

신소재 산업으로의 확장(9)

3. 고성능 섬유재료

고강력, 고탄성, 고인성의 섬유재료가 개발되어 우주항공, 운송기관, 첨단복합재료의 보강섬유 등으로 사용되고 있다. 이러한 고성능 섬유재료의 개발은 고분자의 분자설계, 제어기술의 확립과 섬유구조 형성기구의 확립기술에서 이루어졌으며 이러한 고성능 섬유재료의 용도는 산업기술발달과 함께 더욱 확대되고 있다.

고성능 섬유재료의 물성면에서 요구치 및 개발내용은 다음과 같다.

<고강도, 고인성, 고탄성 섬유>

항목	내 용
고인성 섬유	인성이 300g · %d 정도의 섬유가 개발되고 있다.
고강도 섬유	합성섬유의 이론강도는 250~260g/d의 범위에 있으나 실제의 강도는 이론강도의 5~15%의 범위내에서 실용화되고 있다. 따라서 강도를 향상시킬 수 있는 기술개발이 이루어지고 있으며, 또한 경량화의 필수조건인 비강도가 큰 섬유의 개발이 활발히 이루어지고 있다.
고탄성, 고인성 섬유	서로 이율배반적인 면이 있으나 탄성 2,000g/d, 인성 300g · %/d 정도의 섬유개발이 이루어지고 있다.
고인성과 높은 탄성 회복을 나타내는 섬유	고강도 고탄성 섬유로 내 피로성이 우수하며 완전하게 초기 상태를 유지할 수 있는 섬유, 즉 외부변형(신장, 압축, 굴곡)에 대하여 회복이 순간적으로 일어나는 특성을 갖는 섬유
고강력, 고탄성율이며 섬유축과 직각방향으로 높은 탄성률을 갖는 섬유	완전신장 사슬로 된 고분재료는 분자사슬방향에 대하여 고강력, 고탄성률로 보이나 분자사슬과 직각방향에 대해서는 쉽게 박리되는 현상을 보인다. 이러한 결점 보완한 등방성 고강력 고탄성률의 합성섬유이다.

3.1 탄소섬유

모든 형태의 탄소는 불용성이므로 용액으로부터 탄소 필라멘트를 방사하는 것이 불가능하다. 또한 탄소는 용융되지 않으므로 용융방사도 불가능하다. 따라서, 탄소섬유는 레이온, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 피치와 같은 유기 전구체섬유(organic precursor fiber)를 불활성 분위기에서 열분해하여 만들어 다른 섬유에 비하여 고온에서의 강도와 탄성률이 우수하다. 열분해 도중에 산소, 수소, 질소를 포함하는 분자들이 전구체 섬유로부터 이탈하여 전구체 섬유의 중량 감소가 있게 된다.

탄화 공정중의 전구체의 중량감소는 탄소섬유 제조기술의 중요한 공정 변수이다. 탄화수율을 증가시키고 탄소섬유의 경제성을 향상시키기 위하여 여러가지 물질들이 탄소 섬유제조의 전구체로 시도되었다. 이러한 물질에는 페놀릭, 폴리아미드, 폴리페닐렌, 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로리드, 폴리메틸비닐케톤, 폴리비닐알코올, 폴리비닐아세테이트가 있다. 이 중 아로마틱, 헤테로시클릭 폴리머는 탄화수율이 높고 제조되는 탄소섬유의 성질이 우수하지만 PAN과 피치를 출발물질로 제조한 탄소섬유의 수준에 도달하지 못하고 있다.

