

## 겔 방사에 있어서 PE 섬유 물성에 미치는 가공 변수의 영향 I. 방사연신비

최 철 림 · 이 광 희 · 김 경 현

한국과학기술연구원 고분자 복합재료연구소

(1989년 9월 11일 접수)

### The Effect of Processing Parameters on the Mechanical Properties of High Performance PE Fibers in Gel Spinning Process I. Spin—Draw Ratio

Chul Rim Choe, Kwang Hee Lee, and Kyeong Hyeon Kim

*Polymer Composites Laboratory,*

*Korea Institute of Science and Technology,*

*P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, 130—650, Korea*

(Received September 11, 1989)

요 약 : 가공조건을 최적화 함으로써 보다 우수한 물성을 지니는 PE 섬유를 제조하기 위하여, 가공 변수중 방사연신비가 섬유의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 5% 농도를 갖는 초 고분자량 PE 용액을 원추형 다이를 통하여 방사한 후, 추출 및 건조과정을 거쳐 Xerogel 섬유를 제조하고, 120°C의 오븐에서 연신 시켰다. Xerogel 섬유의 배향구조는 방사연신비에 따라서 크게 변하지 않았으나, 인장강도와 Young's modulus는 방사연신비에 따라 증가하는 경향을 보였다. 본 실험의 조건 하에서 방사연신비의 최적조건은 20에서 30사이로 나타났고, 이 때 인장강도 2.7GPa, Young's modulus 100 GPa, 직경이 25 $\mu$ m인 PE 섬유를 반 연속적으로 제조할 수 있었다.

**Abstract :** The effect of spin-draw ratio on the properties of PE fiber was investigated to improve the mechanical properties by optimization of processing condition. Ultra-high mol. wt. PE solution of 5 wt% in paraffin oil 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 120°C. It was observed that the degree of orientation of Xerogel fibers was not significantly changed with spin-draw ratio. But tensile strength and Young's modulus were increased with increasing spin-draw ratio. High performance PE fiber, obtained in the spin-draw ratio range between 20 and 30, gave the diameter of about 25 $\mu$ m, and it also attested to have the tensile strength of 2.7 GPa and Young's modulus of 100 GPa.

## 서 론

그동안 고분자 재료를 이용하여 고탄성율, 고강도 섬유를 제조하기 위한 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 이에 대한 연구를 크게 구분하여 보면 강직한 분자 구조를 갖는 새로운 고분자에 대한 탐색 연구와 비교적 유연한 분자쇄로 된 범용성 고분자의 분자 구조를 재편성함으로써 물성을 극대화 하는 연구로 분류된다. 이들은 원리면에서 섬유를 형성하고 있는 고분자쇄를 섬유축 방향으로 배열시켜 응력이 섬유내에 균일하게 분배되도록 하는 것이다. 강직 분자쇄의 경우는 고분자쇄 자체의 강직성으로 인한 액정상의 형성이 이러한 조건을 만족시킨다. 한편 유연한 분자쇄를 가지는 고분자의 강도를 향상시키기 위해서는 고분자쇄가 갖고 있는 본래의 물성이 최대한 발휘되도록 folded chain crystal을 extended chain crystal로 변화시켜 주어야 한다. 이 방법에는 주로 PE, PP, PAN, PVA, POM 등이 이용되는데, 이 중에서 특히 PE는 값이 저렴하고 분자구조 특성상 이론적으로 얻을 수 있는 물성이 가장 우수하기 때문에 PE에 관한 연구가 가장 활발하게 이루어져 왔다. 분자구조 재배열법에 의해 고강도 PE섬유를 제조하려는 연구는 1956년 Jurgenleit<sup>1</sup>가 (1) 용액방사 한것을 시작으로 (2) 초 연신,<sup>2</sup> (3) zone 연신 / anealing,<sup>3</sup> (4) 고상압출,<sup>4</sup> (5) 유동용액 결정화,<sup>5</sup> (6) 단결정매트 연신,<sup>6</sup> (7) 겔방사<sup>7-14</sup> 등으로 발전하였고, 1980년대에 들어서면서 겔 방사법을 다소 변형시킨 (8) melt kneading processing,<sup>15</sup> (9) gel press process,<sup>16</sup> (10) virgin polymer 연신법<sup>17</sup> 등이 개발되었다. 이러한 방법들 가운데에서 겔 방사법은 가장 우수한 물성을 얻을 수 있는 방법중의 하나이며, 다른 방법들과는 달리 연속 공정이 가능하고 생산속도를 고속화 할 수 있기 때문에, 공업적으로 커다란 관심을 불러 일으켜 현재 미국(Spectra-900, 1000<sup>®</sup>), 일본(Techmilon<sup>®</sup>), 화란(Dyneema<sup>®</sup>)등에서 이 방법으로 고강력 PE섬유를 생산하고 있다.

