

띠연신 방법에 의한 초고분자량 폴리에틸렌 겔 필름의 최적 농도 및 결정화 온도의 결정

지병철, 정길숙, 최경식*, 한성수**, 김준호**, 윤원식**
경북대학교 염색공학과, *경북산업대학교 섬유공학과, **영남대학교 섬유학부

1. 서론

강직한 구조를 가지는 새로운 고분자를 합성하는 방법 외에도 폴리에틸렌과 같은 유연한 분자사슬로 구성된 기존의 범용성 섬유 고분자의 사슬을 가능한 한 섬유축 방향으로 배향시켜 고강력, 고탄성 섬유 고분자를 제조할 수 있다[1-3].

유연한 고분자 사슬을 재편성하는 경우는 용액 상태에서부터 결정화된 라멜라 구조를 어떻게 잘 펼쳐진 사슬구조로 바꾸어 줄 수 있는가, 그리고 연신시에 어떻게 용력이 분자 사슬에 고르게 잘 분포되도록 해 줄 수 있는가가 그 관건으로서 여러 가지 방법이 있다.

이들 가운데 겔 연신법은 1970년도 후반부터 지금까지 Matsuo[4] 등 많은 사람들에 의하여 연구되어 왔다. 그중 데칼린(decalin)을 용매로 한 묽은 농도의 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE)용액을 냉각시키면 겔이 형성되며, 건조된 겔은 300여배 정도까지 연신되는 초연신을 나타내어 우수한 역학적 특성을 얻을 수 있는 것으로 나타나 있다.

초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE) 겔의 모폴로지나 역학적 성질은 용액 물성[3,5], 겔화 조건[6], 연신방법 및 연신조건 등에 따라 다르다.

특히, 최대 강도를 얻기 위해서는 용액에서 분자쇄의 엉킴이 일어나기 시작하는 임계농도에서 겔을 준비하는 것이 가장 유효한 것으로 알려져 있다. 이 임계농도는 용액의 농도뿐만 아니라, 결정화 온도에 의해서도 좌우된다. 그러므로, 각 농도별 결정화 온도를 변화시켜 그 물성을 비교하고자 한다.

한편 띠연신법은 Kunugi[7], Kim[8] 등에 의하여 주로 연구되어진 것으로, 띠연신 시험편에 일정한 하중을 가한 상태에서 띠연판을 시험편의 아래에서 위로 일정한 속도로 이동시켜 띠연판 내에서만 시료의 급격한 변형을 일으키게 하여 연신시키는 방법이다. 이 때 시험편의 좁은 범위(띠연판의 두께)에서만 열을 받으며 또 가해진 하중은 열을 받아 연화된 좁은 띠 부분에만 집중적으로 작용하므로 많은 결정핵 생성을 억제할 수 있고, 분자사슬의 되접힘을 방지하여 완전히 펼쳐진 분자사슬을 쉽게 형성시킬 수 있다.

여기서는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE)을 농도별로 겔화/결정화 온도를 변화시켜 필름을 제조한 후, 이를 띠연신하여 그 연신비로서 최적농도 및 각 농도별 최적 결정화 온도를 결정할 수 있는지를 살펴보고자 한다.

2. 실험

실험에 사용된 폴리에틸렌은 Hoechst사의 Hostalen GUR 415로서, 점도 평균분자량이 7.3×10^6 g/mol, 밀도가 0.93 g/cm³이다.

초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE)을 산화 방지제 2,6-di-tert-butyl-p-cresol 소량과 함께 데칼린(Decalin)에 넣어 질소 기류하에 135℃까지 승온하여 40분간 유지시켜 0.3%, 0.5%, 0.7%, 1.0%(W/V)농도의 균일한 폴리에틸렌 용액을 만들고, 이것을 알루미늄 용기에 부어서 액체 질소 온도(-180℃)/-30℃/25℃, -30℃/25℃, 0℃/25℃, (10℃), 25℃, (40℃), 50℃, 70℃에서 겔을 형성시킨 후 건조시켜서 135 μ m 정도의 겔 필름을 만들었다.

여기서 액체 질소 온도(-180)/-30℃/25℃는 액체 질소 온도(-180℃)로 급냉시켜 30분, -30℃로 급냉시켜 60시간 유지 후 25℃에서 건조, -30℃/25℃, 0℃/25℃도 각각 -30℃, 0℃로 급냉시켜 60시간 유지 후 25℃에서 건조시킨 것을 말한다.

이렇게 준비된 겔 필름을 폭 0.5cm, 길이 10cm 정도로 잘라서 띠연신하였다.

