

## 나노기술용 섬유제품(3)

### - 나노섬유 응용기술 -

#### 1. 고성능 필터 분야

필터소재는 부직포의 가장 중요한 용도 중의 하나이다. 세계적으로 부직포 산업은 생산기술 및 첨단소재 개발, 새로운 유망용도를 창출하면서 관련 산업 수요의 촉진 등으로 섬유산업을 선도하는 방향으로 발전하고 있다. 또한 선진국의 경우에는 첨단화 연구를 통한 장치산업으로 발전하였다. 1997년에 세계에 거래된 부직포 물질(최종 제품 및 원 제품)의 규모는 400억 달러로 원 제품의 규모는 90억 달러였다.

#### 2. SEMS

일렉트로닉 폴리머(Electronic polymer)를 전기방사하여 나노 일렉트로닉 머신(Nano-electronic machine)용으로 사용할 수 있다. 예를 들어 나노 수준의 크기를 갖는 섬유는 나노머신의 어레이(array)를 지탱할 수 있으며 나노머신의 집적된 어레이(integrated array)를 상호 연결함으로써 큰 규모의 시스템을 구성할 수 있다.

전도성 고분자용액 또는 그 블렌드 용액을 전기방사하여 전기전도성 나노섬유를 만들 수 있으며, 나노섬유 웹에서 섬유가 교차하는 점은 나노 전기 접합소자로 이용될 수 있다.

#### 3. 의료용 분야

의료용 나노섬유는 위생 및 의료용으로 허용되는 산업용 섬유를 가리키며 의료용 산업용 나노섬유로는 인공근육용 섬유, 인공신장용 섬유, 신경전달용 섬유 등이 있고 제품의 부가가치에 있어 최상위 수준에 속한다.

#### 4. 활성탄소 소재분야

국내 탄소섬유 수요는 낚싯대, 테니스라켓, 골프 샤프트(golf shaft)등 스포츠 · 레

저용 제품을 중심으로 매년 8.7% 정도의 성장세를 나타내고 있다. 탄소섬유 원사의 경우 국내 생산이 미약하여 내수의 90% 이상을 수입에 의존하고 있으며, 원사의 대부분을 프리프레그(prepreg) 제품화하여 주로 국내 중소스포츠·레저업계에 공급하고 있는 형편이다. 그러나 최근 전 세계 시장의 70% 이상을 점유했던 국내 낚시대 수출이 큰 폭으로 하락함에 따라, 가장 큰 비중을 점하였던 스포츠 레이저용 수요는 감소하고 있는 반면 토목·건축용 수요는 다소 증가하고 있는 추세이다.

<표 2> 국내 탄소섬유 수급현황

| 연도<br>구분 |       | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 | 1997 | 연평균<br>증가율(%) |
|----------|-------|------|------|------|------|------|---------------|
|          |       |      |      |      |      |      |               |
| 공급       | 생산수입  | 60   | 60   | 60   | 60   | 60   | -             |
|          |       | 520  | 690  | 800  | 780  | 770  | 10.3          |
| 합계       |       | 580  | 750  | 860  | 840  | 830  | 9.4           |
| 수요       | 내수 수출 | 580  | 750  | 860  | 834  | 810  | 8.7           |
|          |       | -    | -    | -    | 6    | 20   | -             |

국내에서 수입하는 탄소섬유 원사는 90% 이상을 일본에서 수입하고 있으며, 그 외에 미국, 대만에서 수입해오고 있다. 원사의 수입량은 1995년 이후 매년 크게 성장하고 1999년 약 2.7배 이상 증가하였음을 알 수 있다.

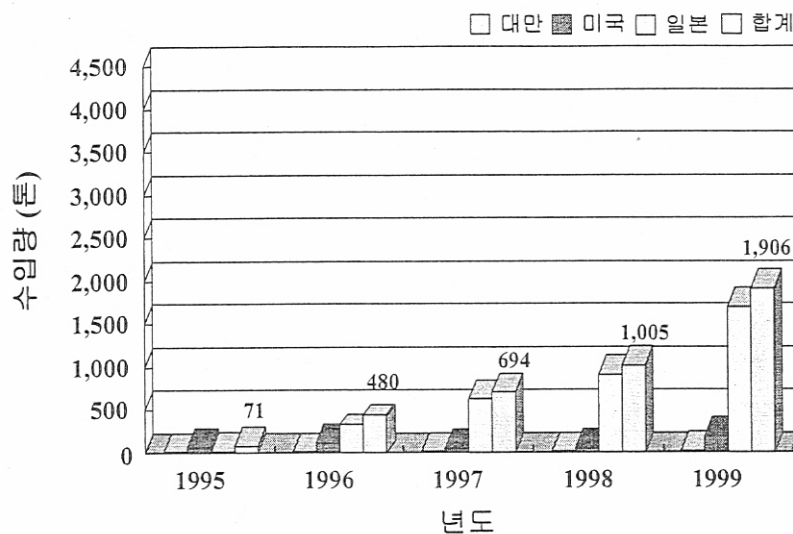
활성탄소섬유는 탄소섬유에 활성화 공정을 거치면서 제조되며, 다음과 같은 특징을 갖는다.

