

표면성장 방법에 의한 고강력, 고탄성률 섬유 고분자 재료의 개발

오태환 · 심현주* · 김상용

서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과, *숭실대학교 공과대학 섬유공학과
(1993년 10월 25일 접수)

Development of High Strength and High Modulus Polymeric Materials by Using Surface Growth Technique

Tae Hwan Oh, Hyun Joo Shim* and Sang Yong Kim

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

*Department of Textile Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received October 25, 1993)

요 약

표면성장법을 이용한 고강력, 고탄성률 섬유의 제조시, 결정화 온도에 따른 섬유 미세구조와 물리적 성질의 상관 관계를 미세구조적, 열역학적 관점에서 규명하고자 초고분자량 폴리에틸렌으로 섬유를 제조하고, 결정화 온도에 따른 구조와 인장 성질의 변화를 용융 거동을 중심으로 관찰하였다. 일정길이이하에서의 섬유의 용융인 제한 용융에서는 고분자 사슬 배좌의 구속으로 인해 사방정계-육방정계 전이가 일어났다. 제한 용융 거동으로부터 라멜라 구조와 펼쳐진 사슬 결정 부분을 분리할 수 있었으며, 결정화 온도가 증가할수록 펼쳐진 사슬 결정의 양이 증가하였다. 결정화 온도가 증가할수록 쉬시-케밥(shish-kebab) 구조에서 펼쳐진 사슬 구조로의 변화가 일어났으며 결정내의 결점도 줄어들었다. 결정화 온도가 증가할수록 구조의 변화로 인해 인장 성질이 향상되었다. 인장 성질은 펼쳐진 사슬 결정의 양에 큰 영향을 받았다. 인장 강도는 펼쳐진 사슬의 양과 사슬 내의 결점들에 의해 큰 영향을 받았으며, 인장 탄성계수와 절단 신도는 인장 강도 보다 펼쳐진 사슬의 양에 더 크게 영향 받았다.

Abstract—The morphology and tensile properties of surface grown ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers have been investigated by changing the crystallization temperature. Differential scanning calorimetry was applied to the UHMWPE fibers in an unconstrained melting and constrained melting. The crystallinity was found to increase with crystallization temperature from 55% to 93%. The fibrils grown at 120°C were found to be composed of chain extended orthorhombic crystallites with an average lateral crystallite size of 10nm. Orthorhombic-hexagonal phase transition was observed in the constrained melting of UHMWPE fibers, but no transition was found in the unconstrained melting. Extended fibrillar fractions would be separated from lamellae upon constrained melting and they increased with the increase of crystallization temperature. As the crystallization temperature increased, the shish-kebab structure was transformed into a more smooth extended fibril. Tensile properties, which were affected by the fraction of extended fibrils, were improved with the crystallization temperature. Especially, the tensile modulus and elongation at break were more affected by the structural changes rather than tensile stress.

Keywords: UHMWPE fibers, orthorhombic-hexagonal phase transition, lamellae, shish-kebab, smooth extended fibril, extended fibrillar fraction

1. 서 론

고강력, 고탄성률 섬유에 대한 연구는 고성능 섬유고분자 소재 개발의 중요한 과제로, 이러한 연구는 크게 강직한 구조를 갖는 새로운 고분자를 합성해 내거나, 기존의 유연한 사슬을 갖는 섬유 고분자를 제조과정 중에 고분자 사슬을 섬유축 방향으로 배향시켜 완전한 구조의 섬유 고분자를 만들어 내는 두 방향으로 진행 발전되어 왔다[1, 2].

섬유 고분자 사슬을 완전히 펼쳐 섬유축 방향으로 배향시켜 고강력, 고탄성률 섬유를 얻는 방법에는 열 연신법[3, 4], 띠 연신법(zone drawing)[5, 6], 고상 압출법[7], 젤 방사법[8, 9], 표면 성장법(surface growth)[10-13] 등이 있다. 이 방법들은 모두 구조적 측면에서 섬유고분자 사슬을 섬유축 방향으로 완전히 펼쳐 배향시킴으로써 결점이 적은 펼쳐진 사슬 구조에 도달하여 섬유의 물성을 극대화하고자 하는 것들이다.

이중에서 표면 성장법은 고분자 사슬에 전단 응력을 가하여 사슬을 신장시키면 분자의 자유에너지가 증가하여, 이 증가된 자유에너지가 결정화를 유도하여 미결정을 생성하고, 이로 인해 사슬의 완화 시간이 증가하여 더 많은 신장이 가능한 '응력 유도 결정화(stress-induced crystallization)'의 일종으로, 섬유 형성 후 후속적인 연신 과정을 거치지 않고서도 고강력, 고탄성률 섬유를 얻을 수 있다. 또한, 열역학적 평형온도 이상에서 결정화시킬 경우 결정화에 필요한 자유에너지가 증가하게 되고 엔트로피는 감소하게 되어 섬유축 방향으로의 고신장을 유도하여 결점이 적고 배향이 뛰어난 완전한 구조를 얻을 수 있다는 장점이 있다[14].

형성된 섬유 고분자 재료의 구조는 결정화 기구에 의해 지배되며 결정화 기구에 따른 구조의 변화가 물리적 성질에 직접적인 영향을 미친다. 일반적으로 과냉각(supercooling)이 클 경우 사슬 말단, 사슬 접힘, 사슬 꼬임(chain kink), 사슬 얽힘(trapped entanglements) 등의 결점이 많은 구조인 라멜라 형태를 갖고 사슬이 신장 되면서 중간 단계의 구조인 라멜라와 펼쳐진 사슬인 피브릴이 주기를 갖고 반복되는 쉬시-케밥(shish-kebab) 구조를 거쳐, 과냉각이 적을수록 결점이 적은 완전히 펼쳐진 사슬 구조를

갖게 된다[15]. 라멜라 구조가 구조 내의 여러 결점들로 인해 응력을 효과적으로 분산시키지 못하는 것에 비해 펼쳐진 사슬 구조는 응력의 효과적인 분산으로 인해 고강력, 고탄성률의 달성이 가능하다.

섬유 고분자의 용융거동은 특히, 배향이 잘 된 섬유의 경우 구조 형태에 대한 연구에 있어서 매우 유용하다. 배향이 잘된 폴리에틸렌 섬유 고분자의 경우 일정 길이 하에서 즉, 배좌(conformation)에 구속을 가하여 용융시 발생하는 엔트로피의 증가를 억제하고 열을 가하면 먼저 불완전한 구조인 라멜라의 용융이 일어나고, 이후 펼쳐진 사슬이 폴리에틸렌 결정의 원구조인 사방정계(orthorhombic crystal)에서 육방정계(hexagonal crystal)로의 결정 상전이(crystal phase transition)를 하는데[16], 이때 발생하는 용융열로부터 라멜라 구조와 펼쳐진 사슬 구조를 구별할 수 있으며, 열 수축 거동으로부터 섬유 고분자의 결정 상태에서의 배좌에 대한 예측도 가능하다[17].

