

## 論文

## 고상공정법에 의한 고강도 폴리에틸렌 테이프사와 그 복합재료의 특성

이 승 구\* · 조 환\* · 주 용 락\*\*, 송 재 경\*\*, 주 창 환\*

## Characteristics of High Strength Polyethylene Tape Yarns and Their Composites by Solid State Processing Methods

Seung Goo Lee\*, Whan Cho\*, Yong Rak Joo\*\*, Jae Kyung Song\*\* and Chang Whan Joo\*

## ABSTRACT

The manufacture of high strength polyethylene(HSPE) tape yarns has been accomplished by a solid state processing(SSP) method as the compaction of ultra-high molecular weight polyethylene(UHMWPE) powders and drawing of the compacted film under the melting point without any organic solvents. In this study, the characteristics of HSPE tape yarns produced by SSP which is desirable for production cost and environmental aspect were analyzed. As the results, tensile strengths of HSPE tape yarns increased with increasing the draw ratio and the fracture morphology of highly drawn HSPE tape yarns showed more fibrillar shape than the low drawn one. Interfacial shear strengths of HSPE tape yarns with vinylester resin increased by O<sub>2</sub> plasma treatment and maximum interfacial shear strength was obtained in the plasma treatment condition of 100W and 5min. In addition, mechanical properties of HSPE tape yarn reinforced composites were investigated and compared with those of the gel spun HSPE fiber reinforced composites.

## 초 록

고상공정법(SSP)에 의한 고강도폴리에틸렌(HSPE) 섬유 제조는 초고분자량 폴리에틸렌 분말의 압출과 연신으로 용매를 사용하지 않고 제조된다. 고상공정으로 제조된 고강도 PE 테이프사의 특성을 분석한 결과, 고강도 PE 테이프사는 연신비의 증가에 따라 인장강도가 증가하였고, 파단면에서 fibril 분리현상이 많이 생겼다. 고강도 PE 테이프사의 표면을 산소플라즈마로 처리하여, 표면에너지를 측정하였고, 수지와 계면결합력을 분석한 결과, 100W와 5분간의 플라즈마 처리에서 가장 높은 계면결합력을 나타내었다. 고강도 PE 테이프사 강화복합재료의 물성을 겔방사법으로 제조된 고강도 PE 섬유강화 복합재료의 물성과 비교하여 고찰하였다.

## 1. 서 론

섬유강화 복합재료(FRP)는 경량이면서 비강도와 비강성이 우수하며 내부식성, 내피로특성이 뛰어나 군사 및 우주항공재료 등의 다양한 분야에 널리 적용되고

있다. 현재 응용되고 있는 대부분의 고성능복합재료는 탄소섬유, 유리섬유 및 아라미드 섬유가 주로 사용되고 있으나, 최근에는 경량화 차원에서 고강도 폴리에틸렌 섬유의 사용이 확대되고 있다. 초고분자량 폴리에틸렌 수지에서 제조된 고강도 폴리에틸렌(high strength-

\* 충남대학교 공과대학 섬유공학과

\*\* 한화그룹중합연구소

polyethylene : HSPE)섬유는 높은 결정성과 분자배향도에 의한 고강도 특성을 갖는다. 또한, 비중이  $0.97\text{g/cm}^3$ 로 작아 높은 비강도와 비강성을 가지며, 우수한 내부식성과 내충격성을 갖고 있어, 고성능 복합재료의 강화재로 관심의 초점이 되고 있다[1,2].

고강도 PE 섬유는 내충격성이 우수하므로, 각종 보호소재, 내충격재의 보강재로서 적합하다. 그외에도 화학적으로 안정하여, 내약품성이 우수하며, 흡수성이 없기 때문에, 물에 의한 취화가 적어 해양용으로 적합하다. 반면에, 고강도 PE 섬유는 용융점( $150^\circ\text{C}$ )이 낮고, 표면에 극성기가 없으므로, 표면에너지가 낮은 단점을 가지고 있으며, 크립(creep)과 응력완화가 쉽게 일어나는 등의 단점이 있어 응용성에 대한 연구가 필요하다.

한편, 현재 상품화된 고강도 PE 섬유는 주로 초연신법(ultra-drawing)과 조합된 겔방사법(gel spinning)으로 제조된다[3]. 겔방사법에 의한 고강도 PE 섬유의 제조는 1,000,000 이상의 높은 분자량을 갖는 폴리에틸렌 원료를 사용하며, 이때 사용된 폴리에틸렌은 분자쇄의 직선성이 양호하여, 한계신장 사슬구조가 되면 사슬의 분자운동이 작기 때문에, 초연신 공정을 적용하면 고강도 및 고탄성률의 특성을 가진다. 그러나, 겔방사법은 생산비용이 높고, 제조공정 중에 유해한 유기용매를 사용하므로 환경문제를 발생시키는 단점을 가지고 있다.

따라서, 이러한 문제점을 극복하기 위하여, Porter 등 [4,5]에 의해 1970년대부터 꾸준히 폴리에틸렌을 융점 이하에서 가공하여 고강도의 섬유를 제조하는 고상공정법(solidstate processing)에 대한 연구가 계속되어 왔다. 고상공정의 경우, 사용되는 초고분자량 폴리에틸렌의 원료 형태의 모폴로지에 따라 최대 연신비 및 물성에 큰 차이가 있으며, 그 형태로는 용융체를 결정화한 상태, 반응기로부터 직접 얻어진 분말상태, 그리고 회박용액 결정화에 의한 단결정 매트 등이 있다[6-8].

