

겔방사 초고분자량 폴리에틸렌 섬유유인장성질에 미치는 띠연신 조건의 영향

한성수 · 윤원식 · 류원석* · 이철주* · 김한도** · 한영아*** · 지병철***†

영남대학교 섬유학부, *한국과학기술연구원 고분자연구부, **서울대학교 섬유고분자공학과, ***경북대학교 염색공학과
(1996년 5월 18일 접수)

Effect of Zone-Drawing Conditions on the Tensile Properties of Gel-Spun Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Fiber

S. S. Han, W. S. Yoon, W. S. Lyoo*, C. J. Lee*, H. D. Ghim**, Y. A. Han***, and B. C. Ji****†

School of Textiles, Yeungnam University

**Division of Polymer Research, Korea Institute of Science and Technology*

***Dept. of Fiber and Polymer Science, Seoul National University*

****Dept. of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University*

(Received May 18, 1996)

요약: 농도 5 wt%의 초고분자량 폴리에틸렌 (polyethylene(PE)) 용액을 상온으로 냉각시켜 겔을 만들고 이를 방사하여 섬유를 제조한 후 띠연신 조건이 인장성질에 미치는 영향을 고찰하였다. 띠열판 속도를 감소시키고 연신 온도를 증가시키에 따라 연신된 겔 방사 섬유의 절단 용력 및 인장 탄성률은 증가하였고 절단 변형률은 감소하였다. 한편 연신 용력의 경우에는 최대 연신비가 얻어지는 적정값이 존재하였다. 띠열판 속도, 연신 온도 및 연신 용력이 각각 1 mm/min, 128 °C 및 20 MPa인 조건에서 최대 연신비인 26.4배의 연신이 가능했으며 이때의 연신된 겔 섬유의 절단 강도, 인장 탄성률 및 절단 변형률은 각각 2.63 GPa, 43.3 GPa 및 12.75%였다. 연신비 및 tie 분자들의 분율이 증가할수록 연신된 겔 방사 섬유의 절단 강도 및 인장 탄성률이 증가됨을 확인하였다. 얻어진 tie 분자들의 분율은 0.1732로서 PE의 연신에 의해서 얻어질 수 있는 tie 분자 분율의 최대값의 약 26%에 해당하였다.

ABSTRACT: Ultrahigh molecular weight polyethylene (PE) solution of concentration of 5 wt% was quenched to room temperature to form gel and spun to form fiber, and the effects of zone-drawing conditions on the tensile properties were investigated. Breaking stress and tensile modulus of drawn gel-spun fiber increased and breaking strain decreased with decreasing heat band speed and with increasing drawing temperature. On the other hand, there was a optimum drawing stress for the maximum draw ratio. Maximum draw ratio up to 26.4 was achieved at the heat band speed, drawing temperature, and drawing stress of 1 mm/min, 128 °C, and 20 MPa, respectively. Breaking stress, tensile modulus, and breaking strain of gel-spun fiber drawn at these conditions were 2.63 GPa, 43.3 GPa, and 12.75%, respectively. It was identified that breaking stress and tensile modulus increased with an increase in the draw ratio and fraction of tie molecules. Fraction of tie molecules in this study was 0.1732. This value was about 26% of maximum fraction of tie molecules obtained by the drawing of PE.

Keywords: zone drawing condition, tensile properties, polyethylene gel fiber, gel spinning, tie molecules.

서 론

섬유가 고강도 및 고탄성률을 획득하려면 섬유소를 구성하고 있는 분자 사슬들이 한 축 방향으로 균일하게 배열되어 재료에 가해진 응력을 고르게 분산시킬 수 있어야 한다. 분자 사슬을 단일축 방향으로 배열시켜 고강도 및 고탄성률 섬유를 제조하는 방법으로는 일반적으로 다음과 같은 세 가지를 들 수 있다.¹ 첫 번째는 강직한 분자 구조를 가진 새로운 고분자 재료를 합성하여 방사하는 방법으로, 이 경우 분자들의 강직성으로 인하여 액정을 형성하게 되는 액정 고분자들을 예로 들 수 있다. 두 번째는 기존 고분자의 분자 구조를 변화시켜서 제조하는 방법으로 대표적인 예로서 탄소 섬유의 경우를 들 수 있다.² 세 번째는 유연한 분자 사슬로 구성된 기존의 범용성 고분자 재료를 그 강도가 최대한으로 발휘되도록 고분자 사슬을 가능한 한 단일 축 방향으로 배향하도록 하는 방법으로 접혀진 분자 사슬 (folded chain)을 펼쳐진 분자 사슬 (extended chain) 구조로 변환시킴으로써 고강도 및 고탄성률 섬유 고분자 재료를 제조하는 방법이다. 이는 주로 폴리에틸렌 (PE), 폴리프로필렌, 나일론 6 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 등을 대상으로 하여 고상 압출법,³ 고속 방사법,⁴ 겔 방사 (gel spinning)법,⁵ 단결정 매트 제조의 초연신,⁶ 열연신법⁷ 및 띠연신법⁸ 등으로 발전하였다.

이 가운데 겔 방사는 낮은 농도의 고분자 용액으로부터 섬유를 제조하는 것으로 용액 표면으로부터 섬유를 얻는 단계에서 근래에는 방사 장치를 이용한 연속적인 공정으로 섬유를 생산하고 있다. 대표적인 연구 대상인 PE의 경우 decalin, xylene, 액체 paraffin 등의 용제에 분자량이 수백만인 초고분자량 (ultrahigh molecular weight (UHMW)) PE를 용해시켜 방사한 후 잘 연신하여 고강도 및 고탄성률 섬유를 제조하고 있다. 1970년도 중반부터 Lemstra 등,⁹⁻¹⁶ Matsuo 등¹⁷⁻²² 및 Penning 등의²³⁻³⁰ 많은 사람들에 의해 연구되어져 왔으며, Matsuo 등은²⁰ 분자량 400만의 PE로부터 겔 필름을 만들어 연신비 300배까지 열연신하여 220 GPa의 고탄성률을 얻을 수 있었다.

한편, 띠연신법은 미연신 시험편에 일정한 응력을 가한 상태에서 띠열판 (heat band)을 시험편의 아래

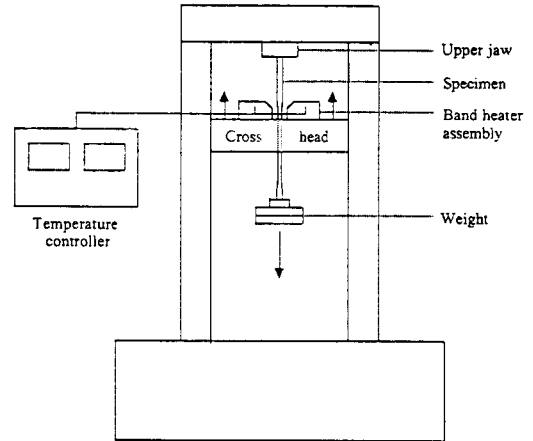


Figure 1. Schematic representation of zone drawing apparatus.

