항공우주기술용 섬유제품

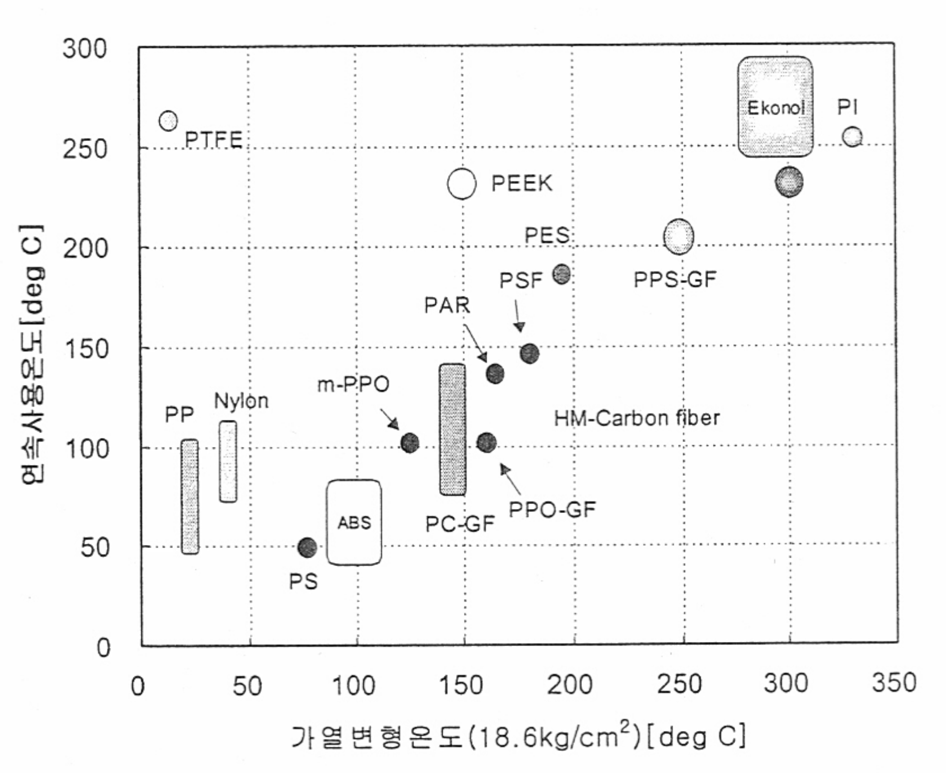
- 고내열성 섬유기술 -

내열성 섬유의 역사는 폴리테트라플루우오로에틸렌 (Polytetrafluoroethylene (PTFE)) 섬유 [Teflon, Tyoflon]가 개발되면서 시작되었다. 1950년에는 미 소의 우주개발경쟁 때문에 막대한 연구비가 투입되면서 연구개발이 계속되었으며, 그 성과의 하나로 Arizona대학의 Marvel 교수 등에 의해 폴리벤조이미다졸 (Polybenzoimidazole(PBI)) 섬유의 개발성과가 발표되기에 이르렀다. 이것을 계기로 내열성 섬유의 연구가 활발해졌으며, 1960년대에는 헤테로환 또는 벤젠환을 도입한 전방향족 폴리아미드(polyamide), 헤테로환 또는 벤젠환을 도입한 전방향족 폴리아미드(polyimide)의 합성연구 및 그것들의 섬유화가 계속시도되었다. 1970년에는 제인(帝人)이일본 최초의 아라미드 섬유인 폴리(m-페닐렌 이소프탈라미드)(MPIA) 섬유[코넥스(帝人), Nomex(DuPont)]의 상업 생산을 개시하였다. 1980년대에 들어서서 제품의 고성능화 · 고신뢰화를 달성하는 재료로서, 내열성 섬유가 넓은 분야에서 받아들여지게 되었다.

