Polymer(Korea). Published by the Polymer Society of Korea
Vol. 14, No. 1, 1990

겔 방사에 있어 PE 섬유의 물성에 미치는 가공 변수의 영향
Ⅱ. 방사온도, 연신온도 및 PE의 분자량

최 철 림 · 이 광 희 · 김 경 현
한국과학기술연구원 고분자복합재료연구실
(1989년 9월 19일 접수)

The Effect of Processing Parameters on the Mechanical Properties of High Performance PE Fiber in Gel Spinning Process
Ⅱ. Spinning Temperature, Drawing Temperature, and Mol. Wt. of PE

Chul Rim Choe, Kwang Hee Lee, and Kyeong Hyeon Kim
Polymer Composites Laboratory, Korea Intitute of Science and Technolgoy, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea
(Received September 19, 1989)

요 약 : 반연속적 겔 방사공정으로 고강력 PE 섬유를 제조할 때, 섬유의 물성에 영향을 미치는 가공 변수들 중 방사온도, 연신온도 및 PE 분자량의 영향에 대해 고찰하였다. 5wt% 농도를 갖는 초 고분자량 PE 용액을 원추형 다이를 통하여 방사한 후, 추출 및 건조 과정을 거쳐 Xerogel 섬유를 제조하고 오븐 속에서 초연신 시켰다. 방사온도가 180℃에서 230℃의 영역에서는 방사온도에 따라 PE 섬유의 물성이 크게 변하지 않았으며, 연신온도를 120℃로 균일하게 하였을 때 Xerogel 섬유를 최대로 연신시킬 수 있었다. 연신온도가 135℃이하인 경우에는 섬유의 인장강도와 탄성율이 연신온도에 커다란 상관없이 연신비에 따라 직선적으로 증가하였기 때문에 연신온도를 120℃로 하였을 때 물성이 가장 우수한 섬유를 제조할 수 있었다. 또한 섬유의 인장강도와 탄성율은 사용한 PE의 분자량이 커질수록 현저하게 향상되어 Hizex Million 340M을 사용하였을 경우에는 인장강도 3.2GPa, 탄성율 105GPa, 직경이 30㎛되는 PE 섬유를 제조할 수 있었다.

Abstract : The effect of processing parameters such as spinning temperature, drawing temperature and mol. wt. of PE was investigated in semi-continuous gel spinning device. Ultra-high mol. wt. PE solution in paraffin oil with the concentration of 5 wt % was spun through conical die and then Xerogel fibers were obtained by extraction of paraffin oil in n-hexane and drying in vacuum oven. These as-spun Xerogel fibers were drawn in hot oven at various temperatures. It was observed that the spinning temperature did not significantly affect the properties of PE fibers in the temperature range between 180℃ and 230℃. The drawability of Xerogel fiber was dependent on the drawing temperature and maximum draw ratio was observed at the drawing temperature of 120℃. In the case of drawing temperature below 135℃, tensile strength and Young's modulus were lineary increased with draw ratio without dependency of drawing

temperature. So we could obtain the fiber with the maximized physical properties at the drawing temperature of 120℃, at which the highest maximum draw ratio of Xerogel fiber was observed. And tensile strength and Young's modulus increased with increasing the molecular weight of PE. With Hizex Million 340M, we could obtain high performance PE fiber with tensile strength of 3.2 GPa, Young's modulus of 105 GPa, and diameter of 30 μm.

서 론

범용 수지의 분자 구조를 재편성하여 물성을 극대화하려는 연구는 최근 중요한 연구 분야 중의 하나이다. 이 때에는 주로 PE, PAN, PVA, PP 등이 이용되는데 PE는 분자구조 특성상 얻을 수 있는 이론적인 강도가 가장 높기 때문에 많은 사람들에 의해 연구되어 왔다.[1] 특히 1970년대 말 Lemstra[2~4] Penning[5~7] 등에의해 개발된 겔 방사 방법은 아주 우수한 물성을 지니는 PE섬유를 연속적으로 생산할 수 있기 때문에 현재 공업화 단계에 있다. 이와 같이 제조된 PE 섬유는 비강도(specific strength) 및 비탄성율(specific modulus)이 다른 고강도 섬유보다 월등히 우수할 뿐만 아니라(비강도 : 2-4GPa, 비탄성율: 100-150GPa) 내화학성, 내부식성, 에너지흡수성이 좋고 유전상수가 작기 때문에 해양용로프, 어망, 스포츠 용품, 압력 용기, 방탄헬멧 그리고 경량화가 요구되는 산업, 항공용 복합재료 분야에 널리 쓰일 수 있다.

