Polymer, Korea). Published by the Polymer Society of Korea
Vol. 11, No. 1, 1987

초 고분자량 폴리에틸렌 초 연신 건조 겔 필름의 물성에 미치는 저 분자량 폴리에틸렌의 영향

김 경 현·최 철 림
한국과학기술원 고분자공정 연구실
(1986년 6월 5일 접수)

The Effect of Low Molecular Weight Polyethylene on Physical Properties in Ultra-Drawn Dried Gel Films of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene

Kyeong Hyeon Kim and Chul Rim Choe
Polymer Processing Laboratory, KAIST, P.O.Box 131, Cheongryng, Seoul, Korea
(Received June 5, 1986)

Abstract : To investigate the effect of low molecular weight species on the physical properties of ultra-drawn dried gel films, two different grades of PE with molecular weight of 800 and 300,000 were incorporated into UHMWPE. Dried cast films from 2wt% of polyethylene soultion were drawn by universal testing machine with controlled temperature chamber and their physical properties were observed : tensile strength and Young's modulus by Instron and crystalline melting behavior by DSC. The highest mechanical properties obtained are 2.3GPa in tesile strength at break and 110 GPa in Young's modulus, which are 10 times and 85 times greater than those from melt drawn film respectively. The drawability of dried gel film can be improved by blending UHMWPE with proper amount of LMWPE which may play an important role in easier processability without sacrificing mechanical properties.

서 론

지금까지 범용 결정성 고분자의 분자구조를 재 배열시켜 우수한 물성을 지니는 고분자 물질을 제조하는 방법에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다. 이 방법에는 주로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리옥시메틸렌, 나이론6, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등이 연구되고 있는데, 폴리에틸렌은 값이 저렴할 뿐만아니라 가볍고 분자구조 특성상 이론적으로 얻을 수 있는 물성이 매우 우수하기 때문에 가장 활발하게 연구되어 왔다. 지금까지 알려진, 분자구조 재배열법에 의해 고강도 PE섬유를 제조하는 방법으로는 (1) 초연신법[1] (2) 존 연신/열처리법[2] (3) 고상압출법[3] (4) 유동용액으로 부터의 결정화법[4] (5) 단결정 매트(mat) 연신법[5] (6) 건조 겔 필름 연신법[6~20]등이 있는데, 이들 방법은 공통적으로 고분자의 분자쇄를 가능한한 연신축 방향으로 효과적으로 배향시켜 응력이 분자쇄에 균일하게 분포되도록 하는 것으로서 가공방법에 따라 얻을 수 있는 물성들이 상당한 차이를 나타내는 것으로 보고되고 있다.

이중에서도 건조 겔 필름 연신법은 가장 우수

한 물성(인장강도=6GPa, Young's modulus=200 GPa)을 얻을 수 있는 방법 중의 하나이며[18] 특히 이에 대한 연구 결과는 연속공정이 가능하고 생산속도를 고속화할 수 있는 겔 방사(gel spinning)에 직접적으로 응용될 수 있다는 큰 장점이 있어 1970년대 후반이후 지금까지 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 또한 최근에는 실험실적인 단계를 넘어서 이의 공업화가 진행되고 있는데, 미국의 Allied사(Spectra-900), 네델란드의 DSM 사(Dyneema), 일본의 Mitsui사(Techmilon) 등이 아라미드 섬유나 탄소섬유의 물성에 견줄만한 고강도 PE섬유 시제품을 생산하고 있다.

본 연구는 건조 겔 필름 연신법을 이용하여 고강력 PE섬유의 제조방법을 고찰하고, 보다 나은 가공성을 구현하기 위하여 초고분자량 PE에 몇 가지 종류의 저 분자량 PE를 혼입하여 이들이 최대연신비와 물성에 미치는 영향에 대해서 고찰하였다.