일반적으로 내열성 섬유로 사용되고 있는 폴리머는 불용성이면서 용해성도 부족하여 범용의 화학섬유, 합성섬유에 사용되고 있는 기술로는 섬유화가 곤란하다. 또한 초기 합성단계의 비용이 높고, 현시점에서 범용화를 꾀할 수 있는 가격으로 제공될 수 없다는 등의 이유로, 현재 공업규모로 생산되고 있는 것은 코넥스, Nomex등의 MPTA 섬유, 테크노라(Technora)(帝人), 케블라(Kevlar)(DuPont), 트와론(Twaron)(Akzo사) 등의 폴리(p-페닐렌 테레프탈라미드)(PPTA) 섬유 및 Celanese사의 폴리벤조이미다졸(PBI) 섬유 등으로 한정되어 있다.

내열성 섬유는 ① 상온에서의 역학적 성능을 고온에서도 유지하고 있는 것, ② 고온 장시간의 폭로 후에도 열열화가 적은 것 ③ 부드러움, 가공성

등 섬유 제품으로서의 일반 특성을 만족하는 것이 요구된다.

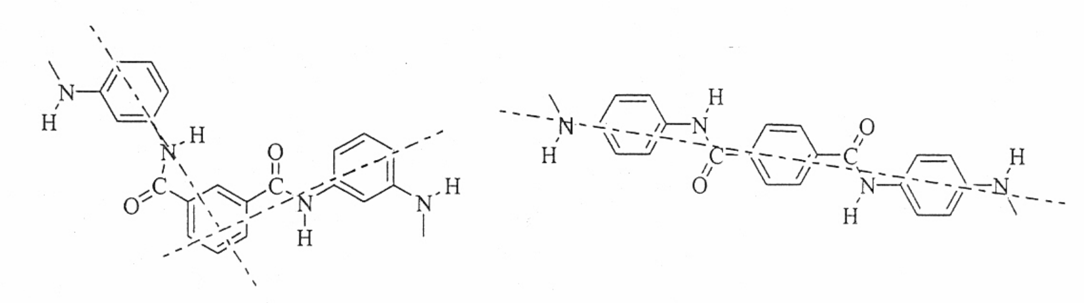


<그림 1> 현재 상업화 되어 있는 내열성 극한성능 섬유의 물성

1. m-아라미드 섬유소재

아라미드 섬유란 방향족 폴리아미드(aromatic polyamide)를 줄여서 만들어진 이름으로 방향족 고리들이 아미드 결합(-CONH-)에 의해 연결된 합성고분자를 의미하여 지방족 아미드 섬유인 나일론과 구별하여 부르는 이름이다. 대개 두 방향족 고리 사이에 직접 붙은 아미드 결합이 85% 이상인 합성고분자를 지칭한다.

아라미드 섬유는 그 분자구조에 따라서 굴곡성의 유연한 분자사슬을 갖는 메타형과 막대상의 강직한 분자사슬을 갖는 파라형으로 크게 나눌 수 있다. <그림 2>



<그림 2> 방향족 폴리아미드 분자의 배열구조

파라형 아라미드 섬유는 인장강도 20g/d 이상, 인장탄성률 500~1,300g/d 정도의 고강력, 고탄성률을 갖고 있으며 분해온도 400의 고내열성과 -160에서도 섬유의 특성을 유지하는 내한성을 가지고 있을 뿐 아니라 절연성, 내약품성 등이 모두 우수한 첨단의 소재이다.

메타형 아라미드 섬유는 파라형 아라미드 섬유와 고강력, 고탄성률 측면에서 차이가 있지만 내열성, 내한성, 내화학성의 특성이 유사하여 특히 내열성 소재로서 중요하다.

대표적인 아라미드 섬유로는 DuPont 사의 케블라(Kevlar) (파라형 아라미드 섬유), 노맥스(Nomex) (apxkgud 아라미드 섬유), 넬덜란드 아코디스(Acordis)사의 트와론(Twaron) 일본 데이진(Teijin) 사의 테이진코넥스(Teijinconex)(메타형 아라미드 섬유)와 테크노라(Technora)(파라형 아라미드 섬유) 등이 있으며 일본의 아사히 카세이(Asahi-Kasei)사는 아라미드 필름을 개발하여 생산 중에 있다.

