

연신비와 첨가제 CaCO₃가 PE 모노필라멘트의 물성에 미치는 영향

박은정·김일진^{1,2)}·이동진¹⁾·김정수¹⁾·이영희^{2)†}

해성엔터프라이즈(주)

¹⁾한국신발피혁연구원

²⁾부산대학교 유기소재시스템공학과

Effects of Draw Ratio and Additive CaCO₃ Content on Properties of High-Performance PE Monofilament

Eun-Jeong Park, Il-Jin Kim^{1,2)}, Dong-Jin Lee¹⁾, Jung-Soo Kim¹⁾, and Young-Hee Lee^{2)†}

HAESUNG ENTERPRISE CO., LTD; Busan, Korea

¹⁾Korea Institute of Footwear and Leather Technology; Busan, Korea

²⁾Dept. of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University; Busan, Korea

Abstract: The effect of draw ratio (8, 10, 12, 14 times) and additive CaCO₃ content (0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, and 3.0 wt%) on the properties of high-performance PE monofilament was investigated in this study. As the draw ratio increased (8–14 times), the melting enthalpy (ΔH_f), crystallinity, specific gravity, and tensile strength increased significantly. However, the draw ratio had little effect on the melting temperature (T_m) and crystallization temperature (T_c). The seawater fastness (stain and fade) of the hydrophobic PE monofilament prepared in this study showed an excellent grade of 4–5 in all draw ratios. To investigate the effect of the additive CaCO₃ content on the properties of high-performance PE monofilament, the draw ratio was fixed at 14 times. It was found that the tensile strength of the PE monofilament sample containing 0.5 wt% of CaCO₃ was much greater compared to the sample without CaCO₃, but the elongation of the sample containing 0.5 wt% of CaCO₃ was much less than the sample with 0 wt% CaCO₃. However, in the case of the sample containing more than 0.5 wt% CaCO₃, the tensile strength slightly decreased and the elongation slightly increased as the CaCO₃ content increased. The seawater fastness (stain and fade) of the hydrophobic PE monofilament showed excellent grades of 4–5, regardless of the amount of additives. From the above results, it was found that the maximum draw ratio of 14 times with an additive of 0.5 wt% CaCO₃ are the optimal conditions for manufacturing high-performance marine fusion materials with various fineness (denier) with high strength and low elongation.

Key words: high-performance marine fusion materials (고성능 해양용복합소재), metallocene-catalyzed high density polyethylene (메타로센 촉매로 합성한 고밀도 폴리에틸렌), mono filament (모노필라멘트), draw ratio (연신비), additive content (첨가제 함량)

1. 서 론

해양산업 분야는 국제 환경규제강화에 따른 이산화탄소 배출 감소, 연비향상, 경량화를 위한 기술적 수요가 증대되고 있으며, 최근 세계 해양 산업이 빠르게 성장함에 따라 해양 산업과 융복합 소재를 활용한 산업 분야가 각광받고 있다. 특히 해양 산업의 경우 구조물 및 선박에 대한 개발은 과거부터 활발

히 진행되고 있으나, 소재 부분에 대한 연구 개발은 매우 미흡하므로 해양 산업에 널리 사용될 수 있는 내염수성 및 친환경성을 지니는 해양 소재에 대한 연구 개발이 필요하다. 해외에서는 다양한 고성능 소재를 이용하여 해양 환경에 적합한 해양용복합소재 제품화 기술 개발이 진행되고 있으며, 관련 고분자 수지, 섬유 기반 복합소재 등의 시장도 크게 확대되고 있다. 또한 해양 산업 분야의 경우, 각종 수송기기의 경량화 추진으로 금속을 대체하는 섬유 기반 복합재 시장이 급속도로 성장해 감에 따라 고성능 및 내환경 특성을 보유한 섬유의 수요가 급격히 증가하고 있으며 이에 대한 고기능성 소재의 요구도 증대되고 있는 추세이다(Korea Textile Development Institute, 2006; Kwon & Kim, 2015).

해양용 융복합 소재는 염수 조건, 흡습 조건, 내마모성, 저온 강도, 경량성 등의 해양 환경에 제품의 기능을 유지하고 성능

†Corresponding author; Young-Hee Lee

Tel. +82-51-510-3976, Fax. +82-51-512-8175

E-mail: youngheelee@pusan.ac.kr

© 2021 (by) the authors. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

을 향상 시키기 위한 기반 소재를 말한다. 또한 선박, 수상 구조물, 네트, 해양 방재 등의 관련 부품과 완제품에 사용되는 고성능 해양 섬유 소재의 요구 조건을 만족하기 위해 소재 단계에서의 기술적 요구조건을 만족시켜야 한다. 해외에서는 다양한 고성능 섬유를 이용한 해양 환경에 적합한 소재 및 제품화 기술 개발이 진행되고 있으며, 경량, 고기능 polypropylene(PP) 섬유, 전방향족 폴리에스터, 고성능 아릴레이트계, UHMWPE, aramid, vectran 등이 개발되어 있다. 국내에서는 SELLCION이라는 상품으로 상업화되어 있으나 전기전자부품의 성형용으로 한정되어 있으며, 해양수산업에 사용되는 어구, 어망에 고강도 PP 소재를 적용하는 기술개발이 진행되고 있으나 국외와 비교하여 매우 미미한 상태이다(Flory et al., 1989; Kwon & Kim, 2015; Lee et al., 2010).

