

고강도 폴리에틸렌 섬유

장 정 식 · 문 성 인

1. 서 론

고강도 폴리에틸렌 섬유(Ultra high modulus polyethylene fiber)는 가장 최근에 개발된 고성능 유기 섬유로 고분자량을 가진 선형 폴리에틸렌의 용액으로부터 겔방사(gel spinning) 방법에 의해 제조되는 섬유이다. 이 공정은 높은 배향구조를 가진 섬유를 생성하는데 이 섬유는 용융방사 폴리에틸렌 섬유(melt spun polyethylene fiber)에 비해서 대단히 높은 용융온도를 가지고 있다. 물성 측면에서 보면 고강도 폴리에틸렌 섬유는 비강도면에서는 지금까지 상업적으로 시판되는 섬유중에서 가장 높은 값을 가지며 비탄성율도 고탄성율 탄소섬유의 수준에 이르고 있다. 비탄성율과 비강도는 여러가지 응용분야에 있어서 중요한 물성으로 이와 같은 물성이 뛰어난 고강도 폴리에틸렌 섬유는 사용온도가 비교적 낮은 여러분야에서 그 응용범위가 급격히 넓어질 것으로 기대된다. 특히 고강도 폴리에틸렌 섬유는 충격에너지흡수력이 좋으므로 특히 impact loading을 받는 분야에의 응용이 활발히 진행 중이다. 또 다른 응용분야로는 이 섬유의 비강도가 좋기 때문에 높은 강도가 요구되는 압력용기 같은 분야에서 무게감량을 할 수 있기 때문에 우수한 소재로 각광받고 있다. 또한 고강도 폴리에틸렌 섬유는 레이더나 X-ray에 감지당하지 않고 전기에도 절연성을 가지고 있으며 첨가제를 혼합하여 이러한 특성들을 변화시킬 수 있기 때문에 레이더 돔이나 전자기 차폐막으로도 이용이 가능하다.

앞서 언급했듯이 고강도 폴리에틸렌 섬유가 여러가지 우수한 물성을 가지고 있기는 하나 복합재료 제조시 매트릭스 수지와의 계면결합력이 불량한 것이 심각한 문제점으로 지적되고 있다. 이에 계면결합력 향상을 위한 여러가지 연구가 활발히 진행되어오고 있으며 연구는 주로 섬

유표면의 개질화를 중심으로 행해지고 있다.

본 고에서는 그 응용분야가 갈수록 증가하고 있는 고강도 폴리에틸렌 섬유의 생산방법, 여러가지 물성, 장단점들에 대해서 고찰해 보겠으며 또한 고강도 폴리에틸렌 섬유에서 가장 문제로 지적되고 있는 수지와의 결합력향상을 위한 표면개질화 방법들에 대해서도 고찰해 보겠다.

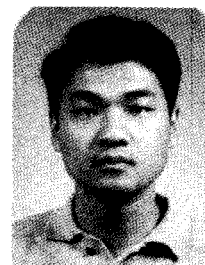
2. 제조방법

폴리에틸렌은 chain folding에 의해 결정화되려는 성질을 가졌기 때문에 일반적인 방법으로 제조한 폴리에틸



장정식

1974~ 서울대학교 공업화학과 공학사
1978
1981~ 서울대학교 대학원 공학석사
1983
1984~ Case Western Reserve University 공학박사
1988
1988~ 한국과학기술연구원 고분자연구부 선임연구원
1991
1991~ 서울대학교 공업화학과 교수
현재



문성인

1988~ 서울대학교 공업화학과 공학사
1992
1992~ 서울대학교 대학원 공학석사
1994
1994~ 서울대학교 공업화학과 박사과정
현재

Ultra High Modulus Polyethylene Fiber

서울대학교 공업화학과(Jyongsik Jang and Sung-In Moon, Department of Chemical Technology, Seoul National University, Kwanakgu, Shilimdong 56-1, Seoul, Korea)

렌 섬유는 우수한 물성을 가지지 못한다. 고강도 폴리에틸렌 섬유는 이와 달리 완전한 chain extension과 chain orientation을 갖도록 하는 제조방법을 통해서 월등히 우수한 물성을 갖도록 된다.