이러한 고상공정법은 아직까지는 공정이 복잡한 단결정 매트 경우를 제외하고는, 겔방사법을 이용한 경우에 비해 제조된 섬유의 물성이 뒤떨어져서 상업화에 이르지 못하고 연구단계에 머무르고 있다. 그러나, 고상공정법에 의한 고강도 PE 섬유제조는 유기용매를 사용하지 않고 융점이하에서 초고분자량 폴리에틸렌분말(powder)의 압출/연신 공정으로 비교적 단순하다[8]. 따라서, 고강도 PE 섬유가 아라미드 섬유 등에 대하여 가격 경쟁력과 환경 친화성을 갖기 위하여서는 고상공

정법에 의한 고강도 PE 섬유의 제조가 바람직하다.

한편, 고강도 PE 섬유를 고성능 복합재료의 강화재로 응용하려는 시도가 많이 이루어지고 있다. 특히, 내충격용 소재로 개발하려는 연구들이 많이 진행되어왔다[1,10]. 고강도 PE 섬유를 복합재료의 강화재로 사용하려면 매트릭스 수지와와의 결합성을 높이기 위하여 표면개질이 필수적으로 요구된다. 표면개질방법은 고강도 PE 섬유표면을 코로나(corona)나 플라즈마를 이용한 물리적인 개질법과 강산에 의한 화학적인 에칭(etching)법 등이 이용되고 있다[9-11]. 섬유표면의 에칭효과는 복합재료의 계면에서 물리화학적 결합과 관련되며 최종 복합재료의 특성과 성능을 좌우하기 때문에 필수적으로 연구가 이루어져야 할 부분이다.

따라서, 본연구에서는 새로운 압출/연신공정을 응용한 고상공정법으로 제조된 고강도 PE 섬유의 물성과 복합재료화와 관련한 표면특성을 비롯하여, 표면처리에 의한 계면강도 변화를 고찰하였다. 또한, 고강도 PE 섬유복합재료의 인장과 굴곡특성을 실험하고 겔방사법으로 제조된 고강도 PE 섬유인 Spectra<sup>®</sup>와의 비교분석을 통하여, 그 응용에 대한 기초를 마련하고자 하였다.

## 2. 고상공정(solid state processing)법

본 연구에서 고강도 PE 섬유의 제조법으로 사용된 고상공정법에 대한 핵심기술 내용을 살펴보면 다음과 같다.

### 2.1 초고분자량 폴리에틸렌 분말 제조

고강도 PE 섬유 제조의 첫 단계로 금속-유기 촉매시스템을 이용한 초고분자량 폴리에틸렌의 합성과 분말

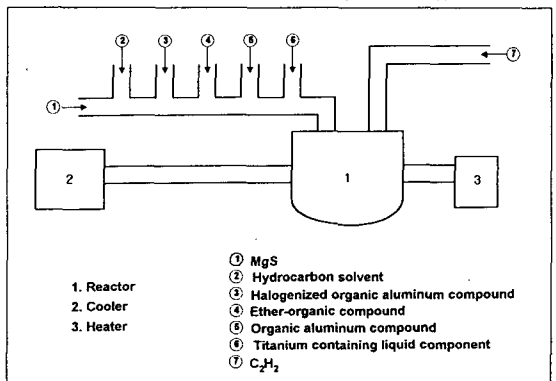


Fig. 1. Schematic diagram for manufacturing process of UHMWPE powder.

의 제조가 필수적이다. 구체적인 합성단계는 티타늄을 함유하는 액체성분, 유기알루미늄 화합물, 할로젠화 유기 알루미늄 화합물 및 마그네슘을 함유하는 균일 액체성분으로 이루어진 균일 촉매시스템을 사용하고 탄화수소 용제 중에서 0~90℃의 온도 및 0.7~3atm 압력으로 에틸렌 가스를 중합시켜, 초고분자량 폴리에틸렌의 분말을 제조하는 것이다. Fig. 1에 금속-유기 촉매 시스템을 이용한 폴리에틸렌 분말의 제조공정을 간단히 묘사하였다.

### 2.2 고강도 폴리에틸렌 섬유의 제조

앞서 제조된 초고분자량 폴리에틸렌 분말을 사용하여 고상공정법으로 고강도 PE섬유를 제조하는 것은 압출과 다단계의 연신공정으로 나누어진다[12]. 먼저, 초고분자량 폴리에틸렌 분말을 200~1000MPa의 압력과 80~135℃로 유지되는 단차홈이 형성된 롤러에 투입시켜 압축이송시키는 단계와 압축된 수지필름을 일정한 폭으로 세분하는 절단(slitting) 단계가 필요하다. 최종 단계로 분리된 필름을 가열 롤러에 통과시키고 110~140℃에서 1.1~10의 연신비로 1차 연신공정과 1차연신된 필름을 115~150℃로 가열된 플레이트(plate)를 이용하여, 1.1~15의 연신비로 2차 연신된 섬유를 권취하는 단계로 구성된다. Fig. 2에는 고상공정에 의한 고강도 PE섬유의 제조법을 도식적으로 나타내었다.

고상공정법으로 제조된 고강도 PE섬유는 일축방향으로 고연신된 필름형태로, 섬유화를 위해 일정간격으로 분리하는 공정의 특성상 범용적인 용융방사의 섬유단면인 원형이 아니고 직사각형의 단면을 갖게 되므로, 일종의 편평사(flat yarn) 또는 테이프사(tape yarn) 형

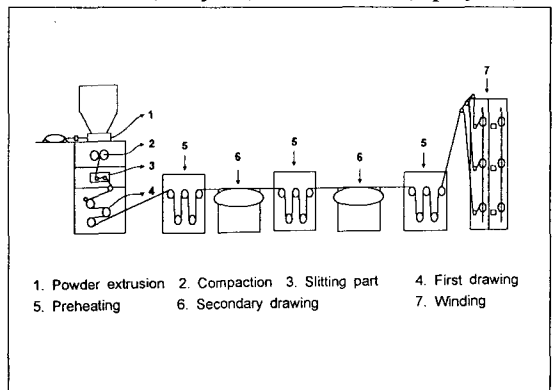


Fig. 2. Schematic diagram for the manufacturing process of HSPE tape yarns.

