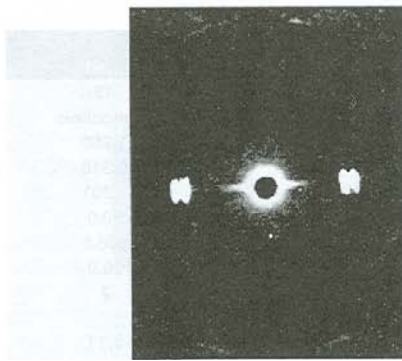


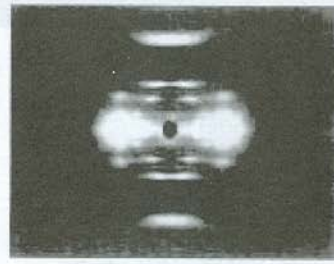
슈퍼섬유와 그 용도 전개(2)

3. 슈퍼섬유의 미세구조

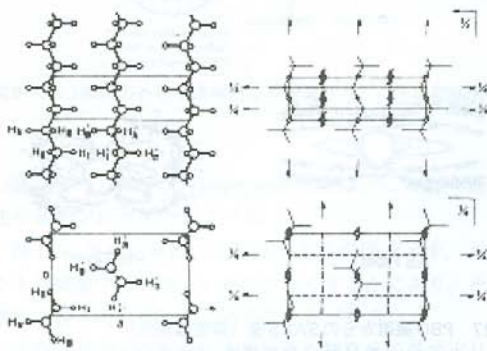
슈퍼섬유의 내열특성은 주로 일차구조(분자골격)에 의존하지만, 높은 강도 등 우수한 역학적 특성은 미세구조에서 기인한다. 슈퍼섬유는 결정성 고분자로 되어 있으며, 그 미세구조의 해석방법은 광각 X선 회절법(WAXD, Wide Angle X-ray Diffraction), 소각 X선 산란법(SAXS, Small Angle X-ray Scattering) 등 분광학적 방법이 일반적이다. <그림 4>에는 (a, b)UHMWPE섬유, (c, d)PPTA섬유, (e, f)PIPD섬유 및 (g, h)PBO섬유의 광각 X선 회절상과 결정구조가 나타나 있으며, <표 2>에는 각 섬유의 결정격자의 예가 나타나 있다. 한편 Vectran[®] 과 Technora[®] 같은 공중합계 슈퍼섬유의 결정구조해석에 있어서는 공중합 고분자가 형성하는 결정구조가 불분명하며, 보고되는 예도 많지 않다. <그림 4>의 모든 섬유의 광각 X선 회절상은 기본적으로는 수평방향으로 강한 스팟(spot) 형태로 반사가 되며, 높은 결정성과 섬유 축방향으로 고도의 결정배향을 나타낸다. 이러한 높은 결정성과 결정배향성이 슈퍼섬유의 고차구조적인 특징이다. UHMWPE섬유의 광각 X선 회절 패턴은 높은 결정성(90% 이상)과 고도의 결정배향을 반영하며, 수평방향으로 매우 강한 스팟 형태의 산란강도를 나타낸다. 결정구조는 폴리에틸렌의 상압등온 결정화물에서 일반적으로 볼 수 있는 사방정계결정(斜方晶系結晶, orthorhombic)이다. 초고분자량 폴리에틸렌 섬유의 종류에 따라서는 극히 적은 양의 단사정계결정(單斜晶系結晶, monoclinic)을 포함한 경우가 있으며, 이는 제조공정에서의 연신 등의 영향때문이다. PPTA섬유의 결정구조는 <그림 4>의 (d)와 같이 단사정계의 결정구조가 보고되고 있다.