본 연구는 반 연속식 겔 방사 방법에 의해 고강력

PE 섬유를 제조할 때, PE섬유의 물성에 영향을 주는 방사공정 및 연신공정의 가공 변수들중, 방사 연신비에 대해 고찰하였다.

## 실 험

### 재 료

높은 탄성율과 인장 강도를 지니는 고강력 PE 섬유를 제조하기 위하여 분자량이 약 2,000,000인 Mitsui사의 HDPE, Hizex Million 240M을 사용하였다. 용매로는 Yakuri사에서 제조된 파라핀 오일을 사용하였으며 PE용액의 산화분해를 방지하기 위하여 2,6-di-tert-butyl-p-cresol을 PE에 대해 0.5wt% 첨가하였다.

### 방 법

PE 용액제조 : 용기속에 PE와 파라핀오일을 넣고 가열하면서 교반시키는 통상적인 방법으로 PE용액을 제조할 경우에는 온도가 약 110℃ 근처에서 PE 입자들이 서로 융착되는 현상이 일어나기 때문에 균일한 용액을 제조할 수 없었다. 따라서 본 실험에서는 Iguchi<sup>18-20</sup> 등에 의해 제안된 방법을 다소 변형시켜 사용하였다. PE 용액의 제조 방법은 우선 소량의 용매를 사용하여 PE 입자를 상온에서 습윤 처리 한다. 이와는 별도로 PE에 대해 0.5wt% 산화 방지제가 첨가된 파라핀 오일을 230℃로 온도를 올려 Fig.1에서 볼수 있는 PE 용액 제조탱크에 넣은 뒤 교반시키면서 앞에서 기술한,

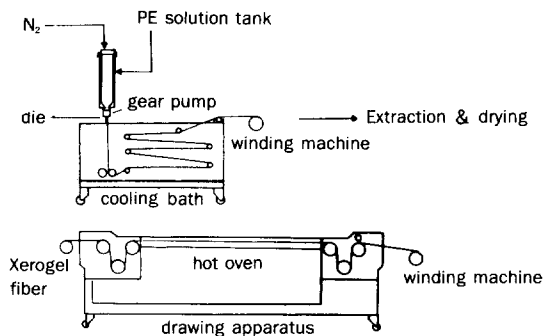


Fig. 1. Schematic diagram of gel spinning.

습윤처리된 PE-파라핀 오일 현탁액을 주사기로 주입했다. 균일한 용액을 제조하기 위하여 170°C에서 2시간 용해시킨 후 방사하였으며, PE용액의 농도는 5wt%로 일정하게 하였다.

**방사, 추출 및 연신 (Fig. 1 참조):** PE 용액제조 탱크에 질소로 가압하면서 기어 펌프로 일정량의 PE용액을 다이에 토출시킴으로 방사를 행하였다. 방사 온도는 200°C였으며, 방사유량은 2.11cc/min. 가 되게 하였다. 이와같이 방사된 PE용액은 다이 (직경=1mm, L/D=40, entrance angle=6°)로부터 5cm 아래에 있는 냉각조에서 수냉되어 켈 상으로 되고, 냉각조에 있는 권취롤러에 의해 연신되는데, 이와 같이 방사과정에서 연신되는 연신비를 방사연신비( $\lambda_{sp}$ )로 명명하였다. 이는 켈 섬유를 권취하는 속도와 실제 방사되는 속도의 비로 정의하였다. 이와 같은 과정을 거쳐 제조된 켈 섬유는 traverse를 통해 드럼 위에 균일하게 감겨지게 되며, 이 드럼을 n-hexane 속에 24시간 담구어 켈 섬유 내에 있는 파라핀 오일을 추출하였다. 그뒤 건조과정을 거친 Xerogel 섬유를 길이가 2m인 오븐속에서 연신하였는데, 이때의 연신비( $\lambda_{h.d.}$ )는 주입롤러와 권취롤러의 속도비로 정의 하였다. 연신 온도는 120°C였으며 Xerogel 섬유를 오븐속으로 주입하는 속도는 50cm/min.로 하였다.