- ① 흡착에 관여하는 미세공(Micropore)의 발달이 우수하다.
- ② 세공직경의 단분산성이 높다(10~20 Å)
- ③ 세공의 크기가 임의로 조절가능하며, 특정물질을 선택적으로 흡착하는 분자체(Molecular Sieve) 역할을 하는 것이 가능하다.
- ④ 흡착-탈착 속도 및 순도가 높다. (Ash가 0.1% 이하)

⑤ 섬유의 직경이 작기 때문에 흡착제 외부 및 내부의 물질이동 저항이 최소화된다.

⑥ 비표면적이 크고 단위 부피(중량)당 흡착량이 크다.

⑦ 분진의 발생이 적고, 가볍기 때문에 취급하기가 쉽다( $\rho_{\text{BULK}} : 0.01 \sim 0.2 \text{g/cc}$ )



<그림 1> 국내 탄소섬유 원사 수입현황

현재 사용되고 있는 환경 기능성 소재에는 활성탄(Activated Carbon) 및 활성탄소섬유(Activated Carbon Fibers)와 같은 활성탄소, 제올라이트(Zeolite), 그리고 이온교환수지와 같은 흡착제 등이 있으며 활성탄소는 제조원료, 활성화의 과정, 그리고 활성화의 정도에 따라 다양한 비표면적과 세공의 크기 및 구조를 형성하여 용도에 따라 다양하게 연구되어 왔다. 특히, 활성탄소는 기공구조가 비교적 잘 발달되어 표면적이 커서 양호한 흡착성과 빠른 흡착속도를 가지므로 양조 및 제당의 음식료 산업에서의 탈색 및 탈취, 축매의 담체, 용제의 회수 등에 경제적으로 이용되고 있다.

탄소섬유 원사의 국내생산은 미약해 내수의 90% 이상 수입하고 있으며 프리프레그(Prepreg)를 포함하여 1999년 기준으로 1906톤(약500억원)을 수입, 원사의 수

입량은 1995년 이후 1999년까지 2.7배 증가하였다.

현재 활성탄은 삼천리활성탄소, 동양탄소 등의 업체에서 제조하고 있으나 탄소섬유를 사용하여 제조하는 활성탄소섬유는 거의 수입하여 필터용품으로 제조되어 사용되고 있다. 최근, 다공성 흡착제를 다양하게 후처리 또는 표면 처리하여 새로운 표면 관능기 도입, 제거, 표면 에너지 변화, 미세기공 분포조절, 그리고 활성금속의 첨가 등으로 선택적인 기능성 향상을 가져오고 있다.

국내 탄소섬유 관련 기업의 규모별 현황을 살펴보면 아래 <표 3>과 같다.

<표 3> 국내 탄소섬유관련 기업규모별 현황

(단위 : 업체수)

| 구분         |      | ‘96    | ‘97    | ‘98    | ‘99    | ‘00    |
|------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 탄소섬유<br>산업 | 중소기업 | 2      | 2      | 2      | 2      | 3      |
|            | 대기업  | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
|            | 소계   | 4      | 4      | 4      | 4      | 5      |
| 전 제조업      |      | 97,143 | 92,139 | 79,545 | 91,156 | 98,110 |

국내의 경우 1990년대 (주) 태광산업에서 탄소섬유 개발에 성공하였으나, 다양한 등급 및 특수 기능성 탄소섬유를 생산하고 있는 일본제품에 비해 경쟁력이 떨어지는 등 국내산 탄소섬유 사용에 어려움이 있었으며, 현재는 회사사정으로 인하여 생산여부도 불확실한 상태이다. 따라서 탄소섬유 전량을 일본으로부터 수입에 의존하고 있으며 일부 특수 제품에 있어서만 미국 혹은 대만 제품을 수입하고 있는 실정이다.