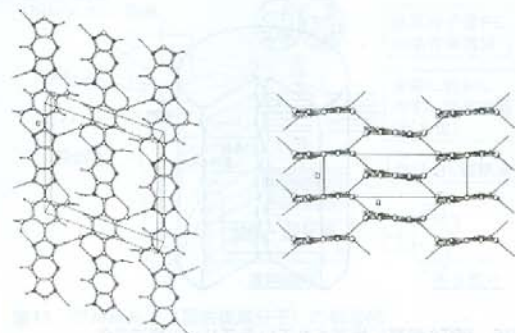
(a) UHMWPE 섬유의 광각 X선 회절상



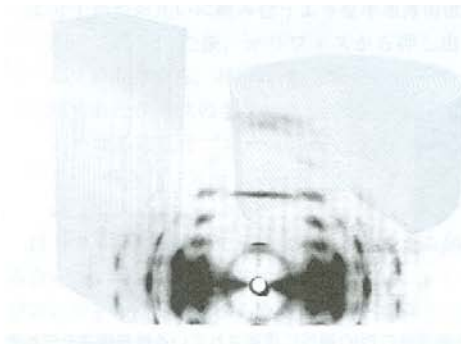
(e) PIPD 섬유의 광각 X선 회절상



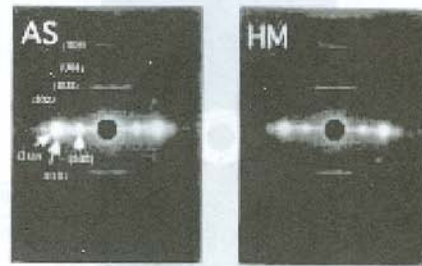
(b) UHMWPE 섬유의 결정구조



(f) PIPD 섬유의 결정구조

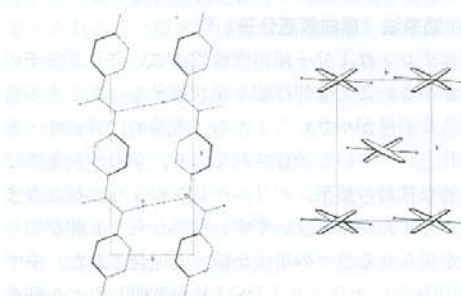


(c) PPTA 섬유의 광각 X선 회절상



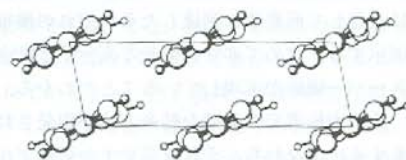
AS : As-spun PBO 섬유 HM : 열처리 후 PBO 섬유

(g) PBO 섬유의 광각 X선 회절상



a축에 평행하게 투영된 그림 c축에 평행하게 투영된 그림

(d) PPTA 섬유의 결정구조



(h) PBO 섬유의 결정구조

<그림 4> 슈퍼섬유의 광각 X선 회절상 및 결정구조

또한 <그림 4>의 (f)는 PIPD의 결정구조이다. PPTA섬유와 PIPD섬유의 공통점은 분자 간에 수소결합을 형성하고 있다는 것이다. <그림 4>의 (h)는 강직한 섬유인 PBO섬유의 결정구조를 나타내고 있다. 기존에는 X선 회절법으로 모델 결정구조로부터 기대되는 회절상을 트라이 엔드 에러(trial and error)로 수정하면서 타당한 구조를 결정하는 방법이였지만, 최근 화학계산법(Computational Chemistry)의 발전에 의해 potential energy 계산법 등을 도입하여 정밀한 분석이 가능해 졌다.