**물성측정:** 기계적 특성인 인장강도와 Young's modulus의 측정은 Instron 4201을 사용하였다. 시편의 길이는 25mm, corsshead speed는 12 mm/min, Young's modulus는 변형율이 0.1%일 때 응력-변형을 곡선의 기울기로부터 구하였으며, 섬유의 단면적은 밀도를  $1g/cm^3$ 으로 가정하고 길이와 무게로부터 구하였다.<sup>10</sup> 또한 PE섬유의 배향각도(orientation angle)와 PE라멜라의 배열 방향을 살펴보기 위하여 Jeol X-ray diffractometer model JDX-5P를 사용하였다.

## 결과 및 고찰

### 방사연신비에 따른 물성변화

연신공정은 크게 두 단계로 행해지는데 방사공정에서의 연신(이때의 연신비= $\lambda_{sp}$ )과 오븐 내에서 수행되는 hot drawing(이때의 연신비= $\lambda_{h.d.}$ )으로 나뉘어 진다. Hot drawing할 때는 섬유의 물성이  $\lambda_{h.d.}$ 에 따라 증가한다는 것이 잘 알려져 있기 때문에,<sup>7,13</sup> 본 실험에서는 방사공정에서 행해지는 연신에 따른 섬유의 물성 변화를 살펴 보았다.

Fig.2는  $\lambda_{sp}$ 를 변화시켰을 때 hot drawing에서의 최대연신비 ( $\lambda_{h.d. max}$ ) 변화를 보여주고 있다.  $\lambda_{sp}$ 를 증가시키면  $\lambda_{h.d. max}$ 는  $\lambda_{sp}$ 가 6까지는 감소하는 추세에 있지만, 그 이상에서는 크게 줄어들지 않았다. 1984년 Penning은  $\lambda_{sp}$ 와  $\lambda_{h.d. max}$ 를 곱한 overall draw ratio가 약 150으로 일정하다고 보고한 바 있는데,<sup>10</sup> 본 실험에서는 Fig. 2에서와 같이  $\lambda_{sp}$ 에 따라  $\lambda_{h.d. max}$ 가 크게변화하지 않았다. 이는 사용한 PE의 종류, 방사온도 및 냉각조건의 차이로 인하여, 미 연신사인 Xerogel 섬유의 구조가 다르기 때문으로 추정된다. 본 연구에서는  $\lambda_{sp}$ 를 크게 해줌으로써 overall draw ratio를 증가시킬 수 있었으며 물성 또한 증가시킬 수 있었다. Fig. 3은  $\lambda_{sp}$ 를 변화시켜 가면서 Xerogel 섬유를 제조한 뒤 이를 오븐 속에서  $\lambda_{h.d. max}$ 의 약 80% 되게 연신시킨 섬유의 인장강도와 Young's modulus의 변화를 보여주고 있다. PE섬유의 물성은  $\lambda_{sp}$ 에 따라 증가하는 경향을 나타내어 인장강도는 1.72GPa에서 2.75GPa까지, Young's modulus는 40GPa에서 100GPa까지 증가하였다. 또한  $\lambda_{sp}$ 에

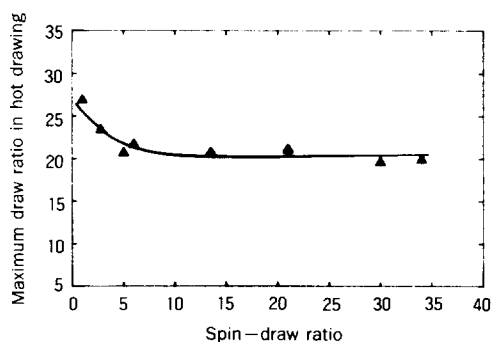


Fig. 2. Maximum draw ratio in hot drawing vs. spin-draw ratio.

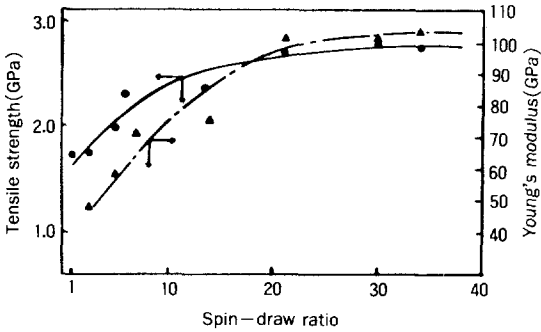


Fig. 3. Tensile strength & Young's modulus with spin-draw ratio (All the Xerogel fibers were drawn to the 80% of  $\lambda_{h.d. max}$  in hot oven).