본 연구에서는 표면 성장법을 이용하여 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)으로 고강력, 고탄성률 섬유를 제조하고, 이때 섬유 미세구조와 물리적 성질에 가장 큰 영향을 미치는 결정화 온도에 따른 섬유구조의 변화와, 이에 따른 물리적 성질의 변화를 열역학적, 미세구조적 관점에서 실험 고찰하였다.

이때, 형성된 섬유 고분자의 내부구조와 형태에 관해서는 용융거동을 중심으로, 섬유 형성시의 결정화 온도에 따른 구조의 변화는 용융시 결정 구조 전이의 변화로 관찰하였다.

2. 실 험

2.1. 초고분자량 폴리에틸렌 젤의 제조

본 연구에서 사용된 시료는 Hoechst 사의 Hostalen GUR 415이며 이것의 점도 평균 분자량(M_v)은 7.3×10^6 이고, 중량 평균 분자량(M_w)은 1.5×10^6 이다. 초고분자량 폴리에틸렌 1.073 g을 용제인 p-Xylene (b.p. 138°C) 250 ml와 섞어 적정 농도인 0.5 wt.%로 만들고, 산화 방지를 위해 2,6-di-tertiary-butyl-p-cresol을 0.5 wt.% 첨가하고 질소(N_2) 기류 하에서 용액을 제조 하였다. Weissenberg effect를 방지하기 위하여 자석 교반기를 사용하였으며 상온에서부터

130°C 까지 승온하여 이 온도 범위에서 12시간 이상 교반시켜준다. 이때 온도 조절이 매우 중요하며 온도 조절은 ± 0.5°C 범위에서 행하여졌다.

2.2. 장치

실험에 사용된 장치는 과냉각된 고분자 용액을 담고 있는 유리 용기, 전단 흐름(shear flow)을 가할 수 있는 테플론 로터(teflon rotor)와 권취 장치로 구성되어있다(Fig. 1). 테플론 로터의 지름은 100 mm이며, 폴리에틸렌 젤의 흡착을 좋게하기 위하여 로터 표면을 사포로 약간 문질러 접촉 표면적을 증가시켰다. 그리고, 과잉 성장(overgrowth)에 의한 파단을 방지하기 위해 로터의 모양을 약간 경사지게 만들었다.

2.3. 표면성장 방법에 의한 섬유의 제조

고분자 용액에 로터를 회전시키면 전단 흐름이 가해져서, 로터 표면에 분자쇄가 흡착되어 젤층이

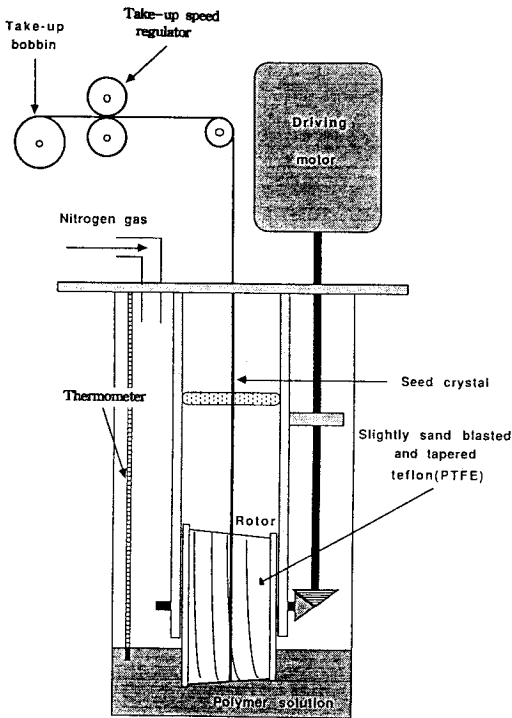


Fig. 1. Schematic representation of surface growth apparatus.

형성된다. PET 섬유를 씨(seed)로 이용하여 로터 표면에 접촉시켜 영킨 분자쇄들을 전단력에 의해 신장시켜주어 고분자를 결정화시킨다. 이때 로터 속도는 500 mm/sec이고, 권취속도는 3 mm/sec이다. 결정화 온도는 100~120°C 범위에서 2~3°C 간격으로 변화시키면서 섬유를 제조하였다.

2.4. 인장 시험

각 조건별로 제조된 시료를 Instron 4204를 사용하여 인장시험을 실시하였다. 이때 시험편의 파지 거리는 50 mm로 하였고, 상온에서 인장 속도는 12 mm/min로 하였다. 각 시료의 단면적은 단위 길이당 무게인 선밀도를 폴리에틸렌의 밀도(1g/cm³)로 나누어 계산하였다.

2.5. 시차 주사 열분석

모든 시료의 용융 거동은 Perkin Elmer DSC 7 시차 주사 열분석기를 이용하였으며 용해열은 인듐(Indium)의 그것과 비교해서 구했다. 시료의 용융 점은 흡열 곡선의 최대점으로 부터 측정하였고, 시료의 양은 0.5~1.0 mg을 사용하여 30~170°C 범위에서 승온 속도는 5°C/min로 자유 용융(unconstrained melting)과 제한 용융(constrained melting)을 실시하였다.

자유 용융의 경우 섬유 가닥을 3 mm 길이로 잘라 실시하였고, 제한 용융의 경우 가열중에 수축을 방지하기 위해 30~60 cm 길이의 섬유를 알루미늄 격자(4 mm×4 mm)에 팽팽하게 감아 시료 팬에 넣어 실험하였다[17].

2.6. 수축 시험

수축률은 길이가 10 cm인 단섬유에 대해 2°C/min의 승온 속도로 각 온도에서의 길이를 측정하여 원래의 길이에 대한 상대적인 길이 변화를 식 (1)로 계산하고, 온도 범위는 20~170°C 로 하였다.

$$\text{수축률(\%)} = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서, L₀은 원래의 길이이고, ΔL은 길이 변화이다.

2.7. 수축 응력

수축 응력은 Kanebo thermal stress tester(KE-2)를 사용하여 200°C/min의 승온속도로, 초기 응력은 각 결정화 온도 100°C, 120°C에 대하여 1.5 MPa, 3 MPa로 하고, 20~170°C의 온도 범위에서 측정하였다.

2.8. 광각 X선 회절

광각 X선 회절은 Rigaku Denki사의 D/MAX-IIIB로 광원은 CuK α radiation, 필터는 니켈(Ni)을 사용하여 측정하였다. 적도 방향 주사(equatorial scanning)는 2 θ 를 0~30° 범위에서 2°/min로 주사하였고, 방위각 방향 주사(azimuthal scanning)는 폴리에틸렌 결정의 (110)면에 해당하는 2 θ =21.8°에 고정하여 0~360° 범위를 10°/min로 주사하였다.