고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene, HDPE) 섬유는 분자 사슬에 가지의 수가 적은 선상 구조를 지니므로 일반적으로 60~80% 정도의 높은 결정화도와 약 135°C의 녹는 점을 가지고 있다. HDPE 섬유는 비교적 높은 강성으로 로프 등에 사용되기도 하며, 인장 및 굴곡 피로, 자외선 및 내화학성과 같은 장기적 특성도 우수하기 때문에 다양한 산업 분야에서 사용되고 있다. 또한 폴리에틸렌의 장점 중 하나인 경량성을 이용하여 기존 산업용 섬유로 사용되고 있는 폴리에스터나 나일론을 대체할 섬유로 연구 개발되고 있으며 상당한 성장을 하고 있다. 이러한 경량성의 특징은 PE 섬유의 저밀도(0.91~0.97 g/cm³)에 의한 결과이다. PE 섬유는 강인(tough)하며, 섬유 표면이 대나무 섬유(bamboo fiber)와 유사한 구조를 하고 있고 섬유 간 나노섬유 가교(nanofiber bridge) 구조를 하고 있어 크리프(creep) 저항성이 높다. 따라서 HDPE 섬유는 기존 합성 섬유 대비 수분 흡수율 및 수중에서의 강도 저하율이 낮아 해양 환경에서 사용하기 적합한 소재이다. 그리고 HDPE 모노필라멘트의 경우, 제조 방식의 연신에 따라 비결정 영역을 최소화하고 결정 영역을 최대화하여 고성능 섬유 개발에 적합한 방사 조건을 정립할 수 있다고 알려져 있다(Grigoriadou et al., 2011; ; Kang et al., 2017; Mark & Gaylord, 1967; Ryu et al., 2017; Vlasblom et al., 2012).

첨가제란 가공을 용이하게 하고 최종 제품의 성능 향상 및 장기적 안정성을 향상시키기 위해 가공이나 중합 과정에서 첨가되는 화학 물질을 의미한다. 첨가제 종류로는 가소제, 열안정제, 산화방지제, 자외선 안정제, 난연제, 대전방지제, 활제, 충격 보강제 등이 있으며 제품을 만들 때 제품의 기능·용도에 따라 첨가되는 필수적인 성분이다. PE에 첨가되는 첨가제 중 CaCO₃는 stiffness와 탄성율을 증가시키고 특히 PE의 가공성과 인열 강도를 향상시킨다고 알려져 있다(Gaechter & Mueller, 1985; Vasile & Pascu, 2005).

본 연구에서는 섬유강화 복합재료 혹은 해양용 네트와 로프 등의 해양용 융복합소재로 활용하기 위하여 메탈로센 촉매로 합성한 (주)LG 화학의 LUCENETM SP380의 PE pellet을 사용하여 고성능 PE 모노필라멘트를 제조하였다. 제조 시 연신비,

첨가제 CaCO₃의 함량이 고성능 PE 모노필라멘트의 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 재료

PE 모노필라멘트를 제조하기 위한 PE 펠렛(pellet)은 메탈로센 촉매를 사용하여 합성하여 시판되고 있는 (주) LG화학의 LUCENETM SP 380[Melt flow index (0.60 g/10 min), density (0.952 g/cm³), melting temperature (134°C)]을 사용하였다. 가공성 및 물성을 향상시키기 위한 첨가제로는 CaCO₃ (HUUNGHU PRODUCTION-TRADING JOINT STOCK COMPANY, FC-2, particle size 1.8 μm)를 사용하였다.

2.2. 실험 방법

고성능 PE 모노필라멘트는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 내경이 50 mm의 단일 스크류(single-screw)와 30 cc의 기어 펌프(gear pump)로 구성된 압출기(extruder)에서 LUCENETM SP 380 HDPE 베이스(base)와 첨가제 CaCO₃가 혼합된 재료를 용융 방사 시킨 후 방사 구멍을 통해 모노필라멘트를 제조하였다. 방사 구멍으로부터 방사된 모노필라멘트는 40~45°C의 온수에서 냉각(quenching)하며 1번롤을 거친 뒤 습식 연신조를 통과하고 다시 2번롤을 지나 1차 연신을 하였다. 이 후 모노필라멘트는 건식 연신조를 통과하고 3번롤에서 2차 연신을 통해 연신 공정을 마쳤으며, 해당 시료는 3, 4번 롤의 속도 차이를 이용하여 열처리 과정을 거친 후 유제 표면 코팅(oiling)처리를 통해 표면 마찰을 최소화하고 최종 형태의 모노필라멘트로 권취하였다.