실 험

재 료 : 사용된 기본 수지는 Mitsui사의 초고분자량 고밀도 폴리에틸렌이며 가공성을 향상시키기 위하여 분자량이 비교적 적은 2가지 종류의 폴리에틸렌을 첨가하였다. 이들의 특성은 Table 1과 같다. 용매로는 일본 순정 화학에서 제조된 decahydronaphthalene EP grade를 사용하였으며 분자량이 큰 PE용액의 산화 분해를 방지하기 위해 2,6-di-tert-butyl-p-cresol을 사용하였다.

필름 제조 및 연신 : 실험에 사용되는 필름은 크게 두가지로 나눌 수 있다. 첫째로 용융압축성형(melt compression molding)방법으로 제조한 것과 둘째로는 용액압축성형(solution compression molding)에 의한 것이다.

(ㄱ) 용융압축성형 : 100% Hizex Million 240M을 금형안에 넣고 가압한 상태로 175℃에서 15분 동안 용융시킨 뒤 물로 급냉시킨다.

(ㄴ) 용액압축 성형 : 초음파를 이용해 30분간 녹아있는 공기를 제거한 decalin에 대해 2wt%되게 폴리에틸렌을 넣고, 산화방지제를 폴리에틸렌에 대해 0.5wt% 첨가한 뒤 질소하에서 강하게 혼합시켜 주면서 150℃로 가열하여 1시간 동안 용해시켜 PE 용액을 제조하였다.

이 용액을 150℃의 금형안에 넣고 약간의 압력을 가해 필름형태로 만든 후 급냉시키면 coherent gel이 형성되며 그 뒤에 용매를 제거하게 되는데, 일반적으로 용매 제거 방법에 따라 연신비가 크게 달라지지 않는 것으로 알려져 있으나[10], void를 최소한으로 줄이고 균일한 필름을 제조하기 위해 자연 상태에서 30일 동안 건조시켰다. 본 실험에 사용된 2wt% 폴리에틸렌의 조성은 Hizex Million 240M만을 사용한 경우와 저분자량 폴리에틸렌을 첨가한 경우로 나눌 수 있는데 PE-A를 첨가했을 때는 첨가량이 5wt%에서 30wt%, wax를 첨가한 경우는 첨가량이 0.5wt%에서 5wt%이다.

연신공정은 온도조절장치가 부착된 인장강도 시험기를 사용하였다. 연신속도는 100mm/min로 하였으며, 최대 연신비는 25℃~120℃의 온도 범위에서 측정되었고 그 이외에 물성을 측정하기 위해 만든 시편은 모두 120℃에서 연신된 것을 사용하였다.

물성 측정 : 기계적 특성인 인장강도와 Young's modulus의 측정은 Instron 4201을 사용하였다. 시편의 길이는 50mm, cross-head speed는 5mm/min, Young's modulus는 strain이 0.4%일때 stress-strain curve의 기울기로부터 얻었다. 용융거동은 Du-Pont DSC-910을 이용하여 관찰하였으며 scanning 속도는 20℃/min이었다.

Table 1. Species of the PE and their Properties

PE	Mol.wt.	T_m	Density (g/cm^3)	Source
Hizex×Mollion 240M	3×10^6	143.68℃	0.9601	Mitsui
PE-A*	3×10^5	138.41℃	0.9449	대한유화
Wax	8×10^2	81.50℃	1.0162	Hoechst