태가 된다. 그러므로 고상공정법에 의한 고강도 PE섬유는 현재까지 연신공정의 제한점으로 인하여, 겔방사법으로 제조된 고강도 PE섬유보다 단면이 크고 섬도가 훨씬 큰 특징을 가지므로 본 연구에서는 고강도 PE 테이프사로 정의하였다.

## 3. 시편제조 및 실험방법

### 3.1 시편제조

본 연구에서는 고상공정법으로 제조된 고강도 PE 테이프사(한화중합화학 제품)를 사용하였으며, 기존의 겔방사법으로 제조된 고강도 폴리에틸렌 섬유인 Spectra-900섬유(Allied Signal사 제품)를 비교할 시편으로 사용하였다. 고강도 PE섬유시료는 실험전에 n-hexane으로 soxhlet 장치에서 8시간동안 불순물을 추출하고 증류수로 수회 세척한 후, 진공오븐에서 80℃, 12시간 동안 건조시켜 섬유표면에 잔존하는 불순물을 제거하여 주었다.

한편, 고강도 PE섬유 복합재료 제조는 열경화성 Vinylester 수지(XSR-10, 세원화학)를 사용하였으며, 수지의 조성은 Vinylester 수지, 경화제인 Diallylphthalate와 반응개시제인 BPO(Benzoil peroxide)를 조성비 100:20:2의 비율로 혼합하여 3시간 정도 교반하여 BPO가 용해된 후 사용하였다.

### 3.2 섬유의 인장실험

제조된 고강도 PE 테이프사의 인장강도와 탄성률의 측정은 Instron 8250형 인장시험기를 사용하였다. 측정조건은 100N의 load cell을 사용하여 gage length를 100mm로 하였고, cross-head speed를 10mm/min로 하였다. 이때 고강도 PE섬유의 파지시 미끄러짐을 방지하기 위해 yarn grip을 사용하였다. 고강도 PE 테이프사의 연신조건에 따른 인장강도와 탄성률을 측정하였는데 이때 연신비는 7, 9, 26, 34, 40, 42, 45로 변화시켰다. 고강도 PE 테이프사의 인장강도와 탄성률을 측정하여 겔방사된 고강도 PE섬유의 인장물성과 비교분석하였다. 시험 후의 섬유 파단면을 SEM(주사전자현미경, JEOL JXA-840)을 사용하여 관찰하였다.

### 3.3 표면처리 및 분석

#### 3.3.1 표면처리

고강도 PE테이프사의 계면접착성을 향상시키기 위

하여 연신비 42, 폭 1mm인 고강도 PE 테이프사를 산소플라즈마로 표면처리를 하였다. 처리방법은 cold gas plasma etching법으로 장치는 parallel electrode type의 플라즈마 에칭기(Vacuum Science사 제품)를 사용하였다. 처리조건은 공급전력을 50W, 100W, 150W로 변화시켰고, 처리시간은 5분으로 고정하였다. 플라즈마 etchant gas로는 산소(O<sub>2</sub>)를 사용하였고 진공도는 초기에 10mtorr이하로 유지한 후 산소가스를 10sccm의 유속으로 주입하여 50~100mtorr가 유지되도록 하였다.

### 3.3.2 접촉각 측정

고강도 PE 테이프사의 표면에너지를 측정하기 위하여 연신비 42, 폭 1mm인 고강도 PE 테이프사의 접촉각을 측정하였다. 사용된 기기는 정적접촉각 측정기인 ERMA Contact Anglemeter(Goniometer type, model G-1-113-100-0)을 사용하였다. 산소 플라즈마 처리조건에 따라 각 시료에 대하여 표면에너지의 극성부와 비극성부를 분리하기 위하여 liquid pair법[13]을 사용하였으며, 사용된 액체로는 물(H<sub>2</sub>O)과 메틸렌요오드(CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>)를 사용하였다.

물의 표면에너지는 72.8ergs/cm<sup>2</sup>이고, 이중에 극성부값은 51.0ergs/cm<sup>2</sup>이고 비극성부는 21.8ergs/cm<sup>2</sup>이다. 또한, 메틸렌요오드의 표면에너지는 50.8ergs/cm<sup>2</sup>이고 극성부와 비극성부의 값은 각각 1.3과 49.5ergs/cm<sup>2</sup>이다.

### 3.3.3 계면결합력의 측정

표면처리된 섬유와 수지간의 계면결합력을 시험하기 위하여 섬유 micro-droplet시험을 행하였다. 섬유표면을 산소 플라즈마 처리한 후, Vinylester 수지혼합액을 사용하여 고강도 PE 테이프사 둘레로 micro-droplet을 형성시켰다. 준비된 micro-droplet 시편은 진공오븐속에서 110℃로 20분간 경화시켰고, 시편의 섬유물침 길이(embedded length)를 광학현미경으로 관찰하였다. 계면전단강도는 인장시험기(Instron 4467)에 pull-out 시험용 치구를 고정시킨 후 측정하였다. 시험조건은 gage length는 100mm로, 시험속도는 1mm/min로 고정하였다.

계면전단강도  $\tau$ 는 식(1)과 같이 계산하였으며 여기서,  $f$ 는 pull-out 하중,  $t$ 와  $w$ 는 고강도 PE 테이프사의 두께와 폭이고,  $L$ 은 섬유물침 길이이다.

$$\tau = \frac{f}{2(t+w) \cdot L} \quad (1)$$

### 3.4 복합재료의 제조

고강도 PE 테이프사의 복합재료화를 위하여 고강도 PE 테이프사를 수직기(종광 150개, 복타입)를 사용하여 제작하였다. 제작된 직물은 평직구조로 직물밀도는 10×12.5/inch<sup>2</sup> 이고 직물중량은 0.011g/cm<sup>2</sup>이며, 두께는 0.2mm이었다. 고강도 PE 테이프사 직물은 실험전에 섬유시료와 마찬가지로 n-hexane으로 전처리하여 수세한 후 사용하였다. 고강도 PE 테이프사 직물에도 수지와의 친화성을 높이기 위해서 산소플라즈마로 100W에서 5분간 표면을 처리하였다. 또한, 본 연구에서 비교대상인 겔방사된 고강도 PE섬유인 Spectra-900 직물(21×21/inch<sup>2</sup>, 평직)도 동일한 플라즈마 처리조건으로 표면을 개질하여 복합재료를 제조하였다.