본 연구에서는 이와같이 다양한 용도로 쓰일 수 있는 high performance PE섬유를 반연속식 겔방사 방법으로 제조할 때, PE 섬유의 물성에 영향을 주는 가공 변수들 중 방사온도, 연신온도 및 PE 분자량의 영향에 대해서 고찰하였다.

실 험

재 료

높은 탄성율과 인장강도를 지니는 고강력 PE 섬유를 제조하기 위하여 분자량이 매우 큰 HDPE를 사용하였다. 이 들의 특성은 Table 1과 같다. 용매로는 Yakuri사에서 제조된 파라핀오일을 사용하였으며 분자량이 큰 PE용액의 산화 분해를 방지하기 위하여 2, 6-di-tert-butyl-p-cresol을 PE에 대해 0.5wt % 첨가하였다.

방 법

PE 용액의 제조: 소량의 파라핀오일(전체 용매량의 10wt %)을 사용하여 PE입자를 상온에서 습윤처리하였다. 그 뒤 파라핀 오일을 230℃로 온도를 올려 Fig. 1에서 볼 수 있는 용액 제조 탱크에 넣은 뒤 교반시키면서, 습윤처리된 PE-파라핀오

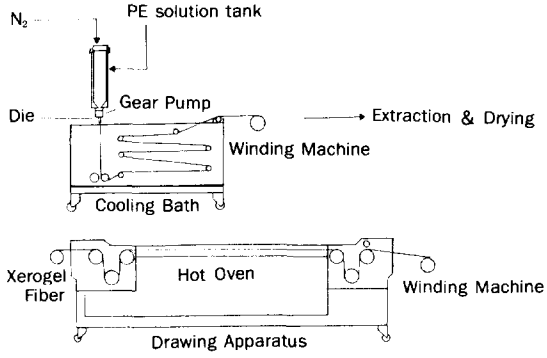

Fig. 1. Schematic diagram of gel spinning.

Table 1. The Properties of PE Used in This Experiment

PE	Mol. Wt.	Tm (℃)	Density (g / cm^3)	Source	Reference
Hizex Million 240M	2,000,000	136	0.935	Mitsui	8
Hizex Million 340M	3,000,000	136	0.930	Mitsui	8
Hostalen GUR	1,500,000	135	0.940	Hoechst	2

일 현탁액을 주입하였다.[10] 균일한 용액을 제조하기 위하여 170℃에서 2시간 용해시킨 후 방사하였으며, PE 용액의 농도는 5 wt%로 일정하게 하였다.

방사, 추출 및 연신(Fig. 1 참조): PE 용액 제조 탱크에 질소로 가압하면서 기어펌프를 사용하여 PE 용액을 약 2cc / min. 의 속도로 다이에 토출시킴으로 방사를 행하였다. 이와같이 방사된 PE 용액은 다이(직경=1mm, L / D=40, entrance angle =6°)로부터 5cm 아래에 있는 냉각조에서 수냉되어 겔 상으로 된다. 이 과정에서 PE 겔 섬유는 냉각조 내에 있는 권취 롤러에 의해 연신되는데, 이와 같이 방사 과정에서 연신되는 연신비를 방사 연신비 (λ_{sp})로 명명하였으며 이는 겔 섬유를 권취해주는 속도와 실제 방사되는 속도의 비로 정의하였다. 이와같은 과정을 거쳐 제조된 겔 섬유는 traverse를 통해 드럼 위에 균일하기 감겨지게 되고, 이 드럼을 n-hexane 속에 24시간 담구어 겔 섬유 내에 있는 파라핀오일을 추출하였다. 그뒤 건조 과정을 거친 PE Xerogel 섬유를 길이가 2m인 오븐에 50cm / min.의 속도로 주입시키면서 연신하였는데, 이때의 연신비 ($\lambda_{h.d.}$)는 주입 롤러와 권취 롤러의 속도비로 정의하였다.

