

복합소재용 고강도 폴리에틸렌 섬유

송재경[†] · 주용락¹ · 이환구¹

1. 서 론

가장 최근에 개발된 고성능 유기 섬유인 고강도 폴리에틸렌 섬유는 초고분자량 폴리에틸렌 (ultrahigh-molecular-weight polyethylene, 이하 UHMWPE)을 고도로 배향(orientation)시킨 섬유로 현재 젤방사(gel spinning)법으로 제조한 제품이 상품화되어 있다. 이 고강도 폴리에틸렌 섬유는 지금까지 상업적으로 시판되는 고성능 섬유 중 가장 높은 비강도(specific strength)와 비탄성률(specific modulus)을 갖고 있다(Figure 1 참조). 비강도와 비탄성률은 여러 가지 응용 분야에서 중요한 물성으로 이 물성이 뛰어난 고강도 폴리에틸렌 섬유는 사용 온도가 비교적 낮은 여러 용도에 그 응용 범위를 넓혀왔다.

특히, 충격에너지 흡수력이 뛰어나 강한 충격을 받는 분야에 응용이 활발히 진행되어 왔으며, 또한 밀도가 매우 낮아서 비강도, 비탄성률이 우수하기 때문에 고강도가 요구되는 분야에서도 무게 감량이 가능하여 이 분야에서도 우수한 소재로 각광 받고 있다. 한편, 이 섬유는 레이더나 X-ray에 감지되지 않고 전기 절연성도 우수하여 레이더 돔이나 전자기 차폐막으로도 이용할 수 있는 등, 그 용도는 개발 여하에 달려있다 할 수 있다.

이렇게 우수한 물성을 갖고 있는 고강도 폴리에틸렌 섬유에도 몇 가지 단점이 있다. 첫째로 폴리에틸렌이 갖고 있는 고유의 낮은 용점(T_m)으로 폴리에틸렌 섬유의 열안정성이 떨어져서 사용하는 온도에 제한을 받는 것이다. 이 섬유의

용융 온도가 150°C 정도이기 때문에 복합재료로 가공할 경우 사용하는 온도가 다른 고기능 섬유에 비하여 낮은 약 135°C 이하로 제한된다. 둘째로 섬유 표면에 극성기를 갖지 않기 때문에 복합재료 제조시 매트릭스 수지와와의 계면 결합력이 불량한 것이 문제점으로 지적되고 있으나 최근의 섬유 표면 개질화 등의 계면결합력 향상을 위한 연구가 활발히 진행되어 상당한 진전이 이루어진 상태이다. 마지막으로 고강도 폴리에틸렌 섬유는 현재 복잡하고 까다로운 공정으로 제조되고 있기 때문에 가격이 매우 높다는 것이다. 이 섬유의 수요를 늘리는데 큰 저해 요소 중 하나가 높은 가격이라 여겨진다.

젤방사법으로 상품화되어 있는 Spectra나 Dyneema는 강도(tensile strength)가 약 3 GPa, 탄성률(modulus)이 약 170 GPa인 우수한 물성을 갖지만, 고온의 저농도 폴리에틸렌 용액을 만들어 이를 방사, 연신하는 까다로운 공정이기 때문에 생산 단가가 높을 수 밖에 없다. 생산 경비를 줄이면서 고강도 폴리에틸렌 섬유를 제조하는 다른 방법으로 용융 압출/다중연신(melt extrusion/multiple drawing) 방법과 고상 압출/다중연신(solid state extrusion/multiple drawing) 방법 등이 연구되어 왔으며 그 중 고상 공정(solid state processing)이 하나의 대안으로 최근 주목되고 있다.

본고에서는 고기능성 섬유로서 중요한 위치를 차지하게 되었고 수요도 점점 증대되어 가고 있는 고강도 폴리에틸렌 섬유의 특성 및 시장에 대하여 기술하고자 한다.

High-Modulus, High-Strength Polyethylene Fibers for Composite Materials /

Jaekyung Song[†], Yong Lak Joo¹, and Hwan-Koo Lee¹

[†]대표저자: 한화그룹종합연구소 신소재연구센터 선임연구원, (305-345) 대전광역시 유성구 신성동 6번지, Tel: 042)865-6558, Fax: 042)865-6570, e-mail: jksong@hanwha.co.kr

¹한화그룹종합연구소 신소재연구센터

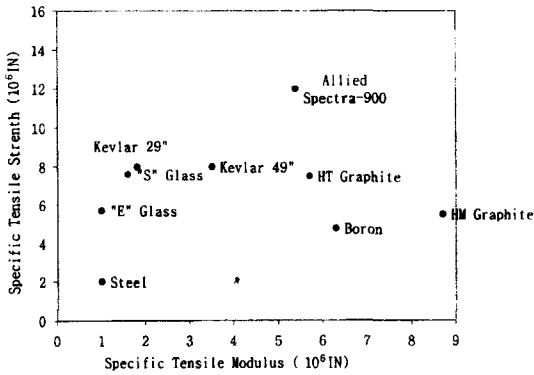


Figure 1. 강화용 섬유들의 비강도(specific strength) 및 비탄성률(specific modulus) 비교[14].

2. 고강도 폴리에틸렌 섬유 제조법

2.1. 배경

1936년 Herman Mark에 의하여 폴리에틸렌과 같은 결정성 고분자가 고상에서 연신되면 극히 높은 기계적 물성을 가질 수 있다는 것이 알려진 이후로 1950, 60년대에는 lamellar 결정의 중요성을 포함한 폴리에틸렌 모폴로지 (morphology)에 대한 연구가 이루어졌고, 신장된 사슬 결정(extended chain crystals)의 제조 가능성에 대해서도 연구가 진행되었다.