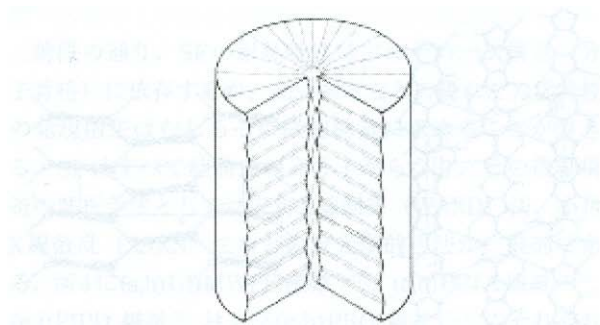
강직쇄 고분자는 기본적으로 폴리에틸렌과 같이 분자쇄에 자유도가 없고, 결정 내에서 단거리 질서를 유지하고 분자쇄 방향으로 미세한 변형(axial shift)만을 일으키며, 서서히 분자쇄 방향의 질서성이 저하된다. 따라서 위의 결정구조는 단거리 질서에서 이상적인 구조이며, 실제로는 분자쇄의 미세한 움직임, 분자쇄 방향성의 차이 등을 내포하고 있다. 추가로 변형이 진행되어 질서성이 무너진 상태를 비결정으로 정의한다. 따라서 잘 알려진 굴곡성 고분자가 가지는 랜덤 코일(random coil) 상태의 비결정과는 구조와 분자의 운동성이 크게 다르다. 비결정쇄의 구조가 다르더라도 결정과 비결정의 전자밀도의 차이에 의해 소각 X선 산란법에 의해 공간분포를 해석할 수 있다. 슈퍼섬유의 소각 X선 산란상의 공통적인 특징은 섬유 축방향에 통상 섬유에 나타나는 명확한 장주기 구조가 보이지 않는다는 것이다. PPTA 섬유의 경우, 투과형 전자현미경 등으로 관찰하면 <그림 5>와 같이 분자의 c축이 섬유축에 대하여 0~10도 교호되어 기울어져 150nm ~ 250 nm 주기를 가지는 이른바 “프리즈(pleats) 구조”가 제안된다. UHMWPE 섬유의 경우는 <그림 6>과 같이 소각 X선 산란 패턴의 수평방향으로 신장된 분자쇄(정확하게는 섬유표면으로부터 전반사를 제거하고 논의할 필요가 있음)를 반영한 강한 줄무늬(streak) 형태의 산란을 나타내는 것뿐이고, 수직선

방향으로 일반 폴리에틸렌 섬유가 나타나는 것과 같은 명확한 장 주기 패턴을 나타내지는 않는다. 이는 분자쇄 구조가 신장되어 결정의 크기가 섬유 축방향으로 크게 늘어나고, 결정부분이 거의 100%가 되어, 결정과 비결정의 원자밀도 차이가 없어지기 때문이다. PBO 섬유의 경우, 특히 HM 섬유에 <그림 7>과 같이 4점의 간섭되는 장주기 패턴이 보고되고 있으며, <그림 8>과 같은 공정에서 액정 도메인(domain) 단위가 경사구조를 갖는 결정 도메인을 주체로 하는 모델이 계산화학에 의해 제안된다.

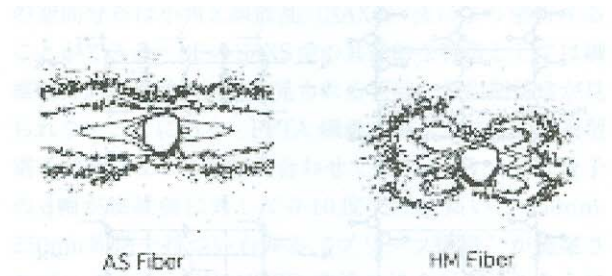
<표 2> 각종 슈퍼섬유의 결정구조

SF		PPTA	UHMWPE	PBO AS-Spun	PIPD Heat treated
Reference		19	18	22	12
Type		Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
A	(nm)	0.780	0.7422	1.120	1.260
B	(nm)	0.519	0.4944	0.354	0.348
C	(nm)	1.29	0.2550	1.205	1.201
α	(degree)	90	90	90	90.0
β	(degree)	90	90	90	108.6
γ	(degree)	약 90	90	101.3	90.0
Chain number in single		2	2	2	2
unit cell					
Crystal density	(g/cm ³)	1.5	0.974	1.64	1.77