2.3. 시험편 제작

2.3.1. 연신비에 따른 고성능 PE 모노필라멘트 시료의 제조
일반적으로 모노필라멘트는 고정되어 있는 냉각 구간 및 습식 연신조(1차 연신 구간 길이: 2 m), 건식 연신조(2차 연신 구간: 4 m), 열처리조(열처리 구간: 4 m)를 통과하여 제조한다. 이러한 제약으로 인해 섬유의 규격은 토출량을 조절하여 규격을 변화시키는 방법과 토출량을 고정한 상태에서 롤러 속도를 조절하여 규격을 변화시키는 방법이 있다. 본 연구에서는 로프 및 네트류 등에 사용 가능한 해양용 소재를 제조하기 위해, LUCENETM SP 380 HDPE 100%, 토출량을 25 rpm으로 하여 방사구멍 30의 12 hole에서 모노필라멘트를 제조한 후 roller 속도차를 이용한 연신비(R3/R1)를 8배, 10배, 12배, 14배, 16배로 조절하여 연신비에 따른 PE 모노필라멘트 측정용 시험편을 준비하였다.

2.3.2. 첨가제 CaCO₃의 함량에 따른 고성능 PE 모노필라멘트의 시료 제조

첨가제 CaCO₃의 함량에 따른 고성능 PE 모노필라멘트 시료

는 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

방사 조건으로 연신비(3R/1R)를 14배, 방사구경 40의 10 hole에서 토출량을 13 rpm, 섭도(테니어)를 1600 테니어로 고정 하여, particle size 1.8 μm(±2)의 첨가제 CaCO₃를 마스트배치 (master batch)의 형태로 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 및 3.0 wt%로 함량을 변화시켜, 첨가제 CaCO₃의 함량에 따른 고성능 PE 모 노필라멘트 시료를 준비하였다.

2.4. 밀도 측정

밀도는 KS M ISO 1183-1: 2014(플라스틱-비발포 플라스틱)의 밀도, 측정방법-제1부: 침지법, 액체비중병 방법 및 적정법)에 준하여 사염화탄소(CCl₄, 비중 1.59)와 n-헵탄(n-heptane, 비중 0.68)의 혼합액을 사용한 밀도 구배관을 23°C로 유지한 상태에서 24시간 방치하고 시료를 투입한 후, 24시간 이후 측정 하였다.

2.5. 열적 물성 측정

용융 온도 T_m, 결정화 온도 T_c, 용융 엔탈피 ΔH_f 값은 KS M ISO 11357-3: 2013 (플라스틱-시차 주사 열량계 DSC-제3부: 용융 및 결정화에 대한 온도와 엔탈피 측정) 규격에 따라 시차 주사 열량계(differential scanning calorimetry, DSC, DSC Q 20, TA, UK)를 사용하여 온도 범위 0~200°C 내에서 10°C/min의 승온 속도로 측정하였다.

2.6. 결정화도 계산

밀도법에 의한 부피 및 무게 결정화도는 다음 식으로 구하였다.

$$\text{부피 결정화도}(\%) = (d - d_{am}) / (d_{cr} - d_{am}) \times 100$$

$$\text{무게 결정화도}(\%) = \{d_{cr}(d - d_{am})\} / \{d(d_{cr} - d_{am})\} \times 100$$

여기서 d_{cr}은 순수 결정 영역의 밀도, d_{am}은 순수 비결정 영역의 밀도, d는 측정된 시료의 밀도이다(순수 결정 영역의 밀도 1.00 g/cm³, 순수 비결정성 PE의 밀도: 0.855 g/cm³)(Mark & Gaylord, 1967).

DSC로 측정된 ΔH 값으로 결정화도를 구하는 식은 다음과 같다.

$$\text{결정화도}(\%) = \Delta H_f / \Delta H_f^\circ$$

여기서 ΔH_f^o는 완전 결정의 단위 무게당 용융 열량(293 J/g)(Wunderlich, 1990), ΔH_f는 측정된 시료의 용융 열량이다.

2.7. 기계적 성질 측정

인장 강도와 파단 신도는 KS K 0440: 2018(인조섬유 필라멘트사 시험방법) 규격에 준하여 만능재료시험기(universal testing machine, UTM, UTM 3345, Instron, UK)을 사용하여 상온에서 초하중 간격 250 mm, 시험 속도 300 mm/min의 조건으로 측정하였다.

2.8. 해수 견뢰도 측정

해수 견뢰도는 KS K ISO 105 - E02: 2010(텍스타일-염색 견뢰도 시험-제 E02부: 해수 견뢰도) 규격에 따라 측정하였다. 시험편을 염화나트륨 용액이 담긴 실온의 용기에 넣어 완전히 적신 후 유리판 또는 아크릴 판의 사이에 편평하게 놓고 12.5 kPa의 하중을 가하여 시험 온도로 예열된 시험기에 장착 한다. 시험편을 장착한 시험기를 37±2°C의 건조기에 넣어 4 시간 동안 방치시키고 복합 시험편을 펼쳐 시험편의 변태색과 침부 백포의 오염(아세테이트, 먼, 폴리아마이드, 폴리에스터, 아크릴, 모)을 표준 회색 색표를 사용하여 판정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 연신비가 고성능 PE 모노필라멘트의 특성에 미치는 영향

Table 1은 연신비를 달리한 고성능 PE 모노필라멘트 시료를 제조하기 위해 방사기의 실린더 온도를 220~245°C, 토출량을 25 rpm으로 고정한 상태에서의 방사조건을 나타낸 것이다.