탄소-탄소 결합만으로 이루어진 선상 고분자가 완전히 직선상으로 펼쳐져 있을 때 사슬의 골격 길이는 다음과 같다[1].

$$L = qnl \tag{1}$$

$q=0.83$, $l=1.53 \text{ \AA}$, n =number of skeletal bonds

랜덤 코일상 고분자 1올이 완전히 신장된다면 그 연신비는 다음과 같다.

$$\lambda_d = L / \langle r_2 \rangle_0^{1/2} = 0.83 (n/C_\infty)^{1/2} = 0.83 (M/C_\infty M_0)^{1/2} \tag{2}$$

C_∞ : 특성비, M : 분자량, M_0 : repeat unit의 분자량

폴리에틸렌의 경우 $C_\infty=6.9$, $M_0=14$ 이므로

$$\lambda_d = 0.083M^{1/2} \tag{3}$$

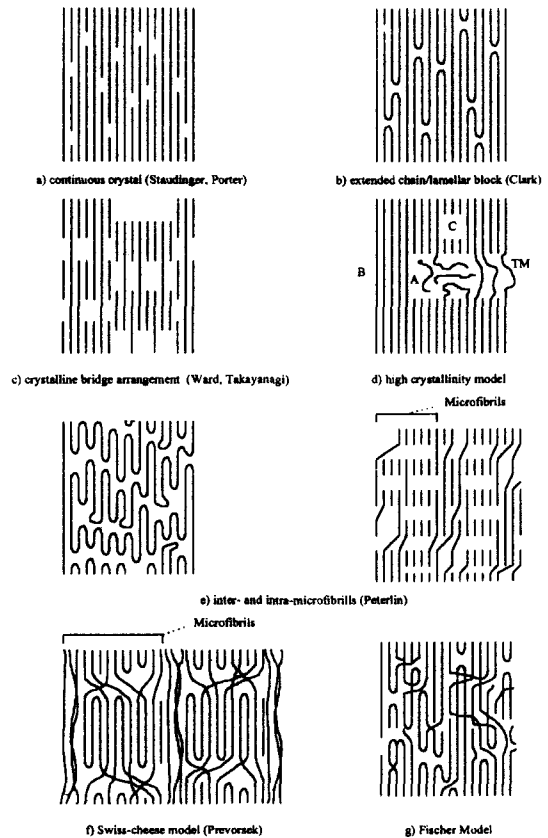


Figure 2. Structural models for uniaxially drawn polymer[1].

가 되어 분자량 $M=10^6$ 인 경우의 선형 폴리에틸렌 분자는 약 85배 신장이 가능하다[1].

1970년대에는 Ward나 Peterlin 등에 의하여 고분자 연신 공정, 초연신 폴리에틸렌 섬유 제조와 고분자 구조 및 역학적 성질의 상관 관계가 정립되었다. Figure 2에는 여러 가지 분자 변형 모델을 그림으로 나타내었다. 그림에서 보듯이 이러한 모델에서는 모델에 따라 'continuous crystal', 'crystalline bridge', 'tie molecule' 등의 개념을 도입하여 분자 수준에서 결정상의 연속성을 나타내고 있다. 이러한 모델은 탄성률(modulus)의 예측 뿐만 아니라, 열 전도도 또는 열팽창 계수 등의 물성 예측에 사용되어 진다. 반대로 이러한 물성의 측정 결과는 결정상의 연속성을 간접적으로 증명하기도 한다. 이밖에, DSC에 의한 용융의 superheating, 소각 X선 산

란시 산란 peaks의 부재, X선 회절 연구, 전자 현미경, nitric acid etching과 GPC, 라만 spectroscopy 등의 결과가 결정상의 연속성의 확인에 이용된다[1].

이러한 연구는 1980년대 중반에 이르러서 초연신(superdrawing) 및 겔방사(gel-spinning)의 두 가지 방법으로 탄성률이 높은 폴리에틸렌 섬유 산업 생산으로 이어졌으며, 폴리에틸렌을 용점 이하에서 가공하여 고강도의 섬유를 만들고자 하는 고상 공정의 연구도 꾸준히 진행되었다[3-13].

2.2. 초연신(superdrawing)법

저연신 용융체(melt)를 매우 높은 분자 연신도를 갖도록 연신시키는 공정으로 기존의 용융 방사(melt spinning)와 연신 기술을 응용한 방법인 초연신법에 있어서는 분자 엉킴(chain entanglement) 및 배향이 적은 melt의 사용이 필수적이나, 상업적으로 가치가 있는 물성을 얻기 위해서는 연신비를 30 이상으로 하여야 하는 제한 때문에 초연신에 사용되는 폴리에틸렌의 분자량은 350,000 이하로 제한이 된다. 이러한 제한을 극복하기 위하여 희박용액 결정화(dilute solution crystallization)에 의한 UHMWPE 단결정 매트(single crystal mat)가 사용되기도 한다. 분자량 2,000,000의 폴리에틸렌 단결정 매트 사용하며 초연신할 경우 연신비는 250까지, 인장 탄성률은 220 GPa에 이르는 것으로 알려졌다[1].