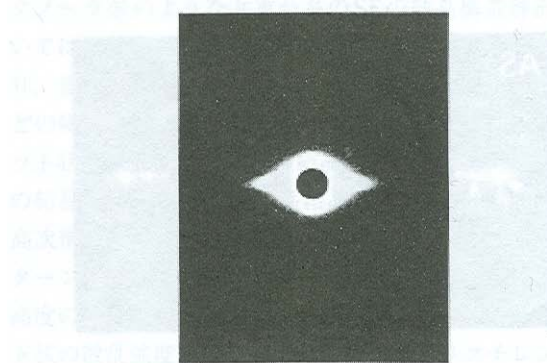
*setting angle = 44.7



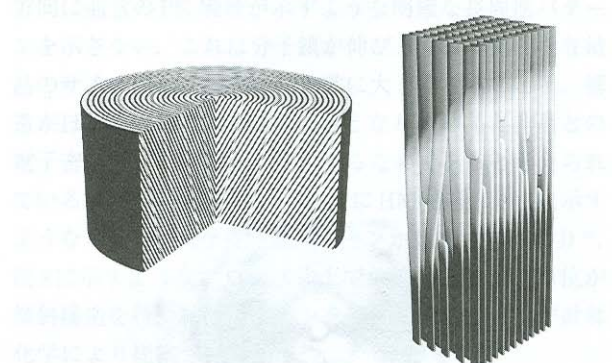
<그림 5> PPTA 섬유의 프리츠 구조



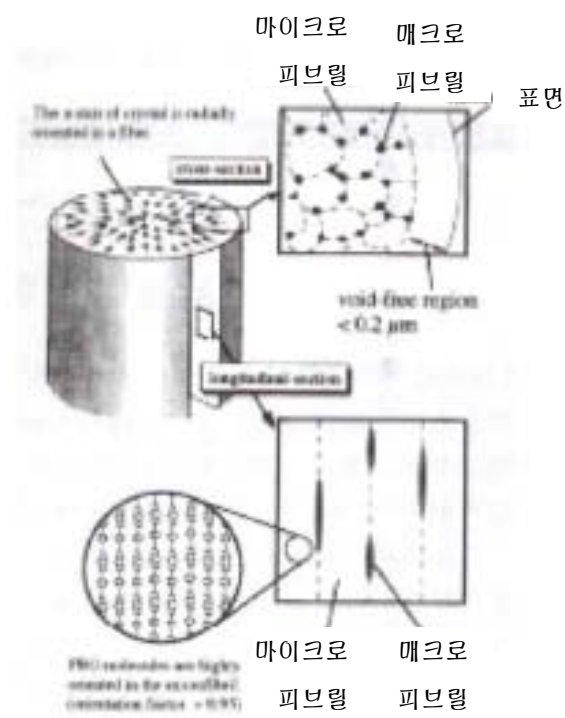
<그림 7> PBO 섬유의 소각 X선 산란상 (등고선표시)