에서 위로 일정한 속도로 이동시켜 띠열판 내에서만 급격한 변형을 일으키게 하여 연신시키는 것이다 (Fig. 1). 이 방법은 시험편 전체에 걸쳐서 열을 받지 않고 시험편의 좁은 범위 (띠열판의 두께)에서만 열을 받으며 또 가해진 응력은 열을 받아 연화된 좁은 띠 부분에서만 집중적으로 작용하므로 많은 결정 핵의 생성을 억제할 수 있고, 또 분자 사슬의 되접힘 (back folding)을 방지하여 완전히 펼쳐진 분자 사슬 (fully extended chain)을 쉽게 형성할 수 있으므로 보통의 열연신 방법보다 고강도 및 고탄성률을 얻을 수 있다. 또한 가열 시간이 짧아 열분해를 방지할 수 있고 시험편의 좁은 범위만 가열하므로 연신시 사용되는 열량도 적으며 이렇게 만들어진 시험편은 열적 안정성이 크고 섬유뿐만 아니라 거의 모든 고분자 재료에 적용할 수 있으며 화학 약품을 쓰지 않는다는 장점이 있다. 띠연신법은 Takayanagi 등,³¹ Kunugi 등,³²⁻³⁵ Kim 등^{36,37} 및 Han 등에^{38,39} 의해 많은 연구가 진행되어 왔는데 Kunugi 등은³⁵ UHMW PE의 단결정 매트를 띠연신한 후 띠열처리하여 232 GPa의 탄성률을 얻었다.

지금까지는 유연한 분자 사슬을 배향시켜 고강도 및 고탄성률 섬유를 제조하는 방법으로 겔 방사한 후 열연신하는 방법이 주로 연구되어져 왔으나 이 방법은 띠연신 방법에 비하여 상기에 언급한 것과 같은 많은 단점을 가지고 있다. 이 연구에서는 UHMW PE를 파라핀 오일 (paraffin oil)을 용제로 하여 겔

을 형성시킨 다음 겔 방사하여 섬유를 형성하고, 띠연신의 공정 조건들인 띠열판의 속도(heat band speed), 연신 온도(drawing temperature) 및 연신 응력(drawing stress)을 다양하게 변화시켜 띠연신을 행하여 최대 연신비가 얻어질 수 있는 최적의 조건을 예측하였고 띠연신 조건이 연신된 겔 섬유의 인장성질에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 여러 조건에서 연신된 UHMW PE 겔 방사 섬유들의 인장실험을 실시하고 이들 결과를 비교 고찰하였다.

실 험

UHMW PE 겔의 제조. 이 연구에서 사용된 UHMW PE는 점도 평균 분자량이 7.3×10^6 g/mol 인 독일 Hoechst사의 Hostalen GUR 415이다.

UHMW PE를 용제인 파라핀 오일에 5 wt%의 농도로 녹이고 산화 방지를 위해 2,6-di-tert-butyl-4-cresol을 0.5 wt% 첨가하였다. 이 용액을 질소 기류 하에서 서서히 온도를 올리면서 교반하고 교반을 할 수 없을 정도로 Weissenberg 효과가 커졌을 때 교반을 중지한다. 그 후, 170 °C 까지 온도를 상승시킨 다음, 48시간 동안 유지시켜 균일한 PE 용액을 만든다. 이 용액을 상온으로 냉각시켜 불투명한 흰색의 겔을 제조하였다.

방 사. 방사구에 잘게 자른 겔을 넣고 200 °C에서 3시간 동안 겔을 안정화시킨 다음 온도를 200 °C로 하여 직경이 1 mm인 die를 갖는 방사 장치(Fig. 2)를 이용하여 방사하였다. 이 때 토출량은 1.94 cc/min였다. 이와 같이 방사한 PE 섬유를 방사구에서 5 cm 아래에 있는 냉각조를 통과시켜 권취하였다. 이 때 권취 속도는 490 cm/min이었고, 냉각조의 온도는 상온이었다.

용제 추출. 방사된 겔 섬유 내에는 다량의 용제가 포함되어 있기 때문에 PE의 비용제인 *n*-hexane에 겔 섬유를 24시간 이상 침지한 뒤 진공 오븐에서 수일간 건조시켜 섬유 내에 잔존하는 파라핀 오일을 제거하였다.

겔 방사 섬유의 띠연신. 겔 방사 섬유를 길이 10 cm로 잘라서 Fig. 1과 같은 띠연신 장치를 사용하여 Table 1에 나타난 여러 띠연신 조건에서 연신하였다. 이 띠연신 장치는 인장 시험기의 cross head

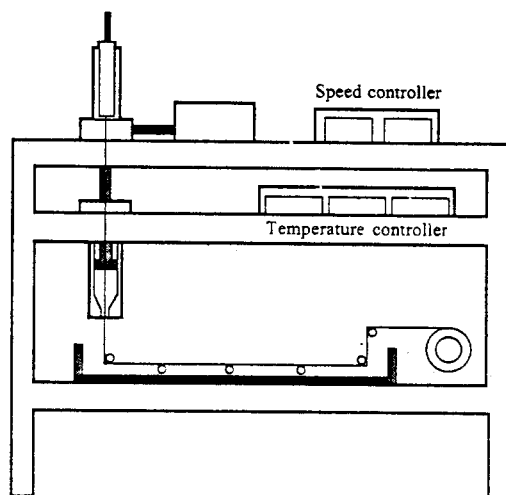


Figure 2. Schematic representation of gel spinning apparatus.

Table 1. Zone Drawing Conditions of Gel-spun UHMW PE Fiber

	heat band speed (mm/min)	drawing temperature (°C)	drawing stress (MPa)
effect of heat band speed	1	128	20
	5		
	10		
	20		
	30		
effect of drawing temperature	1	40	20
		100	
		114	
		128	
effect of drawing stress	1	128	10
			15
			20
			25

위에 두 개의 얇은 띠열판(Fig. 3)을 부착시켜 띠열판의 열전대(thermo couple)와 자동 온도 조절 장치로 시료에 가해지는 온도를 조절할 수 있게 하였다. 또 일정한 속도로 상승 및 하강하는 cross head의 속도로 띠열판의 상승 속도를 조절하였다. 연신비는 띠연신 시료에 5 mm 간격으로 점을 표시한 다음, 연신 후 이 점들의 늘어난 간격으로 결정하였다.