2.3. 겔방사(gel spinning)법

분자량 1,000,000 이상의 폴리에틸렌을 사용하여 상업적으로 가치가 있는 고강도 섬유를 제조하기 위해서는 겔방사법이 주로 사용된다. 겔방사법은 일반적으로 1) 저농도 폴리에틸렌 고분자 용액을 겔화 하는 공정, 2) 겔 섬유(gel fiber) 형성을 위한 용액 압출 공정, 그리고 3) fiber 연신 공정으로 구성된다. Figure 3에는 대표적인 겔방사법을 나타내었는데 decalin 또는 paraffin oil 등에 UHMWPE 2 wt% 정도를 녹인 후 130-140°C에서 압출하며, 압출된 용액은 냉각조를 거쳐 용매 98%를 포함한 미배향 gel fiber

로 침전된다. 용매는 이 gel fiber가 최종 fiber로 고온 연신되기 전이나 연신시에 증발 제거되며, 공정 속도는 수 cm/min에서 m/min로 상당히 느다. 연신시의 온도는 약 120°C이며, 연신비는 30-100 정도이다. 일반적으로 연신비가 높아질수록 탄성률 및 강도가 선형적으로 증가하나, 용액 내의 폴리에틸렌 농도가 높아지면 chain entanglement가 증가하여 연신이 어려워지므로 용액 농도 약 1-2 wt%에서 최대 연신 및 물성이 얻어진다[2].

Figure 4에는 연신비에 따른 UHMWPE 섬유의 인장 특성을 나타내었다[1,2]. 그림에서 알 수 있듯이 탄성률, 인장 강도 및 파단시 스트레인(strain) 값은 연신비에 선형적으로 비례함을 알 수 있으며, 연신비가 더 증가하면 그 증가가 둔화되어 일정해짐을 볼 수 있다.

겔방사법을 이용한 UHMWPE 섬유의 상업화는 1985년 Dutch State Mines(DSM)사의 특허에 근거하여 일본 Toyobo 및 미국 Allied사에 의해 각각 Dyneema 및 Spectra라는 이름으로 처음으로 이루어졌으며, 일본 Mitsui Toatsu사는 첨가제를 사용하여 용액의 농도를 현저히 높일 수 있는 공정을 사용하여 UHMWPE 섬유 Tekmilon을 상업화하였다. Table 1에는 겔방사법에 의해 상업화 된 UHMWPE 섬유 종류 및 그 특성을 요약하여 나타내었다[2].

2.4. 고상 공정(solid state processing)

한편, 겔방사법에서는 유기 용매의 사용으로 인한 원가 상승 및 환경 문제와 낮은 생산성을 극복하기 위하여 Porter 등에 의해 1970년대 부터 꾸준히 폴리에틸렌을 용점 이하에서 가공하

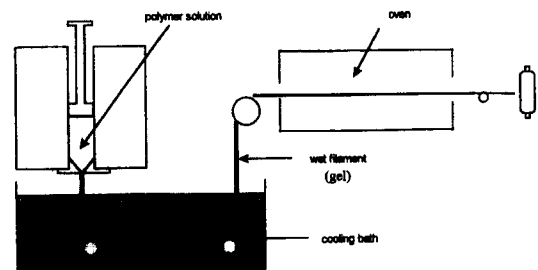


Figure 3. 전형적인 gel spinning 장치[2].

여 고강도의 섬유를 만들고자 하는 고상 공정 (solid state processing) 연구가 계속되어 왔다. Table 2에는 UHMWPE 섬유 제조와 관련된 고상 공정의 발전 과정을 요약하였다. 고상 공정의 경우 사용되는 UHMWPE 원료 형태의 모폴로지에 따라 최대 연신비 및 물성에 큰 차이가 있으며, 그 형태로는 1) melt를 결정화한 형태(melt crystallized), 2) 반응기로부터 직접 얻어진 분말 상태(reactor powder), 그리고 3) 희박용액 결정화(dilute solution crystallization)에 의한 단결정 매트(single crystal mat) 등이 있다[3-13].

Table 3에는 위 세 가지 형태를 사용하여 고상 공정으로 얻어진 UHMWPE 섬유와 겔방사에 의

한 섬유와의 물성을 비교하였다. UHMWPE를 용융 결정화하여 사용하는 경우는 사슬이 배향되고 결정핵이 생성되도록 하여 고상 압출하는 경우가 접힌 사슬 구조(chain-folded morphology)를 갖는 용융 결정을 사용하는 경우에 비해 높은 탄성률을 가지며, 반응기로부터 직접 얻어진 분말(reactor powder)을 사용하는 경우가 용융 결정을 사용하는 경우에 비해 분자 엉킴이 적고 연신비가 증가하는 것으로 알려져 있다. 단결정 매트를 사용하는 경우는 적은 분자 엉킴과 발달된 lamellar 구조로 연신비가 증가되고 물성이 증가하게 된다.

이러한 고상 공정법은 아직까지는 공정이 복잡한 단결정 매트와 겔방사의 경우를 제외하고는 gel spinning법을 이용한 경우에 비해 제조된 섬유의 물성이 뒤떨어져서 상업화에 이르지 못하고 연구 단계에 그치고 있으나, UHMWPE 섬유가 aramid 섬유 등에 대하여 가격 경쟁력을 가지고 환경 친화성을 지니기 위하여서는 고상 공정에 의한 UHMWPE 섬유 제조가 바람직하며, 그 상업화를 위한 연구가 활발히 진행중에 있다.

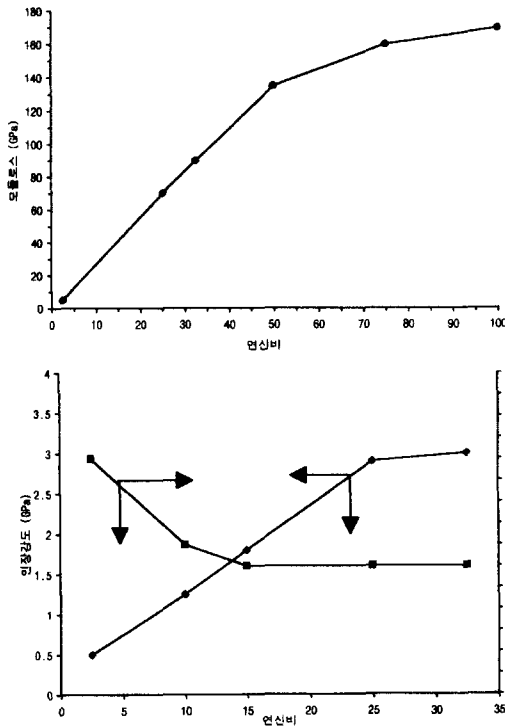


Figure 4. 연신비에 따른 UHMWPE fiber의 인장 특성[1,2].