<그림 6> UHMWPE 섬유의 소각 X선 산란상

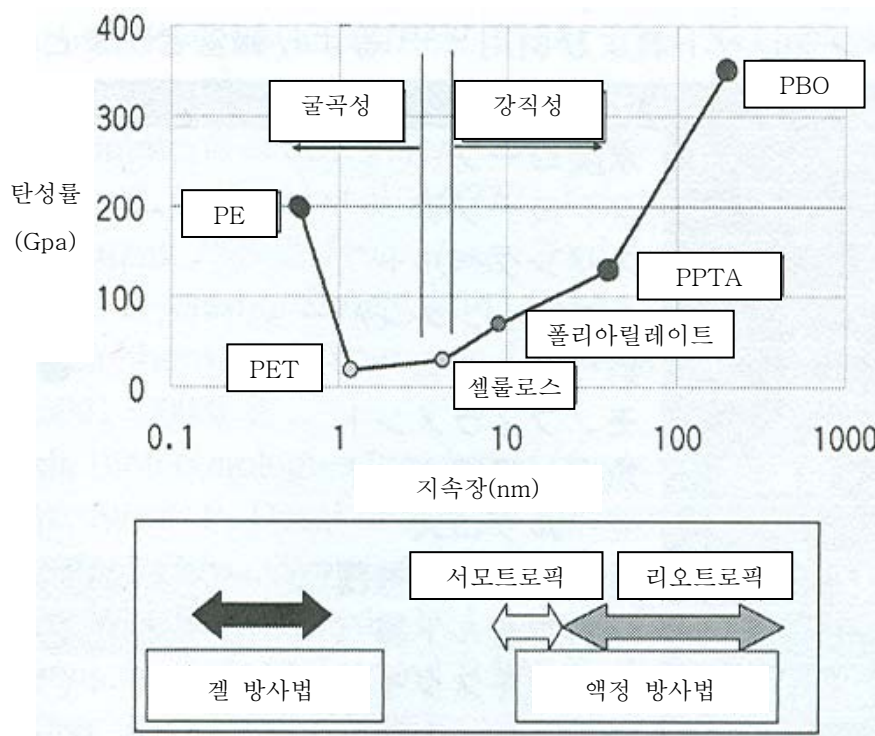


<그림 8> 열처리후 PBO 섬유의 미세구조 모델



<그림 9> PBO 섬유의 구조해석에 의해 제안되고 있는 미세구조 모델

이상 서술한 X선에 의한 분광학적 해석이 만능은 아니다. 최근에도 섬유유 고차구조의 평균 상으로서의 결정구조에 더해, 단섬유유의 단면방향의 불균일성을 고려한 상세한 연구가 주로 PPTA 섬유유, UHMWPE 섬유유, PBO 섬유유에 대하여 이뤄지고 있다. 예로서 PBO 섬유유의 계층구조는 <그림 9>와 같다. 이와 같이 미크론에서 서브 미크론, 나노 사이즈 등 넓은 범위에서의 종합적인 해석을 하고 있다. 섬유유가 계층적 구조를 갖는다는 점을 바탕으로, 향후 이를 통한 종합적인 접근으로 고강도화를 가능케 하는 획기적인 아이디어가 창출될 것으로 기대된다.



<그림 10> 고분자의 강직성과 최적 방사법

4. 고강도 · 고탄성률 섬유유의 방사 기술

<그림 10>은 상업화된 여러 가지 섬유유의 고분자 지속장(persistence length,

고분자 강직성의 척도)에 따른 탄성률을 나타내고 있다. 한편 <그림 10>에 나타나듯이 매우 유연한 고분자와 강직한 고분자로 슈퍼섬유가 만들어지는 것을 알 수 있는데, 그 이유는 두 종류의 고분자에 대해 모두 최적의 방사법이 개발되었기 때문이다. 즉 유연한 고분자에는 겔방사법이, 강직한 고분자에는 액정방사법이 현재까지 공업적으로 최적화된 방사법이다. 이하, 겔방사법과 액정방사법에 대하여 간단히 소개하였다.

4.1 겔 방사법(굴곡쇄 고분자)

폴리에틸렌은 분자쇄의 직선성이 좋고, 분자의 단면적이 작으며, 분자쇄를 신장시킬 경우, 변형량이 작기 때문에 이론적으로 고강도·고탄성률의 부여가 쉬울 것으로 예상된다. 학회 및 기업 등에서 적극적으로 검토한 결과, 꺾여 접혀있는 분자쇄 구조 때문에 서로 얹히기 쉬운 폴리에틸렌 분자쇄를 연신시키기 위한 여러 가지 방법이 개발되었다. 그 중에서도 70년대 후반 네덜란드의 DSM사가 개발한 겔 방사법이 최근까지도 공업화에 적합한 혁신적인 방사법이며, 현재 세계에서 생산되고 있는 UHMWPE 섬유(Toyobo사, DSM사 및 Honeywell사)도 겔 방사법을 기본 공정으로 하고 있다.

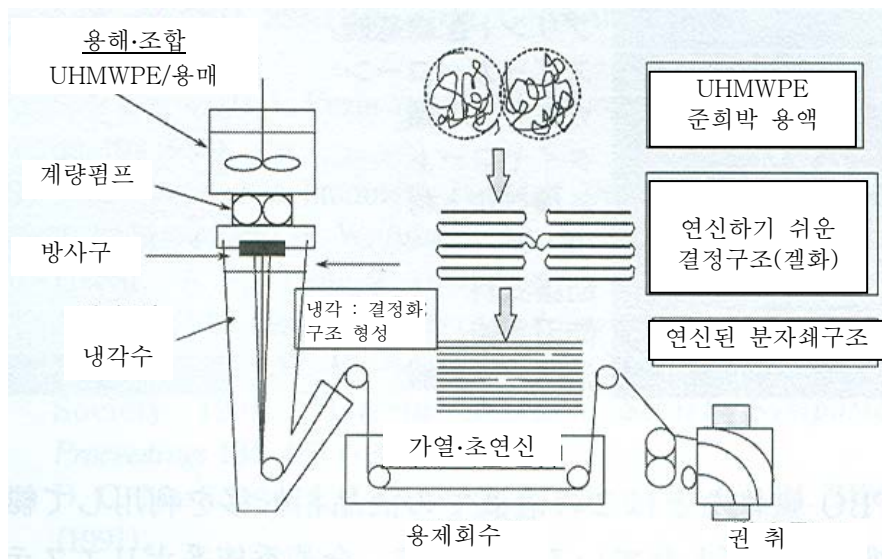
<그림 11>은 겔 방사법 공정 개념도를 나타내고 있다. 핵심은 섬유 내의 결함을 얼마나 감소시키는가 이며, 이러한 관점에서 아래와 같이 정리할 수 있다.