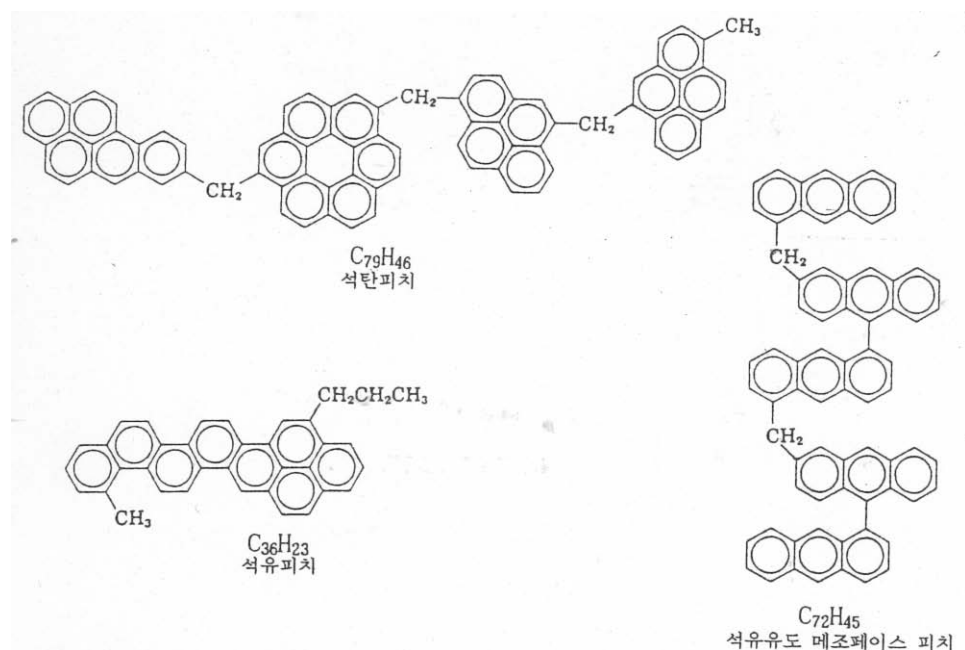
<전구체 물질의 구조 특성>

전구체	구조	중량유지율 (전구체를 기준으로 함)
레이온	$-(C_6H_{10}O_5)-$	20~25
PAN	$-(CH_2-CH)_n-$ CN	45~50
메조페이즈피치	다핵성 방향족	75~85

출발물질에 상관없이 탄소섬유 제조공정은 먼저 폴리머 용액을 압출(extrusion)하거나 용융방사하여 필라멘트 섬유상으로 만든다. 200~450℃ 정도의 대기상태에서 안정화(peoxidizing or thermosetting)시켜 전구체를 불용성의 상태로 만들어 이후의

고온공정에서 안정하게 만든다. 1000~2000℃ 정도의 불활성분위기(주로 질소)에서 탄화시키면 탄소함유량이 85~99%가 된다. 그리고, 2500℃ 이상의 불활성 분위기(아르곤 또는 질소)에서 흑연화시키면 탄소 함유량이 99%이상이 된다. 이렇게 제조된 탄소섬유는 복합재료 응용시 계면 접착력을 증진시키기 위하여 표면처리를 거치게 된다.

레이온을 출발물질로 사용하여 탄소섬유를 만드는 경우 비교적 내부구조 결함이 적은 최상의 비스코스 레이온을 사용하며 이 때의 탄소 섬유 전환공정은 다음과 같다. 대기 상태에서 200~350℃ 정도의 온도범위에서 열처리하여 안정화시킨다. 이 안정화 단계에서 많은 열분해가 일어나고 50~60%의 중량감소가 일어난다. 이러한 중량감소는 C-O, C-C 결합이 210~320℃의 온도에서 열분해되어 H₂O, CO, CO₂ 가스로 휘발하기 때문이다. 1,000~2,000℃의 불활성 분위기에서 탄화시키면 계속적인 중량감소가 일어나고 탄소 결정구조가 형성된다. 이어서 3000℃ 정도의 불활성 분위기에서 흑연화시킨다. 이렇게 하여 제조되는 탄소섬유는 탄화수율이 20~25%이고 인장강도는 345~690MPa, 인장계수는 20~55 GPa, 밀도는 1.43~1.70g/cm³ 정도가 된다.



<탄소섬유 제조시 출발 물질로 사용하는 주요한 피치의 화학적 구조>

이러한 탄소 섬유의 물성들은 2,800~3,000℃의 흑연화공정에서 연신하여 개선시킬 수 있다. 고온 처리는 층상구조의 결정 결함을 감소시키며 크기를 증가시킨다. 흑연화를 거친 탄소섬유는 620GPa의 인장계수와 3.1GPa의 인장강도를 지닌다. 탄소섬유 제조에는 여러가지 유기화합물의 혼합물로 되어 있는 석유 피치와 코올타르 피치 등이 사용된다. 위의 그림은 이들의 구조를 보인 것이다.

탄소섬유를 제조하는데 사용되는 피치의 적합성은 탄소 함유량, 방향족(aromatic) 함량, 분자량, 분자량 분포, 불순도, 점성도, 유연학적 특성 등에 의존한다.