초고강도급 아라미드 섬유의 일반적인 탄성률은 대략 500g/d 이상으로 생각할 수 있으며, 이것은 고강도 나일론, 폴리에스터 및 레이온의 탄성률보다 월등히 큰 값이다.

2. 폴리이미드(Polyimide) 섬유소재

내열성 고분자 재료는 소형 경량화, 고성능화, 고신뢰화에 필요한 재료로서 필름, 도료, 접착제, 성형품, 적층품, 섬유 등의 다양한 형태로 우주 항공, 전기 전자, 자동차, 정밀 기계 등의 넓은 산업 분야에서 사용되고 있다. 소재면에서 보면 내열성 재료 중에서 가장 내열성이 크고, 넓은 산업 분야에서 높은 평가를 얻고 있는 것이 폴리이미드(polyimide)이다. 일반적으로 폴리이미드(polyimide)류는 합성 제조가 용이하다는 이점이 있으므로, 새로운 단량체의 조합으로 독특한 특성과 기능을 가지는 새로운 폴리이미드(polyimide) 재료가 활발하게 개발되어 상품화되고 있다.

내열성 고분자 재료의 개발 동향을 폴리이미드(polyimide)를 중심으로 정리하면 다음과 같다. ① 용융 성형성 폴리이미드(polyimide), ② 유기용매 가용성 폴리이미드(polyimide), ③ 열경화성 폴리이미드(polyimide), ④ 저열팽창성 폴리이미드(polyimide), ⑤ 저응력성 폴리이미드(polyimide), ⑥ 무색 투명성 폴리이미드(polyimide), ⑦ 감광성 폴리이미드(polyimide), ⑧ 고강도 고탄성률 섬유 등이 있다.

고내열성의 폴리이미드(polyimide)는 불용·불용성이므로, 기존 기술로는 성형할 수 없는 것이 문제점이었으나 내열성 고분자 설계시 대칭성이 좋고, 강직한 분자구조를 도입하는 분자설계기술에 대칭성과 강직성을 적당히 줄이는 방법을 동원함으로써 용융성 형성을 갖는 폴리이미드(polyimide)를 합성할 수 있게 되었다. 이 방법들을 사용하여 Tg가 300℃ 정도이며, 용융성형에 적합한 중간 정도의 내열성을 갖는 고분자 재료를 얻고 있다.

① 주쇄 중에 극성이 작고, 굴곡성이 큰 $–CH_2$-. -O-, -S- 등의 연결기를 도입한다.

② p-페닐렌 기 대신에 m-페닐렌 기를 도입하여 대칭성을 해소한다.

③ 공중합에 의해 반복 단위의 규칙성을 흐트러뜨린다.

폴리이미드(polyimide)의 고내열성을 그대로 유지하면서 용융성형성 문제를

해결하는 또 하나의 방법으로는 유기용매에 대한 가용성을 부여하는 것을 들 수 있다. 가용성 내열성 고분자의 설계방법은 전술한 ①~③항 외에, ④ 부피가 큰 페닐 기와 플루오레닐리덴(fluorenylidene)기 등의 치환기를 측쇄에 도입하여 대칭성을 산란시키는 방법을 사용하는데, 이 분자설계방법에 의해 Tg가 300℃ 이상이면서, 유기용매에 가용한 내열성 고분자 재료를 얻을 수가 있다.

내열성의 성형용 적층용 수지로서는 요구되는 성질을 용융 가능하고 또한 공극(void)의 생성원인이 되는 휘발성분의 발생이 없는 것이 요구되는데 이러한 요구조건을 만족시키기 위하여 부가경화형의 열경화성 내열성 재료가 분자 설계되고 있다. 대표적인 방법으로는 말레이미드(maleimide), 노르보넨 이미드(norbornene imide), 아세틸렌(acetylene), 염정석(cyanite) 등의 열경화성 관능기를 말단에 갖는 내열성 올리고머를 합성해, 성형시 가열에 의해 고분자량화와 가교의 생성을 통해 내열성의 향상을 달성하고 있다.