- ① 분자량 100만이 넘는 초고분자량 고분자를 이용한다(분자쇄 말단의 결함 감소).
- ② 분자쇄가 서로 잘 얹히는 준희박 농도의 용액으로 균일하게 용해시킨

후, 방사구를 통해 압출 시키고 냉각 · 결정화 시킨다(분자쇄 얽힘 감소).

- ③ 얻어진 겔 상태의 반연신사에서 용제를 제거하면서 초연신 공정으로 고배율로 연신시킨다(분자쇄 얽힘, 비결정부 분자쇄, 꺾여 접히는 분자쇄 등 감소).

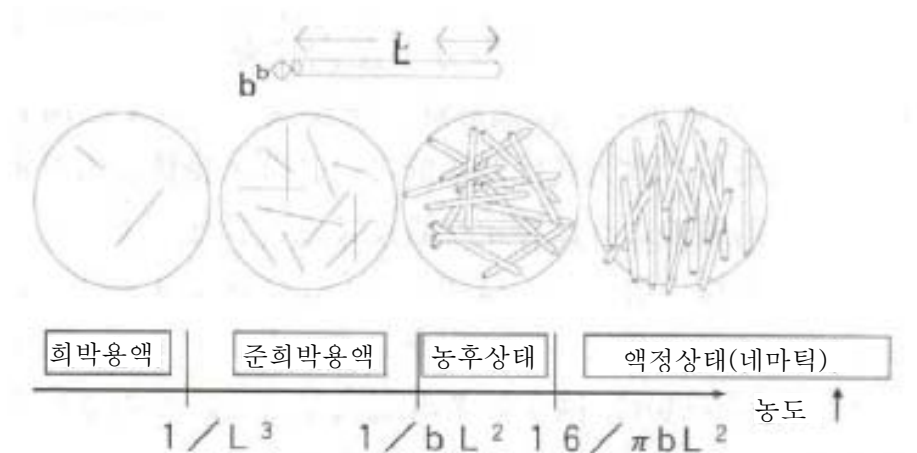
이상과 같이 하면 <그림 11>과 같이 분자쇄 접힘, 얽힘, 비결정부 분자쇄 등의 결함이 크게 감소하며, 분자쇄 결정구조로부터 고강도 · 고탄성을 섬유를 얻을 수 있다.



<그림 11> 겔 방사법(굴곡쇄 고분자)의 개념도

<그림 11>과 같이 Dyneema[®]는 결함이 매우 적은 연신된 분자쇄 결정 구조를 갖는 미세구조로 되어있다고 생각되지만, 실제로는 다른 유기섬유와 마찬가지로 마이크로 피브릴(micro fibril)과 매크로 피브릴(macro fibril)이라는 미세 구조의 집합체로서, 계층구조를 이루며, 결정입자 부분, 마이크로 및 매크로 피브릴 간의 결함 등 현실적으로는

아직도 많은 결함이 존재하고 있다고 추정된다. 역으로 말하면, 이러한 결함을 극복하는 새로운 개선의 여지가 있다는 것을 의미한다. 실제로 원료에서부터 각 공정에 이르는 혁신에 의해 50 cN/dtex의 고강도 타입이 개발되었다는 보고가 있다.