따라 섬유의 직경 또한 적어져  $\lambda_{sp}$ 를 34로 하였을 때 직경이  $25\mu m$ 인 섬유를 제조할 수 있었다.

#### Hot Drawing 과 방사공정에서의 연신 비교

Hot drawing과 방사공정에서의 연신 효율성을 살펴보기 위하여 각 공정에서 연신된 섬유를 제조하였다. 즉 방사할 때 권취속도를 변화시키면서  $\lambda_{sp}$ 가 다른 일련의 Xerogel 섬유를 제조하였고, 이와는 별도로 방사공정에서 거의 연신 안된 섬유 ( $\lambda_{sp}=1$ )를 오븐 속에서 연신시켜 일련의 연신비 ( $\lambda_{h.d.}$ )를 가지는 섬유를 제조하였다. 그 뒤 이 두 공정에서 연신된 섬유의 배향 각도를 측정하였다.

Hot Drawing : Fig 4-(a)는  $\lambda_{sp}=1$ ,  $\lambda_{h.d.}=1$ 인 Xerogel 섬유의 X-ray 회절 패턴이다. 그림에서 보면 미연신사이기 때문에 X-ray 회절 패턴이 환상으로 관찰되지만 azimuthal 방향으로  $90^\circ$ 와  $270^\circ$ (섬유축과 수직한 방향)에서 보다 강한 강도를 나타내고 있다. 이로부터 Xerogel 섬유에는 PE 라멜라 들이 주로 random 하게 배열되어 있지만, 섬유축과 수직한 방향으로 배향된 라멜라 들이 상당량 있음을 알 수 있다. Fig. 4-(b)는  $\lambda_{sp}=1$ ,  $\lambda_{h.d.}=2$ 인 섬유의 X-ray 회절 패턴을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 오븐 내에서 두배만 연신되어도 분자쇄가 섬유축 방향으로 상당히 배향되기 때문에 회절이 일어나는 각도가  $90^\circ$ ,  $270^\circ$ 에서  $0^\circ$ ,  $180^\circ$ (섬유축과 평행한 방향)로 이동됨을 관찰

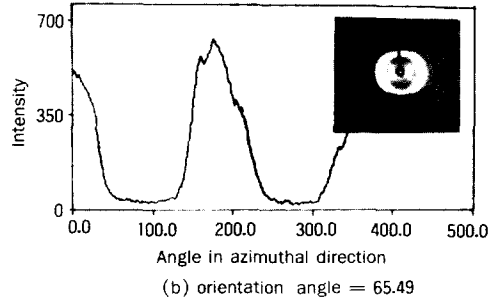
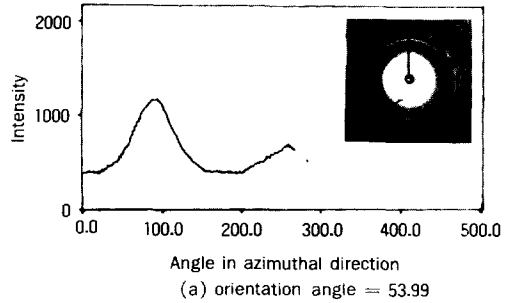


Fig. 4. Wide angle X-ray patterns in azimuthal direction at (110) plane with hot draw ratio: (a)  $\lambda_{h.d.}=1$ ,  $\lambda_{sp}=1$ , (b)  $\lambda_{h.d.}=2$ ,  $\lambda_{sp}=1$ .

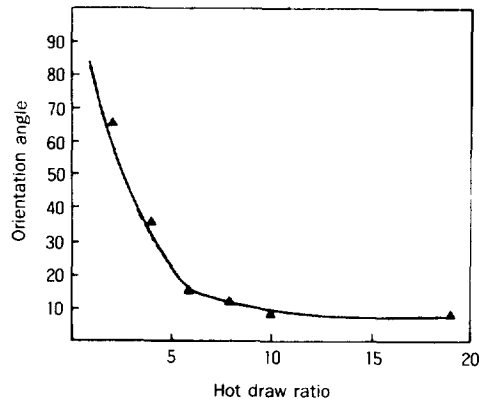


Fig. 5. Variation of orientation angle with hot draw ratio for the sample of  $\lambda_{sp}=1$ .