범용 폴리에틸렌의 경우 분자량이 보통 5만에서 수십 만인데 비해 초고분자량 폴리에틸렌의 경우 분자량이 1~5백만 정도이며 초고분자량 폴리에틸렌의 경우가 결정화도 및 결정함량이 더욱 높다.

Chain orientation을 유도하기 위해 용융방사(melt spinning)와 연신(drawing)을 사용할 수 있으나 이는 고유의 사슬엉킴(chain entanglement)으로 인해 저분자량의 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)에만 적용가능하며 얻을 수 있는 탄성율도 50 GPa정도가 한계이다.

초고분자량 폴리에틸렌에서의 엉킴 농도는 고분자를 150 °C에서 decalin이나 paraffin oil에 5~10 wt% 정도로 녹임으로써 줄일 수가 있는데 이를 HDPE의 녹는점 이하로 냉각시키면 disentangled state가 유지되어 있는 porous crystallized gel이 형성된다. 이 gel을 방사후 초연신하면 인장 강도가 약 3 GPa, 탄성율이 약 170 GPa 인 섬유를 얻을 수 있다. 그림 1에 겔 방사에 의한 고강도 폴리에틸렌 섬유 제조공정을 나타내었다.

현재 상업적으로 시판되고 있는 고강도 폴리에틸렌 섬유에는 미국 Allied-Signal사의 Spectra fiber, 네덜란드 DSM사의 Dyneema, 일본 Petrochemical사의 Tekmilon 등이며 Spectra와 Dyneema는 gel spinning 방법을 통해서 생산되고 있다.

2. 고강도 폴리에틸렌 섬유의 제반 물성

표 1에 강화재로 가장 널리 사용되는 섬유들의 물성자

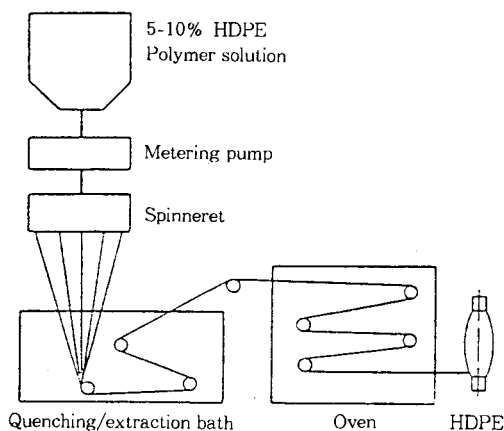


그림 1. 겔 방사에 의한 고강도 폴리에틸렌 섬유 제조공정.

료가 제시되어 있다. 고강도 폴리에틸렌 섬유의 경우 강도와 탄성율면에서 보면 다른 섬유에 비해서 월등히 우수한 물성을 보이지는 못하고 있다. 그러나 밀도가 낮기 때문에 비강도와 비탄성율면에서는 기존의 어느 강화재도 보여주지 못한 우수한 물성을 나타내고 있다. 이를 잘 보여주는 것이 그림 2인데 고강도 폴리에틸렌 섬유가 비강도와 비탄성율면에서 가장 우수한 섬유임을 알 수 있다.

그림 3과 4에 Spectra fiber의 탄성율과 강도의 온도에 따른 변화를 나타내었다. 초고분자량 폴리에틸렌은 열가소성수지이기 때문에 온도가 증가하면 탄성율과 강도가 감소한다. 그림 3에서 보면 Spectra 1000의 경우 약 100 °C이하의 온도에서는 Kevlar fiber에 비해 인장강

표 1. 고성능 강화섬유의 물성비교

Fiber		Producer	Modulus (GPa)	Strength (GPa)	Elongation (%)	Density (g/cm ³)
UHMPE	Spectra 900	Allied	119	2.6	3.5	0.97
	Spectra 1000	Allied	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
Carbon HM			390	2.6	0.6	1.86
Aramid			130	2.8	2.5	1.44
S-glass			51	4.6	5.4	2.49

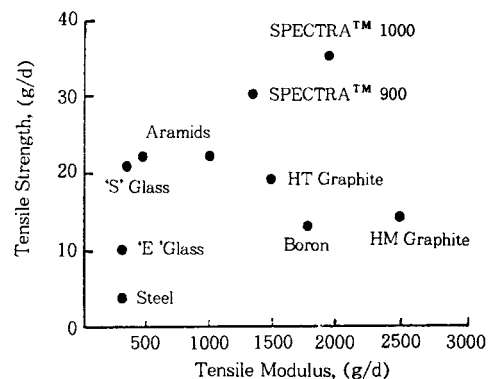


그림 2. 강화섬유의 비강도와 비탄성율.

