 30°C, ▼ 50°C, □ 70°C, ■ 90°C

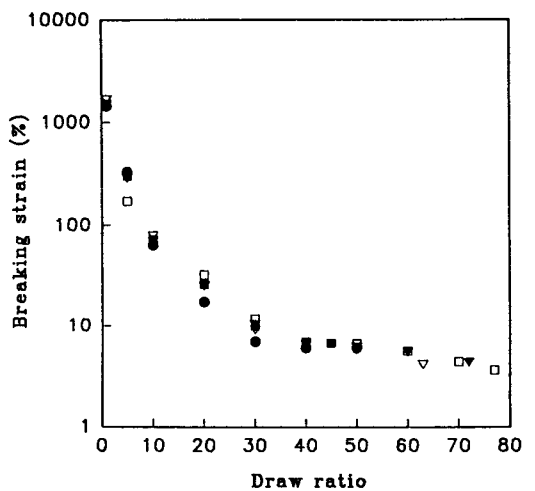


Fig. 16. Breaking strain as a function of the draw ratio for the gel-spun fibers prepared by gelation/crystallization at various temperatures. ● 0°C, ▽ 30°C, ▼ 50°C, □ 70°C, ■ 90°C

높으므로, Fig. 8에서의 결정화도의 차이 때문이다[20].

Fig. 14는 각 겔화/결정화 온도에서 제조한 섬유들의 연신비에 대한 인장 강도의 변화를 나타내고 있다. 연신비 40 이상에서 연신비의 증가에 따른 인장 강도의 증가는 겔화/결정화 온도가 70°C에서 제조한 섬유들의

경우가 가장 두드러진다. 이것은 연신비가 30에서 40 이상일 때 겔화/결정화 온도가 높은 섬유들의 결정화도, 배향 인자, 복굴절률이 가장 높은 값을 갖는 것과 일치하는 결과이다. 가장 큰 인장 강도는 겔화/결정화 온도가 70°C에서 제조한 섬유를 77배 연신했을 때의

#### 4.1 GPa이다.

Fig. 15는 각 젤화/결정화 온도에서 제조한 섬유의 연신비에 대한 탄성률의 변화를 나타내고 있다. 탄성률의 변화도 앞의 인장 강도의 변화와 비슷한 경향을 나타낸다. 가장 큰 탄성률은 역시 젤화/결정화 온도가 70°C에서 제조한 섬유를 77배 연신했을 때의 113 GPa이다.

Fig. 16은 절단 변형률을 연신비에 대해 표시한 것으로 젤화/결정화 온도의 영향은 거의 없다. 미연신 섬유의 경우의 절단 변형률은 약 1000% 정도이나 연신비가 증가할수록 지수 함수적으로 감소하여 연신비 40 이상에서는 5% 내외의 값을 나타낸다.

### 4. 결 론

농도 5%의 초고분자량 폴리에틸렌 용액을 상온으로 냉각시켜 젤을 만들고 이를 방사하여 섬유를 제조하고 열연신하였다. 이 때 방사구를 나온 섬유를 여러 온도의 냉각조를 통과시켜, 젤화/결정화 온도가 섬유의 물성에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

섬유의 최대연신비는 젤화/결정화 온도에 영향을 받아, 젤화/결정화 온도가 0°C인 섬유는 최대 연신비가 50이고 온도가 증가함에 따라서 최대 연신비는 증가하여 젤화/결정화 온도가 70°C인 섬유는 77배 연신할 수 있었다. 90°C에서 젤화/결정화시킨 섬유의 최대 연신비는 45이었다.

젤화/결정화 온도가 다른 시료에 대하여, 연신비에 따른 결정화도, 용융온도, 복굴절률 등의 변화를 섬유의 물성과 관련하여 고찰하였다.

절단 강도와 탄성률은 연신비에 우선적으로 비례하고 연신비가 40 이상에서는 젤화/결정화 온도가 높을수록 더 높은 값을 갖는다. 젤화/결정화 온도가 70°C인 경우가 가장 큰 최대 연신비를 얻을 수 있었으며 절단 강도는 4.1 GPa, 탄성률은 113 GPa이었다.

### 감사의 말씀

본 연구는 1994년도 교육부 신소재분야 연구지원

(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1994)에 의해 이루어 졌음.

### 참고문헌

1. W.B. Black, *Ann. Rev. Mat. Sci.*, **10**, 311 (1980).
2. T. Ohta, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 697 (1983).
3. W. Wu and W. B. Black, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1169 (1979).
4. A. Zachariades and R. S. Porter, "The Strength and Stiffness of Polymer", Marcell Dekker Inc., 1983.
5. 지병철, 김상용, PPS. Int. Meeting, 141 (1990).
6. T. Kanamoto, A.E. Zachariades and R.S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 2171 (1979).
7. P.J. Barham and A. Keller, *J. Mat. Sci.*, **15**, 2229 (1980).
8. 오태환, 심현주, 김상용, 한국유변학회지, **5**, 149 (1993).
9. P. Smith, P.J. Lemstra, B. Kalb and A.J. Pennings, *Polym. Bull.*, **1**, 733 (1979).
10. P. Smith and P.J. Lemstra, *Coll. Polym. Sci.*, **258**, 89 (1980).
11. P. Smith, P.J. Lemstra and H.C. Booij, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 807 (1981).
12. P. Smith, P.J. Lemstra, J.P.L. Pijpers and A.M. Kiel, *Coll. Polym. Sci.*, **259**, 1070 (1981).
13. 장복남, 김상용, 한국섬유공학회지, **30**, 162 (1993).
14. G. Capaccio and I.M. Ward, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 219 (1975).
15. P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **15**, 6 (1947).
16. J. Smook and A.J. Pennings, *Coll. Polym. Sci.*, **262**, 712 (1984).
17. K. Anandakumaran, S.K. Roy and R.st. J. Manley, *Macromolecules*, **21**, 1746 (1988).
18. M. Gopalan and L. Mandelkern, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3833 (1967).
19. A.J. Gopalan and A. Zwijnenburg, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1011 (1979).
20. T. Ogita, Y. Kawahara, Y. Soga and M. Matsuo, *Coll. Polym. Sci.*, **270**, 833 (1992).