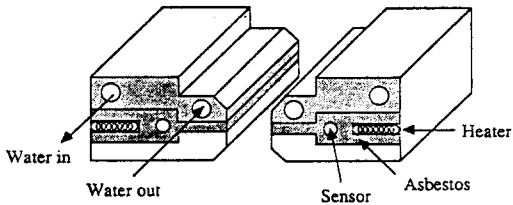


Figure 3. Schematic representation of heat band of zone drawing apparatus.

인장 실험. 각 연신 조건별로 제조된 시료를 Shimadzu Autograph AGS 500A instron을 사용하여 인장 실험을 시료당 30회 실시하였다. 시험편의 파지 거리는 20 mm, 인장 속도는 10 mm/min였으며, 인장 탄성률은 변형률이 1%일 때의 응력-변형률 곡선의 기울기로부터 구하였다. 각 시료의 단면적은 PE의 밀도를 1 g/cm^3 로 가정하고 길이와 무게를 측정하여 아래 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{단면적} = \frac{\text{무게}}{\text{밀도} \times \text{길이}} \quad (1)$$

결과 및 고찰

일반적으로 락열연신에 있어서 연신된 시료의 구조와 물성에 영향을 미치는 인자는 다음과 같이 알려져 있다. 즉, 락열연신의 락열판의 속도, 연신 응력, 락열판의 온도, 락열판의 두께 및 연신시 주위의 온도 등과 같은 공정 조건과 시험편의 두께, 시험편의 열전달 계수, 시험편의 점도 및 탄성률 및 점도의 온도에 따른 변화 계수 등의 시료 조건이다.

Fig. 4(a)는 겔 방사 PE 섬유의 락열판 속도에 따른 연신비를 나타낸 것으로 락열판의 속도가 1 mm/min일 때 연신비가 26.4배로 가장 높았으며 락열판의 속도가 느릴수록 연신비가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 락열판의 속도가 느리면 시료가 락열판 내에서 머무르는 시간이 길어져서 충분한 연화(softening)가 발생하고, 일정 영역이 오랫동안 변형을 받을 수 있기 때문인 것으로 예측된다. 반면 락열판의 속도가 증가하면 락열판 내에서 충분한 변형을 받을 만큼의 열을 받지 못해서 연신이 효과적으로 이루어지지 못하는 것으로 생각된다.

연신 온도에 따른 겔 방사 PE 섬유의 연신비를 나

타낸 것이 Fig. 4(b)이다. 연신 온도가 높아질수록 연신비가 증가되고 있음을 알 수 있다. 이는 연신 온도가 높아질수록 분자들의 움직임이 자유로워져 변형이 용이해지기 때문이다. 즉 연신비는 온도에 따라서 지속적으로 증가하여 128 °C에서는 1회 락열연신비가 20배 이상에 달하나 그 이상의 온도에서는 시료가 용융되어서 연신이 불가능하였다.

Fig. 4(c)는 겔 방사 PE 섬유의 락열연신 연신 응력에 대한 연신비를 보인 것으로 앞선 락열판 속도나 연신 온도와는 달리 최대 연신비가 얻어질 수 있는 적정 연신 응력이 존재함을 알 수 있다. 연신 응력 25 MPa 이상에서는 시료의 절단이 일어나서 연신을 행할 수 없었는데 이는 락열판을 지나면서 겔 섬유의 연화된 부분이 집중적으로 가해진 응력을 받는 락열연신의 특징으로 미루어 25 MPa 이상의 응력은 분자 사슬이 버틸 수 있는 한계 응력을 초과했기 때문인 것으로 생각된다.

이 연구에서는 락열판 속도 및 연신 온도가 각각 1 mm/min 및 128 °C일 때 20 MPa의 연신 응력을 가하여 가장 큰 연신비(26.4배)를 얻을 수 있었다.

이 연구에서는 락열연신 변수들이 연신된 섬유의 인장성질에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Fig. 4에 나타난 연신비 중 각각의 조건에서 평균값을 갖는 섬유들을 선택하여 인장시험을 실시하였다.

락열판 속도에 따른 연신된 겔 방사 PE 섬유의 절단 응력을 Fig. 5(a)에 나타냈다. 락열판 속도가 느려짐에 따라 절단 응력이 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 락열판 속도가 느릴수록 겔 방사 PE 섬유가 연신 중에 많은 열을 받게 되고 그로 인해 분자 사슬의 움직임이 자유로워져 연신에 의해 배향이 용이하게 이루어지기 때문이다. 이는 Fig. 4(a)에서 보인 것처럼 락열판 속도가 느릴수록 연신비가 증가하는 것과 함께 생각할 때 고연신된 섬유나 필름의 물리적 성질이 더욱 우수하다는 일반적인 결과와 일치하는 것이다.

Fig. 5(b)는 연신 온도에 대한 절단 응력을 보인 것이다. 연신 온도가 증가함에 따라 절단 응력도 증가하는 것을 알 수 있으며 특히 연신 온도 114 °C와 128 °C 사이에서 절단 응력의 급격한 증가를 확인할 수 있다. 이는 연신 온도가 증가하여 PE의 용융 온도에 근접할수록 분자 사슬의 유동성이 커져서 연신

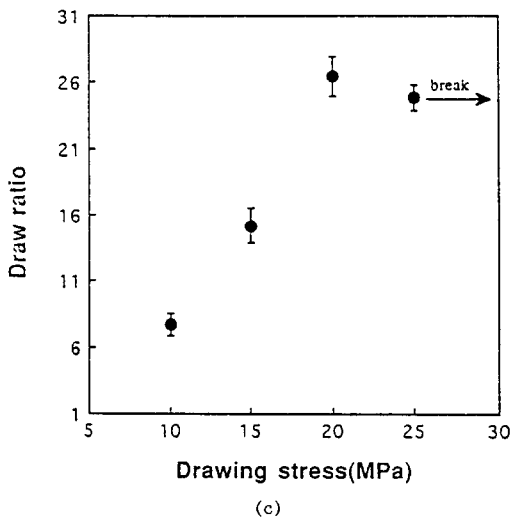
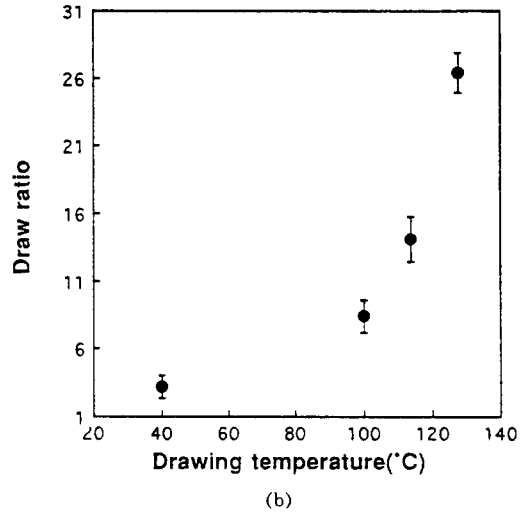
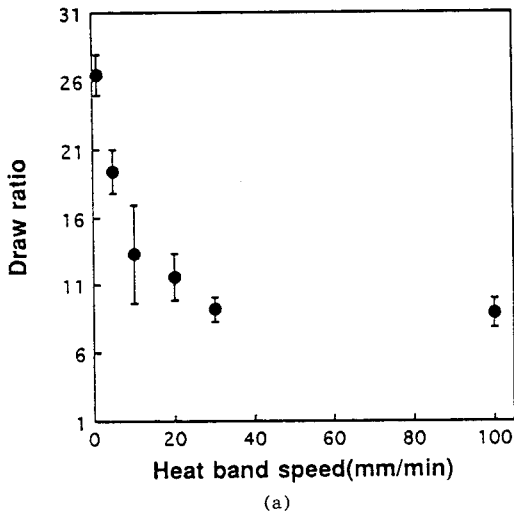