폴리이미드(Polyimide)를 저열팽창성으로 개선하는 것도 하나의 개발방향이다. 즉, 은박이나 실리콘 기판 정도의 낮은 열팽창률의 내열성 재료가 요구되고 있지만 이것은 강직홰 봉상구조를 주쇄 중에 도입하여 해결할 수 잇다. 실리콘 기판 등과의 밀착성의 관점에서는 우의 경우와는 반대로 발상하고, 고분자에 적절한 가용성을 부여하여 저응력화를 이루어 해결할 수 있다. 실제로 디메틸실록산(dimethylsiloxane)과 같은 내열성을 갖는 유연쇄를 공중합 등에 의해서 적절히 도입한 저응력성 내열성 재료가 개발되고 있다. 폴리이미드(Polyimide)는 황색의 필름 형태가 보통이지만 meta- 위치에 연결된 주쇄 구조를 가지는 유기 용매 가용성의 폴리이미드(Polyimide) 중에는 무색 투명성을 겸비한 제품도 얻을 수 있다. 폴리이미드(polyimide)의 내열성을 비롯한 뛰어난 제반 특성을 손상하지 않고, 감광성을 부여한 재료가 개발되고 있다. 감광성기를 갖는 폴리이미드(polyimide) 전구체를 네가형 포토 레지스트로 할 경우, 이것을 기판상에 도포하고 노출하면, 감광성끼리 가교하여서 현상액에

불용이 된다. 현상 후 고온까지 가열하면 가교한 감광성기의 부분이 분해 휘산하고 폴리이미드(polyimide) 막만이 남을 수 있도록 분자 설계되어 있다. 유기용매에 가용인 감광성 폴리이미드(polyimide)로부터의 포토레지스트도 개발되어 있고, 전자와 비교해서 막 두께의 감소가 작은 점에 특징이 있다.

전술한 폴리이미드(polyimide)를 중심으로 한 내열성 고분자 재료는, 저열팽창성인 것을 제외하면, 대부분이 주로 플라스틱에 적합한 비결정성재료이지만, 고성능 섬유에 적합한 소재인 결정성 고분자가 있다. 특히 강직쇄 봉상 구조를 취하는 아라미드, 폴리아릴레이트(polyarylate), 폴리벤조비스티아졸(polybenzo- bisthiazole), 폴리이미드(polyimide) 등에서 고내열성이고 또한 고강도·고탄성률을 갖는 섬유를 얻을 수 있고, 탄소 섬유와 함께 첨단 복합재료용의 보강섬유로서 중요성이 증가하고 있다.

3. PTFE 섬유소재

불소계 고분자 소재는 최초로 군수용을 제조 연구하던 것이 그 발단이었다. 제 2차대전 후 미국을 비롯해 각 국이 생산을 개시하면서 일반산업용으로 넓게 이용하게 되었으며, 일반적으로 불소고분자 소재는 분자중의 탄소에 결합한 불소원자를 갖는 고분자 소재를 말하지만 협의적으로는 테트라플루오로에틸렌(tetrafluoroethylene (TFE)) 또는 그 동족체 또는 비닐 단량체류에 의한 중합체, 공중합체를 말한다.

현재 공업화 되어 있는 각종 불소계 고성능 고분자소재의 종류와 분류를 아래 <표 1>과 <표 2>에 나타내었다.

