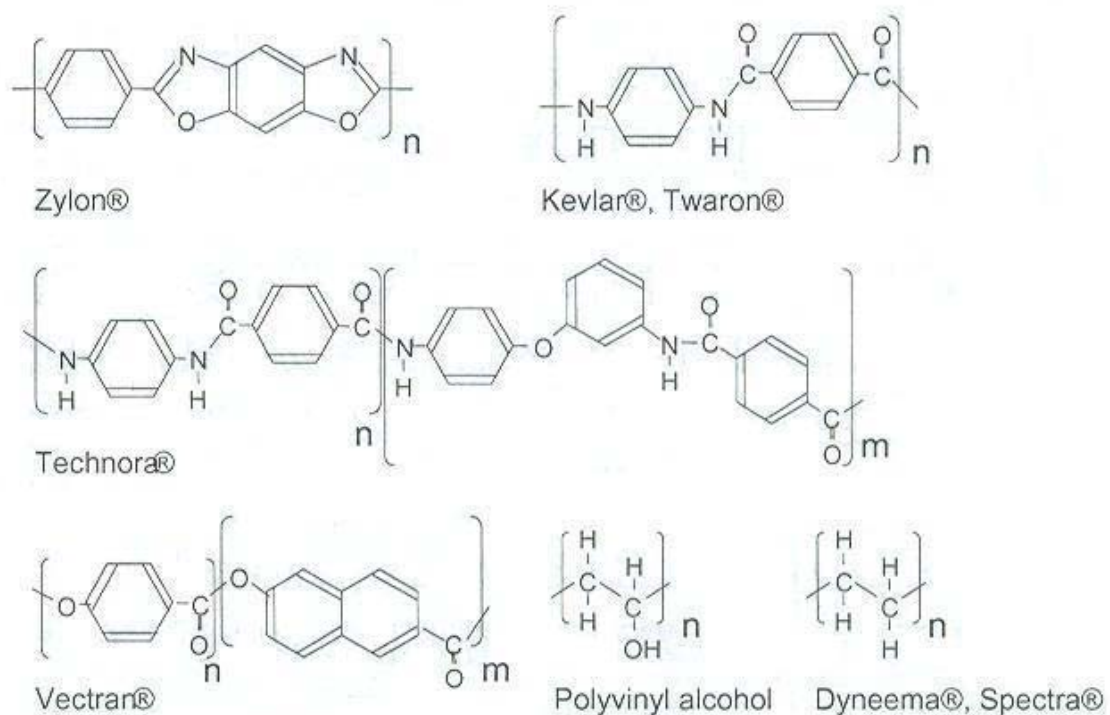


슈퍼섬유와 그 용도 전개(1)

1. 서 론

일반적으로 단면적당 섬유의 인장 강도가 2GPa를 넘거나, 중량당 인장 강도(비강도)가 20g/d(17.7cN/dtex) 이상인 섬유를 고강도·고탄성을 섬유 또는 고성능 섬유라고 부른다. 또한 내열성과 내염성 등도 기존 섬유의 특성을 증가한다는 의미에서 최근에는 「슈퍼섬유(Super Fiber)」라고 많이 부른다. 넓은 의미로는 탄소섬유 등의 무기계 섬유도 포함되지만, 본고에서는 유기계 고강도·고탄성을 섬유(일부 내열성 섬유를 포함)의 구조, 특성 및 용도에 대해 설명한다.