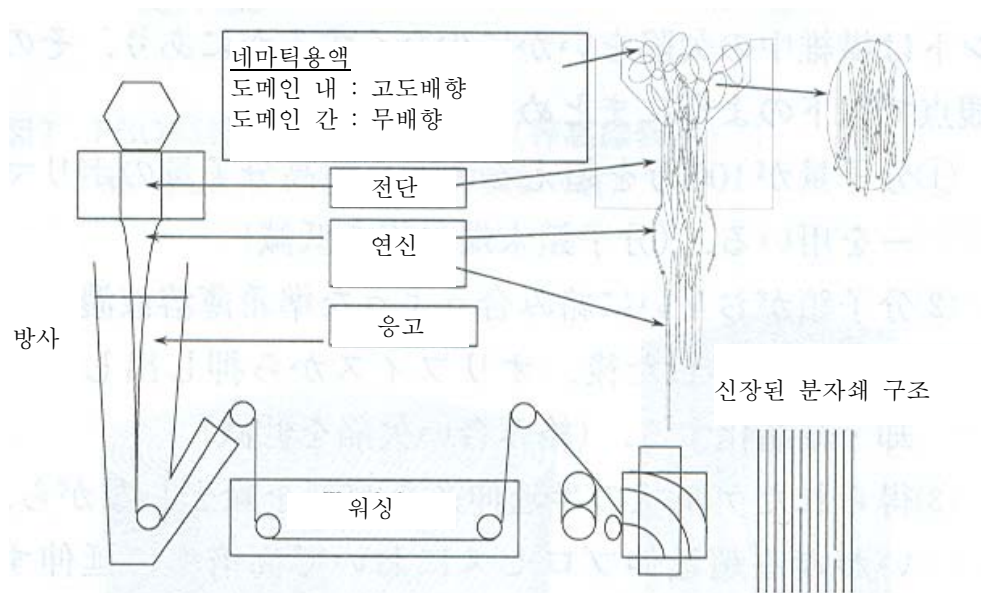


<그림 12> 강직쇄 고분자 준희박 용액의 액정전이

3.2 액정 방사법(강직쇄 고분자)

강직한 고분자를 사용하면, 고강도·고탄성을 뿐만 아니라 내열성·난연성이 우수한 고분자를 설계할 수 있다. 고강도·고탄성을 위해서는 직선성이 우수하고, 하나의 분자쇄가 점유하는 단면적이 작으며, 각 분자의 결합은 변형이나 변화가 적어야 한다. 한편 내열성을 위해서는 방향족 고리 및 기타 고리 화합물과 같은 강직하고 잘 구부러지지 않는 분자 단위로 형성되어야 하며, 분자쇄간 그리고 분자 내부의 상호작용(수소결합, 이온결합)이 높아야 한다. 액정 방사법은 이름 그대로 강직한 고분자가 액정 상태를 형성하는 과정을 이용하는 것이다. <그림 12>는 강직한 고분자가 용액에서 형성하는 소위 리오토트로픽(lyotropic)

액정으로의 전이를 나타낸 것이다. PPTA 섬유와 PBO 섬유 등은 용액에서의 액정 상전이를 통해 섬유 형성이 진행된다. 한편 전방향족계 폴리에스터는 고온에서 용융 상태로 액정상전이(서모트로픽 액정)를 이용한다는 차이가 있지만, 기본적으로는 액정이 형성된 상태에서 강직한 분자 스스로 배향되고 자기 조직화가 되어 매크로한 섬유의 분자 배향으로 전환된다.



<그림 13> 액정 방사법의 개념도

<그림 13>은 PBO 섬유의 액정 방사 개념도이다. PPTA 섬유도 기본적으로 이 방식과 동일하다. 전술한 바와 같이 특정 농도에서 액정 상태(nematic crystal liquid)가 되는 용액은 <그림 13>과 같이 도메인 안쪽의 분자는 고도로 배향되어 있지만 도메인 자체의 주축은 랜덤 배향이다. 이와 같은 용액을 방사 노즐 안쪽과 노즐 출구에서부터 적극적으로 연신시키면,

