

보 강 소 재

손 태 원

1. 서 론

복합재료는 보강소재와 매트릭스가 서로 복합성형되어서 가볍고 강한 특성을 나타내는 구조재료를 말한다. 매트릭스로서는 고분자, 시멘트, 금속 등이 사용되어 재료의 형태를 유지시키면서 용도에 적합한 물리적 성질을 부여하며, 주된 역할인 기계적 성질을 보완해 준다. 이와 함께, 보강소재는 재료의 강도를 나타내는 주골격이며 형태의 안정성 및 기계적 특성을 발휘하는 주요한 성분이다.

보강소재는 그 물리적 형태로 보아서 장섬유, 단섬유, 플레이크, 침상, 입자 등 다양하게 사용되어질 수 있는데 사용목적에 따라서 형태가 선택된다. 일반적으로 복합재료라함은 보강섬유와 매트릭스가 복합된 형태를 의미하는데 이는 협의의 뜻이고 넓게는 두 가지 이상의 소재가 합해져서 하나의 재료를 형성하고 있는 물체를 통틀어서 일컫는 말이다. 그러므로 보강소재를 분류하면 크게 섬유 형태의 보강섬유와 그외 입자, 플레이크, 비이드 형태의 충전재로 나누어진다.

또한 보강소재의 원료 면에서 보면 유기고분자, 유리, 탄소, 세라믹, 금속 등 다양한 종류의 원료로 구성되어 있다. 특히 원료의 성질이 보강소재의 특성을 나타내는데 중요한 요인이 되기 때문에 사용에 적합한 소재를 선택하기 위해서는 원료의 선택이 먼저 이루어져야 한다. 일반적으로 고분자소재의 경우는 500℃ 이하의 상대적으로 낮은 온도 영역에서 사용될 수 있으며 다양한 형태의 소재로 제조되는 것이 가능하다. 반면 탄소, 세라믹, 금속은 1000℃ 이상의 고온에서도 사용가능하나 형태의 다양성이 제한되어 있다. 또한 보강소재의 응용에 있어서도 원료의 성질에 따라 선별적으로 활용되며, 원료의 물리적·화학적 특성이 응용분야의 결정에 중요하다.

특히, 보강소재는 강도, 탄성률, 신도 등 기계적 성질

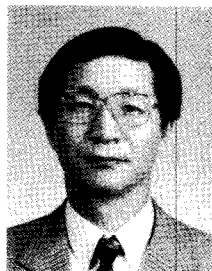
에 따라서 복합재료로 응용되는 분야가 결정되는 것이 일반적이다. 복합재료가 강도와 경량성을 강조하고 있는 만큼, 보강소재의 기계적 성질은 가장 중요한 인자 중의 하나이다. 최근 산업에서 첨단재료의 요구와 함께 각광받고 있는 고성능 복합재료, 또는 첨단 복합재료에 있어서는 탄소섬유, 고성능 고분자섬유, 세라믹섬유 등 초고강도를 나타내는 섬유소재들이 주도적으로 보강용 소재로 이용되고 있다.

2. 보강소재의 형태

보강소재의 형태는 보강섬유를 주축으로 하여 입자, 플레이크, 비이드, 침상 등 다양형태의 충전소재로 주어진다.

보강섬유로서는 단면에 따라서 그림 1에서 보듯이 1 μ m 이하의 굵기에서부터 수백 μ m에 이르기까지 다양하게 주어지고 모양도 여러 가지다. 대표적인 보강섬유인 탄소섬유 및 고분자섬유 경우 대략 10 μ m 단위의 굵기로 형성되어 있으며 보론 섬유의 경우는 100 μ m 이상의 굵기로 주어진다.

섬유형태에 있어서도 연속된 장섬유인 필라멘트 장섬



손태원

- 1976 서울대 공과대학 섬유공학과
- 1976~ 영남대 공과대학 섬유공학과
- 1978 (석사)
- 1980~ 서울대 공과대학 섬유공학과
- 1984 (박사)
- 1993. 9~ University of Akron 객원연
- 1994. 2 구원
- 1982~ 한국과학기술연구원(KIST)
- 1994. 8
- 1994. 9~ 영남대 공과대학 섬유공학과
- 현재 조교수

Reinforcing Materials

영남대학교 섬유공학과(Tae Won Son, Dept. of Textile Engineering, Yeungnam University, Kyeongsan 712-749, Korea)