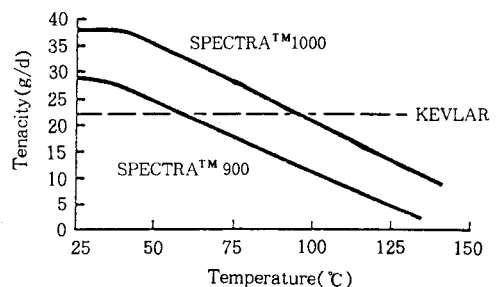


그림 3. 온도에 따른 고강도 폴리에틸렌 섬유의 강도변화.

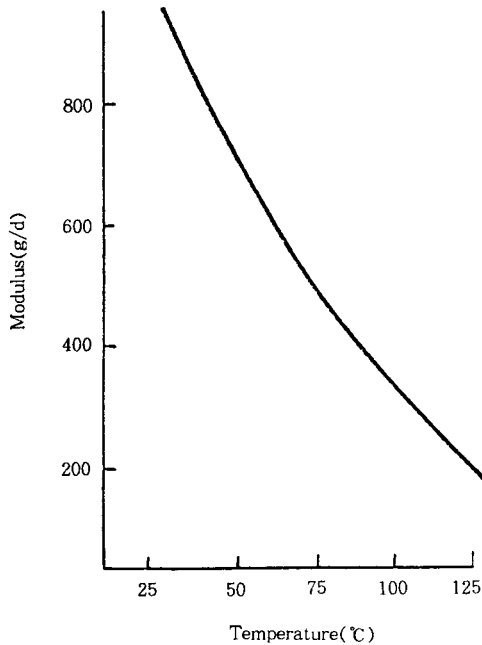


그림 4. 온도에 따른 고강도 폴리에틸렌 섬유의 탄성율변화.

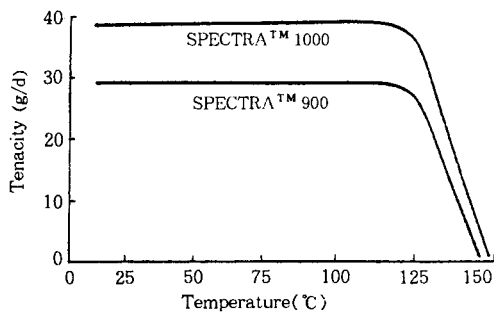


그림 5. 고온후 냉각시 고강도 폴리에틸렌 섬유의 강도회복.

도가 우수하나 그 이상의 온도에서는 그 이하로 인장강도가 떨어진다. 이러한 이유로 Spectra fiber의 경우 80~90 °C이상의 온도에서 장시간 하중을 받는 용도로는 사용할 수가 없다.

그러나, 높은 온도에서 짧은 시간동안 하중을 받은 후 다시 상온으로 냉각되었을 경우에는 원래의 물성을 거의 완전히 회복한다. 그림 5와 6에 고온에서 annealing시킨 후 상온으로 냉각시켰을 때 강도와 탄성율의 복원 정도를 나타내었다. Spectra fiber의 경우 결정화도가 크기 때문에 melting이 일어나지 않는 한 상온으로 냉각시 원래의 구조를 회복하므로 다시 상온에서의 물성치를 나타내는 것이다. 그림에서 보면 125 °C이상의 온도로 처리시 강도와 탄성율의 복원이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 melting point근처의 온도에서 extended chain의 비가역적 이동으로 인해서 구조상의 복원이 불

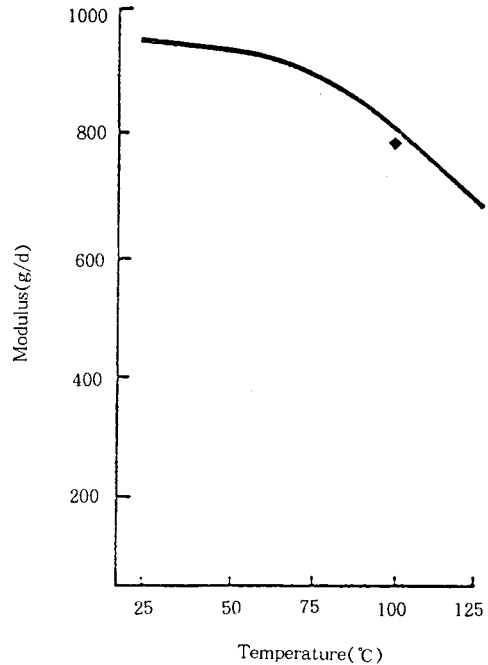


그림 6. 고온후 냉각시 고강도 폴리에틸렌 섬유의 탄성율회복 (♦ denotes property after boiling water treatment).