Figure 4. Draw ratio dependence on the heat bands speed at drawing temperature of 128 °C and drawing stress of 20 MPa (a), on the drawing temperature at heat band speed of 1 mm/min and drawing stress of 20 MPa (b), and on the drawing stress at heat band speed of 1 mm/min and drawing temperature of 128 °C (c).

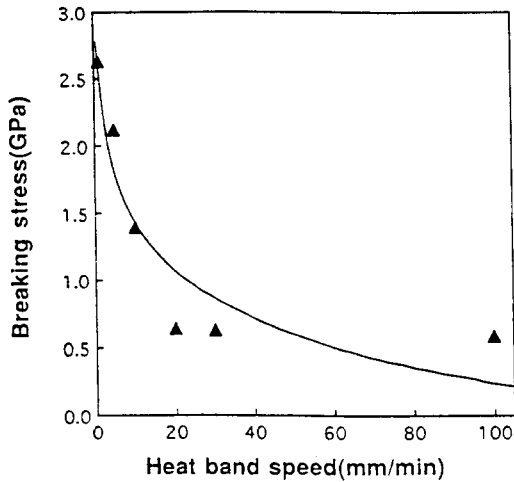
에 의한 배향이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 띠열판 속도 및 연신 용력을 각각 1 mm/min 및 20 MPa로 하고 128 °C에서 띠연신을 하여 2.63 GPa의 최대 강도를 얻을 수 있었으며 이는 동일한 연신 비의 열연시킨 시료에 비하여 (연신 온도 120 °C의

경우 약 1.2 GPa) 상당히 큰 값을 알 수 있다.

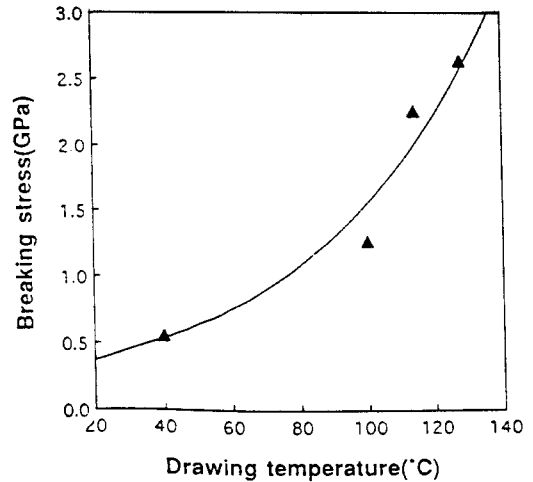
겔 방사 PE 섬유의 띠연신시 연신 용력에 따른 절단 용력의 관계를 Fig. 5(c)에 보였다. 연신 용력 20 MPa까지는 연신 용력의 증가에 대해 거의 직선적인 관계로 절단 용력이 증가하고 있지만 그 이상의 연신 용력을 가했을 때는 도리어 절단 용력이 감소하고 있으며 연신 용력 25 MPa 이상에서는 시료의 절단이 발생하여 연신을 할 수 없었다. 이로부터 겔 방사 PE 섬유의 띠연신시 연신 용력의 적정값이 존재함을 확인하였고 그 이상의 용력을 가하는 경우에는 연신 과정에서 분자 사슬의 손상 및 절단이 발생하여 연신 후 절단 용력이 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 6(a)는 겔 방사 PE 섬유의 띠연신시 띠열판 속도에 대한 절단 변형률을 보인 것이다. 띠열판의 속도가 증가할수록 절단 변형률이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 띠열판의 속도가 상승할수록 시료가 충분한 열을 받지 못해서 완전한 연신이 이루어지지 않기 때문에 인장시험시 절단이 일어나기까지 추가적인 연신이 일어나기 때문인 것으로 예측된다.

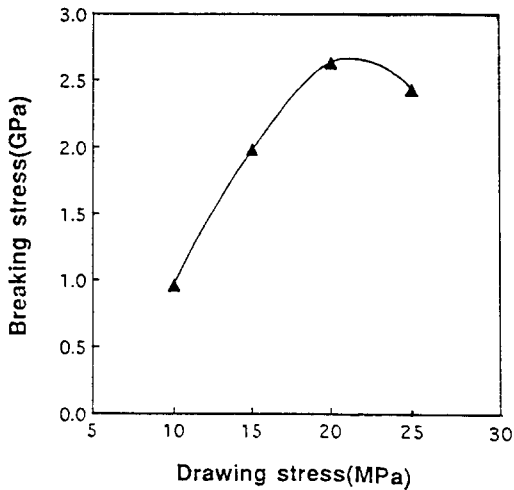
연신 온도와 이 온도에서 연신된 겔 방사 섬유의 절단 변형률과의 관계를 Fig. 6(b)에 보였다. 연신 온도가 높을수록 절단 변형률이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 연신 온도 40 °C에서 연신한 시료의 경우 절단 변형률이 대략 260%의 높은 값을 갖게 되는데, 이는 일정한 cross-head speed로 상승하는 인장 시험기에 의해 상온에서 연신이 일어나기 때문



(a)



(b)



(c)

Figure 5. Breaking stress as functions of the heat band speed at drawing temperature of 128 °C and drawing stress of 20 MPa (a), of the drawing temperature at heat band speed of 1 mm/min and drawing stress of 20 MPa (b), and of the drawing stress at heat band speed of 1 mm/min and drawing temperature of 128 °C (c).

이다. 즉 연신시의 낮은 연신 온도 때문에 분자 사슬의 유동성이 적어서 변형이 충분히 일어나지 못했다가 인장 시험시에 추가적인 변형이 발생하기 때문이다.

