

## LED-UV 가교에 의한 UHMWPE 미세다공막의 열 안정성 향상

## Enhancement in the Thermal Stability of Microporous UHMWPE Membrane by LED-UV Crosslinking

**\*Corresponding author**

Jinho Jang

(jh.jang@kumoh.ac.kr)

김정환, 장진호\*

금오공과대학교 소재디자인공학과

Jeong-Hwan Kim and Jinho Jang\*

Department of Materials Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea

Received December 08, 2023

Revised December 21, 2023

Accepted December 22, 2023

## Textile Coloration and Finishing

TCF 35-4/2023-12/231-238

© 2023 The Korean Society of

Dyers and Finishers

**Abstract** Microporous gel films of 29  $\mu\text{m}$  were prepared by the gel drawing of UHMWPE/soybean oil blend (4:6, w/w) up to 800%. The stretched films containing the optimal photoinitiator concentration, depending on the film thickness, was cross-linked under 365 nm LED-UV irradiation and the oil was extracted with n-hexane, resulting in a gel fraction of 95 % or more. With the formation of the cross-linked structure, the melt-down temperature and melt-down elongation increased by 16 °C and by 63% respectively. Also the thermal stability of the crosslinked UHMWPE was proved by the area shrinkage under the heat treatment decreased to 3.8 % compared to 17.4 % for the pristine film, and by the reductions in the combustion heat. The enhanced thermal stability of the crosslinked UHMWPE microporous membranes can be used for various industrial applications such as filters, electric vehicles and energy storage systems.

**Keywords** UHMWPE, membrane, LED-UV, crosslinking, melt-down, heat resistance

## 1. 서 론

Ultrahigh molecular weight polyethylene(UHMWPE)는 높은 비강도와 탄성을, 내마모성, 내충격성, 내부식성, 소수성, 생체 적합성 등 우수한 특성을 갖는 고분자소재로서 국방 및 항공, 의학 및 생명 공학, 해양용 로프, 가스 포집/저장, 필터 등을 포함한 다양한 산업 분야에서 널리 사용되고 있다<sup>1,2)</sup>. 그러나 낮은 크리프 저항성(creep resistance)을 갖는 UHMWPE는 높은 용융 점도로 가공성이 나쁘고 열 수축에 의한 낮은 고온 형태 안정성 등을 갖는다<sup>3,4)</sup>. 이를 해결하기 위해 고분자 사슬의 유연성을 감소시키는 것이 필요하므로 고온의 용융과정을 포함한 나노 SiO<sub>2</sub>입자복합재료 등도 연구되었지만, 감마선, 전자빔, 자외선 등 전자기파의 조사를 이용한 가교법은 고체 상태에서 간단하게 진행될 수 있다<sup>2,5)</sup>. 조사가교에 의한 개질은

내부 사슬에 형성된 반응성 라디칼이 서로 결합하여 가교되고 내마모성과 열안정성을 향상시키는 것으로 알려져 있고, 고분자 소재의 기계적 특성, 열 안정성, 내화학성, 점탄성 등 중요 특성을 크게 향상시킬 수 있다<sup>6,7)</sup>.

그러나 PE에 대한 감마선 조사의 경우 선량률(dose rate)에 따라 가교보다는 분해 효과가 더 크고, 전자빔 등 고에너지 조사의 경우 내부 반응성 라디칼에 의한 사슬 절단과 함께 표면 산화와 분해도 일으키는 것으로 보고되고 있다<sup>8)</sup>.

특히 LED UV 조사에 의한 가교는 고에너지 방사선 조사 및 다파장 자외선 램프에 의한 조사와 비교하여 더 낮은 오존 발생과 광분해, 상온 공정 등 친환경적인 특성으로 많은 응용 분야에 상당한 이점을 제공할 수 있으며, 공정은 고체뿐만 아니라 액체 상태에서도 수행될 수 있다<sup>9,10)</sup>. UV 가교는 자외선에 의해 여기된 광개시제가 수소치환반응에 의해 고분자 라디칼을 생성하고 두 라디칼의 재결합반응에 의해 가교된 고분자가 형

성된다<sup>11)</sup>.