3. 고강도 폴리에틸렌 섬유의 물성

Table 4에는 현재 상업적으로 널리 쓰이는 섬유들과 UHMWPE 섬유의 여러 물성을 비교하여 나타내었다. Table에서 보는 바와 같이 UHMWPE 섬유의 물성의 특징은 저밀도, 높은 역학적 강도, 마찰 저항, 광 및 화학적 안정성, 그리고 낮은 흡습성으로 나타내어 질 수 있다.

3.1. 물리적 및 기계적 물성

Table 4에서 보는 바와 같이 UHMWPE 섬유는 비중이 0.97 g/cm³로 다른 섬유들에 비하여 가벼운 반면에 aramid 섬유 보다 높은 탄성률 및

Table 1. Tensile properties of gel-spun UHMWPE fibers[2]

Fiber	Producer	Modulus(GPa)	Tenacity(GPa)	Elongation(%)	Density(kg/m ³)
Spectra 900	AlliedSignal	119	2.6	3.5	0.97
Spectra 1000	AlliedSignal	175	3.0	2.7	0.97
Dyneema	DMS/Toyobo	50-125	2-3.5	3-6	0.97
Tekmilon	Mitsui petrochem.	60-100	1.5-3.5	3-6	0.96

Table 2. Various solid state processing methods for UHMWPE fibers

Process	주요 물성			Process 특징
	Tensile modulus (GPa)	Tensile strength (GPa)	Draw Ratio	
Solid-State Extrusion (SSE) : 압축 billet을 T_m 이하에서 압출	15	0.11	24	reactor powder 사용[4] solid billet에 비해 DR 증가
Solid-State Coextrusion (SSC) : split composite billet(외부 HDPE, 내부 UHMWPE)를 T_m 이하에서 압출	6.7	0.245	5	melt-crystallization 사용[5] chain-extended morphology가 chain-folded morphology에 비해 물성우수
	125*		200*	회박용액 결정화에 의해 제조된 single crystal mat 사용[8]
	58*		56*	reactor powder 사용[7]
Solid-State Coextrusion + Roll - draw	220#	4.0#	250+	single crystal mat 사용[8,9] perfect PE 결정의 이른값에 근접한 tensile properties
Two-stage drawing Solid-State Coextrusion + Roll - draw	75#		98+	reactor powder 사용[10] powder의 합성방법 및 조건에 따라 가공성, 물성 영향(slurry reactor, 고온)
Solid-State Rolling + Hot stretch (Roll - draw)	3	0.042	9.6	reactor powder 사용[11,12] large scale production에 용이
	81#	1.3#	86+	
Drawing of unentangled UHMWPE produced at low temp.	116	3.5	60	상온에서 합성된 entanglement가 적은 UHMWPE film을 연신[13]

* SSC를 반복하여 얻음, multiple-stage solid-state coextrusion, # roll-draw 후의 물성, + solid state 연신이 포함된 최종 연신비

Table 3. Relationship between the initial morphology, draw ratio, and the tensile properties of UHMWPE fibers[3]

Initial morphology	Draw ratio (DR)	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (GPa)	Enlogation at break (%)
Melt crystallized	40	60	1	-
Reactor powder	86	81	1.3	-
Single-crystal mats	250	220	6.0	1.6
Gel	40	120	3.0	1.7

인장 강도 값을 가진다[2,27]. Carbon 섬유에 비하여 탄성률은 낮으나 강도는 높다. 그러나, Figure 5에서 보는 바와 같이 UHMWPE 섬유의 인장 강도는 온도 의존성이 높아 100°C 이하에서는 aramid 섬유에 비하여 높으나, 그 이상의 온도에서는 aramid 섬유 보다 낮아지며, 일정한 정적인 인장 하중 하에서 버팀성도 100°C 부근에서 현저히 낮아진다[22]. 따라서 UHMWPE 섬유는 80-90°C 이상에서 상당한 하중이 가해지는 응용 분야에는 사용하기 어렵다.

한편 저하중하에서의 물성은 분자의 고연신 및 사슬 신장에도 불구하고 그림에서 보듯이 열처리 후 125°C까지 유지되며(Figure 6 참조 [22]), 열 수축도도 130-140°C까지 매우 작은 값을 가진다.

UHMWPE 섬유는 또한 aramid 및 carbon 섬유에 비해 우수한 마모(abrasion) 및 피로 저항(fatigue resistance)을 지니고 있어 직편물 제조(weaving, knitting)에 의한 로프(rope), 망(net), 장갑 및 의류 등에 사용한다.