* 저분자량 PE

결과 및 고찰

저분자량 PE의 첨가조성에 따른 최대연신비의 변화 : Fig.1과 2는 연신온도가 120℃일 때 첨가되는 저분자량 PE가 최대연신비에 미치는 영향을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와같이 저분자량 PE의 농도에 따른 경향은 분자량에 상관없이 비슷하다는 것을 알 수 있다. 즉 저분자량 PE를 첨가하면 처음에는 최대 연신비의 증가가 관찰되다가 어떤 농도 이상이 되면 현저히 감소된다. 최대 연신을 나타내는 저분자량 PE의 최적 조성은 분자량이 큰 PE-A의 경우 10% 정도, wax의 경우는 0.5%였으며 이와 같은 경향은 실험된 모든 온도에서 관찰할 수 있었다. 이와 같은 현상이 일어나는 것은 첨가되는 PE의 최적 조성까지는 저분자량 PE가 가소제 역할을 해서 최대 연신비를 보다 크게 하지만 저 분자량 PE의 조성이 그 이상되면 비상용성 때문에 저분자량 PE의 분리(segregation)현상이 심해지고 coil overlap되지 못한 분율이 많아져 이들이 결함으로 작용하기 때문으로 추정된다. 첨가되는 저분자량 PE의 분자량이 클수록 최대연신을 일으키는 최적 조성비가 커지는 현상으로 부터 coil overlap되지 못한 분자쇄가 결함으로 작용한다는 사실을 알 수 있다.

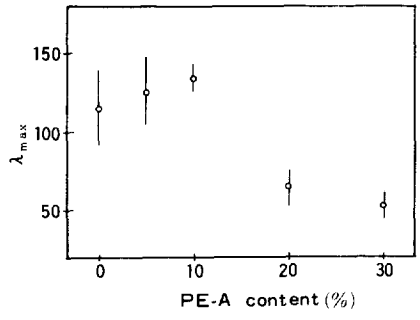

Fig. 1. Plot of maximum draw ratio, λ max vs. PE-A content at D.T.=120℃.

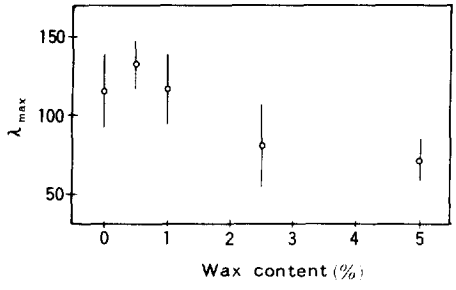

Fig. 2. Plot of maximum draw ratio, λ max vs. wax content at D.T.=120℃.

연신온도에 따른 최대연신비의 변화 : Fig.3과 4는 첨가되는 저 분자량 PE의 첨가조성에 따른 최대연신비의 변화를 온도별로 나타낸 것이다.

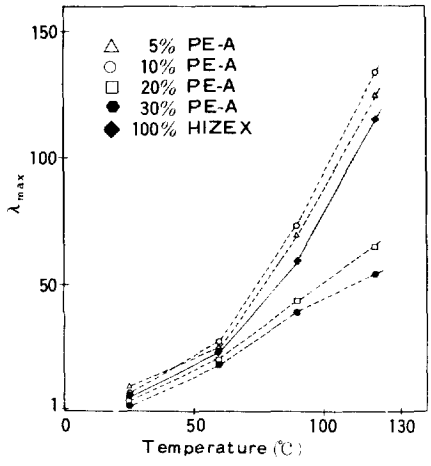

Fig. 3. Average maximum draw ratio, λ max vs. temperature curve(various PE-A contents).

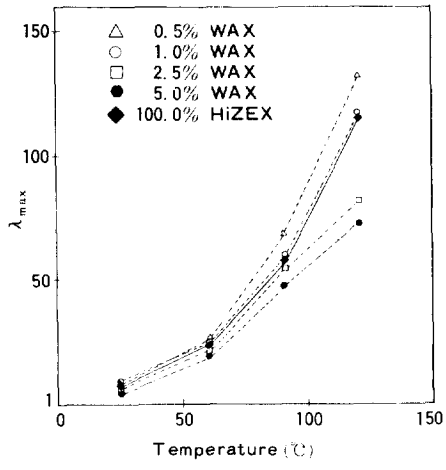

Fig. 4. Average maximum draw ratio, λ max vs. temperature curve(various wax contents).