Fig. 6(c)는 젤 방사 PE 섬유의 띠연신시 연신 응력에 대한 절단 변형률을 나타낸 것이다. 연신 응

력이 20 MPa로서 최대 연신비를 얻을 수 있었던 조건에서 띠연신된 젤 방사 PE 섬유의 가장 작은 절단 변형률을 보였으며 연신 응력이 감소함에 따라 절단 변형률이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 연신 응력이 작아지면 띠연신시 시료가 충분한 응력을 받지 못하여 연신이 불충분해지므로 인장시험시 잔여의 연신이 발생하기 때문인 것으로 생각된다. 이 연구에서는 띠열판 속도 및 연신 온도를 각각 1 mm/min 및 128 °C로 하고 20 MPa의 연신 응력을 가하여 젤 섬유를 띠연신한 결과 12.75%의 최소 절단 변형률을 얻었다.

띠열판 속도와 인장 탄성률과의 관계를 Fig. 7(a)에 보였다. 띠열판의 속도가 느릴수록 연신된 젤 방사 PE 섬유의 인장 탄성률은 증가하고 있다. 이는 띠열판 속도가 느릴수록 시료가 연신시 많은 열을 받아 분자 사슬의 유동성이 커지므로 상대적으로 많은 연신이 일어났던 앞선 결과와 일치하는 것이다. 이 연구에서는 연신 온도 및 연신 응력을 각각 128 °C 및 20 MPa로 고정하고 다양한 띠열판 속도로 띠연신을 행하여 띠열판 속도가 1 mm/min일 때 최대 탄성률인 43.3 GPa를 얻었다.

Fig. 7(b)는 젤 방사 PE 섬유의 띠연신시 연신 온도와 이에 따른 인장 탄성률을 보인 것이다. 연신 온도가 증가할수록 인장 탄성률이 증가하고 있으며 114 °C와 128 °C 사이에서 급격한 인장 탄성률의 증가를 보이고 있다. 이 이유는 연신 온도가 증가하여

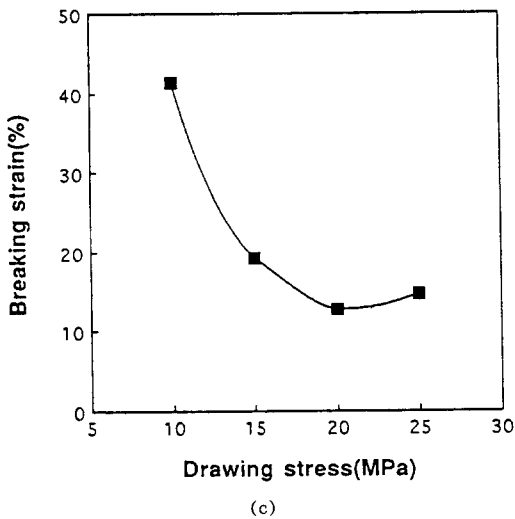
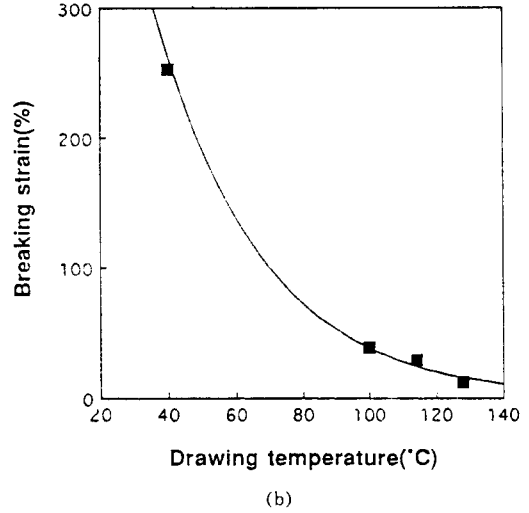
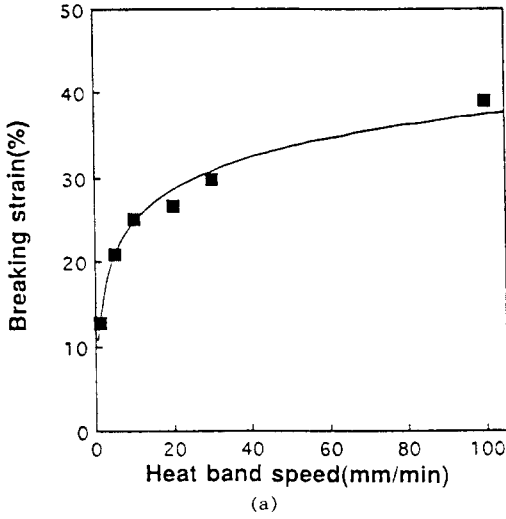


Figure 6. Breaking strain as functions of the heat band speed at drawing temperature of 128 °C and drawing stress of 20 MPa (a), of the drawing temperature at heat band speed of 1 mm/min and drawing stress of 20 MPa (b), and of the drawing stress at heat band speed of 1 mm/min and drawing temperature of 128 °C (c).

PE의 용융 온도에 근접함에 따라 충분한 연신이 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

연신 응력에 대한 인장 탄성률을 나타낸 것이 Fig. 7(c)인데, 연신 응력 20 MPa까지는 연신 응력이 증가함에 따라 인장 탄성률이 거의 직선적으로 증가하

고 있으나 그 이상의 응력을 가한 경우에는 도리어 인장 탄성률이 감소하고 있음을 알 수 있다. 연신 응력 20 MPa에서 연신비, 절단 응력 및 인장 탄성률이 모두 가장 높은 값을 나타내는 것으로 미루어 겔 방사 PE 섬유의 띠연신시 연신 응력은 20 MPa에서 적정값을 갖는다고 생각된다.

Fig. 8(a) 및 8(b)는 각각 연신비에 대한 탄성률과 절단 강도를 나타낸 것이다. 연신비가 증가할수록 탄성률과 절단 강도는 거의 직선적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

일반적으로 연신된 고분자 물질이 응력을 받았을 때는 마이크로 피브릴과 마이크로 피브릴을 연결하는 피브릴간 tie 분자가 먼저 힘을 받게 되고 다음에 마이크로 피브릴 내의 결정 (lamellar) block들을 연결하는 피브릴내 tie 분자가 힘을 받는 것으로 알려져 있다. 이 때에 힘을 받는 tie 분자 중에서는 가장 길이가 짧은 tie 분자가 먼저 힘을 받게 되며 점차로 긴 tie 분자로 힘이 전달되게 된다. 따라서 고강도 및 고탄성률의 섬유 고분자 재료를 만들기 위해서는 고분자 사슬을 연신 축 방향으로 배향시켜 되도록 많은 분자 사슬이 펼쳐진 상태로 존재하게 하여 피브릴내 tie 분자 및 피브릴간 tie 분자수를 증가시키고 동시에 그 길이 분포를 비교적 좁은 범위 내에 있도록 하여야 한다는 것을 알 수 있다.