Table 4. Comparison of properties of UHMWPE fibers with other high-performance fibers[2,27]

Properties compared	UHMWPE fiber	Aramid fiber	Carbon fiber	Nylon fiber
Young's modulus (GPa)	170-220	130	390	6
Tensile strength (GPa)	3.0-6.0	3.6	2.5	1.0
Elongation at break (%)	1.7	2.6	0.6	18
Yarn spec. (denier/filament)	1200/120	1500/1000	1700/4000	-
Filament diameter (μm)	27-38	12	7	-
Density (kg/m ³)	0.97	1.44	1.81	1.44
Specific energy absorption, ΔE (A. U)	2.2	1.2	-	1.3
Abrasion resistance (cycles at fatigue breakage)	500,000	10,000	70	-
Flex life (cycles at fatigue breakage)	800,000	40,000	8	-
Light stability (strength retention (%) at 1,500 hr exposure)	80	35	-	-
Chemical stability (pH range for 99% strength retention)	0.5-16	4-8	-	-

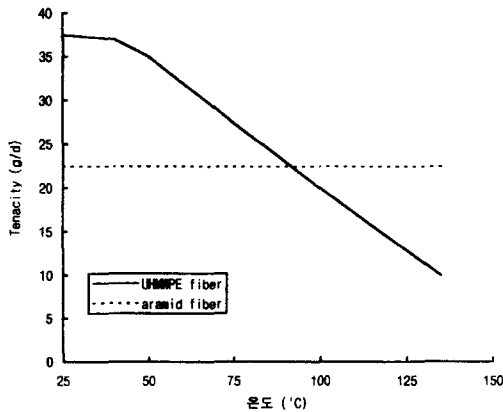


Figure 5. UHMWPE 섬유 및 aramid 섬유의 여러 온도에서의 인장 강도 비교[22].

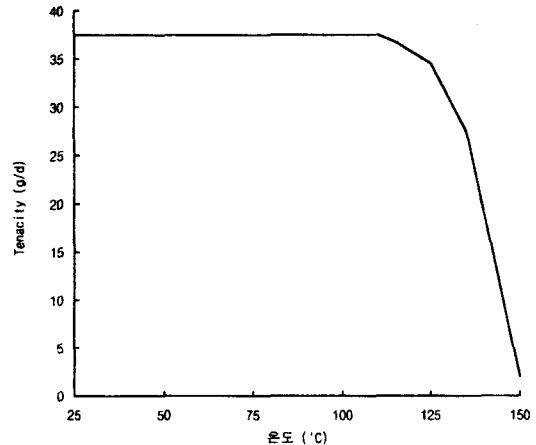


Figure 6. UHMWPE의 승온 노출 후 강도 유지도 [22] (Tenacity retention after exposure to elevated temperatures).

3.2. 화학적 물성

UHMWPE 섬유의 화학 저항성은 매우 우수하여 거의 전 pH 영역에서 우수한 화학 안정도 (chemical stability)를 지니고 있다. 10% 세제, 해수, 등유, 휘발유, 빙초산, 수산화 암모늄, 톨루엔 등에 3개월 동안 노출되어 있어도 물성의 변화가 거의 없다[14]. 특히 해수에 대한 안정성을 이용하여 해양 또는 바닷가에서 사용되는 용도 (낚시줄 및 그물, 항해복, 돛, 요트용 로프 등)로 널리 사용되고 있다.

또한 부식성이 있는 환경에서도 사용이 가능하며, 다른 유기 섬유와 마찬가지로 CCl₄, 벤젠, THF 등의 유기 용매를 흡수하면 팽윤(swelling)한다[14].

3.3. 기타

이밖에 UHMWPE 섬유는 높은 결정화도로 인하여 광 안정도(light stability) 및 자외선 저항도(UV resistance)가 aramid 섬유에 비해 높아 특별한 보호막(cover 또는 coating) 없이 사용이 가능하다. 전기 절연 특성도 우수하여 유전 상수는 약 2.35 정도로 왁스나 종이와 비슷하다[14].

4. 고강도 폴리에틸렌 섬유 복합 재료

위에서 고찰한 바와 같이 UHMWPE는 기존

의 PE와는 다른, 보다 향상된 물성을 가지고 있기 때문에, 많은 응용 분야에서 각광 받고 있는 새로운 물질이다. Table 5에 UHMWPE의 물성에 대한 장점을 요약해 놓았으며, Figure 1에 다른 물질들과의 물리적 성질에 대한 비교를 비탄성률(specific tensile modulus)과 비강도(specific tensile strength)를 통하여 알아보았다. 여기서 Spectra-900으로 표시된 물질이 Allied-Signal사에서 제조한 UHMWPE의 상품명이다. Figure 1로부터 UHMWPE의 탁월한 물성을 확인할 수 있다. 그러므로 많은 응용 분야에서 UHMWPE를 상용화하고자 하고 있으며 UHMWPE를 강화용(reinforcement)으로 이용하고자 하는 복합재료(composite) 분야에서도 활발한 연구가 진행중이다. 특히, UHMWPE 섬유가 가지는 단점을 극복하고자 하는 노력이 한창인데, UHMWPE 섬유가 가지는 단점은 다음의 3가지로 나뉘질 수 있다. 하나는, 온도에 대한 저항성이 크게 떨어진다는 것으로, 녹는점이 대략 150°C이기 때문에 실제로 UHMWPE 섬유를 이용하는 것은 이보다 낮은 온도에서만 가능하다. 또 하나의 문제점은 다른 고분자 사슬에서도 많이 관찰되는 장기간에 걸친 creep 현상이다. 그러므로, 이와 같은 온도와 creep 현상이 크게 문제시되지 않는 영역에서는 커다란 유용성을 보일 수 있다. 그러나, 무엇보다도 가장 큰 단점은 다른 물질들과의 접착이 좋지 않다는 것이다. 이로 인해서 UHMWPE 섬유를 이용하고자 하는 많은 영역에서 상당한 제한을 받고 있는데, 대부분의 연구 분야도 접착력 향상에 주안점을 두고 있다.

UHMWPE 섬유가 함유된 복합재료는

Table 5. UHMWPE의 유용한 성질[21]

Low density
High specific modulus
High specific strength
High energy to break
Low moisture sensitivity
High abrasion resistance
Excellent electrical properties
Good UV resistance
Excellent chemical resistance

UHMWPE와 섞이는 물질에 따라 크게 두 종류로 나눌 수 있는데, 하나는 UHMWPE와 다른 PE를 섞는 경우이고, 다른 하나는 UHMWPE와 화학적으로 다른 물질을 섞는 경우이다.