UV 조사를 통한 고분자 가교는 산소에 의해 금지작용이 발생하므로 일반적으로 불활성 기체 분위기에서 수행되어야 하나, EPDM 등 폴리올레핀 수지의 상업적 가교는 보통 공기 분위기에서 수행될 수 있다<sup>12)</sup>. 두께 1mm정도에 폴리올레핀 및 블렌드의 UV 조사는 공기 분위기에서 수행되어도 가교결합이 이루어지는 것으로 이전에 보고된 바 있다<sup>13,14)</sup>.

본 연구에서는 UHMWPE와 콩기름을 이용하여 습식 필름을 제작하고 8배까지 연신하였으며, 연신비에 따른 산소금지 효과를 방지하기 위해 광개시제 농도를 조절하여 광가교를 최적화하였다. 또한 제조된 미세다공성 UHMWPE막의 열 안정성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

사용된 고분자는 수평균 평균 분자량(Mn)이 4,500,000g/mol 인 Ultra High Molecular Weight Polyethylene(UHMWPE, CAS no. 9002-88-4) 분말을 Sigma Aldrich에서 구매하였고, 광개시제인 Benzophenone(BP, CAS no. 119-61-9)과 겔화율 측정 용매인 Xylene(CAS no. 1330-20-7), 습식 필름 제조용 용매인 Soybean oil(CAS no. 8001-22-7) 등은 대정에서 구매하였다.

### 2.2 미세다공성 UHMWPE 제조

UHMWPE와 Soybean oil(4:6, w/w)을 섞고 UHMWPE 반복 단위의 분자량 대비 광개시제를 %mol로 혼합한 후, Heating Press를 이용하여 250°C에서 30분 간 45MPa의 압력을 가하여 184 $\mu$ m 두께를 가지는 겔 필름을 제조하였다. 이후 연신기에 파지 면적을 10mm x 20mm로 고정하고 40mm/min로 800%까지 연신하였으며, Hexane으로 12시간 동안 오일을 추출하여 3.5mm x 180mm 크기의 29 $\mu$ m의 미세다공성 막을 제조하였다.

### 2.3 UHMWPE 미세다공막의 광가교

연신 공정 이후 오일을 추출하기 전 Gel 필름에 UV-LED 조사기(FJ100, 365nm, Phoseon Technology, USA)를 이용하여 8J/cm<sup>2</sup>의 자외선 에너지로 조사하였다. 또한 가교도를 측정하기 위해 미세다공막에 남아있는 Benzophenone은 아세톤에 4시간동안 침침하여 제거하였다. 이후 건조된 무게를 측정하고, Xylene으로 130°C에서 13시간 동안 용해시켜 불용성 부분을 진공 건조한 후 무게를 측정하여 겔화율 식(1)을 측정하였다.

$$\%GF = \left( \frac{W_g}{W_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

where,

$W_0$ ,  $W_g$ : The vacuum-dried weights of the pristine UHMWPE and insoluble gel, respectively

### 2.4 열기계 분석

열기계 분석(HE-TMA, High-Elongation Thermo Mechanical Analysis, USA)은 기존 TMA 대비 고신축 조건에서 시험할 수 있도록 지그에 필름을 고정하고 0.01N 하중에서 250°C까지 3°C/min로 승온시켜 ASTM E 831에 따라 시료가 파단될 때까지 신장률 식(2)을 측정하였다. 또한 HE-TMA 분석을 통해 열파단 온도(Meltdown temperature, MDT)와 파단 신장률(Meltdown elongation, MDE)을 측정하였다.

$$Elongation(\%) = \frac{\Delta L}{L} \times 100 \quad (2)$$

where,

$\Delta L$ : Elongation at break

L: Initial length

### 2.5 열수축성

열수축에 대한 가교의 영향으로 확인하기 위해 미세다공막(20mm x 20mm)을 90°C에서 1시간 동안 열처리를 하여 수축된 면적을 측정하였다.