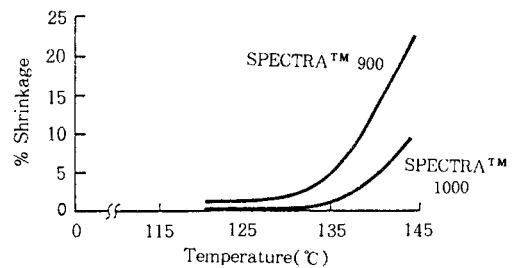


그림 7. 온도에 따른 고강도 폴리에틸렌 섬유의 수축정도.

가능해지기 때문이다.

그림 7에 온도에 따른 수축정도를 나타내었는데 130 °C이하의 온도에서는 매우 안정함을 볼 수 있다. 이 자료로부터 효과적인 제조공정온도를 설정할 수 있는데 효과적인 fabric setting 온도는 130~140 °C이고 안전한 복합재료 제조온도는 130 °C 이하이다.

폴리올레핀 섬유의 경우 하중을 지속적으로 받을 경우 치수안정성이 불량한 것이 심각한 문제이다. Spectra fiber의 경우도 aramid fiber에 비하면 creep properties가 상당히 떨어진다. 그림 8에 여러가지 조건에서의 creep data를 나타내었다. 만약 creep 현상을 원하지 않는 응용분야에 Spectra fiber를 사용하고자 한다면 carbon fiber나 Kevlar fiber와 같은 다른 섬유와의 이종복합재료화(hybridization)에 의해 creep properties를 개선할 수 있다.

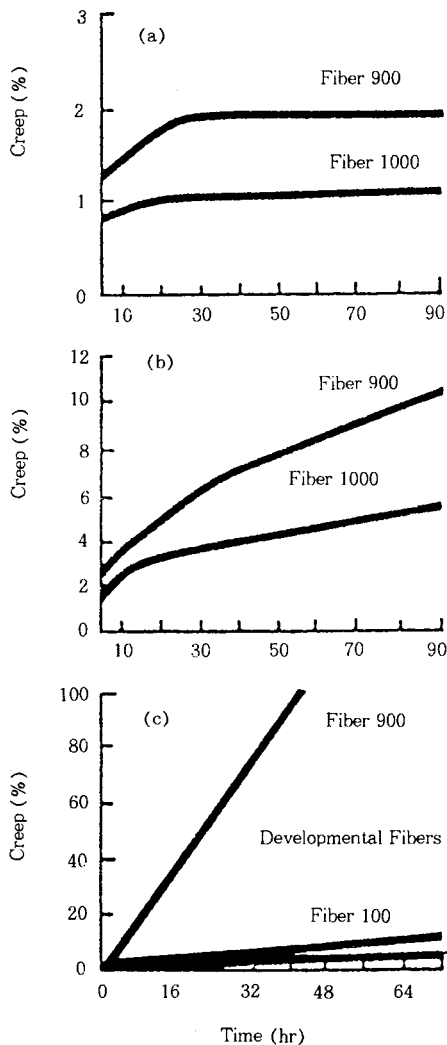


그림 8. 고강도 폴리에틸렌 섬유의 크리프 : (a) 상온, 10% 하중(3-4g/d); (b) 상온, 30% 하중(9-12g/d); (c) 고온(160°F, 3.2g/d).

열가소성 수지임에도 불구하고 매우 높은 분자량과 특히 높은 결정화도로 인해서 각종 용매에 대한 내화학성이 아주 우수하다. 또한 화학구조상으로도 methylene unit의 화학적 비활성과 가수분해가능한 결합의 부재로 인해서 더욱더 안정해진다. 표 2에 Spectra fiber와 aramid fiber의 강도 유지 자료를 나타내었다.