2.9. 주사전자현미경

섬유의 표면구조를 관찰하기 위해 시료를 금으로 진공 증착하고, Phillips XL-20을 사용하여 10,000배의 배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 자유 용융(unconstrained melting)

표면 성장법에 의해 제조된 초고분자량 폴리에틸렌 섬유의 기본 구조는 무결점 영역인 펼쳐진 사슬의 피브릴 구조와 결점 영역이라 할 수 있는 접힌 사슬로 이루어진 라멜라 구조가 서로 연결되어 있는 형태인 쉬시-케밥 구조이다[18, 19]. 이러한 기본적인 구조는 결정화 온도가 상승함에 따라 라멜라 구조가 줄어들고, 피브릴 구조가 증가하면서 완전히 펼쳐진 사슬 구조로 바뀌게 된다. 이것은 결정화 온도가 증가할수록 과냉각이 작아져서 결정화에 필요한 자유에너지가 증가하기 위해서는 사슬의 신장이 더 많이 이루어지기 때문이다.

Fig. 2는 결정화 온도를 달리하여 제조된 섬유의 시차 주사 열분석기(DSC)를 이용한 용융 거동을 나타낸 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 제조된 섬유의 결정 구조는 결정화 온도가 증가할수록 향상되었다. 낮은 결정화 온도에서는 넓은 흡열 곡선을 나타내며, 결정화 온도가 증가할수록 흡열 곡선은

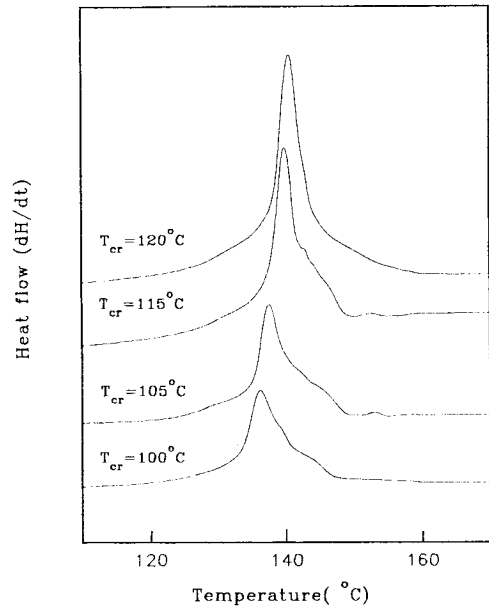


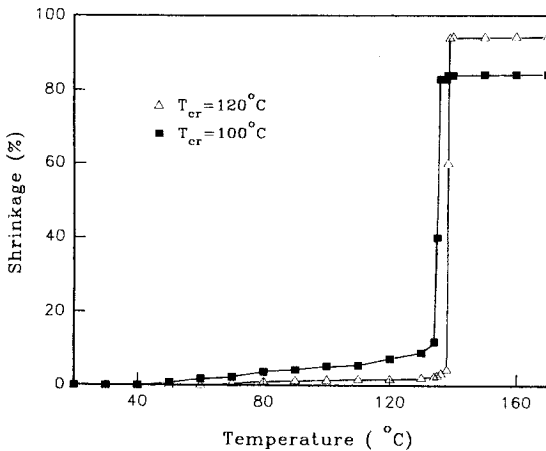
Fig. 2. Effect of crystallization temperature on the unconstrained melting endotherms of surface grown UHMWPE fibers (DSC scan speed; 5 °C/min).

날카로워진다. 용융 온도의 경우 결정화 온도가 100°C일 때 136.2°C에서 120°C일 때 140.5°C로 증가하였고, 용융열도 161.7 J/g에서 272.4 J/g으로 증가하였다. 각 시료에 대한 용융 온도와 용융열이 Table 1에 나타나 있다. 용융열의 증가로부터 결정화 온도가 증가할수록 사슬의 얽힘(entanglements)과 사슬 접힘(folds)이 줄어들면서 결정화도가 증가하는 것을 알 수 있다. 완전 결정 구조일 때의 폴리에틸렌의 용융열 292.8 J/g과 비교해 보면 100°C에서 결정화시킨 섬유의 경우 55%, 120°C에서 결정화시킨 섬유의 경우 93%의 결정화도를 나타낸다.

결정화 온도에 따른 사슬의 신장과 결정 격자 내에서의 분자의 정렬 상태에 대해 알아보기 위하여 수축 실험을 하였다. Fig. 3은 결정화 온도가 다른 두 섬유에 대한 수축률을 보여주고 있다. 수축의 양상은 두 경우 모두 비슷하나, 수축이 시작하는 온도와 최종적인 수축률에 있어서 차이를 나타내고 있다. 결정화 온도가 120°C인 경우 60°C 이하에서는 수축이 없고, 그 이후로 수축이 시작되어 용융 온도

Table 1. Peak melting temperatures and heats of fusion of surface grown UHMWPE fibers upon unconstrained melting for different crystallization temperatures (DSC scan speed: 5°C/min)

Crystallization temperature T_{cr} (°C)	Melting temperature T_m (°C)	Heat of fusion ΔH_{tot} (J/g)
100	136.2	161.7
105	137.6	185.3
110	138.4	223.6
115	139.8	247.8
120	140.5	272.4

**Fig. 3.** Effect of crystallization temperature on the shrinkage of surface grown UHMWPE fibers as a function of temperature.

부근에서 급격한 수축이 일어났다. 수축률로부터 얻을 수 있는 용융 온도는 시차 주사 열분석에서 구한 용융 온도와 비교했을 때 1°C 정도 낮았는데, Wunderlich는 이것이 용융시의 승온 속도차에 의한 과열(superheatability)에 기인된다고 하였다[20]. 결정화 온도가 100°C 인 경우에는 수축의 시작도 약간 빠르고 수축률도 120°C 인 경우보다 작게 나타났다. 100°C 인 경우의 최종 수축률은 83.5%였고, 120°C 인 경우 94%였다. 이것은 두 시료의 구조의 차이로써 설명할 수 있는데, Smook등은 수축률로부터, 얽힘이 실제 사슬 길이(actual effective extended chain length)를 이론적인 사슬 길이(contour length)보다 짧게 한다는 것에 기초하여, 사슬 길이와 실제 사슬 길이의 비를 이용하여 분자 한 개당 얽힘의 수(entanglement per molecule)를 계산했는

데[17, 21], 그 식은 다음과 같다.

$$\frac{l_1}{l_0} = (0.8)^i \quad (2)$$

여기서, l_1 은 사슬 길이; l_0 는 실제 사슬 길이이고, i 는 분자당 얽힘 수이다. 이 관계식으로부터 구한 평균 분자당 얽힘의 수는 결정화 온도가 120°C 일 경우 3.5 개이고, 결정화 온도가 100°C 일 경우에는 8개이다. 결정화 온도가 증가할수록 열연신의 경우와 마찬가지로 얽힘 수가 감소하면서 펼쳐진 사슬 구조로 바뀌게 된다. 그러나, 결정화 온도가 높아 사슬이 펼쳐지고 축 방향으로 배향이 이루어 진다하더라도 분자당 이러한 3.5개의 얽힘이나 사슬 말단이 주된 결점으로 작용하여 결정의 뒤틀림(distortion) 현상을 유발할 수 있다.