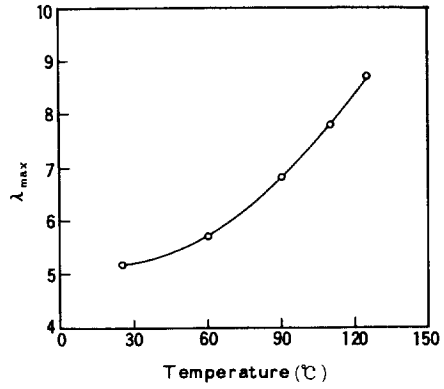

Fig. 5. Maximum draw ratio, λmax vs. temperature curve of melt compression molded films.

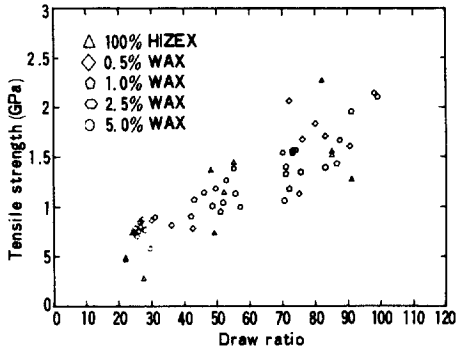

Fig. 7. Tensile strength vs. draw ratio curve with various contents of wax in comparison with 100 % HIZEX.

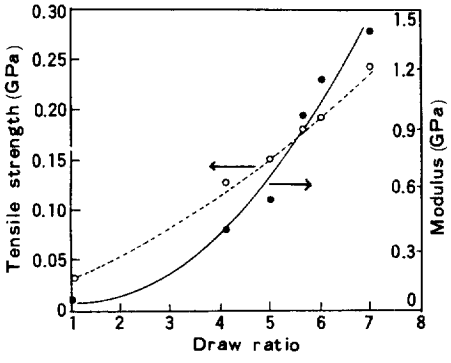

Fig. 6. Tensile strength and Modulus vs. draw ratio curve(100% HIZEX melt films).

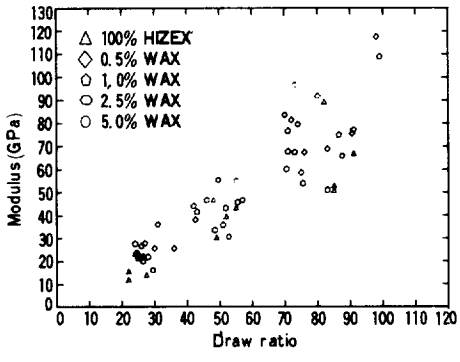

Fig. 8. Modulus vs. draw ratio curve with various contents of wax in comparison with 100% HIZEX.

연신온도가 높아지면 최대연신비가 증가되었고 저 분자량 PE의 첨가조성에 따른 최대연신비의 변화는 연신온도가 높을수록 두드러지게 나타난다. 최대연신이 일어나는 0.5% wax와 10% PE-A를 함유한 경우 120℃에서의 최대 연신비가 거의 150배에 달하게 되는 반면 Fig.5에서 알 수 있는 바와같이 용융압축성형필름의 경우에는 최대연신을 9이상 할 수 없게되므로 건조 겔 필름을 이용하면 용융 가공을 할 경우보다 16배 이상 최대연신비를 증가시킬 수 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 PE준 희박용액을 냉각시킴으로써 겔화-결정화가 일어나, 용융상태와는 다르게 소성흐름에 방해요소가 되는 분자쇄간 꼬임(entanglement)의 수가 크게 줄어들었기 때문으로 추정되고 있다.

인장강도 및 Young's Modulus : Fig.6은 용융압축 성형필름의 연신비에 따른 기계적 특성변화를 살펴본 것으로서 이 경우 최대연신비는 9이하였으며 연신비 7에서 인장강도는 0.24GPa 탄성률은 1.4GPa 밖에 얻을 수 없었다. Fig.7과 8은 wax를 첨가하여 사용하였을 때 연신비에 따른 인장강도와 탄성률의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 실험자료가 다소 분산되어 있지만 이들 특성이 첨가되는 wax의 양 보다는 연신비에 크게 의존되며 연신비에 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내어 인장강도는 2.4GPa, 탄성률은 120GPa까지 얻을 수 있