할 수 있다. Fig. 5는  $\lambda_{h.d.}$ 에 따른 배향 각도의 변화를 보여 주고 있다.  $\lambda_{h.d.}$ 에 따라 처음에는 배향 각도가 현저하게 줄어들었으나  $\lambda_{h.d.}$ 가 10 이상에서는 배향 각도가 약  $8^\circ$ 로 일정하였다. 섬유의 인장강도와 Young's modulus는 연신비에 따라 계속 직선적으로 증가하지만,<sup>7,13</sup> 분자쇄의 배향이

어느정도 이상 일어나면, 더 이상의 배향이 없이 주축이 extension되기 때문에 연신비 10 이상에서의 배향 각도가 약 8°로 일정한 것으로 생각된다.

방사공정에서의 연신 : Fig. 6-(a)~(c)는  $\lambda_{sp}$ 를 변화시켜 가면서 제조한 Xerogel 섬유의 X-ray 회절 패턴을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 회절 피크가 모두 섬유축과 수직인 방향인 90°와 270°에서 관찰 되었으며 (Fig. 4-(a) 참조), 배향각도의 변화도 거의 없었다. 다만  $\lambda_{sp}$ 가 34인 경우에는 (Fig. 6-(c) 참조) 섬유축과 평행한 방향인 0°,

180°에서도 피크가 나타나는 것으로 보아 분자쇄의 일부가 섬유축 방향으로 배향 되어 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 hot drawing에서 19배 연신된 섬유 (a)와  $\lambda_{sp}$ 가 34인 섬유(b)의 X-ray 회절 패턴을 보여주고 있다. Hot drawing에서 연신된 섬유는 배향이 매우 잘 된 반면 방사공정에서 연신된 섬유는 거의 배향이 되지 않아 환상으로 회절이 일어남을 볼 수 있다. 이상의 결과로부터, 방사되어 나온 용액중의 PE 분자들은 빨리 relaxation 되기 때문에 방사과정에서 연신시켜 주더라도 PE 분자들이 빠르게 recoiling하여 배향이 거의 안 일어나는 것으

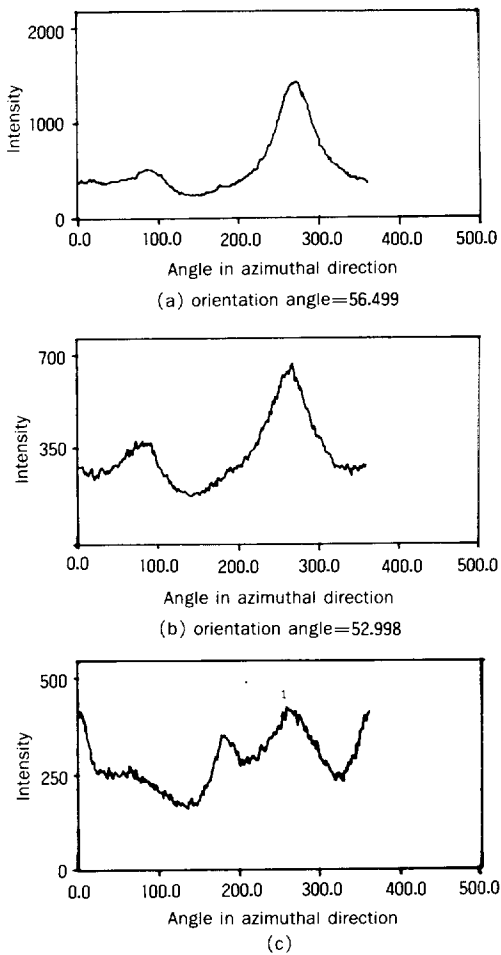
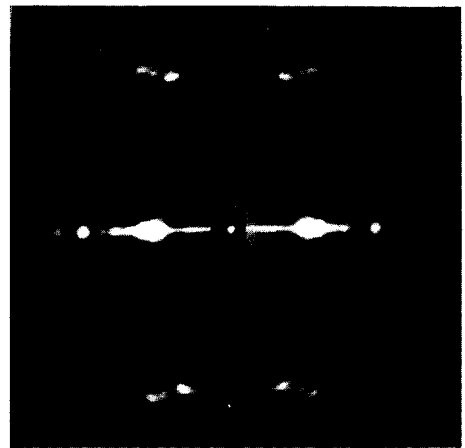
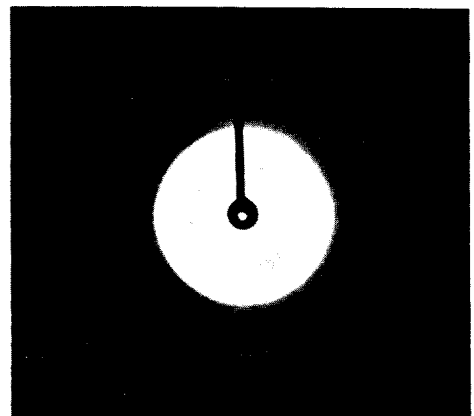