현재 탄소섬유를 이용한 소재 가공업체는 여러 업체가 있지만 SK 케미컬과 한국 화이바가 대표적이다. 이들 업체는 탄소섬유를 이용하여 직물형태로 제작하거나 탄소섬유에 고분자 수지를 함침시켜 건조시킨 프리프레그를 제작하여 판매하고 있다. 이러한 탄소섬유/고분자 프리프레그 소재 적용분야에 있어서는 대부분이 조구용으로 전반적인 시장 침체 속에서 수출이 감소하자 출혈 경쟁 및 내수시장

참여가 두드러지는 현상이 발생하고 있으며 생산규모가 큰 업체일수록 어려움이 가중되고 있어 스스로 공장을 통합, 폐업하는 실정이다. 그 외 레저 및 스포츠용품, 우주, 항공구조물, 자동차와 같은 운송차량용, 의료용 기구, 압력용기 탱크, 건축 토목 구조물 보강재 방산제품 외 다양한 산업용 소재 및 부품용도로 사용되고 있다.

탄소섬유의 중요성에 대한 인식 제고에도 불구하고 국내시장 규모는 2000년까지는 다소 감소하였지만, 현재 토목 건축용 보강재를 중심으로 한 용도 확대에 힘입어 증가세로 반전될 것으로 보인다. 건축용 탄소섬유 시트의 국내 수요는 1995년 5만 $m^2$ 에서 1996년 11만 $m^2$ 로 120% 증가한 데 이어, 1997년에도 25만 $m^2$ 로 127.3% 증가하였으며 2000년 까지 연평균 100% 이상의 신장율을 나타내었다.

<표 4> 국내 탄소섬유의 수급현황

(단위 : 톤)

| 구분 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 연평균<br>증가율(%) |
|----|------|------|------|------|---------------|
| 내수 | 810  | 790  | 780  | 760  | △2.1          |
| 수출 | 20   | 30   | 30   | 30   | 14.5          |
| 합계 | 830  | 820  | 810  | 790  | △1.6          |

탄소섬유 원사부문은 제철화학(2000년 3월 동향화학에 인수됨)이 연간 150톤 규모의 제조시설을 가동하고 있었으나, 1991년부터 가동을 중단하였으며, 현재는 태광산업만이 연 60톤 규모의 제조시설을 가동하고 있고, SK 케미컬, 한국카본 등 일본의 Toray, 미쯔비시 Rayon 및 미국의 Hercules 등으로부터 수입하고 있다.

1997년도 탄소섬유 원사 부문의 국내시장 규모는 830만톤 수준으로 태광산업이 7.15%, SK 케미컬이 35.7% 한국카본이 41.7%, 선우가 9.5%를 각각 점하고 있으며, 프리프레그(Prepreg)의 경우는 국내시장 규모가 총 505만 $m^2$  정도로 한국카본이 48.0%, SK 케미컬이 40.0%, 태광산업과 선우가 각각 6%씩을 점하고 있다.

한편, 탄소섬유 프리프레그(Prepreg) 생산능력은 1997년 말 현재 연산 780만 $m^2$ 에 달하고 있고, 한국카본이 연산 400만 $m^2$ 로 가장 큰 비중을 점하며, SK 케미컬이 연산 300만 $m^2$ , 선우가 연산 50만 $m^2$ , 태광산업이 연산 300만 $m^2$  순이다. <표 5> 참조.

<표 5> 국내탄소섬유 생산능력

| 구분     | 업체명    | 생산능력          |
|--------|--------|---------------|
| 탄소섬유원사 | 태광산업   | 60톤/년         |
| 탄소섬유   | SK 케미칼 | 300만 $m^2$ /년 |
|        | 한국카본   | 400만 $m^2$ /년 |
|        | 선우     | 50만 $m^2$ /년  |
|        | 태광산업   | 30만 $m^2$ /년  |

SK 케미칼은 세계적인 탄소섬유시트 메이커인 일본 동연사와 기술제휴 및 자체기술로 건축보강용 탄소섬유시트의 국산화에 성공하여, 이를 건축구조물에 적용하기 위해 토목, 건축분야의 보강기술을 본격적으로 상품화하고 있다. 건축보강용 탄소섬유시트는 철보다 강도가 10배 이상 높으면서 무게는 1/5 수준이어서 선진국에서는 교각, 고가도로, 터널 등 콘크리트 구조물의 보수·보강 신소재로 그 용도가 무궁무진하다.