기본적으로, PE와 PE를 섞는 복합재료에서는 물성의 다양성을 기대하기는 힘들지만, 화학적으로 같은 물질이므로 다른 물질들보다는 좋은 adhesion을 가질 것으로 기대할 수 있다. 지금까지의 연구 결과를 보면, UHMWPE와 섞이는 PE는 LDPE와 HDPE로 구분된다. Meng Deng 등[19]은 UHMWPE matrix에 PE-섬유가 첨가됨에 따른 기계적 물성의 변화를 관찰하였는데, 더욱 큰 인장 강도를 가짐을 발견하였다. 특히, creep이 되는 정도가 상당한 정도로 감소함을 관찰하였다.

LDPE로 이루어진 matrix에 UHMWPE 섬유를 첨가한 복합재료의 경우, 기계적 물성을 향상시키는 결과를 가져왔으나, 두 고분자가 이루는 계면에 해당되는 transcrystalline region의 존재 여부가 역학적 물성에 미치는 영향에 대해서는 확실한 결과를 내지는 못하였다[16,17]. HDPE가 matrix를 이루는 경우에도 transcrystalline layer의 존재가 확인되어 두 고분자간의 interaction이 향상되는 것은 확인할 수 있으나, transcrystalline layer가 역학적 물성에 미치는 영향에 대해서는 LDPE의 경우와 마찬가지로 뚜렷한 결과를 밝혀내지 못하였다[18].

다음은 UHMWPE에 PE와 다른 첨가제를 섞은 복합재료에 관해 알아 보겠다. polytetrafluoroethylene(PTFE) micropowder의 첨가는 탄성률에 약간의 증가를 가져왔으며, 인장시험으로 matrix를 깰 경우, 깨질 때까지 그 증가된 길이가 크게 감소하는 것을 Silverstein 등이 알아내었다[20].

Jang 등[21]은 carbon 섬유와 UHMWPE 섬유가 filler로 작용하는 system에 대한 연구를 하였는데, 사용된 matrix로는 vinyl ester resin을 이용하였다. 이와 같이 두 종류 이상의 filler가 사용된 복합재료를 hybrid composite이라 한다. 섬유와 matrix 사이의 접착이 좋지 않기 때문에, 이들은 plasma를 이용하여, 섬유 표

면의 화학적 특성을 변화시켜 접착력을 증가시켰다. 이렇게 증가된 접착력 때문에, laminate된 판들 사이의 접착력이 증가하였다. 또한, 충격 실험으로부터, UHMWPE의 탄성과 plastic deformation이 충격에 대한 저항력을 키우는데 중요한 역할을 하는 것을 알아 내었다. Ward와 Ladizesky[15]는 다양한 filler(UHMWPE, Kevlar, Carbon, 그리고, Glass)가 포함된 hybrid composite에 대하여 역학적 물성에 관한 연구를 통하여 hybrid composite이 기존의 다른 물질에 비하여 상당히 향상된 기계적 물성을 보이는 것을 알아내었다. 특히, 충격 실험에서 UHMWPE와 Glass가 포함된 복합재료는 다른 복합재료에 비하여, 훨씬 좋은 충격시 흡수 에너지를 보였다.

결론적으로, UHMWPE는 작은 밀도를 가지고 있고, 기존의 다른 섬유보다 나은 역학적 물성을 가지고 있기 때문에 그 응용 분야가 매우 넓다는 것을 알고 있다.

5. 고강도 폴리에틸렌 섬유 복합 재료의 물성

위에서 알아본 바와 같이 여러 가지 우수한 물성을 가지고 있는 UHMWPE 섬유는 열경화성 고분자 및 열가소성 고분자를 matrix로 하여 강화용 재료로 사용될 수 있다. UHMWPE 섬유가 강화된 복합 재료의 주요 물성을 살펴 보면 다음과 같다.

Table 6. Mechanical properties of composite materials reinforced with UHMWPE fiber (Unidirectional, Epon 826)[2]

Properties	Values	V _f (%)
Axial tensile		
Strength (MPa)	1113	61.3
Modulus (GPa)	26	61.3
Strain to failure (%)	3.8	61.3
Transverse tensile		
Strength (MPa)	8.3	55.8
Modulus (GPa)	3.4	55.8
Axial compressive strength (MPa)	79.3	48.2
Shear strength (MPa)		
Iosipescu	24	55.8
Short beam	23	55.8

5.1. 충격 특성

다른 고기능성 섬유와 비교하여 UHMWPE 섬유는 충격을 견딜 수 있는 능력이 뛰어나다. 이는 폴리에틸렌의 낮은 유리 전이 온도(-120°C~80°C)에 기인하며, 아주 저온에서 큰 변형에서도 기계적 물성을 유지한다[22].

Table 6과 7에는 UHMWPE 복합 재료의 우수한 기계적 물성 및 타 섬유가 강화된 복합 재료와의 충격 강도를 비교하여 나타내었다[2]. Epoxy matrix에 UHMWPE 섬유가 강화된 복합 재료의 경우가 aramid 섬유, 유리 섬유, graphite 섬유가 강화된 복합 재료에 비해 우수한 충격 흡수값을 가짐을 알 수 있다.

5.2. 방탄 특성

오랫동안 섬유가 강화된 방탄 재료의 성능을 좌우하는 인자가 역학적 물성 보다는 섬유의 용점으로 알려져 왔다. Aliphatic polyamide가 사용된 방탄재로 실험을 한 결과, 변형이 매우 큰 경우 단일 가열로 섬유의 온도가 상승하여 파괴 스트레스를 매우 낮게 하는 것으로 분석되었다.