그러나 이렇게 연신된 고분자의 역학적 성질을 좌우하는 tie 분자는 단면에 포함된 분자 사슬 전체의

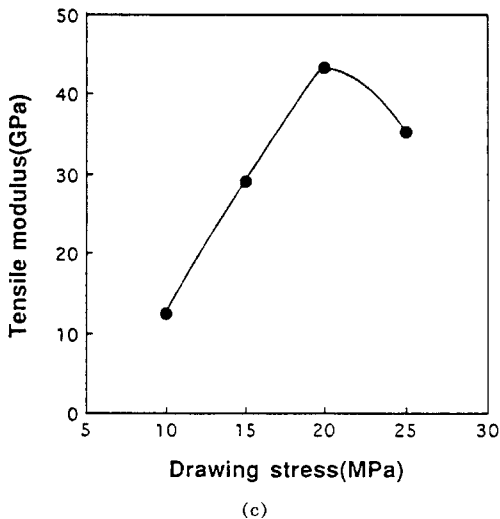
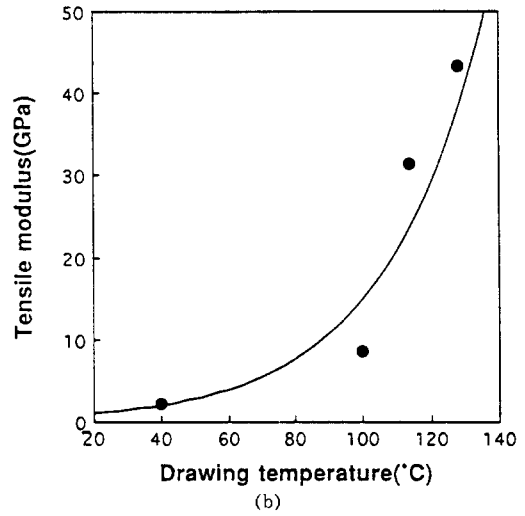
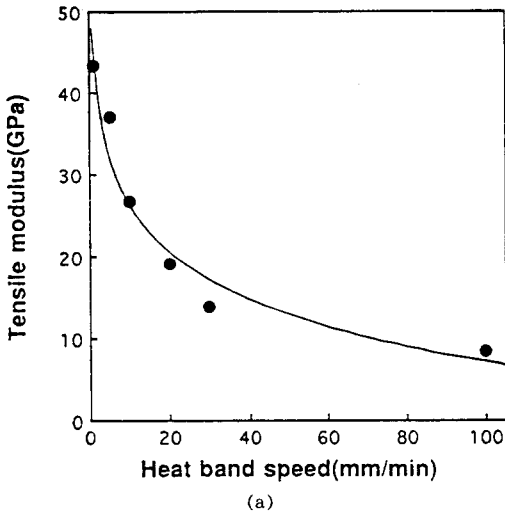


Figure 7. Tensile modulus as functions of the heat band speed at drawing temperature of 128 °C and drawing stress of 20 MPa (a), of the drawing temperature at heat band speed of 1 mm/min and drawing stress of 20 MPa (b), and of the drawing stress at heat band speed of 1 mm/min and drawing temperature of 128 °C (c).

15~35%에⁴⁰ 지나지 않을 것으로 여겨지고 있으며 더우기 이들 tie 분자의 개개의 길이가 다르므로 실제로 응력을 분담하고 있을 tie 분자는 더욱 더 적을 것으로 추정되고 있다. 그러므로 고분자의 실제 강도는 이론 강도에 비하여 훨씬 낮은 값을 나타낸다.

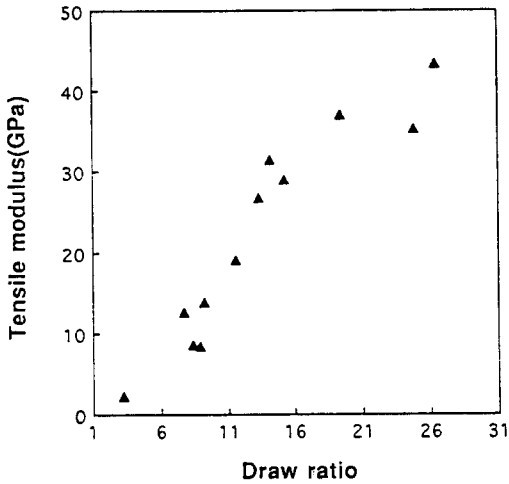
한편, Peterlin 등은⁴¹ 이러한 fibrous 구조를 가진 고분자의 인장 탄성률을 이론적으로 계산하여 다음 식 (2)와 같이 나타내었다.

$$E = E_c \left[+ \frac{1-\beta}{1+(D/L)(E_c/E_a-1)} \right] \quad (2)$$

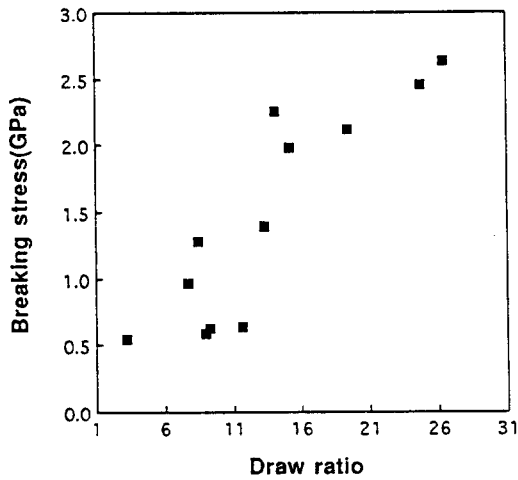
여기서, E 는 측정된 인장 탄성률, E_c 는 결정 부분의 탄성률, E_a 는 비결정 부분의 탄성률, β 는 tie 분자의 분율, D 는 결정 블록의 두께, L 은 장주기(long period)를 나타낸다. 그런데 PE의 E_c 값은 250 GPa 정도이고 E_a 는 0.2 GPa 정도(미연신 시료의 탄성률)이므로 E_c/E_a 값이 아주 크게 된다. 따라서 위 식의 우변의 두 번째 항이 첫 번째 항보다 작게 되므로 위 식의 두 번째 항을 무시하면 $E = \beta E_c$ 로 간단하게 표시되어 tie 분자의 분율은 간단히 E/E_c 값으로 나타낼 수 있다. 연신비에 따른 tie 분자의 분율, 즉 E/E_c 의 값을 나타낸 것이 Fig. 9인데, E/E_c 값이 연신비에 따라 증가하여 0.1732의 최대값을 나타내는 것을 알 수 있다.