었다. 이러한 수치는 용융성형필름을 연신하여 얻을 수 있는 값보다 인장강도는 약10배, 탄성률은 약 85배 증가된 값이었다. 이와같이 연신비에 따라 인장강도와 탄성률의 직선적으로 증가하는 경향은 PE-A를 첨가한 경우에도 나타나 연신비 100근처에서인장강도는2.5GPa,탄성률은100GPa임을 확인할 수 있었는데 이러한 현상은 연신비가 증가함에 따라 분자쇄가 extended chain형태로 되고 응력을 균일하게 분산시키는 tie분자의 수가 증가하기 때문이다.[21]

Fig.9와 10은 연신비에 따른 인장강도와 탄성률의 변화를 첨가되는 저 분자량 PE의 양에 관계없이 저 분자량 PE의 종류에 따라 그린 그림이다. Fig.9와 10 그리고 앞에서 본 Fig.7과 8로부터 시편의 기계적 물성인 인장강도와 탄성률은 첨가되는 저 분자량 PE의 종류나 첨가되는 양보다는 연신비에 크게 의존됨을 알 수 있다. 따라서 연신비의 효율적인 증대가 보다 우수한 최종 물성을 얻을 수 있는 방법임을 확인할 수 있었다.

Fig.11과 12는 PE-A와 wax가 첨가된 시편들이 지니는 인장강도와 탄성률의 관계를 log scale로 나타낸 것인데 Van Krevelen이 구한 관계와 비교적 잘 일치하였다. Van Krevelen은 Modulus와 인장강도 사이에는 다음과 같은 관계가 있음을 밝혔다.[22]

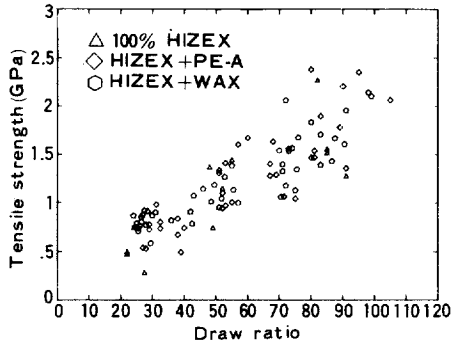

Fig. 9. Tensile strength vs. draw ratio curve with various contents of low mol.wt. PE in comparison with 100% HIZEX.

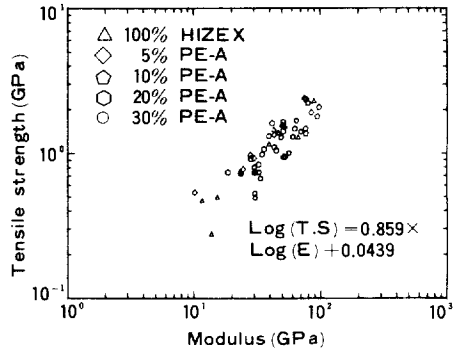

Fig. 11. Tensile strength vs. modulus curve(log-log) with various contents of PE-A in comparison with 100% HIZEX.

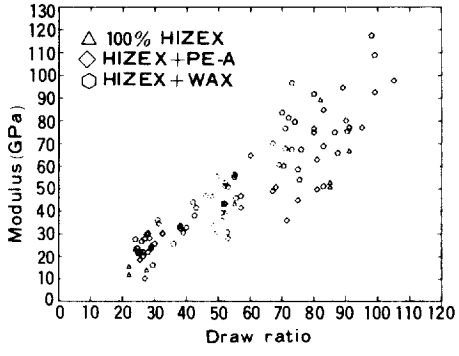

Fig. 10. Modulus vs. draw ratio curve with various contents of low mol. wt. PE in comparison with 100% HIZEX.