복합재료 제조에 사용된 수지는 열경화성 vinylester 수지(세원화성XSR-10)를 사용하였다. 수지함침용 롤러로 고강도PE 테이프사 직물에 준비된 수지를 50wt%로 정량하여 도포하고 상온에서 24시간 방치하여 prepreg을 제조하였다. 제조된 prepreg을 필요한 크기로 절단하여 15ply로 적층하였다. Spectra 직물도 같은 방법으로 prepreg을 제조하여 3ply로 적층하였다. 고강도 PE 섬유복합재료는 프레스 압축성형을 하였으며, 경화조건은 3℃/min로 승온하여 110℃에서 30min 동안 처리하였고, 압력은 600psi로 일정하게 유지하였다.

### 3.5 복합재료의 물성시험

고강도 PE섬유복합재료의 물성시편을 만들기 위해서 Water Jet Cutter를 사용하여 복합재료를 절단하였다. 인장시편은 ASTM 638M을 기준으로 하여, dog-bone형으로 절단하였다. 인장시험에 사용된 기기는 Instron 4467 기종을 사용하였고, load cell은 3kN, crosshead speed는 1mm/min로 하였다.

한편, 굴곡시편은 ASTM D790을 기준으로 하여 직사각형으로 절단하였고, 굴곡시험은 인장과 동일한 시험기로 load cell 500N, crosshead speed는 1mm/min조건으로 하였다. Span length는 40mm, span length와 두께의 비는 16:1로 조절하여 실험하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1 섬유 인장특성

Fig. 3은 고상공정법으로 제조된 고강도 PE테이프사의 연신비에 따른 인장강도를 나타낸 것으로 겔방사법으로 제조된 고강도 PE섬유보다 50% 이상 낮은 값을 보이고 있다. 또한, 고강도 PE테이프사의 인장강도는 연신비가 증가함에 따라 선형적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 고강도 PE테이프사가 연신에 의해서 섬유축 방향으로 분자배향화 및 결정화도가 증가하기 때문에 인장강도가 증가되는 것으로 판단된다 [14]. 제조공정의 한계상 아직 고강도 PE 테이프사의 인장강도가 겔방사법보다 크게 떨어지나, 연신공정을 개선하여 연신비를 더욱 늘리고 미세하게 피브릴(fibril)을 분리한다면 인장강도는 더 향상될 수 있을 것

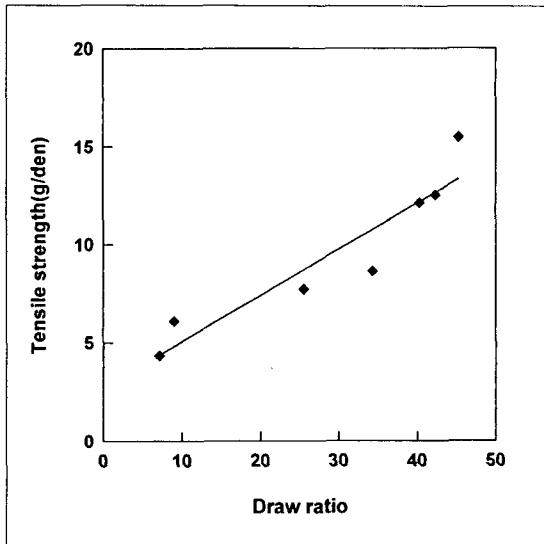


Fig. 3. Tensile strength of HSPE tape yarns with draw ratio.

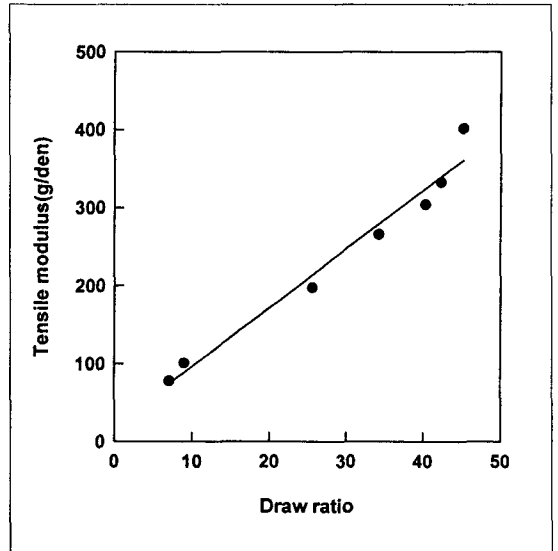


Fig. 4. Tensile modulus of HSPE tape yarns with draw ratio.

로 판단된다. Fig. 4와 Fig. 5는 각각 연신비에 따른 고강도 PE 테이프사의 인장탄성률과 절단신도의 관계를 나타낸 것이다. 연신비가 증가할수록 탄성률은 선형적으로 증가하나 절단신도는 감소함을 나타내는데, 이는 역시 섬유축 방향으로의 분자배향도 증가 및 결정화도 증가에 기인한 것이다.

고강도 PE 테이프사의 인장파단면을 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 고강도 PE섬유는 직사각형 단면의 테이프사 형태에서 인장력에 의하여 절단되어, 피브릴들이 여러 가닥으로 분리된 fringe형의 파단이 주요 파단메카니즘임을 추론할 수 있다. 즉, 인장력에 의해 초기에는 섬유축 방향으로 신장되다가 측면방향의 transverse 전단력에 의해 여러 가닥의 피브릴로 분리되고 파단되므로 결과적으로 fringe형 파단을 나타낸다.