<표 1> 공업화된 불소계 고성능 고분자 소재의 종류

일반명	약어	화학구조
폴리테트라플루우오로에틸렌	PTFE	$CF_2=CF_2$

폴리(비닐리덴 플루오라이드)	PVDF	$CH_2=CF_2$
테트라플루우오로에틸렌-퍼플루우오로알킬비닐에테르 코폴리머	PFA	$CF_2=CF_2$ $CF_3(CF_2)_{n-1}OCF=CF_2$
에틸렌-테트라플루우오로에틸렌코폴리머	ETFE	$CH_2=CH_2$, $CF=CF_2$
테트라플루우오로에틸렌-헥사플루우오로프로필렌 코폴리머	FEP	$CF_2=CF_2$, $CF_3CF=CF_2$
폴리클로로트리플루우오로에틸렌	PCTFE	$CF_2=CCIF$
에틸렌-클로로트리플루우오로에틸렌 코폴리머	ECTFE	$CH_2=CH_2$, $CF=CCIF$
테트라플루우오로에틸렌-헥사플루우오로프로필렌-비닐리덴 플루오라이드 터폴리머 (Terpolymer)	THV	$CF_2=CF_2$, $CF_3CF=CF_2$ $CH_2=CF_2$
폴리비닐플루오라이드	PVF	$CH_2=CHIF$

<표 2> 공업화한 불소계 고성능 고분자 소재의 분류

구분		부분불화 (Partially Fluorinated)	완전불화 (Perfluorinated)
결정형 (Crystalline)	수지(Resin)	ETFE PVDF PVF PCTFE	PTFE PFA FEP
무정형	수지(Resin)	LUMIFLON	CYTOP TEFLON AF
	탄성중합체 (Elastomer)	FKM AFLAS	KALREA ZALAK

불소고분자 소재의 대표적인 PTFE는 탄소의 주쇄가 견고하게 결합한 불소원자로 긴밀하게 짜여져 있고, 이러한 분자구조 대문에 우수한 특성을 나타

낸다. PTFE는 용융점도가 매우 높고 융점 이상으로 가열해도 거의 유동하지 않기 때문에 일반 플라스틱처럼 사출성형이나 압출성형 할 수 없어, 분말야금과 유사한 특수한 성형법을 취해왔다.

불소계 고성능 고분자 소재의 전형적인 특징은 분자구조로 보아 알 수 있듯이 C-F간의 결합에 기인하여 내열성, 내약품성, 비점착성, 윤활성, 내후성, 내마모성, 방수·발수성, 전기적 성질 등이 매우 우수하다.

기계적 성질은 탄성률이 낮은 편이지만 최종용도에 견디기에 충분한 강도는 갖고 있다. 각종 불소계 고분자 소재의 제반 특성을 <표 3>에 나타내었다.

<표 3> 불소계 고성능 고분자의 물성비교

특성 \ 소재	PTFE	FEP	PFA	ETFE	PVDF	PVF	PCTFE	ECTFE
비중	2.15	2.1	2.16	1.7	1.76	1.45	2.1	1.7
융점(℃)	327	275	310	270	171		220	245
인장강도(MPa)	25	14	29	28	35	40	24	30
굴곡탄성률(GPa)	0.7	0.6	0.7	1.4	1.7	1.4	1.6	1.7
파단신율(%)	400	150	300	150	50	150	150	200
Izod충격강도(kJ/m), 노치있음	0.16	>1.06	>1.06	>1.06	0.18	0.18	0.2	>1.06
HDT at 0.45MPa(℃)	121	70	74	105	121	121	120	105
HDT at 1.80MPa(℃)	54	50	30	71	82	82	72	76
최고연속사용온도(℃)	180	150	170	160	150	150	150	130
선팽창계수($\times 10^5$)	15	5	21	16	16	9	8	20
LOI(%)	95	95	95	31	43	35	95	60
절연강도(MV/m)	45	50	45	25	13	20	48	40
유전상수(1kHz)	2.1	2.1	2.1	2.6	8	8.5	2.5	2.6
확산계수(1kHz)	0.0001	0.0002	0.0002	0.0008	0.06	0.5	0.01	0.002