### 2.6 미세 연소열량 분석

가교 미세다공막의 연소성은 미세연소열량분석기(Micro Combustion Calorimeter, MCC, Fire Testing Technology Ltd, USA)를 이용해 평가하였다. 승온속도는 1°C/sec이며, 75°C에서 750°C까지의 온도범위에서 측정하였다. O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>(20/80) 혼합 가스의 유량은 100cm<sup>3</sup>/min이고, 시료 무게는 6±0.5 mg이다. 승온에 따른 연소열량 곡선을 통해 최대 발열 온도(Peak HRR temperature), 최대 발열 속도(Peak HRR) 및 총 발열량(THR)을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 연신비가 겔화율에 미치는 영향

미연신 UHMWPE의 경우 광가교 공정에 있어 PI 농도를 0.77%mol로 하였을 시 95% 이상의 겔화율(GF)을 달성할 수 있으나, 연신비가 증가함에 따라 비례적으로 표면적과 부피가 증가한다<sup>15)</sup>. 따라서 연신한 시료의 경우 광개시제(PI)의 농도와 UV 에너지 양이 변화하게 된다.

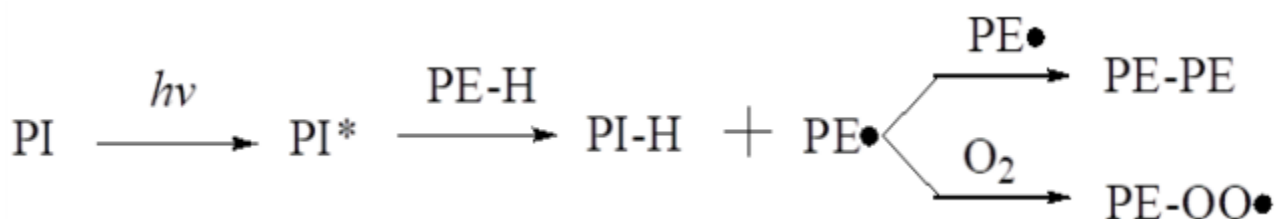
Table 1과 Table 2는 연신비에 따라 변화하는 최적 PI 농도

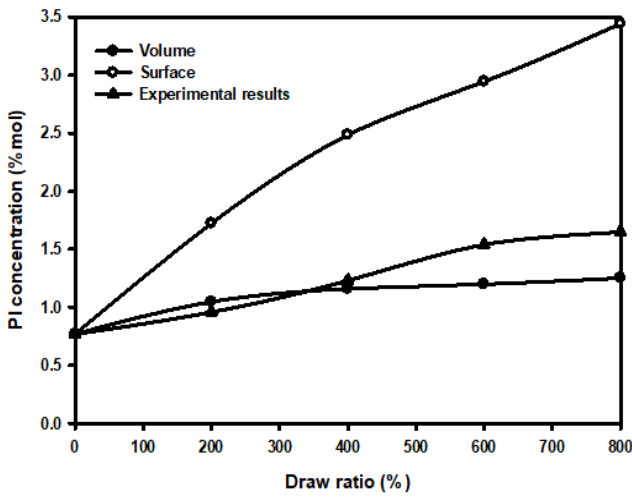
**Table 1.** Effect of photoinitiator concentration on gel fraction according to draw ratio

Draw ratio (%)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	UV energy ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	PI concentration (%mol/repeating unit)				
			0.77	0.96	1.23	1.54	1.65
0	184	8	96.6	-	-	-	-
200	123	8	93.8	97.4	-	-	-
400	88	8	88.5	-	95.4	-	-
600	52	8	84.6	-	-	96.0	-
800	29	8	81.6	-	-	-	95.6