Table 1. The results of contact angle analysis of HSPE tape yarns with oxygen plasma treatment condition

Plasma treatment condition	Contact angle(°)		Nonpolar component $\gamma_s^d$ (ergs/cm <sup>2</sup> )	Polar component $\gamma_s^p$ (ergs/cm <sup>2</sup> )	Total surface free energy $\gamma_s$ (ergs/cm <sup>2</sup> )
	Water	Methylene iodide			
Untreated	94.8	64.4	26.73	1.66	28.39
50W, 5min.	15	60.0	29.33	41.98	71.32
100W, 5min.	9.8	51.6	34.25	39.60	73.85
150W, 5min.	3	45.2	37.87	37.99	75.86

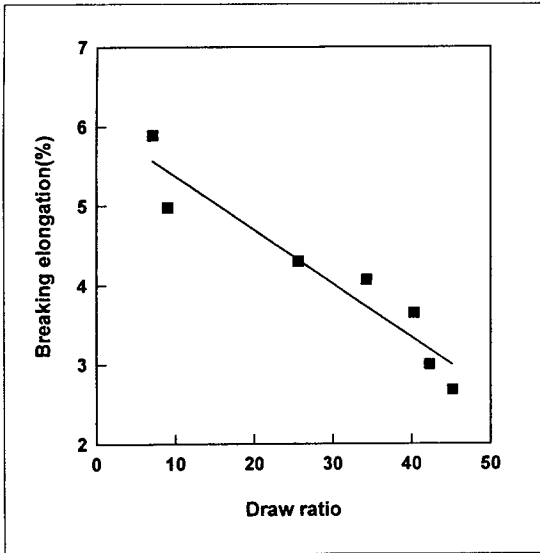


Fig. 5. Breaking elongation of HSPE tape yarns with draw ratio.

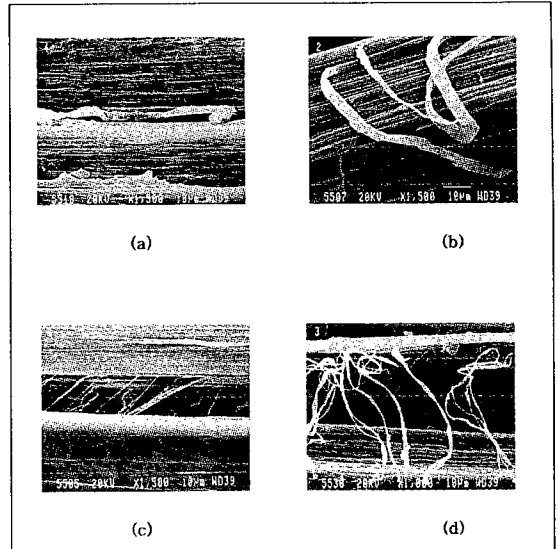


Fig. 7. SEM microphotographs of fracture surface in HSPE tape yarns with different draw ratio(DR) ( $\times 1,500$ ); (a) DR 9, (b) DR 26, (c) DR 42, (d) DR 45

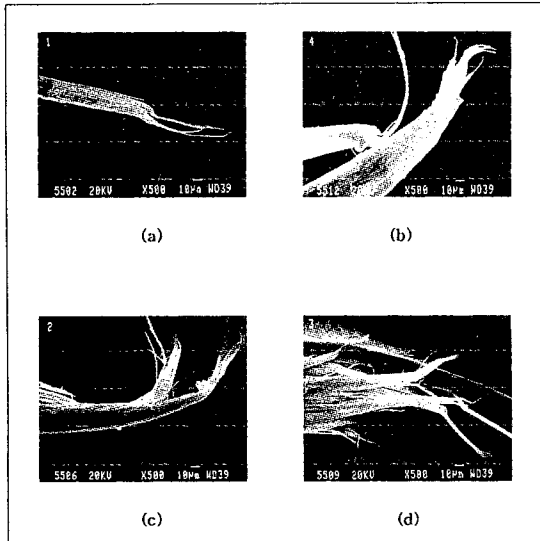


Fig. 6. SEM microphotographs of fracture surface in HSPE tape yarns with different draw ratio(DR) ( $\times 500$ ); (a) DR 9, (b) DR 26, (c) DR 42, (d) DR 45

더 많은 피브릴 분리현상이 나타나는데 이는 연신에 의해 섬유축 방향으로 분자배향이 증가되었기 때문으로 판단된다.

Fig.7은 앞서의 파단면을 확대 관찰한 것으로 파단면에서 피브릴과 피브릴 사이의 interfibril이 나타나는데 연신비가 높을수록 interfibril이 많은 것을 알 수 있다. 이러한 파단현상은 일반적인 겔방사법에 의한 고강도 PE 섬유의 인장파단과 유사하나 분리되는 피브릴의 크기와 파단형태가 다른 것이 특징이다. 즉, 겔방사에 의한 섬유는 마이크론( $\mu$ ) 단위 이하의 microfibril로 분리되어 절단되는 파단면을 보이는데[1] 비하여, 고상공정에 의한 것은 마이크론 단위 이상의 거대 피브릴들로 분리되며, 그 상태에서 약간의 연신현상을 보이다가

섬유의 미세 파단현상은 최종적인 복합재료의 파단 현상에도 영향을 미치는 것으로 특히, 충격특성의 경우에는 미세한 피브릴로 분리되는 경우가 반대의 경우보다 더 많은 계면이 생겨나므로 충격에너지 흡수능력이 높은 것으로 알려져 있다. 그럼에서 연신비가 높을수록

Table 2. Mechanical properties of HSPE tape yarn composites and Spectra fiber composites.