물성 측정: 기계적 특성인 인장강도와 탄성율의 측정은 Instron 4201을 사용하였다. 시편의 길이는 25mm, corsshead speed는 12mm / min., 탄성율은 변형율이 0.1%일 때 응력-변형율 곡선의 기울기로 부터 구하였으며, 섬유의 단면적은 밀도를 1 g / cm^3으로 가정하고 길이와 무게로부터 구하였다.[7]

결과 및 고찰

방사온도의 영향: 방사온도가 170℃이하인 경우에는 solution fracture 현상이 일어나 균일한 제품을 제조할 수 없었기 때문에 방사온도를 180℃에서 250℃까지 변화시켜 가면서 이들이 물성에 미치는 영향을 살펴보았다. Table 2는 방사온도에 따른 최대 연신비, 직경 및 인장강도의 변화를 보여주고 있다.

방사온도에 따른 최대 연신비의 변화는 거의 없었으며 인장강도 또한 커다란 차이를보이지 않았다. 다만 방사온도가 250℃인 경우에는 인장강도가 다소 낮았는데 이는 고온으로 인해서 PE가 열분해 되었기 때문으로 생각된다. 이상의 결과로부터 방사온도를 변화시켜주는 것은 PE섬유의 물성을 향상시키는데 별 도움이 되지 못함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 solution fracture 현상을 충분히 방지하면서 PE의 열분해를 적게하리라고 생각되는 온도인 200℃에서 주로 방사하였다.

연신온도의 영향: Xerogel 섬유를 최대로 연신시키는 최적의 연신온도를 설정하기 위하여 오븐의 온도를 변화시켜 가면서 최대 연신비의 변화를

Table 2. The Properties of PE Fibers with Spinning Temperature(PE: Hizex Million 240M, Spin-Draw Ratio=1)

Spinning Temperature (℃)	$\lambda_{h.d.max}$	Diameter (μm)	Tensile Strength (GPa)
180	25	119	1.61
200	27	105	1.72
220	29	103	1.67
230	26	100	1.80
250	28	96	1.45

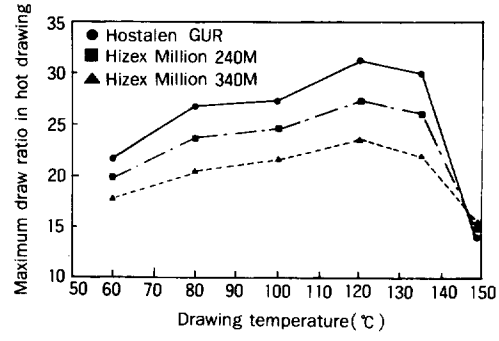

Fig. 2. Maximum draw ratio in hot drawing as a function of drawing temperature with the variation of mol. wt. of PE (feeding speed of Xerogel fiber to hot oven=0.5m / min.).

살펴보았다. Fig. 2는 연신온도에 따른 최대 연신비의 변화를 보여주고 있다. 연신온도가 증가함에 따라 처음에는 최대 연신비가 증가되다가 120℃를 경계로 최대 연신비가 감소하여 연신온도가 150℃인 경우에는 60℃에서 보다도 최대 연신비가 작았다. 이러한 현상이 일어나는 이유는 연신온도가 증가함에 따라 PE 분자쇄의 유동성(mobility)이 좋아져 최대 연신비가 증가되지만, 연신온도가 120℃를 넘게되면 서서히 용융되기 때문으로 생각된다(본 실험에 사용된 PE의 용융거동을 DSC로 관찰하여 보면 용융피크는 121℃에서 시작하여 146℃까지 관찰됨). Table 3은 오븐을 세개의 영역으로 나눈 뒤 각각 온도 조절함으로써 온도 구배를 주었을 때 오븐내에서 연신되는 최대 연신비의 변화를 보여주고 있다. 오븐의 온도를 지역적으로 달리하게 되면 120℃로 균일하게 하였을 때 보다 최대 연신비가 저하되었으며 온도 구배가 120℃에 가까울수록 최대 연신비가 증가함을 알 수 있다.