석유피치와 비교할 때 코올타르 피치는 방향족(aromatic)함량, 탄소 함유량, 비중, 황 함유량, 점성도, 유연학적 특성, 회분 수준에 있어서 우수하다. 그러나 코올타르 피치는 QI(quinoline insoluble)양이 많아 탄소섬유 전구체로서의 유용성이 떨어진다. QI 입자는 방사 불안정성을 유발하여 탄소섬유의 결함의 원인이 된다. 피치를 350℃ 이상에서 열처리하면 메조페이스라고 불리는 배향이 잘된 이방성 액정을 형성하는데, 메조페이스 피치는 축방향으로 배향이 잘된 전구체물질로 용융방사할 수 있다. 이러한 배향은 열 연신(hot stretching)없이 탄화, 흑연화 공정중에 촉진된다. 피치를 출발물질로 하여 만든 탄소섬유의 인장계수는 공정온도가 높을수록 증가하여 830 GPa정도까지 가능하다.

피치를 출발물질로 하여 탄소섬유를 제조하는 공정을 살펴보면 다음과 같다.

등방성 피치를 열처리하여 메조페이스상태로 만든 후 높은 연신비로 용융방사하여 배향도가 높고 직경이 작은 필라멘트를 만든다. 대기중에서 열처리하여 불용상태를 만들어 안정화 시킨 후, 탄화 흑연화 공정을 거쳐 최종 탄소섬유가 제조되며 마지막 단계에서 표면처리를 한다.

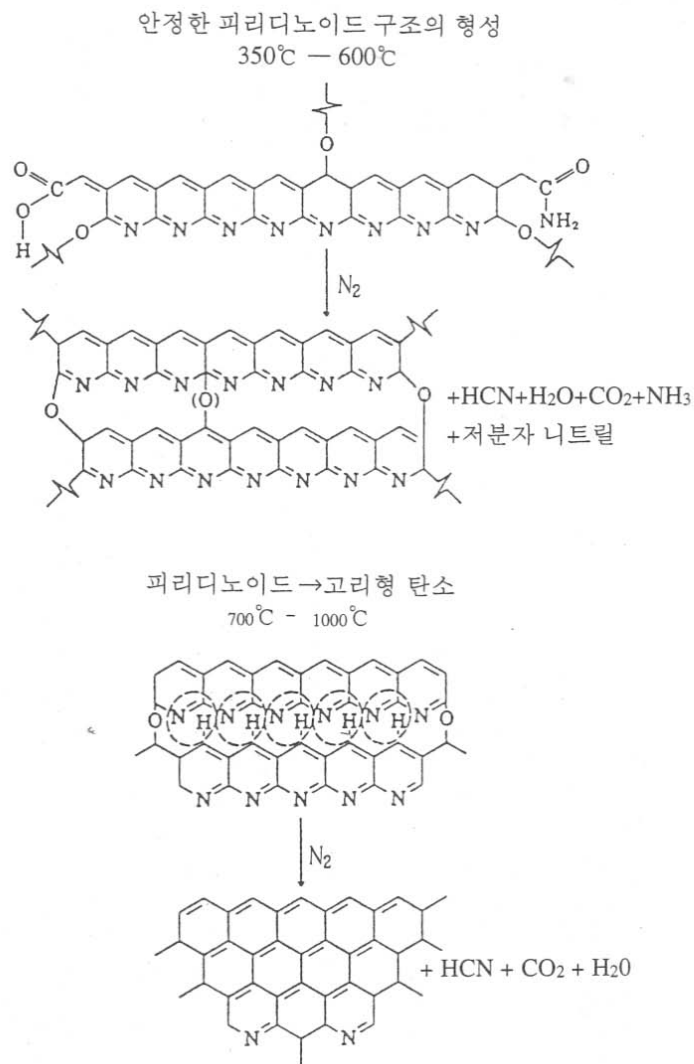
PAN을 출발물질로 탄소섬유를 제조하는 공정을 살펴보면 다음과 같다. 전구체 무질을 대기상태의 200~300℃ 온도범위에서 열처리한 후 이어서 고온 공정에서 열적으로 안정된 구조로 전환시킨다. 이 단계에서 선형 고분자 시스템이 사다리 구조를 가지게 된다. 탄화공정에서는 불활성분위기의 1,200~2,000℃에서 열분해하여 급속한 열분해가 일어난다. 350~1,300℃ 온도구간에서 열적으로 안정한 피리딘노이드(pyridinoid) 구조가 형성되었다가 고리형 탄소(ring carbon) 구조로 전환된다.

탄소를 포함하지 않은 거의 모든 원소들이 휘발성기체로 제거되고 적은 양의 질소만이 남는다.

이러한 휘발성 기체는 HCN, NH₃, N₂, H₂O, CO₂, CO, H₂, CH₄ 들이다.