<그림 1> 슈퍼섬유의 화학구조

<표 1> 슈퍼섬유의 물리적 · 열적 특성 비교

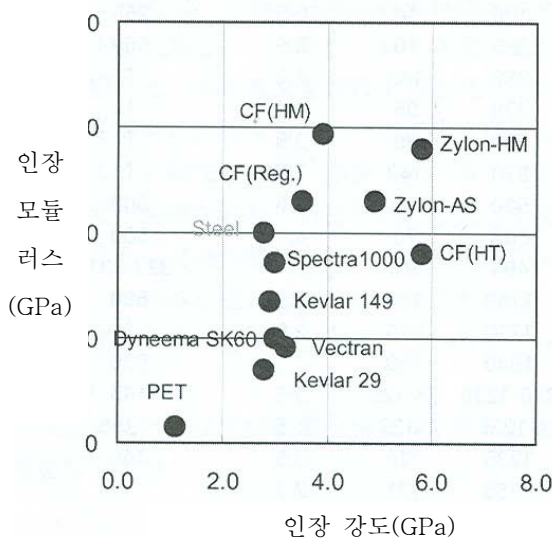
타입	고분자	섬유	밀도	비강도		모듈러스		신도	융점/ 분해온도	LOI
			(g/cm ³)	(cN/dtex)	(GPa)	(cN/dtex)	(GPa)	(%)	(℃)	(-)
일반 섬유	PA6	-	1.14	8	0.9	35	4	10-20	223	
	PET	-	1.38	8	1.1	106	14	10-30	265	21
강직한 분자쇄로 이루어진 섬유 (Rigid Chain)	p-Aramid	Kevlar [®] 29	1.43	20	2.9	485	70	3.6	560	29
		Kevlar [®] 49	1.45	20	2.9	838	135	2.8	↑	↑
		Kevlar [®] 119	1.44	21	3.1	379	55	4.4	↑	↑
		Kevlar [®] 129	1.45	23	3.4	688	99	3.3	↑	↑
		Kevlar [®] 149	1.47	16	2.3	970	143	1.5	↑	↑
		Twaron [®]	1.44	21	3.0	500	72	3.5	500	29
		Technora [®]	1.39	25	3.3	503	70	4.1	500	25
	Polyarerate	Vectran [®]	1.47	22	3.2	494	91		327-331	28
	Polyasole	Zylon [®] AS	1.54	37	5.8	1150	180	3.5	650	68
		Zylon [®] HM	1.56	37	5.8	1720	270	2.5	↑	↑
		M5	1.70	23	3.9	1940	330		530	>50
유연한 분자쇄로 이루어진 섬유 (Flexible Chain)	UHMW-PE	Dyneema [®] SK60	0.97	26-32	2.6-3.2	880-1230	88-123	3-5	145	18
		Dyneema [®] SK71	0.97	>35	>3.5	>1230	>123	3-5	~155	
		Spectra [®] 900	0.97	26	2.6	1235	120	3.5	146	
		Spectra [®] 1000	0.97	30	3.0	1765	171	2.7		
	Polyketone			16-20		192-360				
	PVA	Kuraron-K-II [®]		14-18						

2. 고강도 · 고탄성을 섬유의 일차 구조와 특성

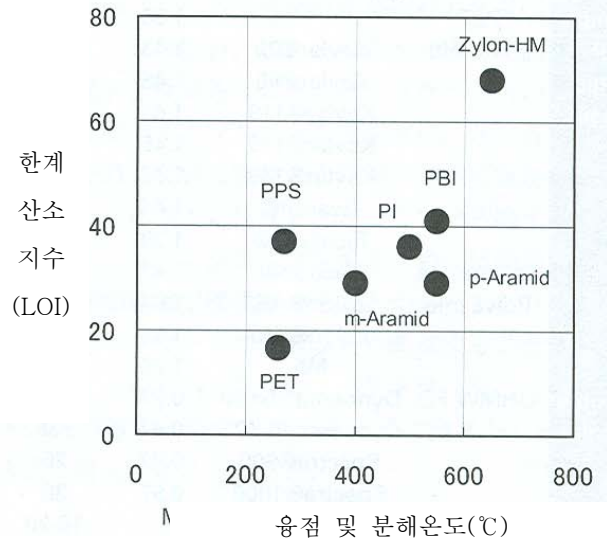
2.1 고강도 · 고탄성을 섬유의 분류

<표 1>과 <그림 1>에 공업화되거나 공업화가 준비되고 있는 유기계의 대표적인 슈퍼섬유의 특성과 일차 구조가 각각 정리되어 있다. 슈퍼섬유의 원료가 되는 고분자 분자쇄 구조의 강직도를 기준으로 분류하는 것이 편리하다. 그 이유는 고분자의 강직성에 따른 슈퍼섬유의 제조방법 및 섬유의 특성(주로 내열성 · 방염성 등의 열적 특성)이 크게 다르지 않기 때문이다. <표 1>과 같이 슈퍼섬유는 폴리에틸렌을 대표로

하는 유연한 분자쇄와 아라미드 섬유를 대표로 하는 강직한 분자쇄로 이루어진 고분자로 크게 구분할 수 있다. 일반적으로 강직한 분자쇄를 가진 고분자로 제조되는 슈퍼섬유는 유연한 분자쇄를 가진 고분자로 제조되는 섬유에 비해 내열성과 내염성이 우수하다. 분자쇄의 강직성은 제조방법에도 많은 영향을 미친다. 유연한 분자쇄를 가진 고분자는 주로 겔 방사법(gel spinning)으로, 강직한 분자쇄를 가진 고분자는 액정 방사법(liquid crystal spinning)으로 슈퍼섬유가 제조된다.