일반적으로 고분자의 인장특성은 분자량, 분자량 분포, 모폴로지, 방사 조건 및 측정 조건 등에 따라 다르게 나타난다. 인장 특성에 대한 분자량 분포의 영향은 방사 조건과의 상호관계 때문에 매우 복잡하지만 일반적으로 분자량 분포가 좁으면 파 단강도는 크고 신도는 낮다. 동일 측정 조건에서 연신비가 증가할수록 그리고 일정한 연신비일 때 분자량이 높을수록 높은 인장강도를 보인다.

Table 1. Processing condition of PE monofilaments with various draw ratios

| | | Processing condition | | | | |
|-----------------------------|-----|-----------------------------|-----|-----|-----|--|
| Cylinder(°C) | | 220/240/245/245/235/235/230 | | | | |
| Nozzle | | 3Ø / 12hole | | | | |
| Gear pump speed(rpm) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | |
| Quenching bath(°C) | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | |
| 1 st drawing(°C) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| 2 nd drawing(°C) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | |
| Heat set(°C) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | |
| Draw ratio(R3/R1) | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | |

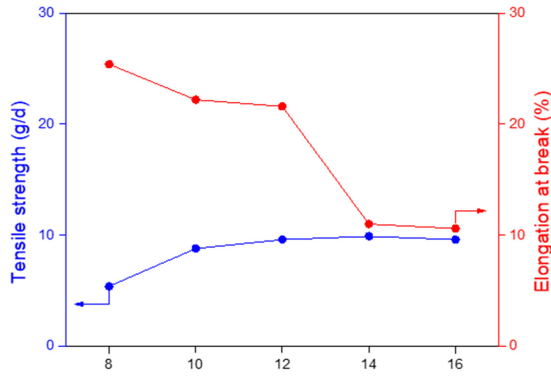


Fig. 1. Effect of draw ratio on the tensile strength and elongation at break of PE monofilaments.

연신비가 PE 모노 필라멘트의 기계적성질에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 연신비를 8, 10, 12, 14, 16배로 변화시켜서 측정된 기계적성질인 인장강도 및 파단신도의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 인장강도는 연신비 8배에서 연신비 14배까지는 5.4 g/d에서 9.9 g/d로 증가하였으나 연신비 16배에서는 9.6 g/d로 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 파단 신도는 연신비의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 연신비 8배에서 연신비 14배까지의 인장강도 증가는 연신비의 증가에 따른 결정화도의 증가에 의한 영향으로 생각된다. 일반적으로 연신비가 증가함에 따라 결정화도, 결정 배향도 및 미결정 크기가 증가하는 경향을 나타내며, 인장강도 또한 연신비의 증가에 따라 증

가할 것으로 예측하였으나, 연신비 16배에서 인장강도가 오히려 감소하는 경향을 나타낸 이유는 스트레스 백화 현상 때문인 것으로 생각된다. 스트레스 백화는 밀도의 변동(예를 들면 기공 혹은 crazes) 혹은 구조(structure)의 변동(예를 들면, 결정 배향의 변화)가 원인이 되어 불투명(opacity)을 일으키는 광학적 불균질성(inhomo-geneity)을 말한다(Breuer et al., 1977). 고분자 소재 중에서 폴리에틸렌이 백화현상을 포함하는 스크래치(scratch) 현상이 가장 높은 소재로 알려져 있다(Beak et al., 2009). HDPE의 경우 구조의 변동과 기공의 존재로 굴절률이 변하기 때문에 스트레스 백화현상이 발생한다고 알려져 있으나, 기공의 영향은 상대적으로 적은 반면 영구소성변형(permanent plastic deformation)에 따른 결정배향과 같은 구조의 변화에 주로 기인한다고 알려져 있다(Cherry & Hin, 1981). 저자들의 앞선 연구에서도 동일한 현상을 나타남을 확인하였다(Ryu et al., 2017).

연신비가 PE 모노필라멘트의 열적성질에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 연신비를 8, 10, 12, 14배로 변화시켜서 측정된 DSC 곡선을 Fig. 2에 나타내었다.