Fig.3, Fig. 4는 각각 연신온도에 따른 인장강도와 탄성율의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 연신온도가 135℃이하인 경우에는 연신온도에 커다란 상관없이 물성이 연신비에 따라 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 본 실험에서는 고찰하지 않았지만 140℃이상에서 연신시킬 경우에는 배향된 PE 분자의 상당수가 recoiling되므로 연신비가 증가하더라도 물성은 크게 증가하지 않는 것으로 알려져 있다.[9] 이와같이 연신온도가 135℃ 이하인 경우 물성은 연신온도에 상관없이 연신비에 의해 좌우되기 때문에 물성이 가장 우수한 섬유를 제조하기 위해서는 Xerogel 섬유를 가장 많이 연신시킬 수 있는 온도인 120℃에서 연신시켜야 함을 알 수 있다.

PE 분자량의 영향: Fig. 5는 연신온도를 120℃로 하였을 때 PE 분자량의 변화에 따른 오븐 내에서의 최대 연신비($\lambda_{h.d.max}$)와 방사연신비(spin-draw ratio)의 관계를 보여주고 있다. 그림에서 보면 $\lambda_{h\ d.max}$는 분자량에 상관없이 방사연신비가 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 $\lambda_{h.d.max}$는분자량이 가장 적은 Hostalen GUR이 가장 컸으며 그 다음으로 Hizex Million 240M, 분자량

Table 3. Maximum Draw Ratio with the Temperature Gradient of Hot Oven(PE:Hizex Million 240 M, Spin-Draw Ratio=1, Feeding Speed of Xerogel Fiber to Hot Oven=0.5m / min.)

Hot Oven			Max. Draw Ratio
A	B	C	in Hot Oven
120℃	120℃	120℃	27
135℃	120℃	120℃	22.5
60℃	90℃	120℃	24
80℃	100℃	120℃	24.5
100℃	110℃	120℃	25.5

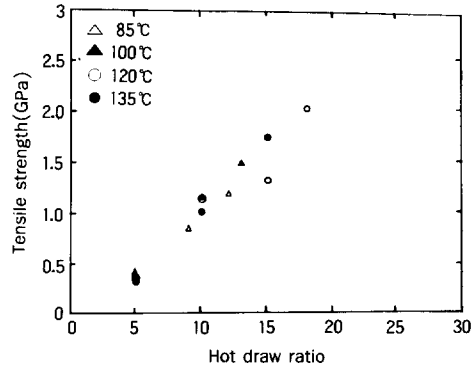

Fig. 3. Tensile strength vs. hot draw ratio with the variation of drawing temperature (PE: Hizex Million 240M, spin-draw ratio=5).

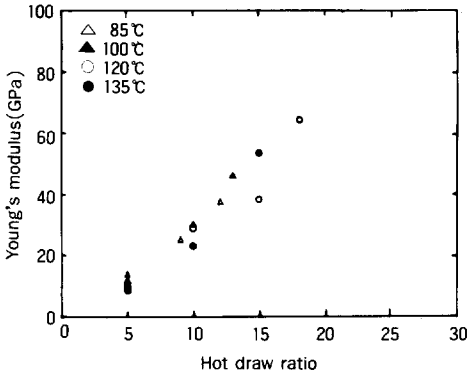

Fig. 4. Young's modulus vs. hot draw ratio with the variation of drawing temperature (PE: Hizex Million 240M, spin-draw ratio=5).