<그림 2> 슈퍼섬유의 강도 및 탄성율



<그림 3> 슈퍼섬유의 내열성 및 한계산소지수

2.2 강직쇄 고분자로 제조되는 슈퍼섬유

2.2.1 아라미드 섬유

아라미드 섬유는 1970년대 Dupont사에서 개발되어 슈퍼섬유의 선구가 된 섬유이다. 아라미드 섬유는 aromatic dicarboxylic acid와 aromatic diamine의 중축합물의 총칭이며, 단량체(monomer) 간의 결합방식은 아미드 결합이지만, 지방족계와 구별하여 아라미드 결합이라고 한다. 즉 dicarboxylic acid와 diamine이 무수히 결합된 것이다. 한편 한 분자 내에 carboxylic acid 기와 amino 기를 가진 단량체로 형성된 축합물로서, 이른바 AB형도 있다. 현재 공업화 되어 있는 아라미드 섬유인 <그림 1>의 Kevlar®와 Twaron®

은 terephthalic acid와 p - phenylenediamine의 중축합체인 Poly(p-phenylene terephthalamide)(PPTA) 고분자이다. PPTA 섬유는 <그림 2>에서 보이는 바와 같이 강도가 기존 섬유의 2배 이상으로 범용 섬유의 특성을 월등히 능가하며, 이것이 「슈퍼섬유」라는 이름의 유래가 되었다. 강도·탄성을 이외에도 크리프 저항성(creep resistnace)이 우수하고, 탄소섬유 등에 비해 파단신도가 3 ~ 4%로 비교적 높기 때문에, 굴곡 피로성과 충격 흡수성 등이 우수하다. 이러한 굴곡 피로성과 충격 흡수성의 장점을 살려 방탄용 재료로 널리 사용되고 있다. 우수한 물리적 특성 이외에도 분자쇄가 강직하기 때문에 결정의 융점 보다도 분해 온도가 낮다. <그림 3>과 같이 분해 온도는 560℃로 매우 높은 내열성을 갖는다. 또한 난연성이 우수하기 때문에 방염복 및 차단재와 같은 내열성이 필요한 용도에 이용되고 있다. 화학적인 특징으로는 유기 용매와 알칼리 용액에 우수한 내용제성을 나타낸다. 하지만 방사 용매로 사용되는 황산과 같은 강산에는 그다지 강하지 못하다. 장기간 실외에서 자외선 등에 노출될 경우, 폴리에스터와 같은 일반 섬유에 비해 내구성이 좋지 않다. 장기간 사용에 대비하여 피복 및 착색 등 빛 차단에 대한 연구가 필요하다. 한편, 흡습률이 4 ~ 6%로 비교적 높고, 장시간 고온에 방치되면 가수분해에 의해 물성 저하가 발생할 가능성이 있어, 보존 및 사용 상태에 유의할 필요가 있다. 최근 여러 제조 방법이 연구되어, 섬유의 피로특성을 향상시키거나, 강도를 높인 상품 등 다양한 제품이 나오고 있으며, 염색성 및 권축특성 부여와 같은 개발도 진행되고 있다.