3.2. 제한 용융(constrained melting)

제한 용융에서 섬유는 고분자 망상구조의 얽힘 점(entanglement point)에 작용하는 배좌의 구속에 의해, 가열에 의한 꼬임이나 수축이 억제되며, 이로 인해 폴리에틸렌 분자의 엔트로피가 감소하여 결정의 용융이 일어나기 전에 결정의 원구조인 사방정계에서 육방정계로의 전이가 일어나게 된다[16, 17]. 이러한 전이는 파라핀의 경우 용융온도 이하에서 관찰되며[22], 고분자의 경우 가교가 이루어졌거나 펼쳐진 사슬로 이루어진 폴리에틸렌 섬유의 제한 용융에서 관찰된다[23]. 사슬의 한쪽 끝만이 망상 구조에 연결된 부분이나 접힌 사슬구조인 라멜라 구조의 경우 외부에서의 제한에 관계없이 용융이 일어난다.

Fig. 4는 초고분자량 폴리에틸렌 섬유의 결정화

Table 2. Peak transition temperatures and the total heats of fusion of surface grown UHMWPE fibers upon constrained melting for different crystallization temperatures (DSC scan speed: 5°C/min)

Crystallization temperature T_{cr} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m3} (°C)	Heat of fusion ΔH_{tot} (J/g)
100	129.6	140.4	150.0	149.0
105	135.4	140.9	150.2	169.2
110	135.8	142.2	151.5	210.7
115	136.5	143.8	152.4	234.5
120	—	145.0	153.0	260.1

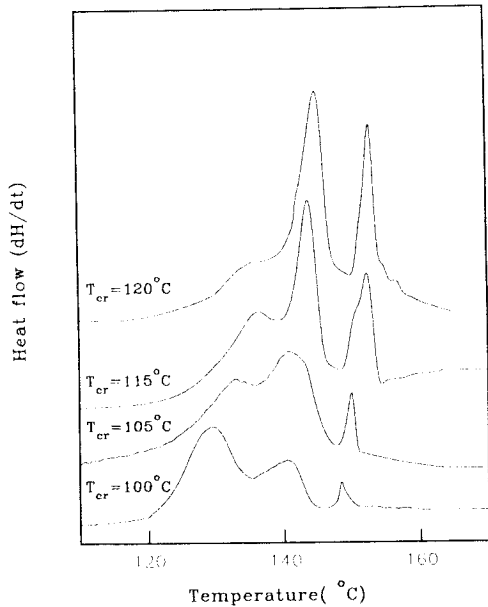


Fig. 4. Effect of crystallization temperature on the constrained melting endotherms of surface grown UHMWPE fibers (DSC scan speed; 5°C/min).

온도에 따른 제한 용융 거동을 나타내는 시차 주사 열분석 흡열 곡선이다. Table 2는 결정화 온도에 따른 각각의 흡열 곡선으로부터 얻은 융점과 용융열을 나타냈다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 결정화 온도에 따른 제한 용융 거동은 자유 용융 거동에 비해 상당한 차이를 나타내고 있다. 자유 용융 거동에서 나타나는 흡열 곡선 이외에 새로운 두 개의 흡열 곡선이 143°C 부근(T_{m2})과 150°C 부근(T_{m3})에서 새로 나타나고 있다. 처음에 나타나는 흡열 곡선은 배좌의 구조에 무관한 사슬 말단 부분이나, 접힌

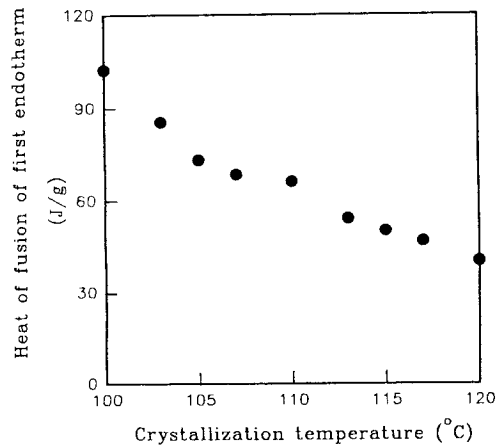


Fig. 5. Heat of fusion of the first endotherm as a function of crystallization temperature.

사슬 구조인 라멜라 영역의 용융에 의한 것으로, T_{m1} 은 자유 용융의 용융 온도 범위 부근에서 나타나며, 두번째 흡열 곡선은 배좌의 제한에 의한 펼쳐진 사슬 부분의 사방정계-육방정계 전이에 의한 흡열 곡선에 의한 것이며 세번째의 것은 전이된 육방정계 사슬의 용융에 의한 것이다[16]. 육방정계의 용융은 사방정계보다 빠르고 용이하게 일어난다. Clough와 Penning등은 고온 X-선 회절을 이용하여 일정 길이 하에서 초고분자량 폴리에틸렌의 용융시, 사방정계-육방정계 전이를 20=20.5°에서 육방정계 (100)면의 회절 곡선의 출현으로 확인했다[16, 24].

Fig. 5, 6, 7은 이 흡열 곡선의 각 부분으로부터 구한 용융열을 나타내고 있다. 라멜라 부분의 용융열에 해당하는 ΔH_1 은 결정화 온도가 증가할수록 감소하고, 펼쳐진 사슬 부분의 결정 전이에 해당하는

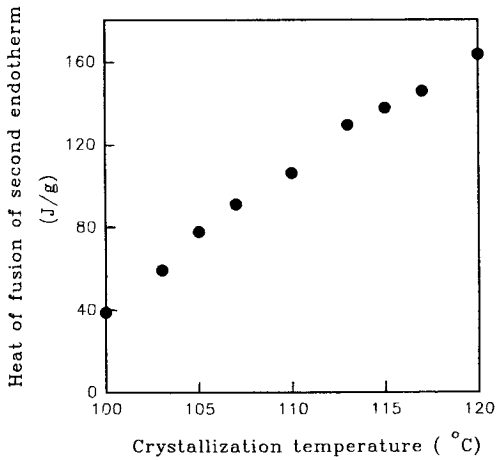


Fig. 6. Heat of fusion of the second endotherm as a function of crystallization temperature.