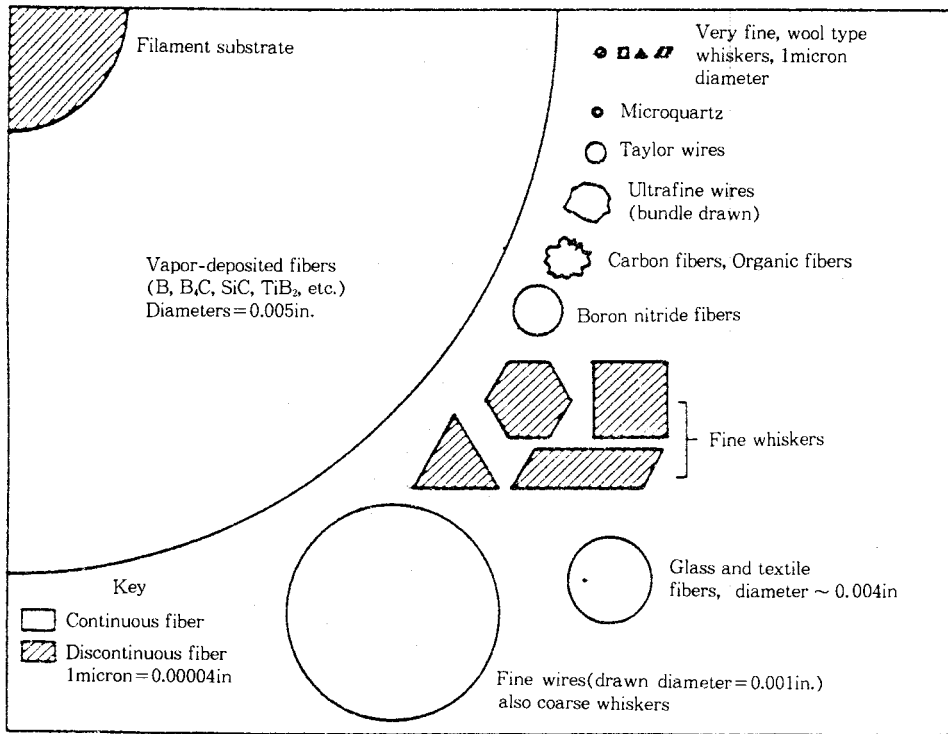


그림 1. Comparison of cross-sectional dimensions for various fibers.

유와 이를 일정한 길이로 절단한 단섬유 그리고 단면, 길이, 굵기분포가 불균일한 휘스커 타입이 존재한다. 고성능 또는 첨단 복합재료에서 요구되는 특성을 만족시키기 위해서는 주로 필라멘트 섬유가 사용되고 있으며 이는 복합재료가 부위별로 균일한 특성을 가지게 하는데 유리하다. 단섬유 및 휘스커는 대부분 복합재료의 대량생산에 있어서 공정상 용이한 수단을 제공하고 있으며 필요에 따라서 필라멘트 섬유와 복합적으로 사용되어 보완적 기능을 부여하는 데 이용된다.

고성능 복합재료에 응용되는 보강섬유는 기계적성질에 있어서 뛰어난 특성을 가지고 있다. 표 1에서 보듯이 비강도로서 스틸에 비하여 5배 이상의 강도를 가진다. 이들 섬유의 원료는 유기고분자, 탄소, 유리, 세라믹, 보론 등 다양하게 포함되고 있으며, 앞에서 언급하였듯이 균일한 재료특성을 부여하기 위한 장섬유 형태를 가지고 있고 성질 또한 섬유부위 마다 아주 균일하게 제조되어 있다.

충전소재는 형태별, 원료별로 다양하게 주어지고 있다 (표 2). 대표적으로 입자형 또는 침상으로 주어지는 것이 많으며 플레이크형, 침상형으로 주어지는 것도 있다. 원료별로는 유기고분자, 유리, 세라믹, 금속, 탄소, 기타 무기물로 구성되어 있다. 예를 들면, 무기충전재로서 카올린, 마이카, 탈크, 실리카, 크래이, $CaCO_3$ 등이 있으며 탄소충전재로서 카본블랙, 금속으로서 철, 동, 알루미늄

납, 납, 아연 등의 분말이 얻어지고, 유리는 분말, 비이드, 플레이크, 섬유 등 다양하게 충전재로 사용된다. 세라믹소재로서는 SiC , Al_2O_3 , TiO_2 , BeO , MgO , PbO , ZnO , ZrO_2 , 셀레이드, 실리케이트, 티타네이트 등 각종의 금속산화물이 있으며 유기고분자로서는 목분, 면린터, 조개분, 전분, 마, 나이론, 폴리에스테르, PVA, 아라미드, 테프론, 고무, 아크릴, LCP 등의 분말 또는 침상이 얻어지고 있다. 충전소재를 형태별로 분류하면 그 특성은 표 3과 같다.