Property \ Specimen	HSPE/Vinylester	Spectra/Vinylester
Tensile strength (kgf/mm <sup>2</sup> )	17.15	29.57
Tensile modulus (kgf/mm <sup>2</sup> )	63.15	374.01
Strain (mm/mm)	0.52	0.12
Flexural strength (kgf/mm <sup>2</sup> )	5.92	5.70
Flexural modulus (kgf/mm <sup>2</sup> )	376.77	439.80

큰 저항없이 절단되는 것으로 생각된다. 특히, 저연신 섬유에서는 이러한 현상이 지배적으로 나타나며 이는 섬유 축방향의 분자배향성 차이에 기인하는 것이다. 결론적으로 고상공정법에 의한 고강도 PE 테이프사는 연신이 많이 진행될수록 분자배향이 증가하여, 펼쳐진 사슬(extended chain) 구조가 더욱 발달되기 때문에 피브릴화가 많이 되는 것으로 생각된다.

## 4.2 섬유표면분석

### 4.2.1 표면에너지

고강도 PE 테이프사의 표면에너지를 조사하기 위하여 산소플라즈마의 처리조건에 따른 접촉각 변화를 관찰하였고, 이를 다시 극성부(polar component)와 비극성부(nonpolar component) 표면에너지로 환산하였다. Table 1에 계산된 고강도 PE 테이프사의 표면에너지는 산소플라즈마 처리에 따라 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 그 이유는 다른 보고[15]에서 나타난 것과 같이, 산소플라즈마 표면처리에 의해 고강도 PE 테이프사 표면에 산소를 함유한 ketone, carboxyl, hydroxyl 등의 극성기가 생성되어 물과의 친화성이 증가되어 접촉각이 급격히 감소하기 때문이다. 따라서, 고강도 PE 테이프사의 전체표면에너지( $\gamma_s$ )에서 산소플라즈마 처리에 따라 극성부( $\gamma_s^p$ )가 크게 증가하는 반면에, 고강도 PE 테이프사의 표면에너지 중에서 비극성부( $\gamma_s^d$ )는 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다.

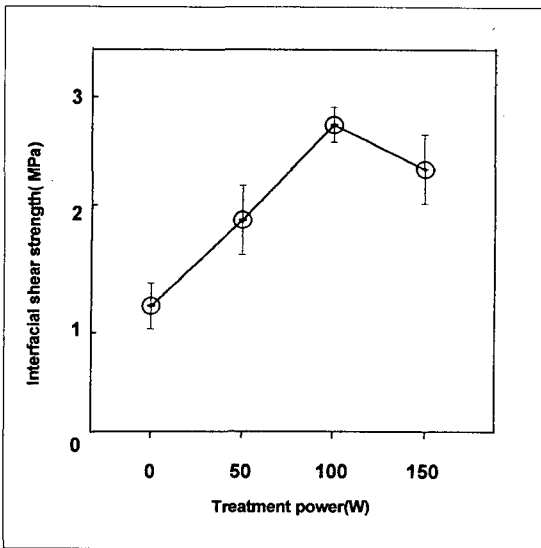


Fig. 8. Effect of treatment power on the interfacial shear strength of HSPE tape yarns.

### 4.2.2 계면결합력

고강도 PE 테이프사의 계면전단강도는 microdroplet 시험을 통하여 측정하였고 그 결과를 Fig. 8에 플라즈마 처리 조건별로 나타내었다. 그림에서 산소 플라즈마 표면처리에 따른 효과가 현저하게 나타났으며 100W의 5min 처리에서 가장 높은 값을 보였다. 처리 power가 높은 150W와 5min 조건에서는 100W보다 오히려 낮아지는 경향을 보여주었다.

Spectra 섬유에서도 산소플라즈마 표면처리에 따라 본 연구의 결과와 유사한 계면전단강도(미처리시; 1.2~1.6MPa 및 100W 처리시; 4~7MPa)의 경향성을 나타낸다[15]. 실험결과에서 전반적으로 표면처리가 된 경우가 미처리 경우보다 2배 이상의 계면전단강도를 나타내므로, 고강도 PE 테이프사의 복합재료 응용시 수지와 섬유간의 계면결합력을 높이기 위해서는 플라즈마 표면처리가 효과적임을 알 수 있다.

Fig. 9는 각 플라즈마 처리조건에 따른 고강도 PE 테이프사의 계면파괴시의 하중과 변위관계의 전체적인 경향을 나타내었다. 각각의 하중-변위관계를 비교하면 미처리시에는 낮은 계면결합력으로 인하여, pull-out 하중을 받을 때 섬유와 수지가 쉽게 분리되어 하중과 변위가 작은 값을 가지며 주어진 하중범위도 불일정하게 나타난다.

반면에 산소 플라즈마로 표면처리된 경우는 높은 계

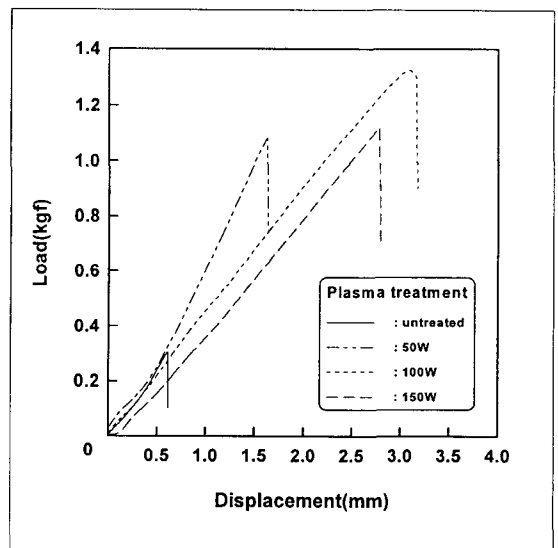


Fig. 9. Load-displacement curves of HSPE tape yarns from pull-out test with O<sub>2</sub> plasma treatment condition

면결합력으로 인하여 계면전단하중이 미처리시보다 크게 증가함을 나타낸다. 이는 접촉각 측정결과와 같이 표면에너지 증가에 따른 화학적 결합 및 수지 함침성의 증가와 더불어, 표면의 etching에 의한 물리적 결합의 증가로 나타나는 현상이다. 특히, 100W와 5min 처리조건에서 가장 높은 값을 나타내어 본 연구의 처리 조건에서는 최적처리 조건임을 알 수 있다.