**Table 2.** Effect of UV energy on gel fraction according to draw ratio

Draw ratio (%)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	PI concentration (%mol/repeating unit)	UV energy ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )				
			0	2	4	6	8
0	184	0.77	0	83.3	92.6	94.6	96.6
200	123	0.96	-	83.1	92.4	93.6	97.4
400	88	1.23	-	82.5	88.7	94.2	95.4
600	52	1.40	-	78.5	85.4	91.4	96.0
800	29	1.65	-	72.6	83.7	89.9	95.6

**Scheme 1.** Oxygen inhibition and crosslinking of UHMWPE.



**Figure 1.** Effect of draw ratio on PI concentrations for 95%GF or more.

와 UV 에너지가 GF에 미치는 영향을 정리하였다. 연신비가 증가할수록 최적 PI 농도가 증가하였고, 연신비가 증가할수록 최적 UV 에너지도 증가하지만 8J/cm<sup>2</sup>를 조사하면 모두 95% 이상의 GF를 달성할 수 있다.

이는 Figure 1과 Table 3에서 연신비 증가로 계산된 부피와 표면적 증가에 적합한 이론적인 광개시제 농도와 실제 실험에 의한 최적 광개시제 농도를 비교하였는데, 산소금지작용을 억제하고 가교결합을 형성하기 위해 적절한 PI 농도는 연신 필름의 표면적보다는 부피 증가에 기인하는 것을 알 수 있다. 이는 연신에 의해 표면 산소의 양이 증가할 뿐만 아니라 내부로 유입되는 산소 양 또한 증가하기 때문에 필요한 광개시제 농도는 부피 변화에 더 근사하는 것으로 판단된다.

Scheme 1은 연신에 의해 증가된 부피로 인해 필름 내부의

산소 양이 증가하게 되어 고분자 라디칼이 더 많은 산소와 반응하여 과산화 라디칼로 치환되는 산소금지가 일어나지만, 연신에 의해 증가하는 부피 만큼 PI 농도를 조절하여 고분자 라디칼의 재결합반응을 촉진할 수 있기 때문이다.

### 3.2 열기계 분석

UHMWPE의 광가교에 따른 열기계적 특성 변화를 TMA 분석으로 평가하였으며, Figure 2와 Table 4에 나타내었다. 미가교 UHMWPE (a)의 경우 미연신 시료에 비해 연신하면 약 10 0°C 이상까지 잔류응력 완화에 따라 열 수축이 발생하고 약 150°C 이상에서는 다시 신장되기 시작하여 열파단이 일어나는 것을 알 수 있고 연신비가 증가 할수록 열파단 온도와 열파단 신장률이 감소하는 것을 알 수 있다.

하지만 광가교된 UHMWPE (b)의 경우 연신에 따라 유사한 열수축과 재신장 현상이 발생하고 있으나, 미가교 시료와 비교하여 열파단 온도와 신장률이 현저하게 향상된 것을 알 수 있다. 800% 연신한 경우 미가교 대비 열파단온도는 21°C 이상 증가하였으며, 열파단 신장률은 100% 이상 증가하여 가교구조 도입으로 인해 열적 안정성이 향상됨을 알 수 있다.

### 3.3 연소열량 분석

마이크로 연소열량계를 통해 연신과 가교에 따른 UHMWPE의 연소성을 평가하였으며, 미가교와 가교 미세다공막의 연소열량 곡선을 Figure 3에 나타내었다. 또한 최대 발열 속도 (peak HRR), 총 발열량(THR) 및 최대 연소 온도(Peak HR temperature)는 Table 5에 제시하였다. 미가교한 경우 800% 연신한 시료의 최대 열분해 온도는 293°C와 384°C이고 최대 발열속도는 123 W/g과 314 W/g이며, 총 발열량은 41.9 kJ/g이었다. 반면 가교된 경우 각각 303°C과 392°C, 92 W/g과 246 W/g 및 38.1 kJ/g이다. 이는 미가교 대비 최대 열분해 온도가 약간 상승하고 최대 발열속도와 총 발열량이 각각 약