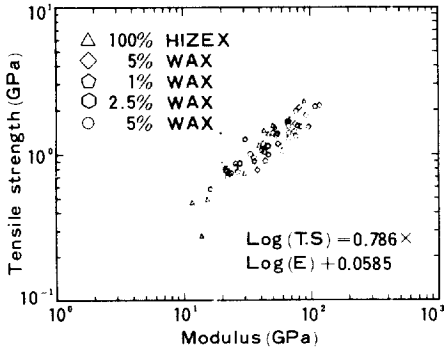

Fig. 12. Tensile strength vs. modulus curve(log-log) with various contents of wax in comparison with 100% HIZEX.

$\sigma = m \times E^n$(where n=0.8)

여기서 m은 상수, σ는, 인장강도, E는 Young's modulus이다.

Table 2는 Fig. 11과 12로부터 구한 m과 n값 그리고 탄성률을 250GPa로 외삽했을 때 얻을 수 있는 인장강도 값을 나타내고 있다. n값은 Krevelen의 값 0.8과 비교적 잘 일치하였으며 탄성률이 250GPa일때의 인장강도는 5GPa 정도로 Smith와 Lemstra 그리고 Matsuo등이 보고한 값과 상당히 잘 일치하고 있다. Smith와 Lemstra는 외삽에 의해서 탄성률이 250일때의 인장강도를 5~10GPa로 보고하였으며,[13] Matsuo는[18] 초고분자량 PE(Hercules 1900) 0.5wt% 용액을 사용하여 건조 겔 필름을 제조한 후 연신한 결과를 보고하였는데 연신비 300일때 탄성률이 216GPa, 인장강도는 6GPa이었다.

용융 거동 : Fig.13은 연신되지 않은 건조 겔 필름의 용융 거동을 보여주고 있다. Hizex Million 240M의 경우 136℃에서 한개의 뚜렷한 용융점이 나타났으며 저분자량 PE가 함유된 필름의 경우에도 136℃근처에서 용융점이 관찰되었으나 다만 Hizex Mollion 240M보다 용융점이 5℃가량 낮은 PE-A가 함유된 경우에는 이들의 부피분율이 많기 때문에 다소 용융점이 낮아지는 현상이 관찰되었고 이는 연신된 필름의 경우에도 볼 수 있었다.

한편 연신비를 증가시킴에 따라 Fig.14에서 볼 수 있는 바와같이 점차 용융점이 증가되어 142℃와 152℃근방에서 1개씩 두개의 용융점을 나타낸다. 이와같이 두개의 용융점을 보이는 것은 crystallites의 크기가 다르고 결정 부분의 복잡한 morphology에 기인된다고 추정되고 있다. Sakami et al[23]은 PE필름을 연신한 결과 얻어진 fibril은 세개의 결정 부분으로 이루어 졌음을 밝히고 fine crystallites와 highly oriented crystal은 비결정 부분의 분자쇄로 연결되어 쉽게 용융될 수 있기 때문에 저온에서 나타나는 첫번째 peak의 원인이 되며 여러번 rescanning하면 고온에서 나타나는 두번째 용융 peak가 점차로 사라짐을 보임으로써 두번째 용융점은 쉽게 용융될 수는 없지만 재 결정화 하기 쉬운 extneded chain crystal로 인해 생긴다고 보고하였다.

Table 2. The Tensile Strength at E=250GPa and the Value of m, n

Sample	m	n	σ at E=250GPa
Specimen with PE-A	0.0439	0.859	5.038
Specimen with wax	0.0585	0.786	4.485

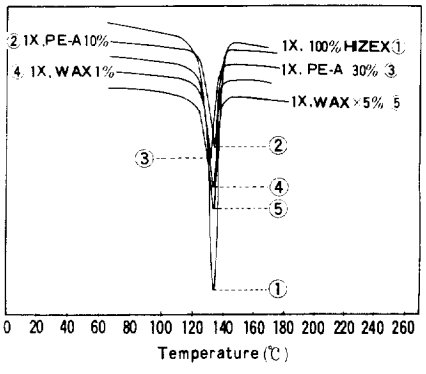

Fig. 13. Melting temperature of dried gel films with various contents of low mol.wt. PE in comparison with HIZEX.