2.2.2 공중합 아라미드 섬유

아라미드 섬유를 구성하는 고분자는 응집성과 강직성이 높기 때문에 용융 방사가 불가능하다. 따라서 일반적으로 황산 등의 강산 용액을 이용하는 액정 방사를 한다. 강산을 이용하는 공정은 제약이 많으므로, 아라미드 섬유에 유연쇄와 직선성을 제거한 단량체를 공중합으로 도입하여 유기 용제에 가용화(□□□) 되도록 하는 실험이 많이 시도되고 있다. 그 중에서 유일하게 상업화된 것이 Teijin의 Technora® 이다. 이 섬유는 <그림 1>과 같이 terephthaloyl dichloride(TPC), p - phenylenediamine(PPDA) 및 3,4' -

diaminodiphenylether(3,4' - DAPE)의 비율이 100/50/50인 랜덤 공중합체이다. 이 고분자는 유기 용제에 용해되며, PPTA 섬유와 달리 방사 후 연신이 가능하다. 분자 구조는 PPTA 보다 직선성과 탄성률이 낮지만, 연신에 의해 분자의 배향성 및 결정성이 향상되어 아라미드 섬유보다 강도가 높다. 내열성 등 그 이외의 특징은 아라미드 섬유와 비슷하지만, 분자쇄의 유연성 때문에 아라미드 섬유보다 피로성 등의 내구성이 우수하여, 다양한 용도로 적용이 가능하다.

2.2.3 전방향족 폴리에스터 섬유

분자결합에 에스테르 결합을 이용하는 전방향족계 폴리에스터로 슈퍼섬유를 제조하는 실험이 많이 검토되고 있다. 에스테르 결합은 비교적 분자쇄 회전이 자유로우며, 여기에 블록 공중합체를 도입하여 강직성을 약간 감소시키면, 고분자의 용점을 분해온도 이하로 만드는 분자설계가 가능하다. 또한 이 폴리에스터는 용융상태에서 액정형태(thermotropic liquid crystal)를 보이기 때문에, 용제를 이용하지 않고 용융 상태에서 액정 방사가 가능하다. 하지만 실제로는 방사 후, 고온 하에서 고상중합(□□□□)으로 분자량을 증가시켜 강도를 향상시키는 과정이 필요하다). 상업적으로는 <표 1>의 「Vectran®」이 전방향족 폴리에스터로서 현재 유일하게 상업화된 것이다. 「Vectran®」은 ABA(p-acetoxy benzoic acid)와 ANA(6-acetoxy-2-naphthoic acid)의 공중합체(조성비: 70/30)이며, 섬유의 특징은 내피로성이 우수하고 수산업용 로프, 그물 등 물과 관련된 제품으로 응용이 진행되고 있다. 또한 최근 독특한 쉬스-코어(sheath-core) 구조를 갖는 고강도 모노 필라멘트가 스크린 직물 용도로 개발되었다.

2.2.4 Hetero ring을 포함한 고분자 섬유

1980년대 미국의 공군연구소를 중심으로 아라미드 섬유 보다 더 강직한 분자구조를 갖는 고분자로서 hetero ring을 포함하는 고분자류를 활발히 연구하였으며, 그 흐름이

이어져 현재 PBO(poly p-phenylene-benzo-bisoxazole)라는 고분자를 이용한 [Zylon®]이라는 상품명의 슈퍼섬유가 개발되었다. PBO 섬유는 고분자의 골격이 매우 강직하고 직선성이 높다. 방사 직후의 섬유를 Zylon®-AS라고 하며, 아라미드 섬유에 비해 비강도가 약 2배 정도 높다. 한편 이 섬유에 열처리를 하면 고성능의 Zylon®-HM이 된다. HM은 AS에 비해 탄성률이 2배 향상된다. <그림 2>와 같이 HM은 강도·탄성률이 범용 수준의 탄소 섬유를 능가하는 최초의 유기 섬유이다. <그림 3>과 같이 PBO 섬유의 분해 온도는 아라미드 섬유 보다 약 100℃ 높으며, LOI(Limit Oxygen Index, 한계산소지수)값은 현재 시판되고 있는 유기 고분자 재료로서는 가장 높은 68%이며, 매우 우수한 난연 특성을 갖는다. 화학적 특성은 아라미드 섬유에 가깝고, 상온에서 유기용제와 알칼리에 내구성을 갖는다. 하지만 강산에는 강하지 못하다. 자외선 등 빛에 의한 취화는 특정 조건에서 아라미드 섬유 보다 약한 경우가 있다. 또한, 아라미드 섬유 보다 흡습률(공정수분률) 자체는 2 ~ 3%로 낮지만, 고온에서 고습도·고열상태에 장기간 보존할 경우, 강도 저하가 발생하는 경우가 있으므로 보존 및 사용에 주의가 필요하다.