**Table 3.** Theoretical and actual PI concentrations as a function of draw ratio

Draw ratio (%)	PI concentration (%mol/repeating unit)		
	Volume	Surface	Experimental results
0	0.77	0.77	0.77
200	1.05	1.72	0.96
400	1.16	2.49	1.23
600	1.20	2.94	1.54
800	1.25	3.44	1.65

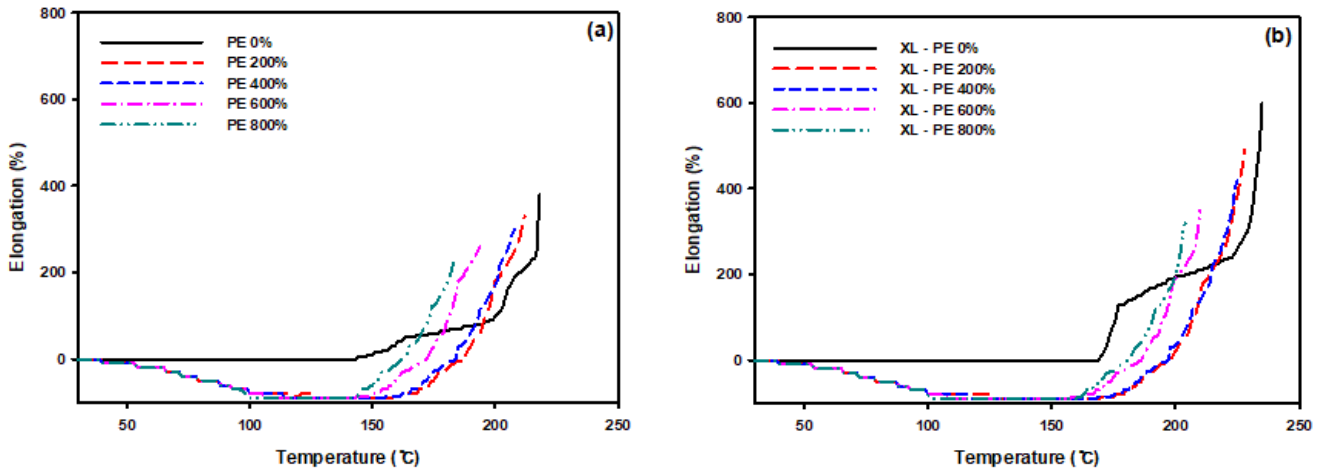


Figure 2. Effect of draw ratio on TMA elongation of UHMWPE; (a) uncrosslinked and (b) crosslinked.

Table 4. Melt-down temperatures and elongations of crosslinked UHMWPE

Treatment	Draw ratio (%)	MDT (°C)	MDE (%)
Uncrosslinked	0	218	380
	200	212	330
	400	208	300
	600	194	260
	800	183	220
Crosslinked	0	235	600
	200	228	490
	400	225	420
	600	210	350
	800	204	320