Fig. 6. Wide angle X-ray spectrums in azimuthal direction at(110) plane for the Xerogel fiber with various spin-draw ratio:(a)  $\lambda_{sp}=6$ , (b)  $\lambda_{sp}=21$ , (c)  $\lambda_{sp}=34$ .



(a)  $\lambda_{sp}=1, \lambda_{h-d}=19$



(b)  $\lambda_{sp}=34, \lambda_{h-d}=1$

Fig. 7. Comparison of WAXS patterns:(a) hot drawn PE fiber, (b) Xerogel fiber drawn in spinning process.

로 생각된다. 그러나 방사시 권취속도를 아주 빠르게 해 주면 PE용액이 완전히 recoiling하기전에 수조에서 급냉되면서 구조가 고정되어 일부 배향된 분자쇄가 남게 되기 때문에 Fig. 6-(c)에서와 같이 섬유축 방향에서도 회절이 일어나는 것으로 생각된다. 결과적으로 방사공정에서의 연신이 최종물성에 미치는 영향은 분자배향에 의한 것이 아니라는 결론에 도달하게 된다.

**물성 변화에 대한 원인 고찰** : 일반적으로 섬유가 파괴될 때 crack은 표면의 결함에서 부터 시작된다고 알려져 있다.<sup>21~22</sup> PE섬유의 경우 이러한 표면의 결함은 본 실험에서 확인된 바와 같이 주로 kink band인데(Fig. 8 참조), 섬유의 직경이 두꺼워 질수록 이러한 kink band가 많아지게 된다.<sup>11</sup> Xerogel 섬유가 오븐 내에서 연신 될때, 열전달이 일어나면서 변형되게 된다. 이때 섬유의 skin 부분은 연신온도에 쉽게 도달되어 변형되는 반면 core 쪽은 온도가 낮아 다소 변형이 어렵게 되고,<sup>23</sup> 이로 인해 생기는 응력차에 의해 kink band가 형성된다고 알려져 있다.<sup>11</sup> 본 연구에서는 Fig. 3에서와 같이 섬유의 인장강도와 탄성율이  $\lambda_{sp}$ 에 따라 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는  $\lambda_{sp}$ 에 따라 Xerogel 섬유의 직경이 적어져 오븐에서 연신될때 kink band가 적게 생기기 때문으로 생각된다. 섬유의 직경이 인장강도에 미치는 영향은 1984년 Penning이 발표하였듯이<sup>11</sup> Griffith equation, 식(1)과 같다.

$$\sigma_b^{-1} = K(D - D_0)^{1/2} + \sigma_o^{-1} \quad (1)$$

$\sigma_b$ 는 인장강도, K는 상수, D는 섬유의 직경,  $D_0$ 는 flawless 섬유의 직경( $D_0=0$ ),  $\sigma_o$ 는 flawless 섬유의 강도이다.

Fig. 9는  $\lambda_{sp}$ 를 변화시켜 가면서 본 실험에서 제조한 섬유의 인장강도와 직경과의 관계를 식(1)에 따라 그린 그림이다. 그림에서 보듯이 인장강도의 역수와 직경의 제곱근 사이에는 직선관계가 잘 유지되어 kink band의 수와 연관된 섬유의 직경이 최종물성에 상당한 영향을 미치는 것을 다시 확인할 수 있었다. Fig. 9에서 섬유의 직경이 0일때 외삽

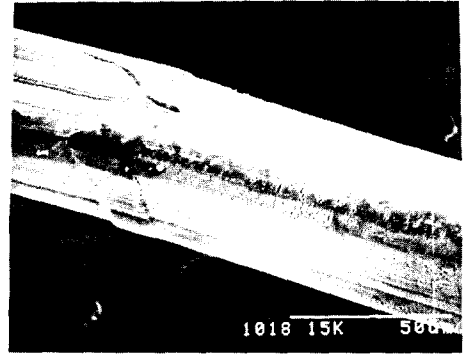


Fig. 8. SEM micrograph of the surface of a highly oriented gel spun and hot drawn UHMW PE fiber revealing kink band.