한편, Takayanagi 및 Mishara 등은^{42,43} 모델을 이용하여 tie 분자의 분율을 아래의 식 (3)과 같이 계산하였다.

$$\beta = \frac{(1-X)E(E_c-E_a)-E_a(E_c-E)}{(1-X)E_c(E_c-E_a)-E_a(E_c-E)} \quad (3)$$



(a)



(b)

Figure 8. Tensile modulus (a) and breaking stress (b) with draw ratios.

단, X : 연신된 섬유의 결정화도

그러므로 E_c 값을 250 GPa로 하고 E_a 값은 미연신 시료의 탄성률 0.2 GPa로 가정하면 tie 분자의 분율 β 를 계산할 수 있다. Fig. 10은 이렇게 계산한 tie 분자의 분율의 변화에 따른 인장 탄성률과 절단 강도의 변화를 나타낸 것이다. 인장 탄성률은 tie 분자의 분율에 따라 직선적으로 비례하는 관계를 보임

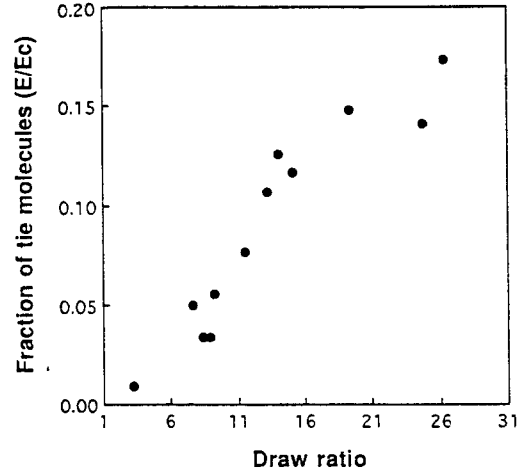


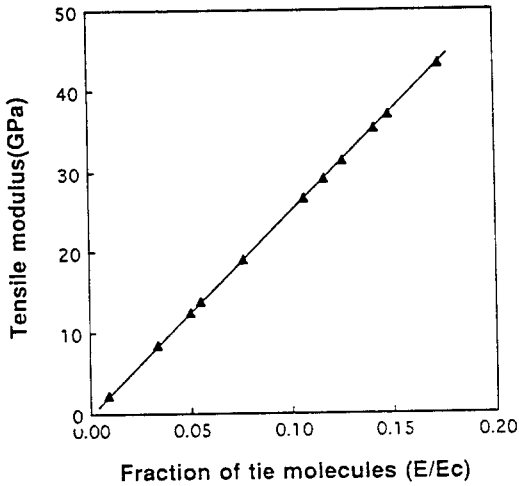
Figure 9. Fraction of tie molecules with draw ratio.

으로써 인장 탄성률이 tie 분자의 양에 직접적으로 연관이 있음을 알 수 있다. 그러나 절단 강도는 상당히 넓게 분포되어 있는 경향을 나타내는데 이로부터 tie 분자가 비록 절단 강도에 영향은 미치나 직접적으로 1:1의 관계는 있지 않음을 알 수 있다. 그것은 tie 분자들의 길이가 모두 다르므로 실제 응력이 작용하면 모든 tie 분자들이 동시에 응력을 분담하지 않고 길이가 긴 tie 분자들이 응력을 받기도 전에 길이가 짧은 tie 분자들은 절단이 되기 때문이다. 따라서 절단 강도는 tie 분자 분율과 직접적 관련은 없다고 생각할 수 있다. 또한 tie 분자 분율의 최대값은 어떠한 연신 방법에 의해서도 1이 되지 못하므로 연신에 의하여 얻을 수 있는 최대 인장 탄성률은 결정의 인장 탄성률에 미치지 못하게 된다.

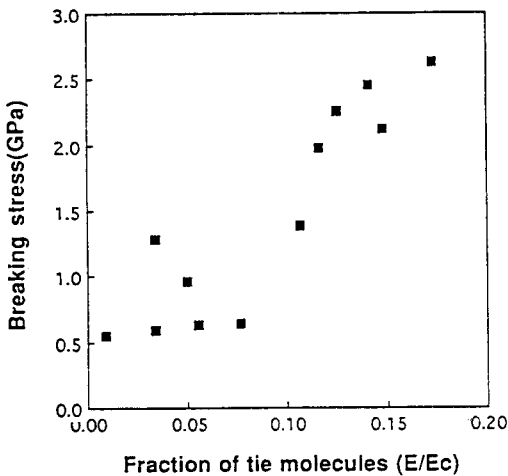
Grubb은⁴⁴ 연신에 의하여 얻을 수 있는 최대 인장 탄성률은 다음과 같은 식 (4)로 나타낼 수 있다고 하였다.

$$E(\infty) = \beta_{\max} E_c \quad (4)$$

여기서 $E(\infty)$ 는 연신에 의해 얻을 수 있는 최대 인장 탄성률이고 $\beta_{\max}$ 는 연신에 의하여 얻을 수 있는 tie 분자 분율의 최대값이다. 그런데 연신비(λ)와 인장 탄성률의 관계는 실험적으로 다음의 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.⁴⁵



(a)



(b)

Figure 10. Tensile modulus (a) and breaking stress (b) with fraction of tie molecules.

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E(\infty)} + \frac{k}{\lambda^2} \quad (5)$$

단, k : 상수

Fig. 11은 띠연신된 젤 방사 PE 섬유의 연신비 제곱의 역수에 대한 인장 탄성률의 역수를 나타낸 것이다. 연신비가 큰 경우에 $1/\lambda^2$ 이 증가함에 따라 $1/E$

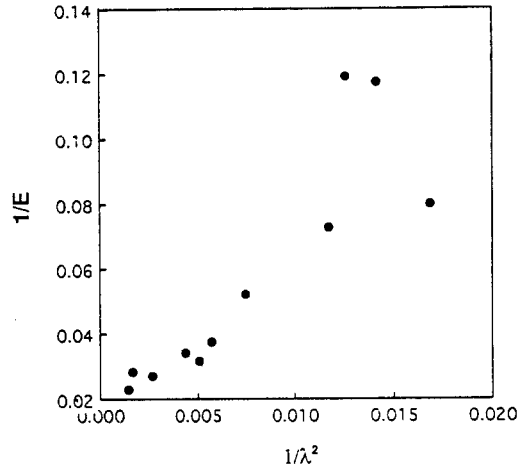


Figure 11. Inverse of tensile modulus (E) as a function of the inverse of (draw ratio) 2 (λ^2).