이때 연신응력 4.5MPa, 연신온도 130℃, 띠열판 속도 10mm/min을 기준으로 하여, 연신 온도를 변화시키면서 연신하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은, 25℃에서 겔화/결정화시킨 필름을 연신응력 4.5MPa, 띠열판 속도를 10mm/min으로 고정시킨 후 연신온도를 90℃, 105℃, 120℃, 130℃로 변화 시켰을 때 농도에 따른 1회 띠연신비를 나타낸 것이다.

농도별 연신비를 볼 때, 연신온도가 높아질수록 연신비가 증가하였으며, 또 모든 연신온도별 연신비가 0.5%농도에서 가장 높고, 0.3%로 농도가 내려가거나, 0.7%, 1.0%로 농도가 증가할수록 연신비가 작아진다.

겔 필름의 연신시 분자량이 충분히 큰 고분자인 경우 최대 연신비는 겔이 만들어지는 용액의 농도에 크게 의존한다. 겔 필름은 용융 필름보다 훨씬 높은 비의 연신이 가능한데 이것은 겔필름 제조시 희박 용액 상태에서 분자 사슬들의 엉킴을 충분히 풀어주어, 용융 필름에 비해 겔 필름의 분자당 사슬엉킴이 많이 감소했기 때문이다. 그러나 사슬엉킴이 너무 적을 경우에는 연신시 분자간의 비끄러짐이 많아 고연신이 이루어지지 않는다.

겔화/결정화 온도 25℃에서 제조한 겔 필름중 0.5% 농도에서 1회 띠연신비가 제일 높은 것은 이 농도에서 제조한 필름이 최대연신에 가장 적당한 사슬엉킴을 지니고 있기 때문으로 생각된다.

Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4는 0.3%, 0.5%, 0.7% 농도의 필름을 다른 냉각 조건에서 겔화/결정화시킨 후 연신응력 4.5MPa, 띠열판 속도를 10mm/min으로 고정한 후 연신온도를 90℃, 105℃, 120℃, 130℃로 변화 시켰을 때의 1회 띠연신비를 나타낸 것이다.

Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4에서 볼 때 0.3%는 0℃이하에서, 0.5%는 25℃에서, 0.7%는 40℃에서 겔화/결정화 시킨 필름의 띠연신비가 가장 높게 나타났다.

Fig. 1, Fig. 3을 기준으로 0.5% 농도에서 겔화/결정화 온도 25℃가 가장 높은 1회 띠연

신비를 나타낸다고 볼 때, 겔화/결정화 온도는 0.3% 농도 필름에서는 0°C 이하로 25°C보다 낮은 온도에서, 0.7% 농도의 경우 40°C로 25°C보다 높은 온도에서 1회 락신비가 높아지는 것으로 나타났다.

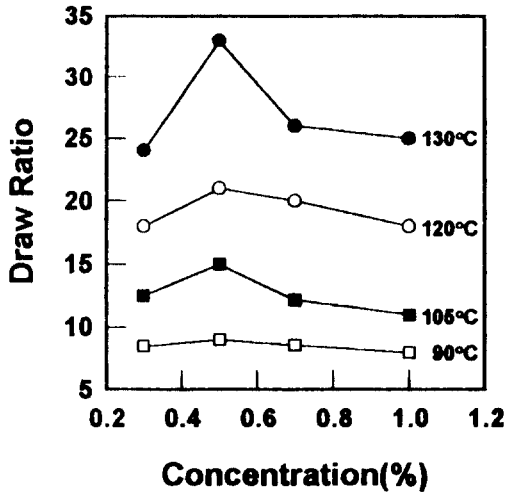


Fig. 1. Draw ratio dependence on the concentration of UHMW PE solution at various drawing temperature.

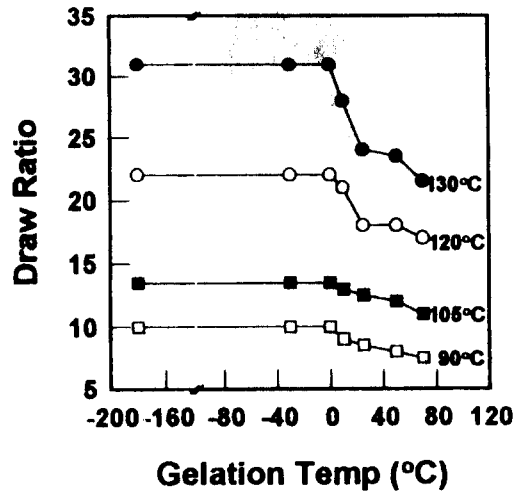


Fig. 2. Draw ratio dependence on the gelation/crystallization temperature of 0.3% (W/V) UHMW PE solution at various drawing temperature.