그러나 UHMWPE 섬유 경우는 단일 가열이 큰 역할을 하지 못하는 것으로 밝혀졌다. 일반적으로 짧은 시간 동안 발생하는 탄도에 의한 충격의 경우, 복합 재료의 충격 흡수 potential R은 다음과 같이 나타낼 수 있다[22].

$$R = k W C = k W (E_f / \rho)^{1/2} \tag{4}$$

W: 단위 섬유 길이당 파괴 에너지, C: 스트레인 전파 속도, E_f: 섬유의 탄성률, ρ: 섬유의 밀도

상수 k<1인 경우는 발사체의 복합 재료 내부로의 침투가 섬유 절단, 또는 섬유의 위치 변형 등

Table 7. Comparison of composite impact strength (drop-weight impact test, epoxy matrix, solid laminate)[2]

Reinforced material	Total energy absorbed (ft lb)	Specific energy absorbed (ft lb)/(lb ft ²)
UHMWPE fiber	33.4	58.6
E-glass fiber	34.5	31.9
Aramid fiber	16.1	22.4
Graphite fiber	16.0	19.3

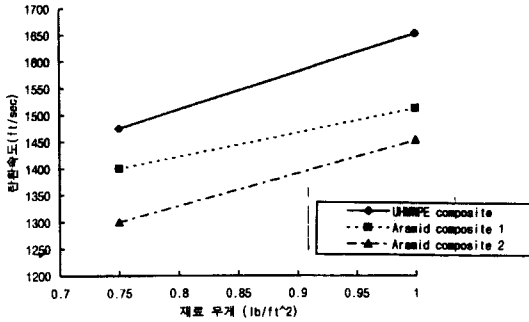


Figure 7. UHMWPE 및 aramid 복합재료의 9 mm 탄환 stopping power 비교[26].

다른 에너지 소모에 관여함을 뜻한다. 또한, 여러 유기 섬유 중 신장된 폴리에틸렌이 가장 큰 스트레인 전파 속도를 가지며, UHMWPE 섬유의 스트레인이 증가할수록 탄성률 및 강도가 증가하는 특성 등의 이유로 방탄용 복합 재료로 적합한 높은 충격 흡수 특성을 지닌다. 이론적으로 aramid 섬유로 강화된 복합 재료 보다 UHMWPE 섬유로 강화된 복합재료가 발사체를 2.5배 이상 저지할 수 있는 방탄 potential을 갖게 할 수 있다.

실제로 Figure 7에 나타난 바와 같이 aramid 복합 재료 1 lb/ft² 중량으로 1450-1510 ft/s 속도의 9 mm 탄환을 저지할 수 있음에 반해 UHMWPE 복합 재료 1 lb/ft² 중량으로는 1650 ft/s 속도의 9 mm 탄환을 저지할 수 있다[26].

5.3. Matrix와 결합력

UHMWPE 섬유가 복합 재료의 강화용으로 널리 쓰이기 위해서는 matrix와의 결합력 개선이 요구된다. 위에서 고찰한 바와 같이 섬유 표면에 코로나 또는 플라즈마 처리 그리고 섬유 표면에 작용기를 붙이는 방법 등이 결합력 증진에 효과가 있어 axial compressive strength 및 short beam shear strength가 2배 정도 증가됨이 보고되고 있다[22].

6. 시장 현황 및 전망

지금까지 알아본 바와 같이 1980년대 중반에 초고분자량의 폴리에틸렌 수지(UHMWPE)를 젤방사(gel spinning)하는 것이 고강도 폴리에틸

렌 섬유 제조 방법으로 상업화되어 있으며, 현재 네덜란드의 DSM High Performance Fiber (Dyneema), 미국의 AlliedSignal Inc.(Spectra), 일본의 Mitsui Petrochem.(Techmilon) 그리고 Toyobo와 DSM의 합작회사인 Nippon Dyneema Co.가 제품을 생산하고 있다[23].

1980년대 중반부터 시판되기 시작한 고강도 폴리에틸렌 섬유는 우수한 물성으로 수요가 지속적으로 신장하여 현재 각 사의 생산능력은 Table 8과 같아서 전세계 시장 규모는 약 2,000 MTON/년의 규모가 되었으며 최근의 급격한 수요 증가에 따라 지속적인 증설 계획을 앞다투어 밝히고 있다[24].

미국의 경우 1991년에 약 220MTON/년의 수요를 보이던 것이 1994년에는 500MTON/년으로 신장되었고, 최근에는 AlliedSignal의 공급이 수요에 못미치어 DSM 제품을 일부 수입하여 사용 중이나 금년 중 AlliedSignal의 제2공장이 완공되면 수급 상황이 호전되리라 예상하고 있다[25].

이러한 고강도 폴리에틸렌 섬유의 주 용도는 스포츠용품류(테니스 라켓, 하키 스틱, 스키, 요트용 로프, 카누나 펜싱복 등)와 해양용품(로프, 케이블, 낚시줄, 낚시그물 등), 총기관련 용품류(방탄조끼, 차량용 경량 방호판넬 등) 그리고 안전설비와 의료용 설비 등이다. 미국의 Eldib Engineering & Research 조사 기관에 의하면 신변 보호용품과 로프가 미국 내의 핵심 시장으로 1996년의 시장은 로프, 케이블, 실(38%), 단단한 방호제품(29%), 개인 신변보호용품(25%), 수상 의류(4%), 복합재료(4%)로 구성된 것으로 예측하였다[24].

고강도 폴리에틸렌 섬유는 각 응용 분야에서 필요로 하는 요구 사항을 만족시키는 특성과 장점을 갖고 있기 때문에 지속적으로 적용 범위를 확대해왔으며 다음과 같은 실용화된 용도에서 사용에 따른 이점 사례를 분석하여 새로운 응용 분야도 찾아볼 수 있을 것이다.