마모 저항성(Abrasion resistance)은 많은 용도에 있어서 중요한 인자이다. Spectra fiber의 경우 마모 저항성이 매우 우수한데 일반적으로 마모 저항성은 섬유의 탄성율이 감소할수록 증가하는 것으로 알려져 있으나 Spectra fiber의 경우 이와는 정반대 현상을 나타내며 이는 마찰계수(friction coefficient)가 매우 낮기 때문이다.

표 2. 여러 가지 화학약품에 노출 후 고강도 폴리에틸렌 섬유와 아라미드 섬유의 강도 유지

Agent	% Strength Retention 6 Months	
	Spectra®	Aramid
10% Detergent	100	100
Hydraulic Fluid	100	100
Sea Water	100	100
Distilled Water	100	100
Kerosene	100	100
Gasoline	100	93
1M Hydrochloric Acid	100	40
Glacial Acetic	100	82
5M Sodium Hydroxide	100	42
Ammonium Hydroxide	100	70
Perchloroethylene	100	75
Hypophosphite Sol'n	100	79
Clorox	91	0
Toluene	100	72

표 3. 고강도 폴리에틸렌 섬유의 장단점

Advantages	Disadvantages
Modulus	Temperature limit
Strength	Creep
Density	Adhesion
Abrasion resistance	
Impact resistance	
Electric properties	
Moisture insensitivity	
Chemical resistance	
UV resistance	
Flex life	

표 3은 고강도 폴리에틸렌 섬유의 장단점을 주로 aramid fiber와의 비교를 위주로 작성한 것으로 사용은 도가 제약을 받지 않는 응용분야에서는 creep와 adhesion을 개선한다면 아주 우수한 소재를 구성할 수 있다.

4. 계면 결합력 향상을 위한 표면개질화 방법

복합재료에 강화재와 매트릭스 수지 못지 않게 중요한 것이 강화재와 수지간의 계면결합력인데 고강도 폴리에틸렌 섬유의 경우 표면에너지가 낮고 표면이 화학적으로 inert해서 매트릭스 수지와와의 계면이 취약하다는 단점을 가지고 있다. 이런 단점을 보완하기 위해서 여러가지 표면처리 방법이 도입되어 왔다.

Ward와 그의 동료들에 의해서 행해지던 초기의 연구는 주로 저분자량 폴리에틸렌을 이용한 melt-spun fiber를 이용하여 진행되었다. 그러나 현재 상업적으로 시판되고 있는 Dyneema나 Spectra fiber같은 경우는 초고분자량을 가진 폴리에틸렌을 gel-spinning함으로써 얻고 있으며 최근의 연구는 이 섬유들을 가지고 행하는 것이

일반적이다.

대부분의 연구가 섬유자체 물성에 별로 영향을 끼치지 않는 gas phase plasma treatment를 중점적으로 다루고 있으며, 그 밖에도 질산 등을 이용한 액상처리, 특정 수지와와의 결합을 위한 coating내지 deposition 등의 방법들이 이용되고 있다.

Ward 등은 여러가지 종류의 고강도 폴리에틸렌 섬유에 산소플라즈마를 처리하여 에폭시를 resin으로 이용하여 계면결합력을 측정해 보았는데 melt spinning fiber에 비하여 gel spinning fiber가 더 낮은 계면결합력을 보였으며 이는 gel spinning fiber의 직경이 더 크기 때문인 것으로 언급했다. 또한 Spectra fiber를 산소플라즈마로 처리시 에폭시와의 접촉각은 $8\sim 11^\circ$ 에서 $3\sim 5^\circ$ 로 감소함을 보였으나 계면결합력이 젖음성향상에만 기인하는 것이 아님도 주장했다. 이들은 계면결합력 향상이 주로 weak boundary layer의 제거에 기인함을 주장했으며 Spectra fiber의 경우 표면에서 crosslinking도 비교적 많이 일어남을 보였다.