3. 무기 충전재

대표적인 무기충전재로서는 $CaCO_3$, 카올린, 마이카, 탈크, 기타 금속산화물 등이 있다.

$CaCO_3$ 는 열가소성 수지의 충전재로 많이 사용되며, 충격강도를 유지시키면서 강성을 향상시키는 특징이 있다. 독성, 자극성 냄새가 없으며 백색을 띠고 입자 분포가 다양하여 매트릭스와 혼합이 용이하다. 반면 극성물질이고 반응성이 있어서 산에 잘 침해 당하고 수분에 민감한 단점을 갖고 있다. $CaCO_3$ 의 일반적인 물성을 보면 표 4와 같다.

카올린은 일반적으로 크레이라고도 불리며 알루미늄실

표 1. High-Strength/High-Modulus Fibers

Fibers	Properties	Density (g/cm ³)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Tensile Modulus (kg/mm ²)	Elongation at break (%)	remarks
Aramid						
KEVLAR 149		1.47	270	13,500	1.9	du pont
KEVLAR 49		1.45	285	13,000	2.9	du pont
KEVLAR 29		1.44	285	6,000	4.4	du pont
TWARON HM		1.45	280	13,000	2.6	Enka
TWARON		1.44	285	6,000	4.4	Enka
TECHNORA		1.39	310	7,100	4.4	Teijin
HP-Polyethylene		0.97	305	17,500	2.7	Allied
SPECTRA 1000		0.97	265	12,200	3.5	Allied
SPECTRA 900						
LCP-Polyester						
VECTRAN		1.40	290	10,000	2.5	Celanese
EKONOL		1.40	325	12,000	2.9	Sumitomo
PBT		1.50	270	28,300	1.5	
Carbon HM						
CELJON-GY-70		1.90	210	51,000	0.6	Celanese
MAGNANITE HMS			215	40,000		Hercules
TORAYCA M-40A			240	34,000		Toray
Carbon HS						
TORAYCA T1000			540	30,000		Toray
TORAYCA T300		1.80	300	24,000	2.4	Toray
MAGNANITE HTS			310	22,000	1.3	Hercules
Glass(E-glass)		2.54	220	7,000	3.5	
Glass(S-glass)		2.49	350	8,000	3.8	
Boron						
(on Tungsten)		2.46	370	40,000	0.8	
Silicon carbide						
(on Tungsten)		3.12	350	40,000	0.8	
Asbestos						
(Chrysotile)		2.55	70	16,000	1.7	
Steel(tire cord)		7.85	240	20,000	1.7	

리케이트 화합물이다. 주로 열가소성 수지의 충전재로 사용되며, 강도와 탄성율을 향상시키는데 효과적이다. 특수한 용도로는 절연 라미네이트의 부피저항을 증가시키는데 사용된다. 카올린의 일반적인 물성은 표 5와 같다.

마이카는 알루미늄 및 규산염계 무기화합물로서 조성에 따라서 백운모 ; $K_2Al_4(SiAl)_2O_{20}(OH)_4$, 금운모 ; $K_2Mg_{96}(SiAl)_2O_{20}(OH)_4$ 및 녹운모 ; $K_2(MgFe)_6(SiAl)_2O_{20}(OH)_4$ 로 나누어진다. 열가소성 수지의 충전재로 사용되며 기계적 물성의 향상과 더불어 산소 투과도 향상, 치수 안정성 향상 등의 효과를 얻을 수 있다. 반면 충격강도가 감소될 수 있으며 사출 성형품의 경우 표면이 불균일하게 나타날 수 있다. 마이카의 일반적 물성은 표 6과 같다.