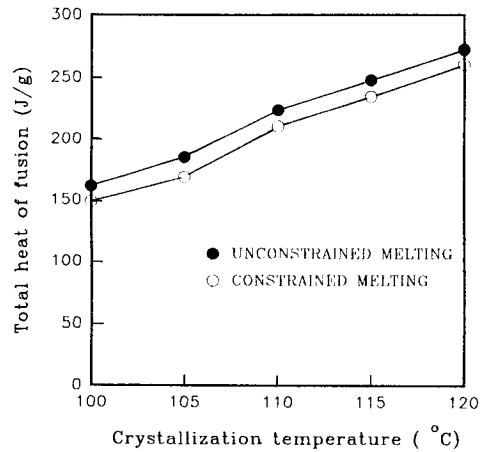


Fig. 8. Total heat of fusion of UHMWPE fibers upon both constrained and unconstrained meltings.

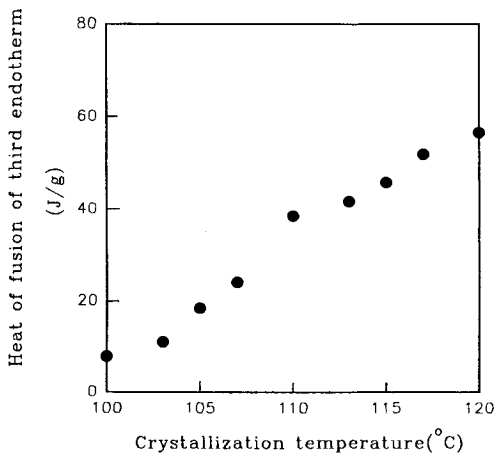


Fig. 7. Heat of fusion of the third endotherm as a function of crystallization temperature.

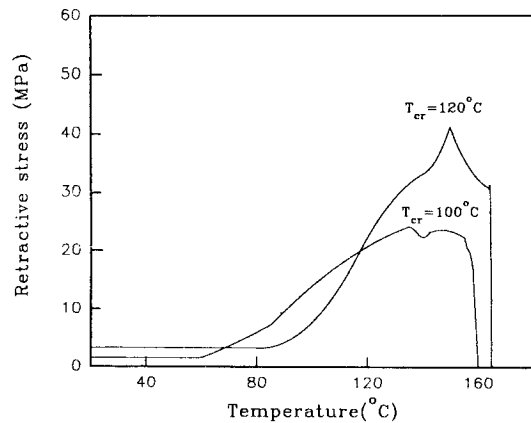


Fig. 9. Effect of crystallization temperature on the retractive stress of surface grown UHMWPE fibers as a function of temperature.

ΔH_2 는 결정화 온도가 증가할수록 증가한다. ΔH_3 역시 ΔH_2 와 마찬가지로 결정화 온도가 증가할수록 증가한다. 이로부터 섬유 형성시 결정화 온도가 증가할수록 섬유 구조가 라멜라 구조에서 펼쳐진 사슬 구조(smooth extended fibril)로 바뀔 수 있다. 낮은 결정화 온도에서는 라멜라 구조가 지배적이지만, 결정화 온도가 증가할수록 사슬 얽힘이 풀리고 사슬이 신장되면서 섬유 축 방향으로의 배향이 이루어지며 펼쳐진 사슬 구조로 바뀌게 된다.

Fig. 8은 자유 용융과 제한 용융에서의 전체 용

융열을 비교한 것으로 자유 용융인 경우가 제한 용융에 비해 15 J/g 정도 크다. 이것은 자유 용융이 가열시 수축이 일어나는 것에 비해 제한 용융에서는 시료에 응력이 가해지고 있는 상태여서 용융시 부분적으로 배향된 상태를 유지하기 때문이다. 이것이 무질서한 상태인 고시 배열(gauche configuration) 보다 트랜스 배열(trans configuration)을 증가시켜 용융열을 낮춘것으로 해석할 수 있다[17].

Fig. 9는 제한 용융과 같은 조건이라 할 수 있는 일정 길이 하에서의 결정화 온도 100°C 와 120°C 에

대한 열수축 응력의 변화를 나타낸 것이다. 결정화 온도가 100°C 일 경우 즉, 쉬시-케밥 구조를 나타내는 섬유유 경우 두개의 최대값을 나타내며, 120°C 인 펼쳐진 사슬 구조의 경우 한 개의 최대값을 나타내고 있다. 이것은 쉬시-케밥 구조의 경우 펼쳐진 사슬 구조보다 주축을 이루고 있는 펼쳐진 사슬의 양이 적기 때문이다. 최대 응력은 100°C 의 경우 23.4 MPa이고, 120°C 의 경우 40.5 MPa였다. 시차 주사 열분석 자료와 열수축 응력을 비교해 볼 때, 결정화 온도가 100°C 일 경우 첫번째 최대값이 T_{m1} 과 비슷한 온도 범위에서 나타나고 있으며, 두번째 최대값은 T_{m2} 와 같은 범위에서 나타나고 있다. 120°C 의 경우 첫번째 곡선은 존재하지 않으며 T_{m2} 와 비슷한 범위에서 최대값을 나타내고 있다. 시차 주사 열분석 보다 온도가 약간 높은 것은 승온 속도의 차이에 의한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 육방정계로의 전환이 일어난 후에는 육방정계의 용융으로 인해 섬유유는 절단된다. 이러한 사방정계-육방정계 전이에 따라 분자의 운동이 활발해져 결정 격자의 부피가 증가하고, 수축하려는 엔트로피 유도력(entropic driving force)의 영향으로 얽힌 사슬이 풀리면서 결국에는 망상구조가 파괴되어 섬유유는 절단된다. 수축 응력은 각각의 경우 60°C, 80°C 부근에서 시작되며 이러한 수축력의 초기 증가는 결정 영역의 용융에 따른 엔트로피(entropy) 효과에 의한 것이다 [25].