이 가장 큰 Hizex Million 340M의 경우에는 가장 적었다. Isolated chain의 최대 연신비는 분자량이 높을수록 커지지만,[2] 실제 고분자 용액에는 분자들 간의 꼬임(entanglement)이 존재하고 일정 농도에서 꼬임의 수는 분자량이 높을수록 증가하기 때문에, 분자량이 높을수록 hot drawing에서의 최대 연신비가 적어지는 것으로 생각된다. Fig. 6, Fig. 7은 PE의 분자량과 방사연신비를 변화시켜 가면서 Xerogel 섬유를 제조한 뒤, 이것을 오븐 속에서 최대 연신비 보다 약 5배 적게 연신시킨 섬유의 인장강도와 탄성율의 변화를 보여 주고 있다. Fig. 6은 인장강도의 경우인데, PE 분자량에 상관없이 방사연신비에 따라 인장강도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 방사연신비를 크게할 경우 Xerogel 섬유의 직경이 적어져서, Xerogel 섬유가 오븐 속에서 초연신 될때 skin과 core 사이의 온도차가 적게되고 이로 인해 결함으로 작용하는 kink band의 수가 줄어들기 때문으로 생각된다.[10] 또한 PE 섬유의 물성은 분자량이 높아질수록 증가하는 경향을 나타내어 Hostalen GUR을 사용하였을 때에는 인장강도가 최고 2GPa을 지니는 섬유를 제조할 수 있는 반면에 Hizex Million 240M은 2.7GPa, Hizex Million 340M의 경우에는 인장강도가 3.2GPa인 섬유를 제조할 수 있었다. 이와같이 PE섬유의 물성은 사용한 PE의 분자량에 따라 증가하게 되는데, 그 이유는 PE의 분자쇄가 길어질수록 extended chain crystal에서 결함으로 작용하는 chain end의 수가 줄어들기 때문으로 생각된다. Fig. 7은 분자량에 따른 탄성율의 변화를 보여주고 있다. 탄성율 또한 분자량이 높아질수록 증가하는 경향을 나타내어 최고 105GPa을 지니는 섬유를 얻을 수 있었다. 한편 인장강도의 경우에는 Fig. 6에서 보듯이 분자량에 따른 변화가 두드러지게 나타난 반면 탄성율은 인장강도 보다 변화하는 폭이 적었다. 인장강도는 PE분자쇄 말단 부분에 의해 크게 좌우되지만 탄성율은 초기의 변형과 관계되는 것으로 분자쇄말단의 영향을 적게받아 분자량에 따른 변화가 적은 것으로 생각되고 있다.[3,11] Fig.8은 방사연신비와 PE 분자량을 변화시키면서 제조한 섬유를 오븐 내에서 최대 연신비 보다 5배 적게 연신 시킨 섬유의 직경 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보면 방사연신비가 증가함에 따라 섬유의

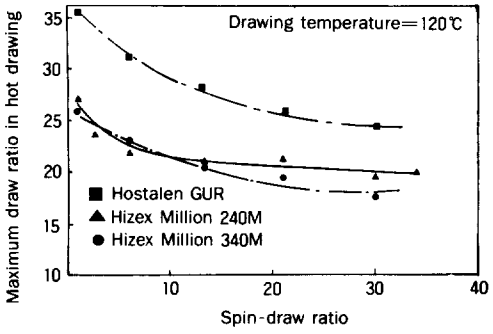

Fig. 5. Maximum draw ratio in hot drawing vs. spin-draw ratio with the variation of mol. wt. of PE (feeding speed of Xerogel fiber to oven=0.5m/min.).

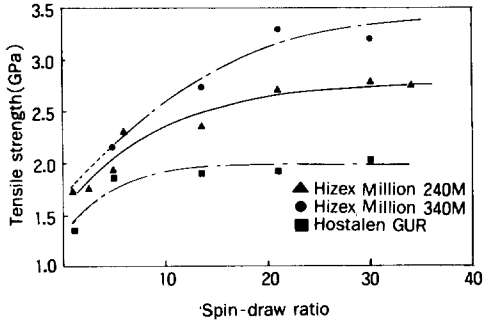

Fig. 6. Tensile strength vs. spin-draw ratio with the variation of mol. wt. of PE.