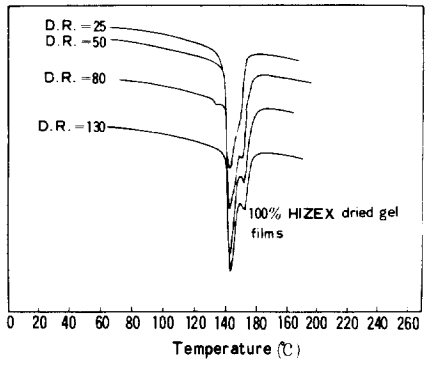

Fig. 14. Melting temperature of 100% HIZEX dried gel films with the draw ratio.

결 론

1. 초 고분자량 PE에 저분자량 PE를 첨가함으로써 건조 겔 필름의 연신비를 보다 향상시킬 수 있는 저 분자량 PE의 농도 범위가 존재하였으며, 이는 PE-A의 경우 10wt%까지 Wax는 0.5wt%까지이다.
2. 연신된 시편의 물성은 첨가된 저분자량 PE의 종류나 양 보다는 연신비에 의해 크게 좌우되었다. 따라서 우수한 물성을 얻기 위해서는 연신비의 효율적인 증대가 필수요건임을 알 수 있었다.
3. 건조 겔 필름을 사용하면 용융가공에 의해 제조된 필름으로부터 얻을 수 있는 것의 16배에 달하는 최대연신비를 얻음으로써 후자의 필름을 연신하여 얻을 수 있는 것보다 인장강도는 약 10배, Young's modulus는 약 85배가 증가되어 각각 2.4GPa 와 120GPa를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. G. Capaccio, A. G. Gibson, and I. M. Ward, "Ultra-High Modulus Polymer, chapter 1", Applied Science Publisher, Ltd.(1979).
2. M. Takahiro, N. Okui, and T. Sakal, *Sen-I Gakkaishi*, **40**, T-311(1984).
3. J. H. Southern and R.S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2305(1970).
4. P. J. Barbam, M. J. Hill, and A. Keller, *Colloid & Polym. Sci.*, **258**, 899(1980).
5. T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Tanaka, and R. S. Porter, *Polymer J.*, **15**, 327(1983).
6. P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Mater. Sci.*, **15**, 506(1980).
7. P. Smith and P. J. Lemstra, *Macromol. Chem.*, **180**, 2983(1979).
8. P. Smith and P. J. Lemstra, *Polymer*, **21**, 1341(1980).
9. P. Smith and P. J. Lemstra, *Colloid & Polym. Sci.*, **258**, 891(1980).
10. P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Polym. Sci.*, A2, **19**, 877(1981).
11. P. Smith and P. J. Lemstra, *British Polym. J.*, December, 212(1980).
12. P. Smith and P. J. Lemstra, *Colloid & Polym. Sci.*, **259**, 1070(1981).
13. P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Polym. Sci.*, **A2 19**, 1007(1981).
14. P. Smith and P. J. Lemstra, *Macromolecules*, **16**, 1802(1983).
15. M. Matsuo and R. St. John Manley, *Macromolecules*, **15**, 985(1982).
16. M. Matsuo and R. St. John Manley, *Macromolecules*, **16**, 1500(1983).
17. M. Matsuo and R. St. John Manley, *Macromolecules*, **16**, 1505(1983).
18. M. Matsuo, K. Inoue and N. Abumiya, *Sen-I Gakkaishi*, **40**, T-275(1984).
19. M. Matsuo, *J. Soc. Rheol., Japan*, **13**, 4(1985).
20. M. Matsuo and C. Sawatari, ISF-85, PI-34 20-24 August, 1985, Hakone, Japan.
21. R. W. Nones, J. R. Martin, and J. F. Johnson , *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 205(1982).
22. D. W. Van Krevelen, "The Properties of Polymers ", 2 nd Ed., p300, Elsevier, Amsterdam (1976).
23. H. Sakami, T. Izushi, and Iida, *Kobunshi Ronbunshu*, **38**, 193(1981).