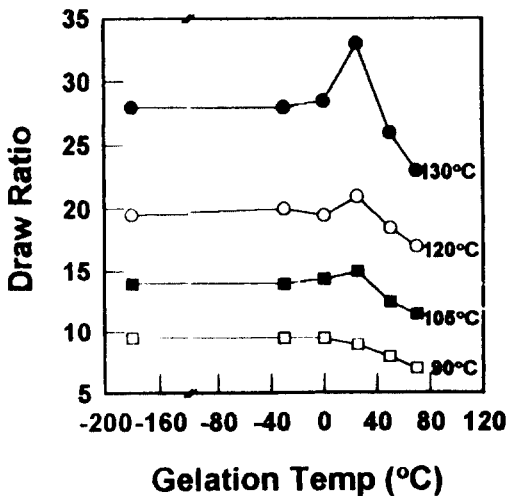


Fig. 3. Draw ratio dependence on the gelation/crystallization temperature of 0.5% (W/V) UHMW PE solution at various drawing temperature.

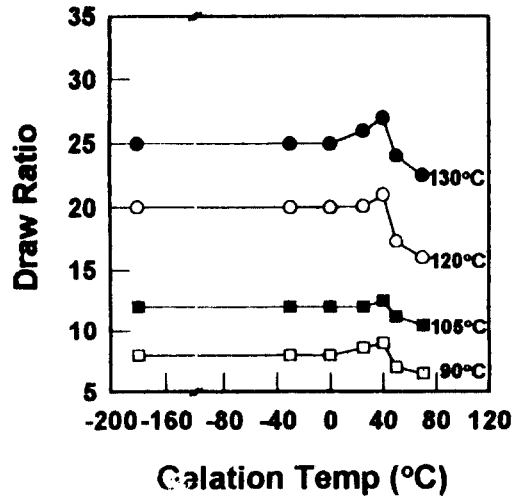


Fig. 4. Draw ratio dependence on the gelation/crystallization temperature of 0.7% (W/V) UHMW PE solution at various drawing temperature.

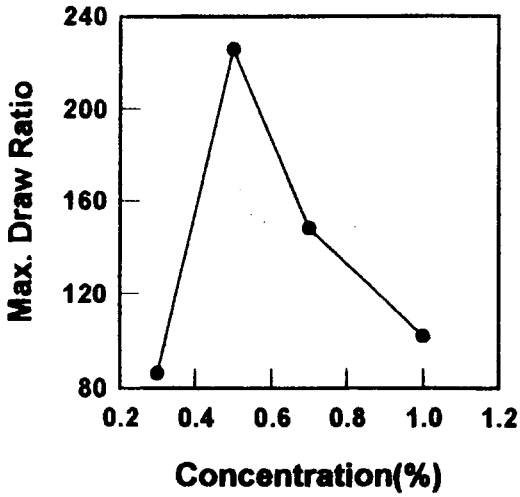


Fig. 5. Maximum draw ratio dependence on the concentration of UHMW PE solution.

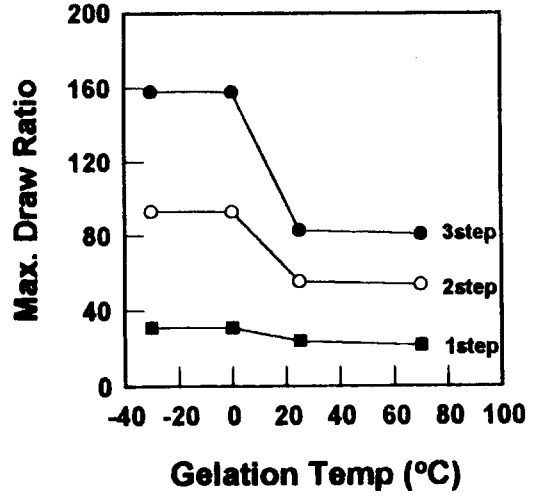


Fig. 6. Multi-step draw ratio as a function of gelation/crystallization temperature of 0.3%(W/V) UHMW PE solution.

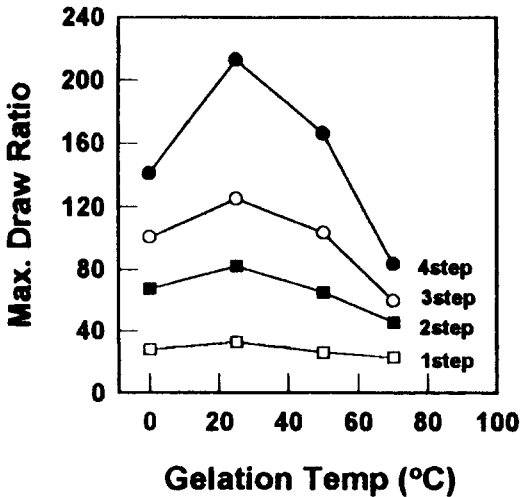


Fig. 7. Multi-step draw ratio as a function of gelation/crystallization temperature of 0.5%(W/V) UHMW PE solution.