3.3. 구조 및 인장 성질

초고분자량 폴리에틸렌 섬유유의 구조는 미세 피브릴(microfibril)들로 구성되어 있는 무한히 긴 거대 피브릴(macrofibril)이 섬유 축 방향을 따라 배열되어 있는 거대 피브릴 구조라고 할 수 있다. Pennings 등은 미세 피브릴의 반지름은 대략 20 nm이며, 거대 피브릴의 경우 0.5 μm 정도의 굵기를 갖는다고 하였다[17-19]. 미세 피브릴은 70nm의 결정 블록과 이것들을 연결해주는 무질서한 영역으로 구성되어 있다. 이러한 무질서한 영역은 결정이라 할 수 있는 얽힘, 사슬 말단 등과 긴장 연결 사슬(taut tie molecule)로 이루어져 있으며, 이 부분들이 피브릴내에서 가장 약한 부분으로 여겨진다. 이 영역에서의 인장 응력은 하중 전달 사슬이라 할 수 있는 긴장 연결

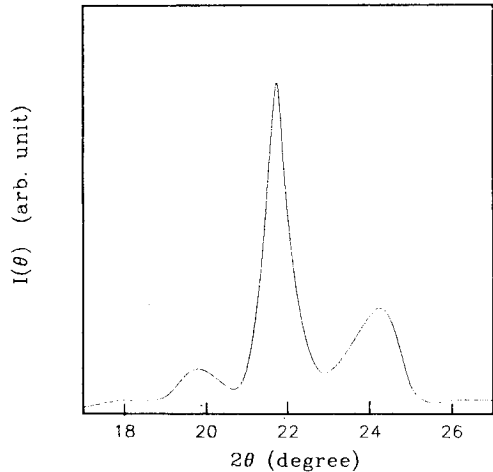


Fig. 10. Equatorial WAXD-scans of surface grown UHMWPE fibers crystallized at 120°C.

사슬과 얽힌 사슬에 의해 결정 블록으로 전달된다.

결정 구조와 결정의 크기, 배향도 등에 대해 알아보기 위해 광각 X-선 회절(WAXD)을 이용하여 적도 방향 주사와 방위각 방향 주사를 하였다. 일반적인 폴리에틸렌의 결정구조는 사방정계로 잘 알려져 있다. Fig. 10은 적도 방향으로 $2\theta=0\sim 30^\circ$ 범위에서 X-선을 주사하여 Bragg 각에 대한 강도를 측정된 것으로 폴리에틸렌의 결정 구조인 사방정계의 특성 회절 곡선인 (110)면과 (200)면이 $2\theta=21.8^\circ$ 와 $2\theta=24.2^\circ$ 에서 나타나고 있다. 여기서 특이할 점은 $2\theta=19.7^\circ$ 에서 작은 회절 곡선이 나타나고 있는데, 이것은 신장된 폴리에틸렌 결정에서 불안정한 상태로 존재하는 삼사정계에 의한 회절 곡선이다 [26]. 이러한 삼사정계는 젤 방사법, 고압 용융 방사, 자유 성장, 응력 유도 결정화 등으로 제조된 폴리에틸렌 섬유에서도 관찰 되는데[26-28], Zwijnenburg는 이것이 분자 사슬의 변형(coil deformation)에 관계가 있다고 하였는데, 폴리에틸렌 사슬이 고온에서 결정화 할 경우 사슬에 작용하는 장력이 증가하여 사슬의 신장이 이루어지고, 과도한 사슬의 신장이 결정 구조의 뒤틀림(disclination)을 유발하여 삼사정계의 결정 구조가 나타난다고 하였다[29].

Fig. 11은 (110)면인 $2\theta=21.8^\circ$ 에 고정하여 방위각 방향으로 $0\sim 360^\circ$ 범위에서 주사한 회절 곡선으로 결정화 온도에 따른 배향의 변화를 나타내고 있다.

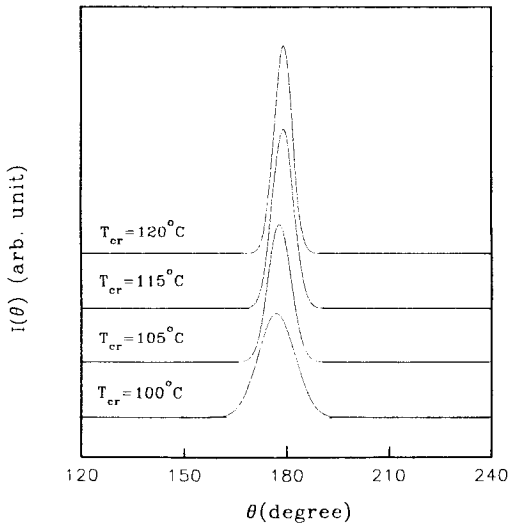


Fig. 11. Azimuthal WAXD-scans of surface grown UHMWPE fibers for different crystallization temperatures.

Table 3. Orientation factor (f_c) and crystallite size (D_{200}) of UHMWPE fibers for different crystallization temperatures

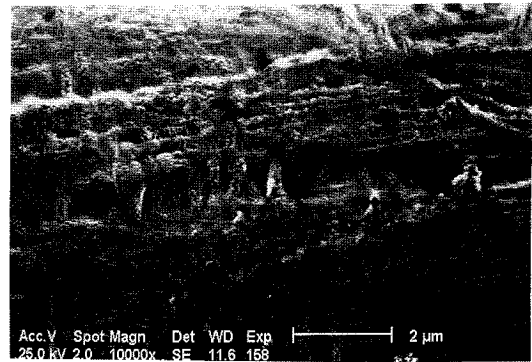
Crystallization temperature (°C)	Orientation factor (f_c)	D_{200} (nm)
100	0.915	11.0
105	0.937	10.7
110	0.941	10.6
115	0.949	10.0
120	0.963	10.0

모든 경우에 섬유축 방향인 180°에서 회절 곡선이 나타나는 것으로 보아 표면 성장법으로 제조한 섬유의 대부분은 배향이 좋음을 알 수 있다.

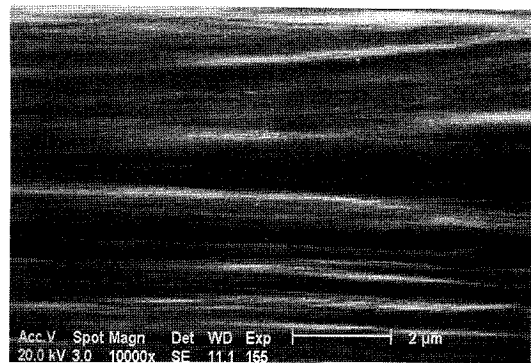
Table 3은 Fig. 10, 11의 회절 곡선으로부터 얻은 결정의 측면 크기(lateral size)와 (110)면에서의 배향 인자를 구한 것이다. 결정의 크기는 Scherrer의 식을 이용하여 구하였다[30]. 그 식은 다음과 같다.

$$D_{hkl} = \frac{\lambda_w \cdot (180/\pi)}{H \cdot \cos \theta_b} \quad (3)$$

여기서, D_{hkl} : (hkl) 회절 면에 수직인 결정 크기
 λ_w : x-선의 파장(0.15418 nm)



(a)



(b)

Fig. 12. Scanning electron micrograph of surface grown UHMWPE fibers crystallized at (a) 100°C, and (b) 120°C.

H : 반가 폭(half width)

θ_b : Bragg 각

Table 3에서 볼 수 있듯이 결정의 측면 크기는 결정화 온도가 증가할수록 약간씩 감소하며 배향도의 경우 결정화 온도가 증가할수록 증가한다. 결정화 온도가 120°C 일 경우 결정 크기는 10 nm이며, 배향 인자는 0.963이다.