Fig. 10은 micro-droplet 시험 후에 고강도 PE 테이프사의 파단면을 SEM으로 촬영한 사진이다. 미처리된 경우와 산소플라즈마 처리 조건을 변화시킨 경우의 표면을 비교해 보면, 미처리 경우는 계면전단에 대하여 저항하는 흔적없이 쉽게 섬유가 pull-out된 것을 관찰할 수 있다. 이에 비하여 100W와 150W로 플라즈마 처리된 경우, 섬유표면은 계면전단저항에 의해 생긴 scratch mark나 미세한 crack이 파단면에서 관찰된다. 이러한 결과는 앞서의 계면전단강도의 결과와 잘 일치하는 것으로 판단된다.

본 연구에서 접촉각 측정결과 및 계면전단강도를 종합해 보면, 100W에서 5분간 처리한 경우에 수지와 결합력이 가장 높았다. 한편, 150W로 처리된 고강도 PE 섬유의 표면은 부분적으로 crack이 발생하여 크게 손상된 표면을 나타낸다. 이는 과도한 플라즈마 처리에 의하여 표면의 물리적 손상이 많이 발생함에 기인하며

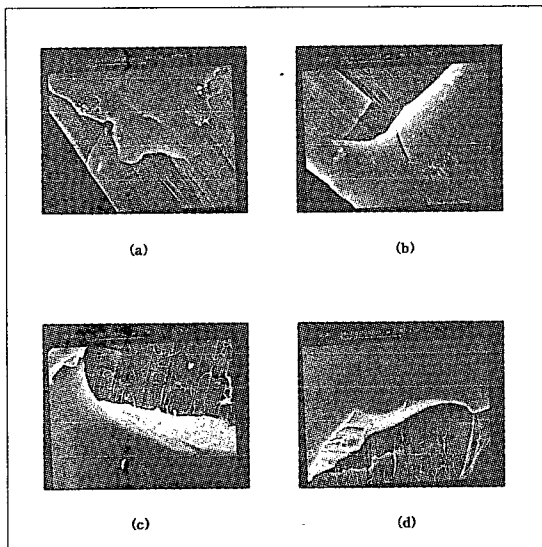


Fig. 10. SEM microphotographs of fracture surface in HSPE tape yarns after pull-out test (x500) ; (a) Untreated, (b) 50W, (c) 100W, (d) 150W

[15], 또한 100W와 5분 처리시보다 계면전단강도가 약간 감소하는 경향과도 일치하는 것이다.

### 4.3 복합재료의 인장 및 굴곡 특성

고강도 PE 테이프사 복합재료(HSPE/Vinylester)의 인장과 굴곡특성을 결방사된 Spectra 섬유복합재료(Spectra/Vinylester)와 비교하여 Table 2에 나타내었다. 인장강도에 있어서 HSPE/Vinylester 복합재료의 경우, Spectra/Vinylester 복합재료에 비하여 약 50% 정도의 값을 가지며, 인장탄성률은 고강도 PE 테이프사 복합재료가 약 20% 수준밖에 되지 않고 있다. 이는 강화섬유 자체의 인장물성 차이에서 비롯되는 것으로 생각된다. 반면에, 인장변형률은 고강도 PE 테이프사가 월등히 큰데, 이는테이프사의 미연신된 부분이 연신됨에 따른 현상으로 생각된다. 즉, 고강도 PE 테이프사 복합재료의 인장시에 섬유인장과 마찬가지로 인장력에 의하여 약간의 추가적인 연신이 이루어지는 것으로 판단된다.

한편, 굴곡강도와 굴곡탄성률은 고강도 PE 테이프사 복합재료와 Spectra/Vinylester 복합재료에서 인장물성처럼 큰 차이가 나지 않는데, 이는 굴곡특성이 매트릭스 수지의 물성과 계면접착력에 지배되기 때문이다. 두 경우 모두 Vinylester 수지와 섬유표면사이의 계면접착력이 유사하기 때문에 굴곡물성은 큰 차이를 보이지 않는 것으로 판단된다. 굴곡물성은 수지함침성에도 영향을 받는데 고강도 PE 테이프사는 형태상 수지함침이 용이하다.

Fig. 11은 고강도 PE 테이프사 복합재료의 인장물성 실험에 따른 파단현상을 관찰한 것으로, Spectra/

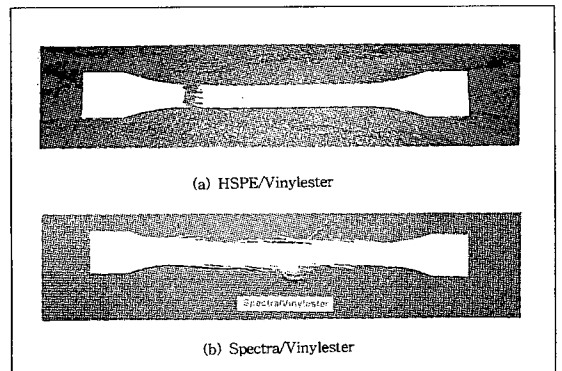


Fig. 11. Photographs of fractured composite specimen after tensile test.