탈크는 강성의 향상 및 내열성 향상을 위해 가장 일반적으로 사용되는 충전재이다. 이는 물을 포함하고 있는 유산 마그네슘 ($3Mg \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) 무기물로서 trioctahedral형의 층상구조를 갖고 있으며 매끄러운 감촉을 가

표 2. Chemical Composition Classification of Fillers^a

Chemical Class	Derivation	Types	CHEMICAL RESISTANCE ^b			
			Acid	Alkali	Other	
Oxide	Mineral	Alumina	G	G		
		Gibbsite(alumina trihydrate)	G	G		
Salt	Mineral,	Calcium carbonate	P	F	Water, sol.	
		synthetic Barium sulfate, barite	E	E		
	Animal	Aragonite, calcium carbonate (Oyster shell)	P	F	Water, sol.	
Silicate ^c	Mineral	neso-	Zirconium silicate, zircon	E	E	
		ino-	Calcium silicate, wollastonite	P	F	Water, sol.
			CaMg silicate, tremolite	F	G	
Phyllo-		Alumino silicate, kaolinite	G	G		
		K alumino silicate, mica	G	G		
		Mg silicate, talc	G	G		
		Mg silicate, talc	G	G		
		Mg silicate, serpentine(asbestos)	G	G		
tecto-		Alumino silicate, pyrophyllite	G	G		
		Silica	E	P		
		Hydrous silical, opal	E	G		
		Na, K alumino silicate feldspar, nepheline	G	G		
		Elements synthetic	Glass(microbeads)	G	P	
Organic	synthetic	Calcium silicate, precipitated	P	F		
		Mineral, Crystalline carbon, graphite	E	E		
	Synthetic	Metals	P	E,P	for aluminum	
		Vegetable	Coal(arthracite)	E	F	Volatiles
	Wood, bark, cork, nutshell flours	P	P	Reactive with acids, salts		

^a Types used for prime purposes other than as fillers are not included.

^b E=excellent, G=good, F=fair, P=poor.

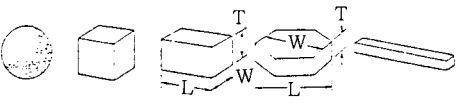
^c Prefixes from the Greek characterize the silica tetrahedral arrangements in the crystal lattice : soro for group, neso for island(isolated), cyclo for ring, ino for chain or thread, phyllo for sheet, and tecto for framework. Soro-and cyclosilicates have not been included since no commercial fillers exist for either class. but they may be present as impurities in principal types.

진 회백색 분말로서 활석이라고도 불리운다. 탈크의 일반적인 물성을 표 7과 같다.

4. 카본블랙 및 유기 고분자

카본블랙은 고무의 보강 및 충전재로서 널리 알려져 있는 탄소분말로서 플라스틱, 도포재, 잉크 등의 충전재로 사용된다. 일반적으로 독성이 없고 안정성이 우수하여 보강재로서 보다 첨가제, 색소, 피크먼트, 증량제 등 특히 전기전도성을 갖고 있으므로 이 성질을 이용한 충전재로 사용되는 경우가 많이 있다. 카본블랙은 제조 방법에 따라 성질이 다르게 주어지는데 퍼니스블랙, 찬넬블랙, 더말블랙, 램프블랙, 아세틸렌블랙 등 생산공정별로 형태와 특성이 다른 제품이 얻어진다. 생산 방법에 따른 카본블

표 3. Particle Characteristics



Particle Class	Sphere	Cube	Block	Flake	Fiber
Idealized shape class		(figures for Table 2-1)			
Descriptor	spheroidal	cubic prismatic rhombohedral	tabular prismatic prismatic irregular	plat flaky	acicular elongated fibrous
Shape ratios;					
length(L)	1	~1	1.4-4	1	1
width(W)	1	~1	1	<1	<1/10
thickness(T)	1	~1	1-<1	1/4-1/100	<1/10
sedimentation diameter	1	esd	esd	esd	esd
Surface area equivalence	1	1.24	1.26-1.5	1.5-9.9	1.87 for 1/10 2.3 for 1/20k
Examples	glass spheres microspheres	calcite feldspar	calcite feldspar silica barite nephelite	kaolin mica talc graphite hydrous alumina	wollastonite tremolite wood flour

표 4. CaCO₃의 일반적 물성

항 목	물 성
평균지름	0.74~9 μ m
SPECIFIC GRAVITY	2.7
BULK DENSITY	0.28~0.87 g/cc
백 색 도	94% 이상
pH	8.8~9.8
수분 함유량	0.5% 이하
화학조성	CaCO ₃ (99%) SiO ₂ (0.1%) Al ₂ O ₃ (0.05%) MgO (0.15%)
연소 감량	43.3%