용융 온도 T_m , 결정화 온도 T_c , 용융 엔탈피 ΔH_f 값 및 DSC 결과로 계산한 결정화도 값을 Table 2에 나타내었다. 본 실험의 범위인 연신비가 8~14배의 경우에는 용융 온도 T_m 은 132.8~133.5°C의 범위였으며, 결정화 온도 T_c 는 117.7~118.3°C 범위에서, 용융 엔탈피 ΔH_f 는 180.4~212.3 J/g의 값을 나타내었다. Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 연신비가 증가함(8~14배)에 따라 용융 엔탈피(ΔH_f)는 상당히 크게 증가하였으

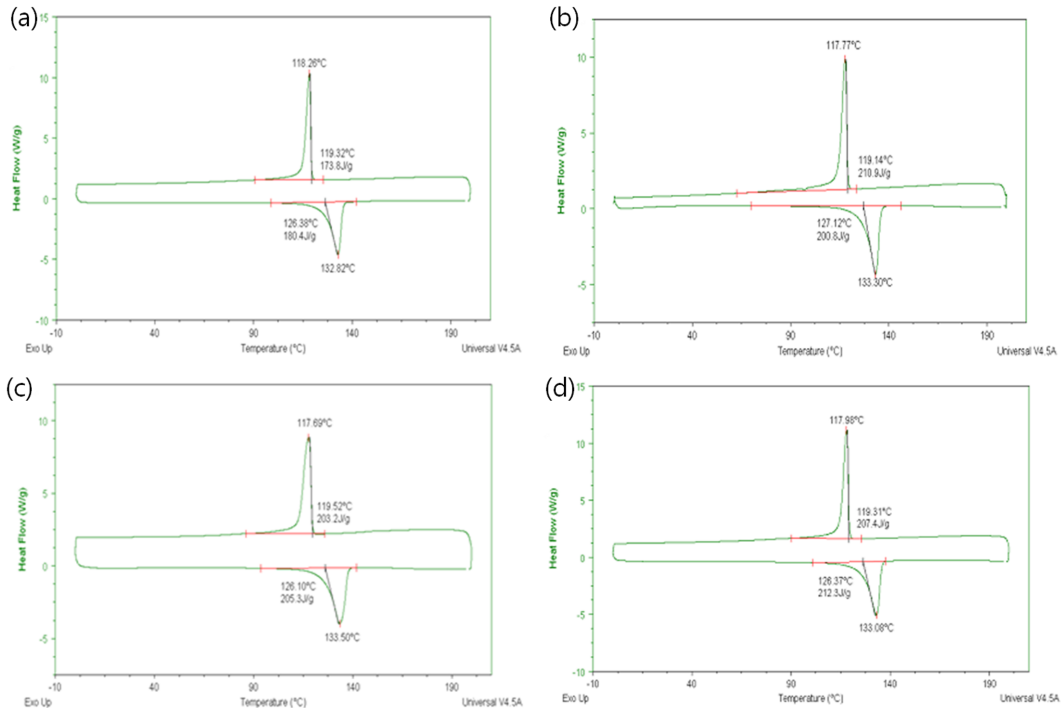


Fig. 2. DSC curves of PE monofilaments with various draw ratios: (a) 8, (b) 10 (c) 12, (d) 14.

Table 2. T_m , T_c , ΔH_f , and crystallinity of PE monofilaments with various draw ratios

| Draw ratio(R3/R1) | T_m (°C) | T_c (°C) | ΔH_f (J/g) | Crystallinity (%) |
|-------------------|------------|------------|--------------------|-------------------|
| 8 | 132.8 | 118.3 | 180.4 | 61.6 |
| 10 | 133.3 | 117.8 | 200.8 | 68.5 |
| 12 | 133.5 | 117.7 | 206.3 | 70.4 |
| 14 | 133.1 | 118.0 | 212.3 | 72.5 |

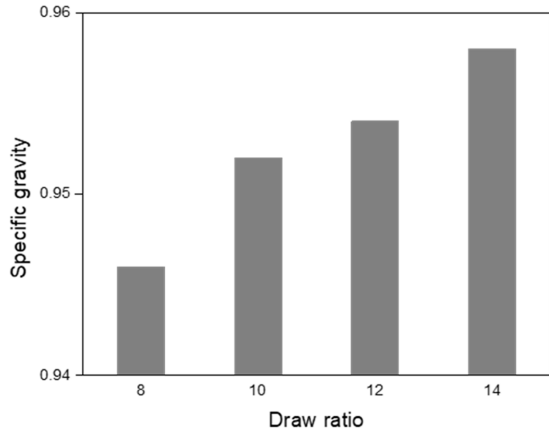


Fig. 3. Effect of draw ratio on the specific gravity of PE monofilaments.

며, 이는 연신비의 증가에 따라 결정화도가 증가하였기 때문이라고 생각된다. 그러나 연신비가 용융 온도(T_m)와 결정화온도(T_c)에 미치는 영향은 거의 없었다. 이를 통해 T_m 과 T_c 는 연신비의 영향을 받지 않으나 ΔH_f 는 연신비의 영향을 받는다는 것을 확인하였다.

Fig. 3은 연신비가 PE 모노필라멘트의 비중에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 연신비가 8, 10, 12, 14배의 경우 비중은 각각 0.946, 0.952, 0.954, 0.958을 나타내었다. 연신비가 증가할수록 비중이 증가하는 경향을 나타내었다.