Vinylester 복합재료의 경우 층간분리(delamination) 현상이 현저하게 나타나는데 비하여, 고강도 PE 테이프사 복합재료는 층간분리보다는 섬유인장파단에 더 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 고강도 PE 테이프사의 인장절단현상이 많이 나타나는 이유는 계면접착력이 상대적으로 높으면서 섬유의 물성은 낮기 때문에 계면분리보다는 섬유파단이 지배적으로 일어나게 된다. 이에 비하여 Spectra 섬유복합재료는 섬유의 인장강도가 계면접착력보다 더 높기 때문에 섬유의 pull-out이 주로 일어나며 전체적으로는 층간분리 후 섬유의 인장절단이 주요한 파단메카니즘이 된다.

### 5. 결론

고상공정법으로 제조된 고강도 PE 테이프사의 물리적 특성을 조사하였으며, 특히 연신비에 따른 인장강도, 탄성률, 절단신도를 측정하였고, 산소플라즈마 처리에 의한 섬유표면의 특성변화 및 계면강도를 비교분석하였다. 또한, 고강도 PE 테이프사를 제작하여 복합재료를 제조하여 복합재료의 인장과 굴곡특성을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 고강도 PE 테이프사의 인장강도 및 탄성률은 연신비가 증가함에 따라 섬유축 방향으로의 배향성, 결정화도의 증가로 선형적 증가를 보이고 절단신도는 감소한다. 섬유의 파단은 초기에 섬유축 방향 인장력에 의해 연신되다가 횡단단력에 의해 여러 가닥의 피브릴과 interfibril로 분리되는 거동을 보였다.

(2) 산소 플라즈마 표면처리에 의하여 고강도 PE 테이프사의 표면에너지가 증가되며, 이때 표면에너지의 증가는 접촉각 측정결과 대부분 극성요소의 증가에 기인하는 것으로 나타났다.

(3) 고강도 PE 테이프사의 계면전단강도는 산소 플라즈마 처리에 의하여 섬유표면과 매트릭스 수지의 결합력 증가로 급격하게 증가하였으며, 계면전단강도는 100W에서 5분간 처리시 2.65MPa로 미처리시(1.09MPa)보다 약 250% 정도 증가하였다.

(4) 고강도 PE 테이프사 복합재료를 제조하여 기본 물성을 Spectra 섬유복합재료와 비교분석한 결과 인장 물성은 Spectra 섬유복합재료가 월등하게 높으며, 고강도 PE 테이프사 복합재료의 파단현상은 섬유 인장파단이 지배적이었다. 굴곡물성은 수지함침성과 관련하여 고강도 PE 테이프사와 Spectra 섬유복합재료가 큰 차

이를 보이지 않았다.

### 후 기

본 연구는 한화그룹 종합연구소에서 지원한 연구비로 수행되었으며, 이에 관계자 여러분에게 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. Ladizesky, N. H. and Ward, I. M., "Ultra-high Modulus Polyethylene Fibre Composite 1: The Preparation and Properties of Conventional Epoxy Resin Composites", Composite Science and Technology, Vol. 26, 1992, pp. 129-164
2. Ladizesky, N. H. and Ward, I. M., "The Adhesion Behaviour of High Modulus Polyethylene Fibres following Plasma and Chemical Treatment", Journal of Material Science Vol. 24, 1989, pp. 3763-3773
3. Smith, P. Chanzy, H.D. and Rotzinger, B. P., "Drawing of Virgin Ultra-high Molecular Weight Polyethylene: An Alternative Route of High Strength Fibers", Polymer Communications, Vol. 26, 1985, pp. 258-260
4. Zachariades, A. E., Watts, M. P. C., Kanamoto, T. and Porter, R. S., "Solid-state Coexertion of High-density Polyethylene 2; Effect of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution", Polymer Science and Engineering, Vol. 20, 1980, pp.575-585
5. Hsieh, Y.L. and Ju, J., "Melting Behavior of Ultra-high Modulus and Molecular Weight Polyethylene(UHMWPE) Fibers", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 53, 1994, pp. 347-354
6. Wang, L. H., Ottani, S. and Porter, R. S., "Two-stage Drawing of High-molecular Weight Polyethylene Reactor Powder", Polymer, Vol. 32, 1991, pp. 1776-1781
7. Wang, L. H. and Porter, R. S., "New Approach for Processing Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Powder: Solid-state Rolling followed by Hot Stretch(roll-draw)", Journal of

Polymer Science; Part B, Vol. 28, 1990, pp. 2441-2444

8. Wang, L.H. and Porter, R. S., "Rolling and Roll-drawing of Ultra-high Molecular Weight-Polyethylene Reactor Powders", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 43, 1991, pp. 1559-1564

9. Brown, J. R., Chappell, P. J. C. and Mathys, Z., "Plasma Surface Modification of Advanced Organic Fibers", *Journal of Material Science*, Vol. 26, 1991, pp. 4172-4178

10. Gao, S. and Zeng, Y., "Surface Modification of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Fibers by Plasma Treatment I: Improving Surface Adhesion", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 47, 1993, pp. 2065-2071

11. Tsai, P. P., Wadsworth, L. C. and Roth, J. R., "Surface Modification of Fabrics using A One-atmosphere Glow Discharge Plasma to Improve Fabric Wettability", *Textile Research Journal*, Vol. 67, 1997, pp. 359-369

12. Cho, W., Lee, S. G. and Joo, C.W., "Physical Properties of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene(UHMWPE) Tapes Yarns Produced by Compaction/Drawing Method", *Proc. Conf. Korean Fiber Society*, Oct., 1998, pp. 410-413

13. Owens, D. K. and Wendt, R. C., "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 13, 1969, pp. 1741-1747

14. Joo, Y. L., Lee, H. K. and Song, J. K., "Observation on Solid State Compaction and Deformation of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Nascent Reactor Powders", *Polymer*, in printing (1999)

15. Lee, S. G., Kang, T. J. and Yoon, T. H., "Enhanced Interfacial Adhesion of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene(UHMWPE) Fibers by Oxygen Plasma Treatment", *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 12, No. 7, 1998, pp. 731-748