6.1. 기존 섬유의 대체

고강도 폴리에틸렌 섬유를 사용함으로써 종래 섬유의 한계를 극복해 나가는 것으로 취급하기

Table 8. 고강도 폴리에틸렌 섬유의 주요 제조업체 현황[23-25]

회사명	생산 능력 (MTon/년)	비고
DSM High Performance Fibers (Dyneema)	1,000	'96년초 500MTon/년의 제3공장 착공함.
Allied Signal Inc.(Spectra)	600	600Ton/년 2공장이 '97년 3/4분기중 완공 예정. '90년대 초반부터 DSM과 특허권 분쟁중임.
Mitsui Petrochem.(Tekmilon)	200(?)	
Nippon Dyneema Co.	200	
총계	2,000(?)	

에 크고 무거웠던 선박용 로프, 대형 어망 등을 보다 작업성이 용이하면서도 대형화가 가능하도록 하는 경우이다.

6.2. 원가 절감 효과

여과막이나 해양용 로프와 같이 보다 사용 기간을 연장시켜 직접적으로 원가를 절감하는 경우와 취급성이 향상되어 인력이나 에너지를 줄일 수 있는 경우이다.

6.3. 소득 증가

어망의 대형화에 의해 어획량의 증대처럼 이 섬유를 사용함으로써 이익이 향상되는 경우이다.

6.4. 안전성의 향상

공사용 로프나 해양용 로프와 같이 고강도 폴리에틸렌 섬유를 사용함으로써 보다 작업의 안전성이 향상되거나 또는 방호복, 안전 장갑처럼 착용함으로써 보다 안전성이 향상되는 경우이다.

6.5. 고성능화

스포츠, 레저용품처럼 가격보다 성능이 중요시 되는 경우가 여기에 속한다

국내에서도 수입된 고강도 폴리에틸렌 섬유를 직조하여 방탄복, 방탄모 및 기타 군수산업용으로 사용하고 있으나 아직 그 수요와 소비량은 미미한 정도이다. 군사용과 더불어서 향후 산업용에서도 수요가 확대될 것으로 예상되어 국내 시장도 주목받고 있다.

참고문헌

1. R. S. Porter, H. H. Chuah, and T. Kanamoto in "High Modulus Polymers"(A. E. Zachariades and R. S. Porter Ed.), Mercel Dekker Inc., pp.259-297, New York, 1988.
2. G. Calundann, M. Jaffe, R. S. Jones, and H. Yoon in "Composite Materials Series, 2 Fibre Reinforcements for Composite Materials"(A. R. Bunsell Ed.), pp.211-248, Elsevier, New York, 1988.
3. A. E. Zachariades, T. Kanamoto, and R. S. Porter in "Polymer Powder Technology"(M. Narkis and N. Rosenzweig Ed.), pp.427-440, John Wiley & Sons Ltd., 1995.
4. A. E. Zachariades, M. P. C. Watts, T. Kanamoto, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Let. Ed.*, **17**, 485(1979).
5. A. E. Zachariades, M. P. C. Watts, T. Kanamoto, and R. S. Porter, *Polym. Sci. Eng.*, **20**, 555(1980).
6. K. Fruhata, T. Yokokawa, and K. Miyasaka, *J. Polym. Sci.*, **22**, 133(1984).
7. G. T. Pawlikowski, D. J. Mitchell, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Part B*, **26**, 1865(1988).
8. T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Tanaka, M. Takeda, and R. S. Porter, *Macromolecules*, **21**, 470(1988).
9. T. Kanamoto and R. S. Porter, "Proceedings of Roldue Polymer Conference", pp.168-177, Vol. 3, Elsevier Applied Science, New York, 1989.
10. L. H. Wang, S. Ottani, and R. S. Porter, *Polymer*, **32**, 1776(1991).
11. L. H. Wang and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Part B*, **28**, 2441(1990).
12. L. H. Wang and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1559(1991).
13. P. Smith, H. D. Chanzy, and B. P. Rotzinger, *Polym Commun.*, **26**, 258(1985).
14. J. V. Milewski and H. S. Katz in "Handbook of Reinforcements for Plastics"(J. V. Milewski and H. S. Katz Van Nostrand Reinhold Ed.), pp.318-323, New York, 1987.
15. I. M. Ward and N. H. Ladizesky, *Pure & Appl.*

- Chem.*, **57**, 1641(1985).
16. A. Aji, A. Ait-Kadi, and A. Rochette, *J. Comp. Matl.*, **26**, 121(1992).
 17. N. Chand, S. Kreuzberger, and G. Hinrichsen, *Composites*, **25**, 878(1994).
 18. A. Teishev and G. Marom, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 959(1995).
 19. M. Deng and S. W. Shalaby, *Polym. News*, **20**, 329(1995).
 20. M. S. Sliverstein and J. Breitner, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1785(1995).
 21. J. Jang and S. Moon, *Polym. Comp.*, **16**, 325(1995).
 22. D. C. Prevorsek in "Reference Book for Composite Technology" (S. M. Lee Ed.), pp.167-174, Technomic Publishing Co. Inc., 1989.
 23. *Chemical Market Reporter*, **251**(6), 8(1997) **246**(13), 27(1994).
 24. *Chemical Eng. News*, **74**(40), 16(1996) **73**(11), 12(1995).
 25. *Chemical Week*, **158**(33), 19(1996); **156**(10) 40(1995).
 26. AlliedSignal사 Internet 자료(www.alliedsignal.com).
 27. Toyobo사 Internet 자료(www.toyobo.co.jp:80).