합성섬유는 거의 모두 부분 결정성 고분자로 이루어져 있기 때문에 방사-연신/열처리 과정을 통하여 분자가 공간적으로 규칙적인 배열성을 갖는 결정 영역과 규칙성이 거의 없는 비결정 영역으로 이루어져 있다. 이런 모델을 2상모델(two phase model)이라고 부르며 대부분 2상모델을 근거로 하여 섬유 내에 존재하는 결정영역의 분율 또는 백분율로 결정화도를 평가한다. 일반적으로 결정화도를 평가하는 방법으로는 밀도 측정법, 시차 열분석법(DSC) 및 X선 회절법(XRD) 등이 많이 사용된다(The Korean Fiber Society, 1996; Ryu et al., 2017).

본 연구에서는 m-HDPE 모노필라멘트의 연신비가 결정화도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 밀도(부피, 무게), 및 DSC를 사용하여 측정된 값으로 결정화도를 산출하였다. 연신비가 PE 모노필라멘트의 부피 결정화도와 무게 결정화도에 미치는 영향은 Fig. 4에 나타내었다.

일반적으로 밀도로 측정된 PE의 결정화도는 35~90%인 것으

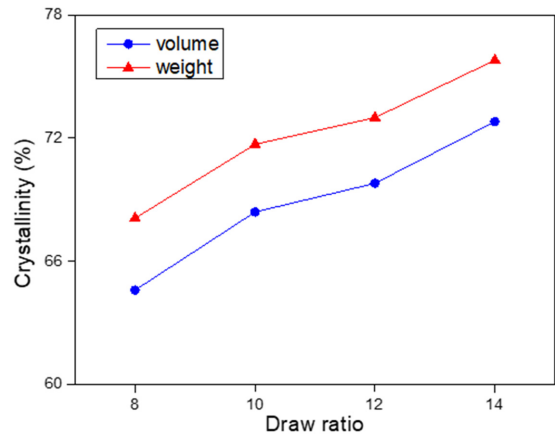


Fig. 4. Effect of draw ratio on the crystallinity of PE monofilaments.

Table 3. Fastness to seawater of PE monofilament with various draw ratios

| Draw ratio(R3/R1) | 8 | 10 | 12 | 14 |
|-------------------|-----------|-----|-----|-----|
| Change in color | 4-5 | 4-5 | 4-5 | 4-5 |
| Stain | Cotton | 4-5 | 4-5 | 4-5 |
| | Polyester | 4-5 | 4-5 | 4-5 |

로 알려져 있다. 본 실험의 범위인 연신비 8~14배의 경우에는 부피 결정화도 값은 64.6~72.8%, 무게결정화도 값은 68.1~75.8%의 범위의 값을 나타내었으며, 연신비가 증가할수록 부피 결정화도 및 무게 결정화도는 증가하였다. 이는 Table 2의 DSC 측정에 의한 결정화도 값 61.6~72.5%과는 아주 작은 차이는 있지만 연신비가 증가할수록 결정화도 값이 증가하는 동일한 경향을 나타내었다. 이들 값들은 밀도 및 DSC로 구한 일반적인 HDPE의 결정화도와 유사한 값(Hitachi High-TechScience Corporation, 1986)을 가짐을 알 수 있었다.

제조한 고성능 PE 모노필라멘트를 해양용복합소재로 적용하기 위해서 PE 모노필라멘트의 해수 견뢰도를 퇴색과 오염(면, 폴리에스터)으로 구분하여 측정하였다. Table 3은 연신비가 PE 모노필라멘트의 해수 견뢰도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 본 연구에서 제조된 소수성 PE 모노필라멘트의 해수 견뢰도(오염, 퇴색)는 모든 연신비에서 4-5급으로 우수한 등급을 나타내었으며, 해양용복합소재의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

3.2. 첨가제 CaCO₃의 첨가 및 함량이 PE 모노필라멘트의 특성에 미치는 영향

첨가제 CaCO₃의 첨가 및 첨가제 CaCO₃의 함량이 PE 모노필라멘트의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 연신비를 14배, 섬도를 1,600 D로 고정한 상태에서 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 및 3.0 wt% CaCO₃를 함유한 PE 모노필라멘트 시료를 제조하였다. 연신비 및 섬도를 고정한 상태에서 첨가제 CaCO₃의 함량을 0~3.0 wt%로 변화시키는 경우의 방사 조건을 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Processing condition of PE monofilaments with various CaCO₃ contents

| | Processing condition | | | | |
|-----------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | CaCO ₃ content(wt%) | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 |
| Cylinder(°C) | 220/252/255/252/252/250/245 | | | | |
| Nozzle | 40/ 10hole | | | | |
| Gear pump speed(rpm) | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 |
| Quenching bath(°C) | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 |
| 1 st drawing(°C) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 2 nd drawing(°C) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| Heat set(°C) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| Draw ratio(R3/R1) | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 |