표 5. Properties of Kaolin

화학 조성 및 함량(wt%)		물 성	
SiO ₂	45	Specific gravity	
Al ₂ O ₃	39	pH	2.58
TiO ₂	1.5	Hardness(Mohs)	3.8-5.5
Fe ₂ O ₃	0.3	Refractive index	2
CaO	0.1	surface area (mf/g)	1.56
Na ₂ O	0.1		10~20
K ₂ O	-	Average particle size(μ m)	0.1~5
H ₂ O	14		

표 6. Mica의 일반적인 물성

항 목	물 성
형상, 색상	얇은 판상의 FLAKE, 담갈색
SPECIFIC GRAVITY	2.85
MOHS 경도	2.5~3.0
pH	7.5~9.5
정마찰 계수	0.2~0.4
융 점	1300 $^{\circ}$ C
부 착 수	0.05~0.5%

표 7. Talc의 일반적인 화학조성 및 물성

화학조성 및 함량(wt%)		물 성	
SiO ₂	58~61	SPECIFIC GRAVITY	2.70
MgO	31~34	APPARENT DENSITY	0.34 g/cc
Fe ₂ O ₃	0.7~1.5	TAPPED DENSITY	0.79 g/cc
CaO	0.6~1.8	pH	8.8
TiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O	0.05~0.3	PERCENT MOISTURE	0.3%
연소 LOSS	0.12~0.14	평균 입도	2~20 μ m
	5~7	-	-

표 8. Chemical and Physical Properties of Carbon Blacks by Production Method

Property	물 성				
	Furnace black	Channel (impingement) black	Thermal black	Lampblack	Acetylene black
Mean particle diam(m μ)	13-70	10-30	150-500	50-100	350-500
Surface area(N ₂)(M ² /g)	20-950	100-1125	6-15	20-100	60-70
Stiff paste oil absorption(cc/g)	0.65-2.0	1.0-5.7	0.3-0.5	1.0-17	3.0-3.5
pH	3.0-9.5	3.0-6.0	7.0-8.0	3.0-7.0	5.0-7.0
% Volatiles	0.3-4.0	3.0-17.0	0.1-0.5	0.3-10.0	0.3-0.4

(m μ) millimicron=10 Å .

랙의 성질을 보면 표 8과 같이 주어진다.

유기고분자 입자가 첨가제로서 사용되는 대표적인 것은 목분, 펄프, 먼린트, 마 등 셀룰로오스로 구성된 천연 고분자물을 꼽을 수 있다. 이외도 합성고분자인 나일론, 폴리에스터, 아크릴, 아라미드 등 합성섬유를 구성하는 물질들이 이용되고 있으며 최근에는 액정고분자의 특성을 이용한 침상 또는 단섬유 상의 보강용 소재가 개발되고 있다.

5. 석면과 휘스커

석면은 금속 실리케이트 화합물의 일종으로 무기물이 섬유의 형태로 존재하는 천연무기섬유이다. 화학구성성분에 따라서 크리소타일(chrysotile; Mg₃((OH)₄Si₂O₅)₂), crocidolite, amosite, anthophyllite, tremolite, actinolite 등이 얻어지고 있으나 보강 또는 충전소재로서 일반적으로 사용되는 것은 크리소타일이다.

석면의 종류별로 그 특성을 보면 표 9와 같으며

표 9. Physical Properties of Asbestos

Property	Chrysotile	Crocidolite	Amosite	Anthophyllite
Color	White to gray	Blue	Brown	Brown to gray
Tensile strength, psi	300,000	500,000	160,000	350,000
Modulus of elasticity, psi	23.2×10^6	27.1×10^6	23.6×10^6	22.5×10^6
Hardness, Mohs	2.5-4.0	4.0	5.5-6.0	5.5-6.0
Flexibility	Good	Fair	Poor	Poor
Specific gravity	2.4-2.6	3.2-3.3	3.1-3.2	2.9-3.2
Specific heat, Btu/lb/°F	0.266	0.210	0.193	0.210
pH	10.3	9.1	9.1	9.4
Refractive index	1.50-1.55	1.70	1.64	1.61
Fibril, diameter, Å	160-300	600-900	600-900	600-900
Surface area BETm ² /g	17-60	9-10.5	8-9	6-7
Coefficient of cubical expansion, °F	5×10^{-5}	-	-	-
Charge in water	Positive	Negative	Negative	Negative
Isoelectric point	11.3-11.8	-	-	-

사용량의 95% 이상을 차지하는 chrysotile은 다른 종류보다 비중이 2.5 정도 낮고 유연성이 우수하다. 특히 섬유 특성으로서 굵기가 가는 피브릴로 구성되어 있어서 보강용으로 사용하기에 유리하다.