Heterocyclic 고분자 종류에는 benzene ring 대신에 pyridine ring을 사용한 poly{2,6-diimidazo[4,5-b:4',5'-e] pyridinylene-1,4(2,5-dihydroxy) phenylene} (PIPD)가 있으며, 이를 이용해 만든 「M5」라는 섬유가 상업화를 목표로 개발되었다. 「M5」는 PBO 섬유와 거의 동일한 수준의 물성과 내열성을 갖고 있지만, 가장 큰 특징은 benzene ring에 수산기가 도입된 것이다. 분자 간에 수소 결합을 형성하여 압축 강도가 1GPa 정도이며, 이는 아라미드 섬유의 2배 이상이다. 향후 공업화가 주목된다.

2.3 유연한 분자쇄 구조의 슈퍼섬유

2.3.1 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 섬유

1970~1980년대에 개발된 강직성 고분자에 이어 개발되었고, 초고분자량 폴리에틸렌을 원료로 하는 「Dyneema®」와 「Spectra®」 제품이 있으며, 최근에는 「겔

방사법」이라고 불리는 혁신적 방사법 개발에 초점이 맞춰져 있다. UHMWPE 섬유는 고강도·고탄성률의 우수한 특징을 갖으며, 비중이 1 이하로 매우 가볍다. 또한 분자쇄가 유연하기 때문에 내충격성, 내마모성 및 내피로성이 우수하다. 한편 원료가 폴리에틸렌이기 때문에 화학적 안정성과 내후성이 우수하다. 다만 유기용제에는 고온에서 팽윤되므로 주의할 필요가 있다. 연신에 의해 늘어난 결정화로 인해 용점은 본래의 결정 평형용점인 141℃에서 147℃ 정도까지 상승하지만, 일상 사용 온도는 100℃가 한계이다. 완전히 소수성이며, 저온에서 오히려 강도가 상승하는 특징이 있다. 수산업용 로프, 예인용 로프, 낚시줄 등 물과 관련된 제품으로 적용되고 있으며, 극저온 초전도 코일용 보빈(선팽창계수를 부여하는 방법을 이용하여, 온도에 의한 길이 변화를 감소시키는 것이 가능) 등에 사용된다.

2.3.2 기타 유연쇄 고분자

폴리에틸렌에서의 성공 방법을 응용 및 발전시켜 PVA, PAN 및 PET 등으로의 응용이 검토되고 있다. PVA 응고에 비수계 매체를 사용해 응고 과정을 제어하여 강도가 2GPa의 섬유를 제조한다. 한편 최근 겔방사법 응용으로 제조된 폴리올레핀과 일산화탄소로 이루어진 공중합체(폴리올레핀 케톤) 섬유가 주목된다. 이 섬유는 과거에 AKZO Nobel사가 개발하였으나, 최종적으로 상업화는 포기하였다. 최근 Asahi-kasei(주)가 「Cyberlon™」이라는 상품명으로 사업화를 검토하고 있다.

2.4 기타 고강도·고탄성률 섬유

최근에 PET 등 범용 고분자의 슈퍼섬유화가 주목되고 있다. 용융 상태에서의 교반 제어 등 새로운 개념을 검토 중에 고강도화의 성과를 이루었다. 한편 천연고분자 중 PET와 유사하게 분자쇄의 강직성이 중간 정도이고, 가장 광범위하게 소비되는 셀룰로스의 슈퍼섬유화가 고려되고 있다. 셀룰로스도 분자쇄 구조로부터 계산된 이론적인 결정 탄성률 등으로는 충분히 슈퍼섬유의 물성을 실현할 수 있을 것으로

예측된다. 실제로 과거에 셀룰로스 폴리인산 용액을 이용한 액정 방사로 2GPa의 강도를 가진 섬유를 제조했다는 보고가 있지만, 이것도 아직 상업화되지는 않았다. 기타 천연 재료로는 거미의 유전자를 도입한 산양으로부터 얻은 우유에서 추출한 섬유가 높은 강도와 탄성을 가지고 있다고 보고된 바 있다. 바이오 기술을 이용했다는 점과 고강도임에도 불구하고 높은 파단 신도를 가진 점이 주목되고 있다.