Kaplan 등은 Spectra 900과 amine cured epoxy로 unidirectional과 woven fabric composite를 제조했다. Yarn은 continuous plasma system으로 처리했는데 처리가스는 산소였으며 출력은 350 W이하로 유지하였다. Unidirectional composite의 경우 ILSS가 8에서 31 MPa로 증가하였으며, woven fabric composite의 경우 5-6 MPa에서 13-15 MPa로 증가하였다. 이 경우 섬유자체의 인장강도는 10% 정도 손상됐으며, 인장탄성율은 증가하고 elongation at break는 감소하는 것으로 보고했다. 탄성율의 증가는 표면에서 crosslinking이 일어나기 때문인 것으로 설명했다. 또한 plasma treated fiber의 표면을 FT-IR로 분석한 결과 섬유표면에 ketones, ethers, esters와 secondary alcohols가 생기며 에폭시와의 반응시 alcohol의 양이 감소하는 것을 보였다. 정확한 반응 메커니즘이 제시되지는 않았지만 etherification을 통한 화학결합이 일어난다는 것은 일반적으로 동의되고 있다. 그러나 이 주장에는 다소 문제가 있는데 hydroxyl group이 epoxy ring과 반응하는 경우 hydroxyl group의 손실과 동시에 한개의 hydroxyl group이 생기며 또한 autocatalytic 반응의 경우 반응의 진행과 동시에 hydroxyl group의 절대량은 증가해야 한다는 견해가 있으며, 따라서 plasma treated 고강도 폴리에틸렌 섬유와 epoxy와의 반응에 대한 직접적인 증거는 아직은 없는 상태이다.

Holmes와 Schwartz는 oxidizing plasma가 아닌 ammonia plasma를 사용하여 polyethylene surface를 ammination시켰는데 출력을 50~150 W로 변화시켜가며 1~10분간 처리했다. 에폭시에 대한 결합의 세기는 T-peel test에 의하여 행해졌는데 이 방법은 fabric의 기

하학적 모양에 영향을 받기 때문에 그 결과는 정성적으로만 사용해야 한다. 이들은 결합력의 향상을 주로 젖음성향상에서 기인하는 것으로 보았다.

고강도 폴리에틸렌 섬유의 경우 longitudinal tensile strength가 2.3 GPa인 것을 고려해서 transverse tensile strength를 계산해 보면 약 20 MPa정도가 나온다. 만약 chain간의 entanglement가 없다면 transverse properties는 dispersion force에 의해서 결정되게 된다. Bond energy를 가지고 계산해본다면 fiber의 transverse tensile strength를 증가할 정도의 계면결합력은 유도할 수 있으므로 Spectra fiber의 경우보다 더욱 우수한 물성의 구현을 위해서는 섬유표면의 활성을 증가시키는 처리방법보다는 섬유의 transverse tensile strength를 증가시켜 줄 수 있는 처리방법의 개발이 더욱 중요하다고 볼 수 있다.

대부분의 표면개질연구가 에폭시수지와 높은 결합력 구현을 이루기 위해서 행하여져 왔지만 unsaturated polyester나 vinyl ester resin과의 결합력향상을 위한 연구도 활발히 진행되어져 왔으며 방탄특성을 극대화하기 위한 분야의 연구에서는 수지내의 이중결합과의 결합력향상이 훨씬 중요한 연구분야이다.

Ladizesky와 Ward는 산소플라즈마를 처리한 melt spun fiber의 경우 styrene crosslinking polyester resin과의 계면결합력이 에폭시의 경우와 거의 변화가 없는 것을 보였으며, 이로부터 micropitting에 의한 mechanical interlocking은 계면결합력향상에서 주된 기여인자임을 주장했다.

앞에서 고강도 폴리에틸렌 섬유와 matrix resin간의 계면결합력을 증진시키기 위한 여러가지 방법을 살펴보았는데 가장 널리 사용하는 방법이 플라즈마 처리임을 알 수 있었다. 지금까지의 표면개질연구가 ring opening reaction에 의해서 중합이되는 epoxy resin을 중심으로 행해져왔지만 이외에 이중결합의 라디칼반응에 의해서 경화반응이 진행되는 불포화 폴리에스테르, 비닐에스테르 등의 수지와와의 결합력 증진에 관한 연구가 점차 활발히 진행되고 있다.

표면개질의 주요 관점은 섬유의 표면에 매트릭스 수지와 효과적인 화학결합을 할 수 있는 작용기를 도입하는 것이라고 요약할 수 있겠다. 여기에서 중요한 점이 어떠한 방법을 통해서 섬유자체의 물성저하를 최소한으로 줄이면서 또한 transverse strength를 증가시키며 원하는 작용기를 적절히 도입하는가 하는 것이다.