Fig. 12는 결정화 온도 100°C 와 120°C 에 대한 주사전자현미경 사진이다. 결정화 온도가 100°C 일 경우 각각의 피블릴이 라멜라가 과잉 성장한 쉬스-케밥 구조를 하고 있으며, 펼쳐진 사슬 부분이 상당히 적다. 반면에, 120°C 인 경우에는 라멜라 구조는 사라지고 펼쳐진 사슬 구조를 이루고 있다.

Fig. 13은 제한용융의 흡열 곡선으로부터 펼쳐진

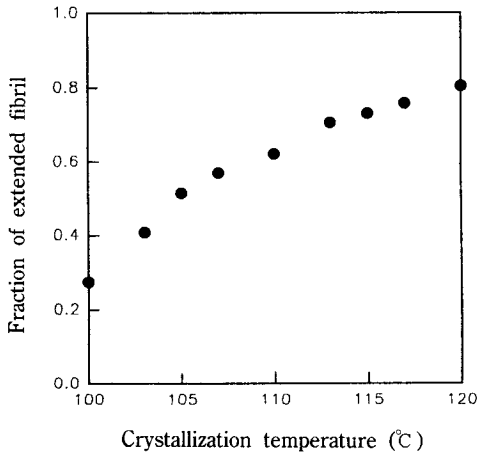


Fig. 13. Fraction of extended fibril derived from DSC thermograms as a function of crystallization temperature.

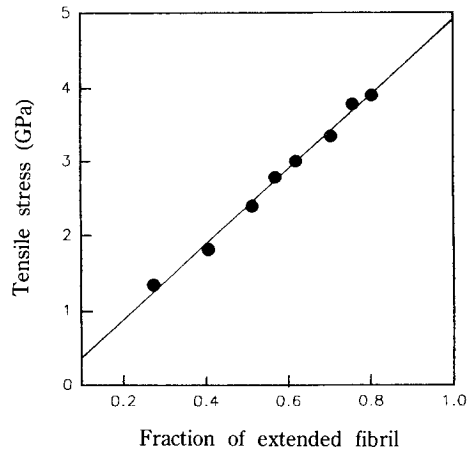


Fig. 14. Tensile stress of UHMWPE fibers versus the fraction of extended fibril derived from DSC thermograms.

사슬 부분을 정량화 한 것으로 전체 결정에 대한 펼쳐진 사슬의 비율을 나타낸다. 펼쳐진 사슬의 분율 (extended fibrillar fraction)은 라멜라 구조의 용융인 ΔH_1 과 사방정계-육방정계 전이의 흡열에 해당하는 ΔH_2 의 합에 대한 ΔH_2 의 비로 계산한 것이다. ΔH_1 은 펼쳐진 사슬 이외의 부분들의 용융에 해당하는 양이고, ΔH_2 는 결점없이 펼쳐진 사슬 부분만의 전이에 해당하는 것이므로 펼쳐진 사슬 분율은 ΔH_1 과 ΔH_2 의 상대적인 양으로 정량화 될 수 있다. 펼쳐진 사슬 분율은 결정화 온도에 따라 27%에서 80%에 이르고 있다. 결정화 온도가 높아 사슬의 신장이 이루어져 펼쳐진 사슬 구조로의 전환이 가능하더라도, 결점이 없는 완전히 펼쳐진 사슬 부분은 전체 결정의 80% 정도에 이른다고 할 수 있다. 나머지 20%는 라멜라 구조와 결정 구조내의 결점들에 해당된다.

Fig. 14는 펼쳐진 사슬 분율에 따른 인장 강도의 변화를 나타내는 것으로, 인장 강도의 경우 펼쳐진 사슬의 양에 비례하고 있음을 나타낸다. 사슬 분율이 0.27일 때는 1.4 GPa이며, 0.8일 때 인장 강도는 3.9 GPa이다. 쉬시-케밥 구조의 경우 인장 응력이 작용할 때 라멜라 구조의 주쇄가 소성 변형(plastic deformation)을 하며, 응력을 분산시키지 못하고 투과시키는데 반해 주쇄가 펼쳐진 사슬 구조로 이루어졌을 경우 응력의 분산이 쉽게 이루어져 인장 강도는

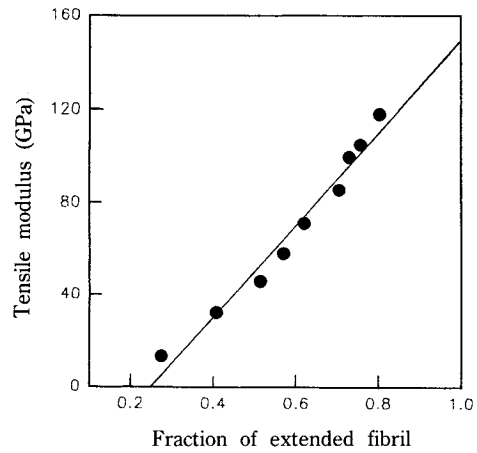


Fig. 15. Tensile modulus of UHMWPE fibers versus the fraction of extended fibril derived from DSC thermograms.

증가한다. 선형회귀를 이용하여 펼쳐진 사슬 부분이 전혀 없을 때의 인장강도를 구해 보면 0.3 GPa 정도되는데 이것은 섬유 고분자의 구조가 라멜라 구조로만 이루어졌을 경우의 인장 강도로 생각할 수 있을 것이다. 펼쳐진 사슬이 100%인 경우에는 약 5 GPa인데, 이것은 폴리에틸렌의 이론 강도인 26 GPa[31]에 비해 작은 값으로, 이것은 사슬을 완전히 펼친다 하더라도 펼쳐진 사슬 결정내에 결점들이 존재하며, 완전한 배향의 달성이 어렵고, 분자량 분

포의 영향등으로 인해 각각의 분자 사슬의 길이가 전부 같지 않은데서 비롯된다고 볼 수 있다. 또한, 결정 블록들을 연결해 주고 있는 긴장 연결 사슬의 강도도 실제 섬유의 인장 강도에 큰 영향을 미친다. Saraf 등은 결정 블록 내에서도 완전도의 차이가 있다고 주장 하였는데, 미세 피복된 구조의 결정 블록 내에서 고 완전도(high degree of perfection) 영역과 저 완전도(low degree of perfection) 영역을 나누어 생각할 수 있으며 이것들이 반복되어 섬유를 형성하고 있다고 하였다[32]. 고 완전도 영역의 경우 결점이 없는 이상적인 구조 영역이라 할 수 있고, 저 완전도 영역은 결정 블록 내의 분자 사슬들의 배열 중 사슬 끝이 접힌 상태로 존재 하거나 사슬 말단을 이루고 있는 영역을 말한다. 이러한 저 완전도 결정 블록의 존재는 고분자의 분자량 분포와 결정화시의 배향과 관련이 있는데 분자량 분포가 넓어질수록 사슬 말단의 존재 확률이 커지며, 배향의 경우 사슬 접힘과 관련이 있다.