Fig. 5는 첨가제 CaCO₃의 함량이 PE 모노필라멘트의 인장 강도와 파단 신도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 첨가제 CaCO₃를 첨가하지 않은 PE 모노필라멘트의 인장강도와 파단 신도는 8.0 g/d, 10%를 나타내었다. 본 실험의 범위인 첨가제 CaCO₃ 함량 0.5~3.0 wt%의 경우에는 인장강도는 9.0~10.5 g/d, 파단신도는 7.9~8.4%의 범위의 값을 나타내었다. 0.5 wt%의 CaCO₃를 함유한 PE 모노필라멘트 시료는 CaCO₃를 함유하지 않은 시료보다 인장강도가 현저히 증가하였으나 신도는 현저히 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 0.5 wt%의 CaCO₃의 첨가에는 CaCO₃가 PE에 기핵제로 작용하여서 인장강도가 증가하는 결과를 나타낸 것으로 생각된다. 고분자에서 결정이 생성되기 위해서는 먼저 결정 핵이 형성되어야 하는데, 이러한 핵을 형성하는 역할을 하는 물질을 기핵제라고 한다. 일반적으로 결정성 고분자에 기핵제를 첨가하게 되면 기핵제를 중심으로 결정화 속도가 증가하게 되며, 동시에 결정의 크기를 미세하게 만들어 주어 소재의 투명성이 향상되고 결정화도도 증가하게 되어 기계적 물성이 증가한다고 알려져 있다(Vasile & Pascu, 2005). 일반적으로 HDPE는 높은 결정 성장 속도를 가지므로 핵을 형성하기가 매우 어렵다. 그러나 HDPE에 사용

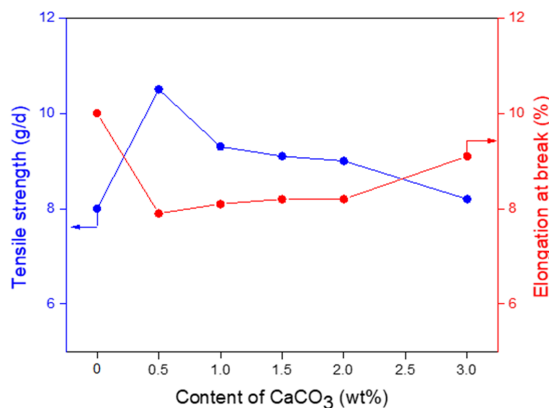


Fig. 5. Effect of CaCO₃ contents on the tensile strength and elongation at break of PE monofilaments.

Table 5. Fastness to seawater of PE monofilament with additive CaCO₃

| CaCO ₃ * | Fastness to seawater(grade) | |
|---------------------|-----------------------------|-------|
| | Change in color | Stain |
| - | 4-5 | 4-5 |
| O | 4-5 | 4-5 |

*The concentration of CaCO₃: 0.5 wt%

되는 기핵제 중 CaCO₃가 결정화 속도와 결정화도를 높이므로 성형 부품의 형태가 더 균일하고 폴리머의 환경 응력 균열 저항성(environmental stress crack resistance)이 더 우수하다고 알려져 있다(Vasile, 2000).

그런데 0.5 wt%보다 많은 CaCO₃를 함유한 시료의 경우에는 CaCO₃ 함량이 증가함에 따라서 강도는 오히려 다소 감소하고 신도는 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 첨가제의 함량과 관계없이 첨가제 CaCO₃의 첨가에 의해 인장 강도는 증가하였으며, 파단 신도는 감소하였다. 이 값 들로부터 첨가제 CaCO₃의 첨가가 인장 강도 및 파단 신도에 영향을 미치며, 효과적인 것을 확인할 수 있었다.

이 결과로부터 본 실험의 범위에서는 첨가제 CaCO₃ 함량은 0.5 wt%가 최적 함량임을 확인하여 이후 실험에서는 첨가제 CaCO₃를 첨가하지 않은 시료와 첨가제 CaCO₃ 0.5 wt%를 첨가한 시료를 비교하였다.

Table 5는 첨가제 CaCO₃ 첨가 여부에 따른 해수 견뢰도 측정 결과를 나타낸 것이다. 첨가제 CaCO₃ 첨가 여부에 관계없이 해수 견뢰도의 경우, 퇴색과 오염 모두 최상 등급인 4-5급을 나타 내었으며, 해양용복합소재로서의 적용 가능성을 확인 하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 섬유강화 복합재료 혹은 해양용 네트와 로프 등으로 활용하기 위하여 메탈로센 촉매로 합성한 ㈜LG 화학의 LUCENE™ SP380의 PE 펠렛(pellet)을 사용하여 PE 모노필라멘트를 제조하였으며, 연신비 및 첨가제 CaCO₃의 함량이 고성능 PE 모노필라멘트의 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

고성능 PE 모노필라멘트의 특성에 미치는 연신비(8, 10, 12, 14배)의 영향을 조사하였다. 연신비가 증가함(8~14배)에 따라 용융 엔탈피(ΔH_f), 결정화도, 비중 및 인장 강도는 상당히 크게 증가하였다. 그러나 연신비가 용융 온도(T_m)와 결정화온도(T_c)에 미치는 영향은 거의 없었다. 본 연구에서 제조된 소수성 PE 모노필라멘트의 해수 견뢰도(오염, 퇴색)는 모든 연신비에서 4-5급으로 우수한 등급을 나타내었다.