5. 맺음말

이상에서 고강도 폴리에틸렌 섬유의 생산에서 표면개

질까지의 개괄적인 내용을 살펴보았다. 결론적으로 고강도 폴리에틸렌 섬유는 사용온도와 크리프특성에 의해 제약을 받지만 않는다면 모든면에서 우수한 물성을 가진 소재로 사용할 수 있으며, 복합재료에 적용시 계면 결합력이 문제가 되나 적절한 표면처리에 의해 이 문제 또한 극복할 수 있다. 현재까지는 비싼 가격에 의해 그 응용범위가 주로 군수용으로 제한을 받고 있지만 가격면에서 경쟁력이 생긴다면 여러분야에서 다른 고성능 섬유들과 경쟁을 벌일 것으로 예상된다.

또한 본 고에서는 주로 복합재료에의 적용이라는 관점에서 기술했지만 고강도 폴리에틸렌 섬유의 경우 섬유자체의 우수한 물성으로 인해서 섬유상으로도 로우프, 장갑 등 여러 가지 분야에 응용되고 있다는 점을 언급하는 바이다.

참 고 문 헌

1. P. J. Barham, A. Keller, *J. Mater. Sci.*, **20**, 2281 (1985).
2. D. C. Prevorsek, "Ultrahigh Modulus/Strength Polyethylene Fibers and Composites", *Reference Book for Composite Technology*, ed by Stuart M. Lee, Technomic Publishing co. Inc., (1989).
3. Donald F. Adams, Richard S. Zimmerman, Heh-won Chang, 30th International SAMPE Symposium, 280 (1985).
4. Grame A. George, "Surface Modification and Analysis of Ultra-high-modulus Polyethylene Fibres for Composites", *Polymer Surfaces and Interfaces II*, ed by W. J. Feast, H. S. Munro and R. W. Richards, John Wiley & Sons Ltd., (1993).
5. B. Tissington, G. Pollard, I. M. Ward, *J. Mater. Sci.*, **26**, 82 (1991).
6. S. L. Kaplan, P. W. Rose, H. X. Nguyen, H. W. Chang, *Proceedings of the 33rd International SAMPE Symposium*, 551 (1988).
7. H. X. Nguyen, G. Riahi, G. Wood, A. Poursartip, *Proceedings of the 33rd International SAMPE Symposium*, 1721 (1988).
8. S. Holmes, P. Schwartz, *Comp. Sci. Technol.*, **38**, 1 (1990).
9. N. H. Ladizesky, I. M. Ward, *Comp. Sci. Technol.*, **26**, 169 (1986).
10. S. Gao, Y. Zeng, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2093 (1993).
11. A. Taboudoucht, R. Opalko, and H. Ishida, *Polym. Comp.*, **13**, 81 (1992).
12. R. S. Porter, T. Kanamoto, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 266 (1994).
13. N. H. Ladizesky, I. M. Ward, *J. of Mater. Sci.*, **24**, 3763 (1989).
14. T. Peijs, H. A. Rijsdijk, J. M. M. de Kok, and P. J. Lemstra, *Comp. Sci. Technol.*, **52**, 449 (1994).
15. 장정식, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 437 (1993).
16. C. R. Choe, J. Jang, "Controlled Interphase in Composite Materials", ed by H. Ishida, p97, Elsevier Science Publishing Co., Inc. (1990).
17. J. Jang, S. Moon, *Polym. Comp.*, **16**, 325 (1995).
18. N. X. Nguyen, G. Riahi, G. Wood, and A. Poursatip, 33rd International SAMPE Symposium, Anaheim, CA., **33**, 1721 (1988).
19. P. Masse, J. P. Cavrot, P. Francois, J. M. Lefebvre, and B. Escaig, *Polym. Comp.*, **15**, 247 (1994).
20. H. Rostami, B. Iskandarani, and I. Kamel, *Polym. Comp.*, **13**, 207 (1992).
21. C. Della Volpe, L. Fambri, R. Fenner, C. Migliaresi, and A. Pegoretti, *J. of Mater. Sci.*, **29**, 3919 (1994).
22. B. Tissington, G. Pollard, I. M. Ward, *Comp. Sci. Technol.*, **44**, 197 (1992).