Fig. 15는 펼쳐진 사슬 분율에 대한 인장 탄성계수를 나타낸 것으로 탄성계수 역시 펼쳐진 사슬 분율에 따라 증가한다. 펼쳐진 사슬 분율이 0.27일 때 15 GPa을 0.8일 때 118 GPa을 나타냈다. 탄성계수의 경우 인장강도의 경우보다, 폴리에틸렌의 이론 값에 가까운데 이것은 인장 탄성계수가 펼쳐진 사슬 분율에는 영향을 많이 받으나, 결정 블록의 결점들에는 인장강도의 경우보다 덜 영향 받음을 알 수 있다. 절단 신도는 각각의 경우에 15%와 3.6%였다. 절단 신도 역시 펼쳐진 사슬의 양에 큰 영향을 받고 있다. Dijkstra는 인장 탄성 계수와 절단 신도는 펼쳐진 사슬 부분인 결정 블록과 무질서 영역의 길이의 비에 의존한다고 하였다[33, 34]. 인장 탄성계수는 변형에 대한 저항이므로 결정 블록의 양과 이 결정 블록을 연결하고 있는 긴장 연결사슬의 배향 상태에도 크게 의존한다.

4. 결 론

표면성장법을 이용하여 초고분자량 폴리에틸렌으로 섬유를 제조하고, 결정화 온도에 따른 구조와 인장 성질의 변화를 용융 거동을 중심으로 관찰하였다.

일정길이이하에서의 섬유의 용융시 배좌의 구속으로 인해 사방정계-육방정계 결정전이 일어났으며, 이때의 흡열곡선으로부터 라멜라 구조와 펼쳐진 사슬 부분을 분리할 수 있었다. 결정화 온도가 증가할수록 결정전이에 수반되는 흡열량이 증가하였는데 이것은 결정화 온도가 증가할수록 쉬시-케밥 구조에서 펼쳐진 사슬 구조로의 변화가 일어남을 의미한다. 시차 주사 열분석시의 흡열 곡선으로부터 무결점의 펼쳐진 사슬의 상대적인 양은 결정화 온도가 100°C 인 경우 전체 결정의 27%이며, 결정화 온도가 120°C 인 경우 80%로 늘어났다.

결정화 온도가 증가할수록 구조의 변화로 인해 인장 성질이 향상되었다. 인장 성질에 영향을 미치는 구조 요인으로는 펼쳐진 사슬 결정의 양과 결정 내의 결점을 들 수 있으며, 인장 탄성계수와 절단 신도는 인장 강도 보다 펼쳐진 사슬의 양에 더 크게 영향을 받았다.

감 사

본 연구는 1992년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어진 것으로 관계 당국에 감사사를 드립니다.

참고문헌

1. P.J. Lemstra, L.A. M van Aerle, and G.W.M. Bastiaansen, *Polym. J.*, **19**, 85 (1987).
2. A.J. Pennings, J. Smook, S. Gogolewski, and P.F. Van Hutten, *Pure & Appl. Chem.*, **55**, 777 (1983).
3. W. Wu and W.B. Black, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1169 (1979).
4. C. Seoul, W.H. Jo, and S.Y. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1965 (1988).
5. A. Zachariades and R.S. Porter, "The Strength and Stiffness of Polymer", Marcel Dekker Inc., New York, 1983.
6. T. Kunugi, A. Suzuki, and M. Hashimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 213 (1981).
7. T. Kanamoto, A.E. Zachariades, and R.S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 2171 (1979).
8. P. Smith and P.J. Lemstra, *Polymer*, **21**, 1341 (1980).

9. W. Hoogsteen, G.T. Brinke, and A.J. Pennings, *J. Mat. Sci.*, **25**, 1551 (1990).
10. A. Zwijnenburg and A.J. Pennings, *Coll. Polym. Sci.*, **254**, 868 (1976).
11. P.J. Barham and A. Keller, *J. Mat. Sci.*, **15**, 2229 (1980).
12. P.J. Barham and A. Keller, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **17**, 591 (1979).
13. 노영욱, 김상용, 한국유변학회지, **4**, 52 (1992).
14. J.C.M. Torfs and A.J. Pennings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 303 (1981).
15. A.J. Pennings, *J. Crystal Growth*, **48**, 574 (1980).
16. A.J. Pennings and A. Zwinenburg, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1011 (1979).
17. J. Smook and A.J. Pennings, *Coll. Polym. Sci.*, **262**, 712 (1984).
18. A. J. Pennings, J.M. A.A. van der Mark, and A.M. Kiel, *Kolloid-Z. u. Z. Polym.*, **237**, 336 (1970).
19. P.E. van Hutten, C.E. Koning, and A.J. Pennings, *Coll. Polym. Sci.*, **262**, 521 (1984).
20. B. Wunderlich, *Kolloid-Z. u. Z. Polym.*, **231**, 605 (1969).
21. B. Kalb and A.J. Pennings, *J. Mat. Sci.*, **15**, 2584 (1980).
22. D.H. Bonsor and D. Bloor, *J. Mat. Sci.*, **12**, 1552 (1977).
23. G. Ungar and A. Keller, *Polymer*, **21**, 1273 (1980).
24. S.B. Clough, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **8**, 519 (1970).
25. G. Capaccio and I.M. Ward, *Coll. Polym. Sci.*, **260**, 46 (1982).
26. A. Peterlin, in "Ultra-high Modulus Polymers", I. Ward and A.Ciferri, Eds., Applied Science, London, 1979.
27. A. Peterlin, *J. Macromol. Sci. Phys. (B)*, **8**(1-2), 83 (1973).
28. A.J. McHugh and J.M. Schultz, *Kolloid-Z. u. Z. Polym.*, **251**, 139 (1973).
29. A. Zwijnenburg, P.E. van Hutten, A.J. Pennings, and H.D. Chanzy, *Coll. Polym. Sci.*, **256**, 729 (1978).
30. B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley, Mass., 1978.
31. J. Smook, W. Hamersma, and A.J. Pennings, *J. Mat. Sci.*, **19**, 1359 (1984).
32. A.W. Saraf, P. Desai, and A.S. Abhiraman, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, **47**, 67 (1991).
33. D.J. Dijkstra and A.J. Pennings, *Polym. Bull.*, **17**, 507 (1987).
34. J.P. Penning, H. van der Werff, M. Roukema, and A.J. Pennings, *Polym. Bull.*, **23**, 347 (1990).