불소계 고성능 고분자 소재는 유전율이나 유전체 역율이 낮고, 또한 온도 및 습도의 영향을 거의 받지 않으며, 전기적 성질이 우수하다. 마찰계수의 겨우 현존하는 고체 주에서 가장 마모계수가 작은 편에 속하며, 하중이 많이 걸리지 않는 조건하의 마찰섭동 부품으로 사용되고 있다. 불소계 고분자 소재의 비접착 특성은, 특히 PTFE가 가장 우수하며, 흡수성과 투습성은 거의 0에 가깝고 자외선에 대해서 안정하다. PTFE는 현존의 플라스틱 소재 중에서 가장 우수한 내약품성을 갖고 있고 용융 알칼리 금속과 고농도의 불소가스에 의해 서서히 침투될 뿐이다.

아래 <표 4>에는 현존하는 불소계 고성능 고분자 소재의 가격을 비교하여 나타내었는데, 공중합에 의해서 얻어진 불소계 고분자 소재들이 PTFE에 비해 가격 경쟁력 면에서 뒤떨어지지만 우수한 성형성 때문에 점차 그 사용량이 증가해 나가고 있는 실정이다.

<표 4> 불소계 고성능 고분자 소재의 가격 비교

종류	가격
PCTFE	45.00
ECTFE	11.00
ETFE	12.30~16.00
FEP	10.00~15.00
PFA	18.50~24.00
PTFE	5.00~9.00
PVDF	6.50~7.00

국내 불소계 고분자소재의 수요는 점점 증가하여 사업화 기능 규모까지 증대하였으나, 국내에 생산기반이 없는 관계로 관련 사업의 성장이 제한되고 있다. 즉, 불소계 고성능 고분자소재를 전량 수입함에 따라 다운스트림 산업에서의 응용기술의 발전에 제약을 받고 있는 실정이다.

또한, 가공업체도 적절한 원료 공급 문제로 인해 정밀, 대형제품의 개발이 어려워서 중간제품 및 완제품의 수입이 계속 증가하고 있는 실정이다.

국내 불소계 고성능 고분자소재 중에서 PTFE의 수입량은 1997년 1,844톤에서 매년 약 9.8% 성장하여 2001년 현재 2,743톤을 수입하고 있다. <표 5> 참조. 기타 불소계 고분자소재 수입량 역시 1997년 2,707톤에서 매년 약 9.3% 증가하여 2001년에는 3,792톤에 이르고 있다.

2001년 현재 전체 불소계 고분자소재의 수입량은 6,715톤으로 금액으로 보면 약 $8,000만에 해당하는 규모이다.

<표 5> 국내 불소계 고성능 고분자 소재의 연도별 수출입 동향

(단위 : 톤)

분	‘97			‘98			‘99		
	수입	수출	소계	수입	수출	소계	수입	수출	소계
PTFE	1,844	26	1,870	1,402	38	1,440	2,253	67	2,320
기타 불소계 고분자소재	2,707	43	2,750	2,569	65	2,643	3,943	74	4,017

구분	‘00			‘01		
	수입	수출	소계	수입	수출	소계
PTFE	2,555	74	2,629	2,743	158	2,901
기타 불소계 고분자소재	4,6363	117	4,480	3,972	98	4,70

국내 불소계 섬유산업은 현재까지 거의 형성되어있지 않은 실정이며, 그 규모도 파악되지 않고 있다. 다만 PTFE 섬유가 고도의 내열성과 내화학성이 요구되는 화학공장(벙커 C 유, 소각로 등)의 집진 필터백 미디어의 제조에

일부 사용되고 있다고 알려지고 있으며, 현재까지는 가격적인 문제 때문에 가능하다면 유리, 폴리이미드(Polyimide), 노멕스 등의 소재로 대체 사용되고 있는 실정이다. 하지만 향후 PTFE 섬유가 기계적인 물성이 개량되고, 가격적으로 대체 소재 수준으로 접근할 경우 상당한 수요가 발생할 것으로 예측되고 있다.