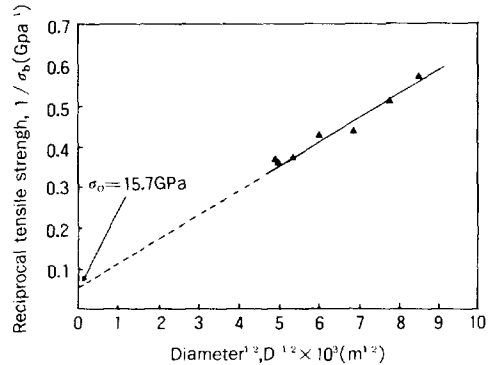


Fig. 9. Linear strength-diameter relationship as observed for the fully oriented UHMW PE filaments (▲: experimental data).

한 인장강도( $\sigma_o$ )는 15.7 GPa이었는데, 이 값은 Hizex Million 240M을 사용하여 PE 섬유를 제조할 때 우리가 얻을 수 있는 인장강도의 극한값으로 생각된다.

## 결 론

오븐 내에서의 연신과는 달리 방사공정에서의 연신에 의해서는 거의 배향되지 않음을 확인할 수 있었다. 그러나 방사공정에서 많이 연신시켜 주면 hot drawing 할 때 열전달이 용이하게 일어나 결함으로 작용하는 kink band의 수가 줄어들기 때문에 인장강도와 Young's modulus는 증가하는

경향을 나타내었다. 본 연구에서 고찰한 최적의 조건에서 인장강도 2.7 GPa, Young's modulus 100 GPa, 직경이 약 25 $\mu$ m인 PE 섬유를 반연속적으로 제조할 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. Jurgenleit, U. S. Patent 3,048,465(1962).
2. G. Capaccio and I. M. Ward, *Polymer*, **15**, 233(1974).
3. M. Takahiro, N. Okui, and T. Sakai, *Sen-i Gakkaishi*, **40**, T-311(1984).
4. J. H. Southerm and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2305(1970).
5. P. J. Barham, M. J. Hill, and A. Keller, *Colloid & Polym. Sci.*, **258**, 899(1980).
6. T. Kanamoto, A. Tsuruta, and R. S. Porter, *Polymer J.*, **15**, 327(1983).
7. P. Smith and P. J. Lemstra, *Polymer*, **21**, 1341(1980).
8. P. Smith and P. J. Lemstra, *Macromolecule*, **16**, 1802(1983).
9. P. J. Lemstra and C. W. M. Bastiannsen, *Polymer J.*, **19**, 85(1987).
10. J. Smook and A. J. Penning, *J. Mat. Sci.*, **19**, 31(1984).
11. J. Smook and A. J. Penning, *J. Mat. Sci.*, **19**, 1359(1984).
12. A. J. Penning and J. Smook, *J. Mat. Sci.*, **19**, 3443(1984).
13. M. Matsuo, K. Inoue, and N. Abumiya, *Sen-i Gakkaishi*, **40**, T-275(1984).
14. M. Matsuo and R. St. Manley, *Macromolecules*, **16**, 1505(1983).
15. Mitsui, Eur. Pat. 115,192(1984).
16. Toyobo, Eur Pat. 141,418.
17. P. Smith, Hd. D. Chanzy, B. P. Rotzinger, *Polym. Comm.*, **16**, 258(1985).
18. 本岡正則, 公開特許公報, 昭 59-130313.
19. 三稿重信, 公開特許公報, 昭 59-232123.
20. 三稿重信, 公開特許公報, 昭 59-78238.
21. M. G. Dobb, D. J. Johson, and B. P. Savaille, *Polymer*, **20**, 1284(1979).
22. L. Jarecki and D. J. Meier, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 17, 1611(1979).
23. C. R. Choe, K. H. Lee, and K. H. Kim, *Polymer Bulletin*, in press.