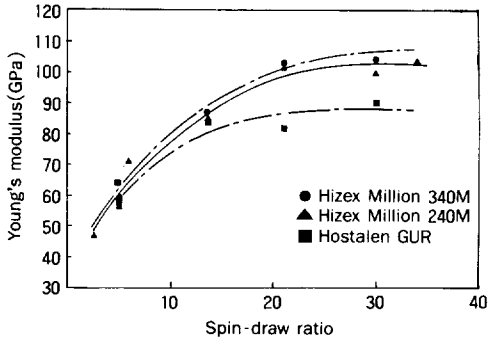

Fig. 7. Young's modulus vs. spin-draw ratio with the variation of mol. wt. of PE.

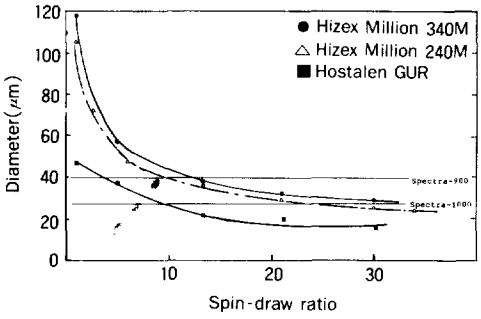

Fig. 8. Fiber diameter vs. spin-draw ratio with the variation of mol. wt. of PE.

Table 4. The Diameters of Xerogel Fibers with Spin-Draw Ratio(PE: Hizex Million 340M)

Spin-Draw Datio	Diameter of Xerogel Fiber(μm)
1	360
5	168
13.5	107
21	88
30	68

직경이 감소한다. 이는 방사연신비를 크게 해주면 Table 4에서 보는 바와 같이 Xerogel섬유의 직경이 현저하게 줄어드는 반면 오븐 내에서 연신되는 최대 연신비는 Fig. 5에서 보는바와 같이 크게 줄지 않기 때문이다. 또한 분자량이 클수록 Fig. 5에서 보는 바와 같이 hot drawing에서의 최대 연신비가 적어지기 때문에 섬유의 직경은 분자량에 따라 커지는 경향을 나타내었다. 방사연신비가 20 이상에서는 직경이 20에서 35μm 사이의 섬유를 얻을 수 있었다.

결 론

방사온도가 180℃에서 230℃의 영역에서는 방사온도에 따라 PE섬유의 물성이 크게 변하지 않았으며, 연신온도를 120℃로 균일하게 하였을 때 Xerogel 섬유를 최대로 연신시킬 수 있었다. 연신온도가 135℃ 이하일 경우에는 섬유의 인장강도와 탄성율이 연신온도에 커다란 상관없이 연신비에 따라 직선적으로 증가하였기 때문에 연신온도를 120℃로 하였을 때 물성이 가장우수한 섬유를 제조할 수 있었다. 또한 사용한 PE의 분자량이 커질수록 extended chain crystal에서 결함으로 작용하는chain end의 수가 줄어들기 때문에 섬유의 인장강도와 탄성율이 현저하게 향상되는 경향을 나타내어 Hizex Million 340M을 사용하였을 경우에는 인장강도 3.2 GPa, 탄성율 105 GPa, 직경이 30μm 되는 PE 섬유를 제조할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. P. J. Lemstra, R. Kirschbaum, and H. Yasuda, "Development in oriented polymer-2", I. M. Ward, Ed., Applied Science Publishers, London, 1986.
2. P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Polym. Sci., Polym. Phys, Ed.* **19**, 877(1981).
3. P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Polym. Sci., Polym. Phys, Ed.* **20**, 2229(1982).
4. P. J. Lemstra and R. Kirschbaum, *Polymer*, **26**, 1372(1985).
5. P. Smith, P. J. Lemstra, and A. J. Penning, *Polym. Bull.*, **1**, 733(1979).
6. A. J. Penning and J. Smook, *J. Mat. Sci.*, **19**, 3443 (1984).
7. A. J. Penning, R. J. Hooft, and G.T. Brinke, *Polym. Bull.*, **16**, 167(1986).
8. 白木武, スチックス, **28**, 57 (1977).
9. P. J. Barham and A. Keller, *J. Mat. Sci.*, **20**, 2281(1985).
10. C. R. Choe, K. H. Lee, and K. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **13**, 752(1989).
11. 太田利彦, 繊維と工業, **40**, 407 (1984).