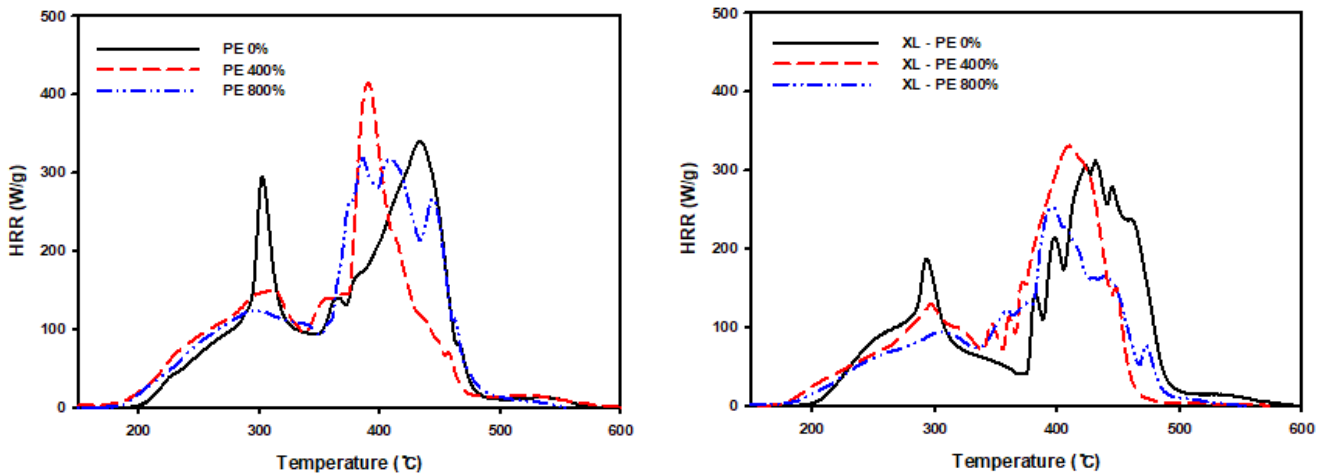
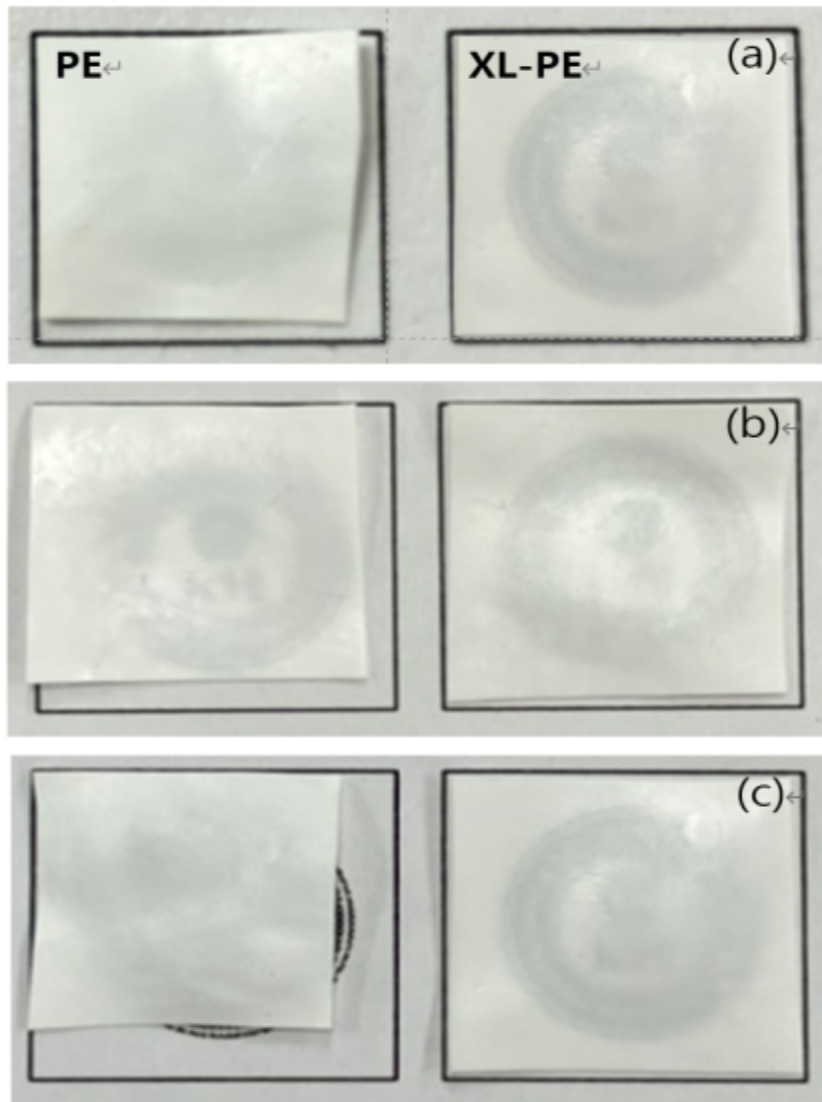


Figure 3. HRR curves of the crosslinked UHMWPE film.