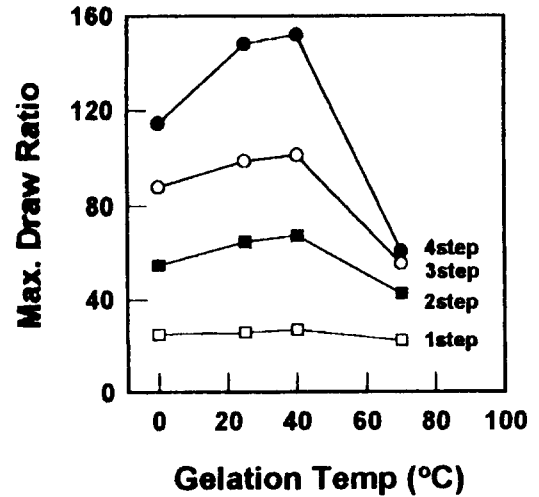


Fig. 8. Multi-step draw ratio as a function of gelation/crystallization temperature of 0.7%(W/V) UHMW PE solution.

결정화를 위한 용액의 냉각온도가 높은 경우에는 결정화에 따른 reeling in 효과가 나타나 분자쇄의 엉킴이 다시 풀어지는 현상(disentanglement)이 일어난다.

결국, 선행/결정화 온도가 높아지는 것은 고분자 용액 농도가 낮아지는 효과와 같다고 볼 수 있다.

0.5% 농도에서 25°C가 가장 적당한 사슬영킴을 가지게 하는 겔화/결정화 온도라고 볼 때, 0.3% 농도 필름에서는 25°C보다 낮은 0°C이하에서, 0.7% 농도의 경우에는 25°C보다 높은 40°C에서 겔화/결정화시킨 필름이 가장 적당한 사슬 영킴을 가진다고 생각되어진다.

Fig. 5는 25°C에서 겔화/결정화 시킨 0.3%, 0.5%, 0.7%, 1% 농도 필름의 연신온도 130°C, 연신응력 4.5MPa, 띠열판 속도 10mm/min으로 변화 시켰을 때의 최대연신비이다.

농도별 최대연신비의 경향이 1회띠연신비의 경향과 일치하는 것으로 나타났다.

이것은 25°C에서 겔화/결정화시킨 필름의 경우는 0.5% 농도가 최대 연신을 위한 최적농도임을 나타낸다.

Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8은 겔화/결정화 온도가 다른 겔필름을 연신온도 130°C, 연신응력 4.5MPa, 띠열판 속도 10mm/min으로 변화 시켰을 때의 다단계 띠연신을 통해 알아본 최대 연신비이다.

각 단계별 띠연신의 경향 및 최대 연신비의 경향이 1회 띠연신비와 일치한다.

이것은 0.3% 농도에서는 0°C이하가, 0.5% 농도에서는 25°C가 0.7% 농도에서는 40°C가 최적 겔화/결정화 온도임을 나타낸다.

이것으로 볼 때 고분자 용액의 최적 농도 및 농도별 최적 겔화/결정화 온도의 결정은 1회 띠연신비의 측정으로 가능하다고 생각된다.

4. 결론

제조된 겔 필름의 연신 거동을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 25°C에서 겔화/결정화 시킨 필름의 경우 0.5% 농도 필름의 1회띠연신비 및 최대 연신비가 가장 높았으며, 0.3%로 농도가 내려가거나, 0.7% 및 1%로 농도가 증가할수록 연신비가 감소하는 경향을 나타내었다.

2. 농도별로 겔화/결정화 온도를 변화시켜 제조한 겔 필름의 경우에는 0.3% 농도에서는 0°C이하에서, 0.5%에서는 25°C에서, 0.7%농도에서는 40°C에서 제조한 겔 필름의 1회 띠연신비 및 최대연신비가 가장 높게 나타났다.

5. 참고문헌

1. P. Smith, P. J. Lemstra and H. C. Booji, J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed., 19, 877 (1981).
2. P. J. Barham and A. Keller, J. Mat. Sci., 20 (1985).
3. T. Kanamoto, A. Tsurata, K. Tanaka and R. S. Porter, Polym. J., 15, 327 (1983).
4. M. Matsuo and C. Sawatari, Macromolecules, 19, 2028 (1986).
5. C. W. M. Bastiaansen, J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed., 28, 1475 (1990).
6. T. Ogita, N. Suzuki and Y. Kawahara, Polymer, 33, 698 (1992).
7. T. Kunugi and A. Suzuki, J. Appl. Polym. Sci., 26, 1951 (1981)
8. B. C. Ji, W. S. Yoon and S. Y. Kim, J. Korean Fiber soc., 30, 328 (1993)