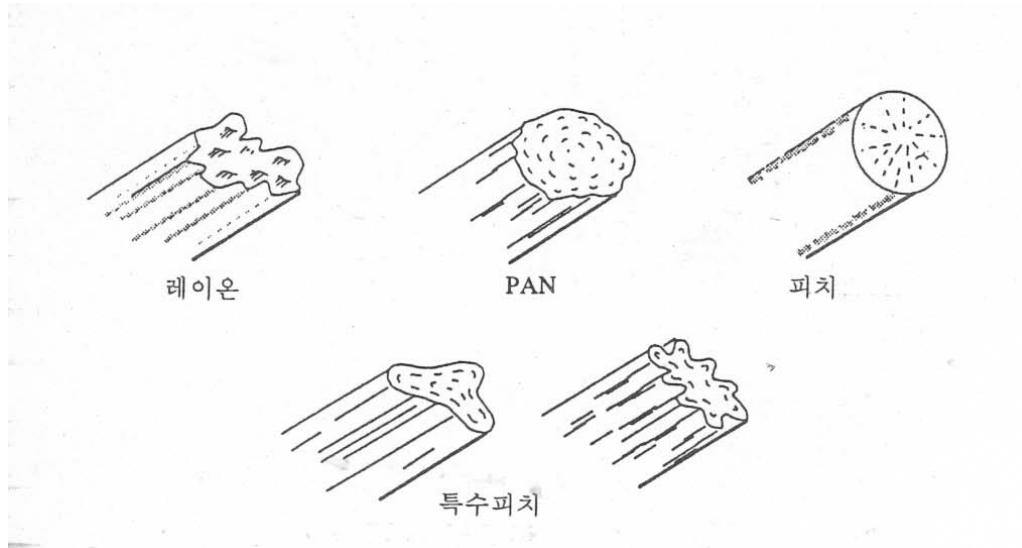
2,500℃ 이상에서 짧은 시간 동안 아르곤, 질소 분위기에서 부가적인 열처리를 하면 배향이 잘된 결정이 증가하고 3,000℃ 정도에서 열처리하면 517GPa이상의 인장계수를 가지는 탄소섬유가 만들어진다.

다음 그림은 PAN으로 탄소 섬유를 제조할 때 일어나는 반응 경로를 도식화하여 보인 것이다.



<PAN의 탄화시 일어나는 열분해 반응 경로>

다음 그림은 전구체 물질에 따른 탄소 섬유 미세 구조적 모폴로지를 나타내 보인 것이다.



<전구체 물질에 따른 탄소 섬유의 미세 구조적 모폴로지>

특수 피치의 특이한 모폴로지는 복합재료내에서 섬유 충전(fiber packing)이 잘 되게 하여 섬유 충전 효율이 증가하여 원형 단면 탄소 섬유보다 높은 하중을 견딜 수 있다.

전구체의 종류에 따른 탄소 섬유의 기계적 물성 비교를 다음 표에 보였다.

<전구체에 따른 탄소 섬유의 기계적 물성>

구분	PAN-계 섬유	피치계 섬유	레이온계 섬유
인장탄성률(ksi)	33~56	23~55	5.9
인장강도(ksi)	0.35~0.48	0.2~0.25	0.15
신도(%)	0.6~1.4	0.4~0.9	2.5
밀도(g/cm ³)	1.8~1.9	1.9~2.0	1.6
탄소율(%)	92~100	97~99	99

탄소섬유의 성질은 전구체의 종류, 표면처리, 섬유표면과 내부의 결합에 영향을 받는다. 탄소섬유의 성질은 전구체의 종류, 표면처리, 섬유표면과 내부의 결합에 영향을 받는다. 탄소섬유는 고강도, 저중량, 화학적 불활성, 전기전도도, 피로저항, 자기유향 등과 같은 우수한 특성을 가지고 있어 여러 분야에 응용되고 있다. 탄소 섬유의 특성에 따른 응용 예는 다음과 같다.

<탄소 섬유의 특성과 응용 예>

특성	응용예
고강도, 저중량	항공기, 헬리콥터, 자동차의 구조물, 로켓트, 미사일, 스포츠용품(골프채, 라켓, 스키, 낚시대)
열적 특성	미사일과 로켓트의 열차폐재, 항공기 브레이크, 우주선 안테나
화학적 불활성	저장탱크, 원자핵 산업
강성, 댐핑	악기, 음향기기, 스포츠 용품
전기전도 특성	터치 스위치
생물학적 불활성, X선 투과성	인공관절, 심장판막
피로저항, 자기유향 특성	섬유기계, 제트 엔진 부품, 콤프레서 브레이드