한편 석면은 침입자 형태의 분진을 발생시키기 때문에 이를 흡입하였을 때 폐암을 일으키는 가능성이 큰 것으로 인식되어 사용이 제한적으로 이루어지고 있다. 석면과 형태적으로 유사한 합성 보강소재로서는 휘스커가 각광을 받고 있는데 이는 단결정으로 형성된 섬유이기 때문에 강도, 탄성을 등 기계적 성질이 월등히 우수한 특성을 갖고 있다. 휘스커는 여러가지 원료에서 부터 제조될 수 있으며 대표적인 물질로서는 실리콘카바이드(SiC) 휘스커를 들 수 있다. 이외에도 표 10에서와 같이 Al₂O₃, BeO, MgO, SiN_x, 흑연 등의 휘스커가 제조되어 진다. 이들은 모두 강도가 1.0 Mpsi 이상이고 탄성율도 50 Mpsi 이상을 나타내는 초고강도, 초고탄성율을 갖는 단섬유이다.

6. 고강도 섬유

고강도 섬유가 신소재로서 등장한 것은 70년대에 아라미드 섬유인 케블라와 탄소섬유가 본격적으로 활용되면서 그 의미를 크게 가지게 되었다. 현재까지도 고강도 섬유라 하면 상업적인 생산량에서 뿐만 아니라 그 특성에 있어서도 위의 두 고강도 섬유가 과히 대표적이라 할 수 있는 것이다.

그림 2에서 보듯이 70년대에 스틸의 5배 이상 되는 비강도를 갖는 고강도 섬유가 등장한 이래 20년 동안 그 제조기술이 비약적으로 발달하여 탄소섬유의 경우는 강도가 7 GPa를 넘어서는 초고강도 섬유가 등장하고 있다.

유기고분자 섬유로서는 아라미드 섬유인 듀폰사의 Kevlar, 엔카사의 Twaron, 데이진사의 Technola, 초고

표 10. Physical Properties of Whiskers

Material	Density g/cm ³	Melting Point °F	Tensile strength psi × 10 ⁻⁶	Young's modulus psi × 10 ⁻⁶	Strength density in. × 10 ⁻⁶
Aluminum oxide	3.9	3780	2-4	70-150	14-28
Aluminum nitride	3.3	3990	2-3	50	13-21
Beryllium oxide	1.8	4620	2.0-2.8	100	31-43
Boron carbide	2.5	4440	1	65	11
Graphite	2.25	6500	3	142	37
Magnesium oxide	3.6	5070	3.5	45	27
Silicon carbide(alpha)	3.15	4200	1-5	70	9-44
Silicon carbide(beta)	3.15	4200	1-5	80-120	9-44
Silicon nitride	3.2	3450	0.5-1.5	55	4.2-13

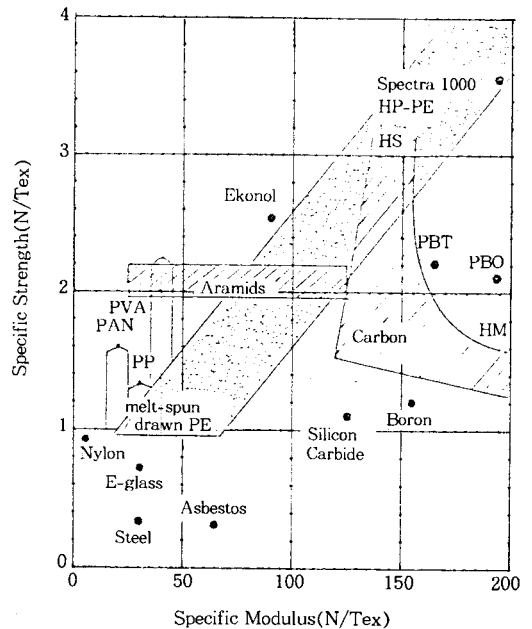


그림 2. Comparison of specific mechanical properties of high-strength/high-modulus fibers.