첨가제 CaCO₃의 함량이 고성능 PE 모노필라멘트의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 연신비를 14배로 고정하고, 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 및 3.0 wt% CaCO₃를 함유한 PE 모노필라멘트 시료를 제조하였다. 0.5 wt%의 CaCO₃를 함유한 PE 모노필라멘트 시료는 CaCO₃를 함유하지 않은 시료보다 인장강

도가 현저히 증가하였으나 신도는 현저히 감소하는 것을 알 수 있었다. 그런데 0.5 wt%보다 많은 CaCO₃를 함유한 시료의 경우에는 CaCO₃ 함량이 증가함에 따라서 강도는 오히려 다소 감소하고 신도는 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 소수성 PE 모노필라멘트의 해수 견뢰도(오염 및 퇴색)는 첨가제 CaCO₃의 함량과 상관없이 모두 4-5급으로 우수한 등급을 나타내었다.

이상의 결과로부터 최대 연신비 14배와 첨가제 CaCO₃를 0.5 wt% 함유하는 것이 높은 강도와 낮은 신도를 지닌 다양한 섬도(데니어)를 지닌 고성능 해양용복합 소재를 제조하기 위한 최적의 조건이라는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 해양융합소재산업화사업(과제 번호:10053826)으로 수행된 연구 결과임.

References

- Beak, K. W., Lee, S. G., Lee, J. H., Choi, K. Y., & Weon, J. I. (2009). Quantitative evaluation of scratch behavior for polymeric materials. *Polymer*, 33(4), 273-283.
- Breue, F. W., Haaf, F., & Stabenow, J. (1977). Stress whitening and yielding mechanism of rubber-modified PVC. *Journal of Macromolecular Science Part B Physics*, 14, 387-417. doi:10.1080/00222347708212908
- Cherry, B. W., & Hin, T. S., J. I. (1981). Stress whitening in polyethylene. *Polymer*, 22, 1610-1612.
- Flory, J. F., Goksoy M., & Hearle J. W. S. (1987). Abrasion resistance of polymeric fibers in marine conditions. *International Conference on Polymeric Fibers in a Marine Environment*, 2nd, London, England, pp. 194-204.
- Gaechter, R., & Mueller, H. (1985). *Plastic additives handbook - Stabilizer, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics*. New York: Hanser Pub. Hanser Pub.
- Grigoriadou, I., Paraskevopoulos, K., Chrissafis, K., Pavlidou, E., Stamkopoulos, T.-G., & Bikiafis, D. (2011). Effect of different nanoparticles on HDPE UV stability. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 151-163. doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2010.10.001
- Hitachi High-Tech Science Corporation. (1986). *DSC measurement of polyethylene-The correlation of polyethylene density and melting*. Tokyo: Hitachi High-Tech Science Corporation.
- Kang, D. H., Choi, J. H., Jang, K. H., Hong, C. H., & Park, W. H. (2017). Measurement and prediction of the effect of number and denier of HDPE fibers on creep behavior. *Textile Science and Engineering*, 54(2), 94-99. doi:10.12772/TSE.2017.54.094
- Korea Textile Development Institute. (2006). *Future textile materials*. Daegu.
- Kwon, Y. Y., & Kim, M. H. (2015). Industry and trends of marine convergence materials. *Fiber Technology and Industry*, 19(1), 37-53.
- Lee, E. J., Lee, C. W., & Kim, J. Y. (2010). Study on abrasion resistance of mooring ropes. *Textile Coloration and Finishing*, 22, 373-378. doi:10.5764/TCF.2010.22.4.373
- Mark, H. F. & Gaylord N. G. (1967) *Encyclopedia of polymer science and technology. Volume 6* N. M. Bikales, N. M.(Ed). *Plastics, resins, rubbers, fibers*. New York: Interscience publishers a division of John Wiley & Sons, Inc.
- Ryu, Y. S., Seo, M. K., Park, E. J., Bae J. Y., Lee, Y. H., & Kim, H. D. (2017). Effect of draw ratio on the properties of metallocene-catalyzed high density polyethylene monofilaments for mooring rope. *Textile Science and Engineering*, 54(1), 44-53. doi:10.12772/TSE.2017.54.044
- The Korean Fiber Society. (1996). *Man-made Fibers*. Seoul: Hyungsel.
- Vasile, C. (2000). *Handbook of polyolefins*(2nd ed.), New York: Marcel Dekker.
- Vasile, C. & Pascu, M. (2005). *Practical guide to polyethylene*. UK: RAPRA Technol. Press.
- Vlasblom, M. P., Boesten, J., Leite, S., & Davies, P. (2012). Development of HMPE fiber for permanent deep water offshore mooring. *Offshore Technology Conference (OTC 23333)*, Houston, Texas, USA. 1-15. doi:10.4043/23333-MS
- Wunderlich, B. (1990). *Thermal analysis*. USA: Academic Press.

(Received 17 March, 2021; 1st Revised 14 April, 2021; 2nd Revised 16 April, 2021; Accepted 23 April, 2021)