도메인 자체의 주축도 고도로 배향되어 분자쇄가 섬유축 방향으로 고도로 배향되는 구조가 되며, 이후 공정에서 굴곡성 고분자와 같이 연신이라고 하는 조작을 거치지 않고, 용제를 추출·건조함으로써 슈퍼섬유가 제조된다. 원리적으로는 매우 단순하지만, 실제로는 방사용액을 공기 중에 토출시킨 직후에 응고욕에 도입시키는 기격습식방사(air-gap wet spinning)라고 하는 복잡한 공정이며, 정밀한 설계와 최적화가 요구된다. 특히 일정 온도에서 고도로 신장시키는 것과 드로 레조넌스(draw resonance, 연신 공명) 등 불안정한 현상을 극복하는 것이 매우 중요하다. 한편, 전방향족 폴리에스터의 경우는 일반 용융방사와 비슷한 공정을 이용할 수 있다는 장점이 있지만, 강직쇄를 분해 온도 이하에서 용융시켜 액정상을 형성하는 분자 설계에서 고분자량화가 어렵고, 방사 후에 고온 장력 하에서 분자쇄를 신장(고상 중합)시키는 공정을 거쳐 고강도화시킨다. 고상 중합은 공정상 비교적 긴 시간이 필요하며, 이것을 얼마나 효율적으로 실행할 것인지가 공업화의 핵심이다.

<표 3> 각종 슈퍼섬유의 용도 예

(○ : 내열성 및 난연성 용도, ● : 수상 용도)

분야	용도	아라미드	공중합 아라미드	폴리아릴레이트	PBO	UHMWPE
로프, 케이블	어업용 로프			●		●
	태그 로프(tag rope)			●		●
	슬링 벨트(sling belt)	○	○	○	○	
	텐션 멤버(tension member)	○	○	○	○	
	낚시줄	●		●	●	●
	모노 필라멘트			○		
그물, 어망	어망, 양식 그물			●		●
	범포(sail cloth)	○		○	○	○
내열소재	전선 케이블 피복	○			○	

	내열 펠트	○	○		○	
토목, 건축자재	지오텍스타일	○	○	○		○
	콘크리트 보강·수복	○	○		○	○
복합재료 보강	FRP(스포츠)	○	○	○	○	○
	FRP(항공, 자동차)	○	○		○	
	프린트 배선기관	○	○	○		
	스피커 콘 (speaker corn)	○			○	○
	개스킷(gasket)류	○	○			
고무재료	타이어 코드	○				
	각종 벨트류	○	○	○	○	
	고무호스	○	○		○	
방호재료	방호의류	○	○	○	○	○
	방검장갑	○	○	○	○	○
	소방, 방염복	○	○	○	○	

5. 슈퍼섬유의 용도

각종 슈퍼섬유의 개발 용도는 <표 2>와 같다. 다양하고 광범위한 용도로 슈퍼섬유가 응용되고 있다. 예를 들어, 아라미드와 같은 내열성 섬유(○ 부분), 폴리에틸렌과 같이 열에는 약하지만 반대로 물에서 사용하기에 적합한 섬유(● 부분) 등 각 섬유의 장점을 살린 용도, 즉 성능에 맞도록 용도가 분포되고 있다. 앞으로는 복잡화를 통한 슈퍼섬유 간의 조합으로 용도 범위가 넓어질 것으로 기대된다.

6. 향후 전망

현재 초고강도 PBO 섬유의 경우, Wierschke 등에 의한 분자궤도법에 따른 이론 계산에 의하면 현재까지 얻어진 강도의 10배 정도에 달하는 이론 강도가 예측되고 있다. 이는 실제 섬유에는 각종 결함이 있으며, 추가적인 고성능화 가능성이 있음을 나타내고 있다. 결정 탄성률은 대부분 계산

화학으로 예측하는 것이 가능하며, 우수한 고성능 고분자가 주로 강직성 고분자를 중심으로 출현할 가능성이 있다. 전술한 M5와 같이, 가교구조 도입 등으로 압축 강도를 향상시키는 연구가 적극적으로 검토되고 있다.

한편, 컴퓨터 화학과 병행한 중합기술 혁신에 의한 섬유의 고성능화도 향후 기대되는 연구 영역이다. 예를 들어, 촉매를 통해 메조 포러스 실리카(mesoporous silica)의 공극 내에서 중합된 UHMWPE가 매우 높은 강도를 갖는 나노 사이즈의 섬유가 된다는 연구보고가 주목 되고 있다. 또한 최근 주목 되고 있는 카본 나노튜브를 장섬유 형태로 성형하는 연구도 보고되고 있다. 카본 나노튜브의 역학적 성능을 별크한 섬유재료로 반영할 수 있다면 놀라울 정도의 고강도 슈퍼섬유가 실현될 수 있을 것이다.