분자량 폴리에틸렌 섬유인 알라이드사의 Spectra 등이 상업적으로 생산되고 있으며, 액정 폴리에스테르 섬유인 세라니즈 Vectran, 복소환제 고분자 섬유인 PBT 섬유 및 PBO 섬유가 시험적인 생산 단계에 있다. 무기섬유로서는 도레이사로 대표되는 탄소섬유가 각광을 받고 있으며 그 외에 세라믹 섬유인 실리콘카바이드, 실리콘나이트리드, 알루미늄 섬유, 고강력 유리섬유, 보론 섬유 등이 있다. 또한 특수용도로 스틸, 텅스텐, 몰리브덴, 베릴륨 등 금속을 섬유로 성형하여 보강용으로 사용되고 있다.

7. 고강도 유기고분자 섬유

고강도 유기고분자 섬유는 원료인 유기고분자의 특성

및 섬유제조 공정상 크게 두 가지 분류로 나누어진다. 즉 아라미드 섬유로 대표되는 액정고분자를 이용한 건습식 방사법에 의해 제조되는 섬유와 초고분자량의 고분자를 이용한 겔방사법에 의해 제조된 고강도 섬유가 그것이다. 아라미드 섬유, 복소환 고분자 섬유, 액정폴리에스테르 섬유 등이 액정고분자의 특성에 의하여 고강도 섬유가 제조되고, 폴리에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알콜 등이 초고분자량 중합체를 이용하여 초연신 공정에 의하여 고강도 섬유가 제조된다.

한편 탄소섬유의 경우에는 위의 두 경우 각각에 의하여 고강도 섬유가 제조될 수 있는데, 탄소섬유용 프리커서의 선택에 따라 공정이 정해진다. 즉 PAN을 프리커서로 사용한 경우는 적절한 연신에 의하여 고강도 섬유가 제조되고 액정핏치를 프리커서로 사용하는 경우에는 액정방사를 통하여 고강도 섬유가 제조될 수 있다.

유기고분자 섬유의 경우, 섬유제조공정을 통하여 분자쇄를 이상적으로 배향시키면 모든 고분자 섬유가 이론적으로는 고강도 특성을 나타낼 수 있다. 표 11에서 보듯이 이론적인 강도치와 실제 생산공정에서 도달할 수 있는 강도치와는 아주 큰 차이를 보이고 있다. 그 중에서 좀더 이론치에 가까이 접근해 있는 고분자 섬유가 현재 고강도 섬유로서 생산되고 있는 것이다. 섬유제조기술의 발달과 함께 분자쇄의 배향을 이상적으로 부여할 수 있는 공정이 개발된다면 더 많은 유기고분자계 고강도 섬유가 등장할 것이다.

7.1 아라미드 섬유

아라미드 섬유는 방향족 폴리아미드로 구성된 섬유로서 현재 상업적으로 생산되고 있는 것은 물질 명으로 poly(p-phenyleneterephalamide)인 액정성 고분자로 구

성된 고강도 섬유이다(표 12). 그 외에도 poly(p-benzamide), aromatic copolyamide 등이 있으나 이는 시험적으로 제조한 연구대상의 섬유이고 poly(m-phenyleneisophthalamide)는 내열성 섬유로서 상업생산이 되고 있으나 고강도 섬유에 속하지는 못한다. 아라미드 섬유의 개발역사를 보면 미국의 듀폰사가 주도적으로 역할을 해왔으며 1960년대부터 본격적으로 개발에 착수하여 1980년대 후반까지 많은 연구개발이 이루어져 왔다.

고강도 아라미드 섬유의 제조는 액정고분자를 이용한 건습식방사법에 의한 것이다. 그림 3에서 보듯이 중합공정을 통하여 아라미드 중합체를 얻고 이를 100% 황산에 용해시켜서 액정방사를 하여 고강도 섬유를 제조하고 필요에 따라서 열처리 연신을 하여 보다 특성이 향상된 섬유를 얻고 있다.

이와 같이 제조된 아라미드 섬유인 Kevlar의 특성을 보면 표 13에서와 같이 고강도급인 Kevlar 29 및 Kevlar 129는 강도가 23~26 g/den.이고 고탄성용급인 Kevlar 49 및 Kevlar 149는 탄성율이 950~1100 g/den.로서 일반 나일론 섬유의 강도 10 g/den.에 비하여 월등히 높은 강인성을 나타내고 있다.

Kevlar와 같은 고분자 구조를 갖는 고강도 아라미드 섬유로서는 유럽의 AKZO사가 상업적으로 생산하고 있는 Twaron HS 및 Twaron HM이 있으며 또한 Kevlar의 단점인 내화확성을 보완하기 위하여 분자구조를 개량한 아라미드 섬유가 일본의 데이진 사에 의해 Technora라는 상품명으로 생산 시판되고 있다.