세계적으로 탄소섬유는 기술개발에 따른 용도 확대로 수요가 크게 증가하고 있으며, 미국은 신발, 스노우보드 스키플레이트 등 스포츠·레저용의 신규 수요 개발 및 경량 롤(roll), CNG 탱크 등 공업용 수요가 늘고 있다. 일본은 토목·건축용을 중심으로 수요가 늘고 있는데 1996년 70만 $m^2$ 에 이어 1997년에는 186% 대폭 증가한 200만 $m^2$  정도였다.

세계 PAN계 탄소섬유 총수요는 1997년 9,680톤으로 1996년에 비해 6% 증가했고, 1998년에는 8,000톤대에 머문 것으로 보고되고 있다. 국내에서는 태광산업만이 탄소섬유 자체 생산설비를 갖추고 있다. 1999년까지는 탄소섬유를 연간 60톤 생

산해 전량 자체 소비했으나, 2000년부터는 프리프레그(Prepreg) 생산원료로 사용하지 않고 전량 판매하고 있다. 국내 탄소섬유 소비량은 연간 500~600톤 정도이다. 국내 프리프레그(Prepreg)는 대부분 낚시대용으로 사용돼 왔으나 최근 건물 보강재 제조용으로 각광받고 있는데, 특히 지진이 잦은 지질학적 특성상 일본을 비롯한 아시아 지역에서 산업용 수요가 늘고 있는 것으로 파악된다.

## 5. 나노복합소재 분야

나노복합소재란 100 나노미터(nm)이하의 크기를 갖는 첨가제가 혼합된 고분자 컴파운드로서 현재 사용되고 있는 보강재 등의 첨가제들의 크기가 대부분 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 정도로서 과량 혼합시 고분자소재의 가공성, 무게, 외관, 투명도 등에 나쁜 영향을 미치는 경향이 있으므로 이를 해결할 수 있는 새로운 방법으로 나노복합소재가 관심의 대상이 되고 있다. 이를 좀더 체계적으로 살펴보면 고분자 나노복합소재(nanocomposite)는 <표 6>에 나타낸 바와 같이 고분자 수지에 1-100 나노미터(nanometer,  $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$  또는  $10\text{\AA}$ ) 크기의 고분자, 무기물 또는 금속입자가 분산되어 있는 복합재를 말하며 고분자 나노 복합소재에서는 현재 널리 쓰이고 있는  $0.1\text{-}100\mu\text{m}$ (즉  $100\text{-}100,000\text{nm}$ ) 크기의 분산 입자를 포함하고 있는 고분자 컴파운드(polymer compound)에 비해 동일 함량에서 입자의 표면적, 즉 계면 면적이 커지며 분산상끼리의 거리도 크게 감소하고 이에 따라 특성들이 크게 변하거나 새로운 기능들이 나타나게 된다. 예를 들면 <표 7>에 나타난 바와 같이 2 부피 %의 분산상을 갖고 있는 고분자 컴파운드의 경우 반경이  $4\mu\text{m}$ 인 입자를 기준으로 할 때 반경이  $1/1000$ 인  $4\text{nm}$ 로 작아진 입자를 포함할 경우 표면적은 10,000 배가 되고 입자간의 간격은  $1/10,000$ 으로 감소하게 된다. 따라서 계면이 나노복합재이 특성에 큰 영향을 미치게 된다.

고분자 나노복합재 제조를 위한 주된 연구 대상이 되고 있는 고분자 소재들은 아래에 열거함 바와 같으며 이 중에서 그림자 표시로 강조한 나일론, 폴리에스터, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 열가소성 수지와 에폭시, NBR, EPR 등 가교고분자가 특히 상업화의 주 대상이 되고 있다.