**Table 5.** The MCC data of the crosslinked UHMWPE films

Draw ratio (%)	Treatment	Peak HR temperature (°C)	Peak HRR (W/g)	THR (kJ/g)
0	Uncrosslinked	302 / 430	293 / 333	38.1
400		309 / 388	150 / 407	40.9
800		293 / 384	123 / 314	41.9
0	Crosslinked	292 / 430	182 / 304	35.2
400		293 / 406	121 / 325	35.6
800		303 / 392	92 / 246	38.1



**Figure 4.** Effect of draw ratio on the thermal shrinkage; (a) 0%, (b) 400% and (c) 800%.

**Table 6.** Thermal shrinkage of the crosslinked UHMWPE films

Draw ratio (%)	Treatment	Shrinkage (%)		
		Length		Area
		MD	TD	
0	Uncrosslinked	5.5	4.7	9.9
400		9.2	8.6	17.1
800		16.5	18.2	31.7
0	Crosslinked	2.2	0	2.2
400		3.8	2.6	6.3
800		4.6	3.0	7.5

35%와 21% 만큼 감소한 것이다.

따라서 광가교하면 전체 UHMWPE의 분자량이 증가하므로 가연성 물질 생성을 위한 열분해 온도가 증가하고 연소 속도를 늦추어 화재 전파에 필요한 전체 연소 엔탈피를 감소시킨 것으로 보인다.

### 3.4 열수축

UHMWPE의 열수축 안정성을 평가하기 위해 90°C에서 1시간 동안의 열처리를 진행하였으며, 연신비와 광가교에 따른 면적 수축 결과를 Figure 4와 Table 6에 나타내었다. 미가교 시료가 800% 연신된 경우 17.4%의 면적 수축이 발생하지만, 가교된 경우 3.8%로 열수축이 감소하였다. 이는 연신 이후 원래 상태로 되돌아가려는 잔류응력을 가교결합 형성으로 고분자 사슬의 유동성이 제한되기 때문이다.

## 4. 결 론

겔연신 공정을 통해 UHMWPE 미세다공막을 제조하였으며, 연신비에 따라 강화되는 산소금지작용을 극복하기 위해 부피 증가에 비례하여 광개시제를 추가로 첨가하였고, 365nm UV-LED를 사용하여 조사하였으며, UHMWPE 필름에 가교 구조 도입을 통해 95% 이상의 겔화율을 달성하였다. 가교 구조의 도입으로 인해 열파단 온도는 16°C 증가하였으며, 열파단 신장율은 63% 증가하였다. 이는 가교 구조 도입에 기인하여 열적 안정성이 향상되었기 때문이다.

또한 마이크로 열량계를 이용한 연소성 평가로 연소열량의

감소를 통해 열 안정성이 향상된 것을 확인하였으며, 가교에 의해 분자량이 증가하여 열분해 온도가 증가하고 가연성 물질의 생성을 어렵게 되었기 때문에 사료된다. 광가교된 분리막은 90°C에서 1시간 동안 열처리 조건에서 열에 대한 면적 수축율이 17.4%에서 3.8%로 감소하였는데 이는 가교결합의 형성으로 연신에 의한 응력완화를 극복함으로써 형태 안정성이 강화되었기 때문이다.