은 직선적으로 증가함을 알 수 있다. Fig. 11에서 외삽법에 의해 $E(\infty)$ 를 계산할 수 있으며 이 값은 167 GPa이었다. 이는 PE의 결정 탄성률 250 GPa의 약 66.8%에 달한다. 또한 이 값은 식 (4)에서 보면 $\beta_{\max}$ 의 값이 66.8%란 것과 같은 뜻이 된다. 즉 띠연신에 의해 얻을 수 있는 PE의 tie 분자 분율의 최대값은 0.67이 되고 그 결과 얻을 수 있는 최대 인장 탄성률은 167 GPa이 된다. 이 연구에서 구한 tie 분자 분율의 가장 높은 값은 0.1732이었고 이 값은 $\beta_{\max}$ 의 약 26%에 해당되었다.

결론

농도 5 wt%의 UHMW PE 용액을 상온으로 냉각시켜 겔을 만들고 이를 방사하여 섬유를 제조하였다. 이렇게 제조한 섬유를 각각 띠연판 속도, 연신 온도 및 연신 응력을 변화시켜 띠연신을 행하여 띠연신 조건이 인장성질에 미치는 영향을 살펴 보았다. 띠연판의 속도가 증가하면 겔 방사 섬유의 연신에 필요한 열량이 효과적으로 전달되지 못했기 때문에 겔 방사 UHMW PE 섬유의 충분히 연신되지 못하였으며 이에 따라 연신된 섬유의 연신비, 절단 응력 및 인장 탄성률이 감소하였고 절단 변형률은 증가하였다. 상대적으로 높은 온도에서 연신된 겔 방사 섬유는 연신비, 절단 응력 및 인장 탄성률이 증가하였고 절단 변

형률은 감소하였다. 연신 용력이 증가하면 연신비, 절단 용력 및 인장 탄성률은 증가하였고 절단 변형률은 감소하였다. 그러나 절단 용력과 인장 탄성률이 최대값을 갖도록 하는 적정 연신 용력이 존재했으며 그 이상의 용력을 가한 경우에는 절단 용력 및 인장 탄성률이 감소하였다.

한편, 연신비 및 tie 분자 분율 E/E_c 이 증가함에 따라 절단 강도 및 인장 탄성률이 증가하였다.

참 고 문 헌

1. T. Ohya, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 697 (1983).
2. M. Sittig, "Carbon and Graphite Fibers", Noyes Data Corporation, 1980.
3. S. H. Souther and R. S. Porter, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B4**, 541 (1970).
4. J. Shimizu, K. Toriumi, and K. Tamai, *Sen-i Gakkaishi*, **33**, T-208 (1977).
5. P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Mat. Sci.*, **15**, 505 (1980).
6. K. Furuhashi, T. Yokokawa, and K. Miyasaka, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 133 (1984).
7. W. Wu and W. B. Black, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1169 (1979).
8. K. Nakagawa, T. Konaka, and S. Yamakawa, *Polymer*, **26**, 84 (1985).
9. P. Smith and P. J. Lemstra, *Macromol. Chem.*, **180**, 2983 (1979).
10. P. Smith and P. J. Lemstra, *Polymer*, **21**, 1341 (1980).
11. P. Smith and P. J. Lemstra, *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 891 (1980).
12. P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Polym. Sci., A-2*, **19**, 877 (1981).
13. P. Smith and P. J. Lemstra, *Br. Polym. J.*, **212** (1980).
14. P. Smith and P. J. Lemstra, *Colloid Polym. Sci.*, **259**, 1070 (1981).
15. P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Polym. Sci., A-2*, **19**, 1007 (1981).
16. P. Smith and P. J. Lemstra, *Macromolecules*, **16**, 1802 (1983).
17. M. Matsuo and R. St. J. Manley, *Macromolecules*, **15**, 985 (1982).
18. M. Matsuo and R. St. J. Manley, *Macromolecules*, **16**, 1505 (1983).
19. M. Matsuo and R. St. J. Manley, *Macromolecules*, **16**, 1500 (1983).
20. M. Matsuo, K. Inoue, and N. Abumiya, *Sen-i Gakkaishi*, **40**, T-275 (1984).
21. M. Matsuo, *J. Soc. Rheo. Japan*, **13**, 4 (1985).
22. M. Matsuo and C. Sawatari, ISF-85, PI-34, 20, Hakone, Japan, 1985.
23. J. Smook and A. J. Penning, *J. Mat. Sci.*, **19**, 3443 (1984).
24. J. Smook and A. J. Penning, *J. Mat. Sci.*, **19**, 31 (1984).
25. J. Smook and A. J. Penning, *Polym. Bull.*, **13**, 209 (1985).
26. J. Smook, M. Finterman, and A. J. Penning, *Polym. Bull.*, **2**, 775 (1980).
27. B. Kalb and A. J. Penning, *Polymer*, **21**, 3 (1980).
28. P. F. Van Hutten, C. E. Koning, and A. J. Penning, *J. Mat. Sci.*, **20**, 1556 (1985).
29. B. Kalb and A. J. Penning, *Polym. Bull.*, **1**, 871 (1979).
30. J. Smook and A. J. Penning, *J. Mat. Sci.*, **19**, 1359 (1984).
31. K. Yamada and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2091 (1981).
32. T. Kunugi and I. Akiyama, *Polymer*, **23**, 1199 (1982).
33. T. Kunugi and A. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1951 (1981).
34. T. Kunugi and Tikuta, *Polymer*, **23**, 1983 (1982).
35. T. Kunugi and S. Oomori, *Polymer*, **29**, 814 (1988).
36. S. Y. Kim, S. S. Han, and K. S. Choi, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **26**, 12 (1986).
37. S. Y. Kim, B. C. Ji, and W. S. Yoon, *J. Korean Fib. Soc.*, **30**, 379, (1993).
38. S. S. Han, W. S. Lyoo, J. H. Choi, S. K. Park, B. C. Ji, W. S. Ha, and C. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 288 (1996).
39. 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).
40. W. Cleng and A. Peterlin, *J. Polym. Sci., A-2*, **9**, 1191 (1971).
41. A. Clferri and I. M. Ward, "Ultra High Modulus Polymer", chap. 10, Appl. Sci. Pub., 1979.
42. S. P. Mishra and B. L. Deopura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1227 (1979).

43. M. Kamezawa, K. Imada, and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1227 (1979).
44. D. T. Grubb, *J. Polym. Sci., Polym., Phys. Ed.*, **21**, 165 (1983).
45. L. Fischer, R. Haschberger, A. Ziegeldorf, and W. Ruland, *Colloid Polym. Sci.*, **260**, 174 (1982).