<표 6> 고분자/분산 입자로 구성된 고분자 복합재의 분류

|                             | domain size                          |                                   |                                    |                           |
|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
|                             | > 1,000nm                            | 100~1,000nm                       | 1~100nm(10~1,000 Å)                | 0.5~10nm                  |
| polymer/<br>low MW organics |                                      |                                   |                                    | plasticized<br>polymer    |
| polymer/polymer             | macrophase<br>sep'd polymer<br>blend | microphase sep'd<br>polymer alloy | molecular<br>composite             | miscible<br>polymer alloy |
| polymer/inorganic           | polymer/inorganic<br>composite-1     | polymer/inorganic<br>composite-2  | ultrafine<br>particle<br>composite | polymer<br>nanocomposite  |
| polymer/metal               | polymer/metal<br>composite-1         | polymer/metal<br>composite-2      |                                    |                           |

<표 7> 분자입자의 크기에 따른 입자 간격 및 상대 표면적 변화

| Domain        | Radius |       | Distance(nm) | Relative<br>Surface area |
|---------------|--------|-------|--------------|--------------------------|
|               | nm     | μm    |              |                          |
| Macro-domain  | 40,000 | 40    | 160,000      | 1                        |
| Micro-domain  | 400    | 0.4   | 1,600        | 100                      |
| Nanocomposite | 4      | 0.004 | 16           | 10,000                   |

나일론, 폴리에스터 등 열가소성 수지들은 대표적인 엔지니어링 플라스틱으로서 필름, 병 등 식품조장재 소재로서 중요한 분야를 점하고 있기 때문에 강도, 투명도, 가스차단성 등이 요구되며 나노복합재는 이러한 요구 특성을 충족할 수 있다. 가교고분자인 열경화성 고분자 나노복합재는 다른 소재와 비교해 볼 때 성능 대비 가격면에서 커다란 경쟁력이 있을 것으로 예측되므로 경제성이 높을 것으로 보이며, 코팅재료 및 고성능 고분자 복합재료 및 고성능 고분자 복합재료 시장에

상업적인 적용이 가능할 것으로 추정된다. 열경화성 고분자 나노복합재를 이용한 코팅은 기존의 마이크로 입자기 분산된 코팅에 비해 강도, 경도 및 내마모성 등의 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 내구성, 내용제성, 투명성, 가스 투과 차단성 및 방염성 등도 상당히 우수할 것으로 생각되므로 방염 코팅, 부식 억제 코팅, 내구성 및 내마모성 증진 코팅 등에 상업적으로 널리 응용될 것으로 기대할 수 있다. 열경화성 고분자 나노복합재는 기존의 전통적인 고분자 복합재료에 비해 월등히 취성, 방염성, 내열성 및 복합재료 적층 간의 박리(delamination) 저항성 등이 개선될 수 있으므로 우주항공 및 구조 재료로서의 상업적인 응용을 기대할 수 있다.

|                                          |                                      |
|------------------------------------------|--------------------------------------|
| 나일론(Nylon)6                              | 에폭시(Epoxy)                           |
| 나일론(Nylon)66                             | 폴리우레탄(Polyurethane)                  |
| 나일론(Nylon) MXD                           | 폴리실록산(Polysiloxane)                  |
| 폴리옥시메틸렌(Polyoxymethylene (POM)           | 불포화 폴리에스터<br>(Unsaturated Polyester) |
| 폴리에스테르(Polyester (PET/PBT)               | 폴리이미드(polyimide)                     |
| 폴리스티렌(Polystyrene)/ABS                   | NBR                                  |
| 폴리프로필렌(Polypropylene)                    | SBR                                  |
| 폴리에틸렌(Polyethylene)                      | EPR/EPDM                             |
| EVOH                                     | 폴리비닐파이로리돈<br>(Polyvinylpyrrolidone)  |
| 폴리에틸렌옥사이드(Polyethyleneoxide)             | Etc.                                 |
| 폴리메틸메타크릴레이트<br>(Polymethylemethacrylate) |                                      |
| 폴리비닐클로라이드(Polyvinylchloride)             |                                      |

가격이 저렴한 범용 고분자를 이용하여 개발되는 열가소성 고분자 나노복합재

료가 고가의 고성능 엔지니어링 플라스틱을 대체하기 위하여 연구 개발되고 있는 것과 마찬가지로, 열경화성 고분자 나노복합재료 역시 에폭시나 불포화 폴리에스터 등의 범용 열경화성 수지를 이용하여 성능이 훨씬 더 우수한 나노복합재료로 개발하는 것이 가능하므로 고가의 열경화성 수지를 이용한 복합재료와 비교해 볼 때 성능대비 가격 면에서 우수하므로 경제적인 측면이 부각될 수 있다. 열경화성 고분자 나노복합재료는 우주항공 산업, 코팅 산업 등의 기술 집약 산업을 중심으로 발전할 것으로 보이므로 부가가치가 높은 경제적 특성을 지니는 산업분야라고 할 수 있다.