## References

- O. V. Arzhakova, A. I. Nazarov, A. R. Solovei, A. A. Dolgova, A. Y. Kopnov, D. K. Chaplygin, P. M. Tyubaeva, and A. Y. Yarysheva, Mesoporous Membrane Materials Based on Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene: From Synthesis to Applied Aspects, *Membranes*, **11**, 834(2021).
- X. Wen, Z. Li, C. Yang, K. Yan, G. Wu, and D. Wang, Electron Beam Irradiation Assisted Preparation of UHMWPE Fiber with 3D Cross-linked Structure and Outstanding Creep Resistance, *Radiation Phys. Chem.*, **199**, 110370(2022).
- M. Hussain, R. A. Naqvi, N. Abbas, S. M. Khan, S. Nawaz, A. Hussain, N. Zahra, and M. W. Khalid, Ultra-High-Molecular-Weight-Polyethylene (UHMWPE) as a Promising Polymer Material for Biomedical Applications: A Concise Review, *Polymers*, **12**, 323(2020).
- Y. Li, H. He, Y. Ma, Y. Geng, and J. Tan, Rheological and Mechanical Properties of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene/High Density Polyethylene/Polyethylene Glycol

- Blends, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, **2**, 51(2019).
5. M. D. Babiker, C. Wan, B. Mansoor, Z. R. Usha, R. Yu, J. C. Habumugisha, W. Chen, X. Chen, and L. Li, Superior Lithium Battery Separator with Extraordinary Electrochemical Performance and Thermal Stability Based on Hybrid UHMWPE/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites via the Scalable Biaxial Stretching Process, *Composites Pt B: Engineering*, **211**, 108658(2021).
  6. H. Wang, L. Xu, J. Hu, M. Wang, and G. Wu, Radiation-Induced Oxidation of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Powder by Gamma Rays and Electron Beams: A Clear Dependence of Dose Rate, *Radiation Phys. Chem.*, **115**, 88(2015).
  7. H. Fouad, Experimental and Numerical Studies of the Notch Strengthening Behaviour of Semi-Crystalline Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Materials and Design*, **31**, 1117(2010).
  8. S. Aarya, P. Kumar, M. Bhatia, S. Kumar, J. Sharma, and J. Siddhartha, Gamma Rays Induced Modification in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE), *Adv. Polym. Technol.*, **2021**, 7013154(2021).
  9. N. F. Ayub, S. Hashim, J. Jamaluddina, and N. Adrus, New UV LED Curing Approach for Polyacrylamide and Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels, *New J. Chem.*, **41**, 5613(2017).
  10. V. Landry, P. Blanchet, G. Boivin, J. F. Bouffard, and M. Vlad, UV-LED Curing Efficiency of Wood Coatings, *Coatings*, **5**, 1019(2015).
  11. G. H. Koo and J. Jang, Depth-Gradient and Photoinitiator-Free Photocrosslinking of Poly(ethylene oxide), *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 2659(2012).
  12. L. Jégo, D. Milési, J. J. Robin, and C. J. Duhamel, Study of the Photocrosslinking of Ethylene Propylene Diene Monomer Terpolymer Under UV Irradiation, *Polym Engineer. Sci.*, **60**, 95(2020).
  13. L. Wang, F. Li, and Z. Su, Effective Thermal Conductivity Behavior of Filled Vulcanized Perfluoromethyl Vinyl Ether Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 2968(2008).
  14. B. P. Grady, Effects of Carbon Nanotubes on Polymer Physics, *J. Polym. Sci. Pt B: Polym. Phys.*, **50**, 591(2012).
  15. C. Luo, T. Atvars, P. Meakin, A. Hill, and R. Weiss, Determination of Initial and Long-Term Microstructure Changes in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Induced by Drawing Neat and Pyrenyl Modified Films, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11879(2003).

## Authors

**김정환** 금오공과대학교 소재디자인공학과 석사과정 학생  
**장진호** 금오공과대학교 소재디자인공학과 교수