한편, Kevlar 섬유가 강도, 탄성율, 신도, 밀도 등 인장력을 받을 경우에는 고강도 경량소재로써 큰 장점을 갖고 있으나 그림 4에서 보듯이 압축력을 받을 경우에는

표 11. Physical Properties of High-Strength/High-Modulus Fibers

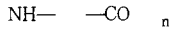
Polymers	Chain Density (n m ⁻²)	Density (g/cm ³)	Tensile Strength(kg/mm ²)			Tensile Modulus(kg/mm ²)			Elong. at Break (%)	Remarks
			Theo. Value	Fibers	max. obt'd	Theo. Value	Fibers	max. obt'd		
PPTA	4.88		3100		285	15600		15500		
		1.47		270		15500		1.9	Kevlar 149	
		1.45		285		15500		2.9	Kevlar 49	
		1.44		285		13000		4.4	Kevlar 29	
		1.45		280		6000		2.6	Twaron HM	
DPE-PPTA	1.39			310		6000		4.4	Twarom	
						7100			Technora	
HP-PE	5.19		3260		305	30300		20000		
		0.97		305		17500		2.7	Spectra 1000	
PET	4.60			265		12200		3.5	Spectra 900	
		1.38		115		11000		2500		
Nylon 6	5.29		2850		170	16800		4200		tire cord
		1.14		100		500		19	tire cord	
POM	5.41		3300		170	20000		1400		
it-PP	2.82		1800		130	4900		1000		

II 12. Aromatic Polyamides

- Rigid chain : liquid crystalline dope and high strength fiber



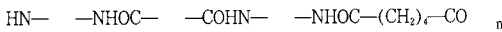
Poly(p-phenyleneterephthalamide)(PPTA)



Poly(p-benzamide)

- Semi-rigid chain : high strength fiber

copolyamide liquid crystalline



- Flexible chain : thermally stable



Poly(m-phenyleneisophthalamide)(PMIA)

III 13. Properties of Kevlar

Yarn properties	Kevlar and Kevlar	Kevlar	Kevlar	Kevlar	Kevlar	Kevlar
	Kevlar29	49	68	119	129	149
Tensile strength ^a						
gpd	23.0	23.0	23.0	24.0	26.5	18.0
Kpsi	420	420	420	440	485	340
Initial modulus						
gpd	550	950	780	430	750	1100
Mpsi	10.3	17.4	14.4	8	14	21
Elongation, %	3.6	2.8	3.0	4.4	3.3	1.5
Epoxy impregnated strand ^b						
Tensile strength, Kpsi	525	525	525	610est		500
Initial modulus, Mpsi	12	18-19	16	16est		25-26
Elongation, %	4.4	2.9	-	-		1.9
Density						
g/cm ³	1.44	1.45	1.44	1.44	1.45	1.47
lb/ft ³	89.9	90.5	89.9	89.9	90.5	91.7
Moisture regain, %						
25°C, 65%RH	6	4.3	4.3	-	-	1.5

인장강도에 걸맞지 않은 약한 압축강도를 보이고 있어서 사용에 제한을 받는 경우가 있다.

7.2 기타 액정고분자를 사용한 고강도 섬유

아라미드 섬유이외에도 액정고분자를 사용하여 고강도 섬유를 개발하여 시험적으로 생산하거나 연구 중에 있는 섬유가 있다.

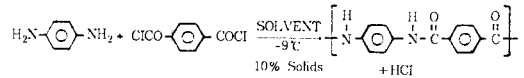
1) 복소환계 고분자 섬유

복소환계 고분자를 사용하여 고강도 섬유를 제조한 예는 1980년대 미국 Air Force Materials Lab.에서 개발한 poly(p-phenylenebenzobisthiazole) (PBT) 및 poly(p-phenylenebenzobisoxazole) (PBO) 섬유를 들 수 있다. 이들은 아라미드 섬유보다 더 우수한 강도 및 탄성

POLYMER SYNTHESIS

LYOTROPIC LCPs

PROCESSING OF ARAMID FIBER



Polymer Isolation

Anisotropic Solution
100% H₂SO₄
20% Solids

Dry-Jet Wet Spun

Polyamide Fiber
20-30g/d Tenacity
500-1100g/d Modulus
2-5% Elongation

그림 3. Polymer synthesis lyotropic LCPs.

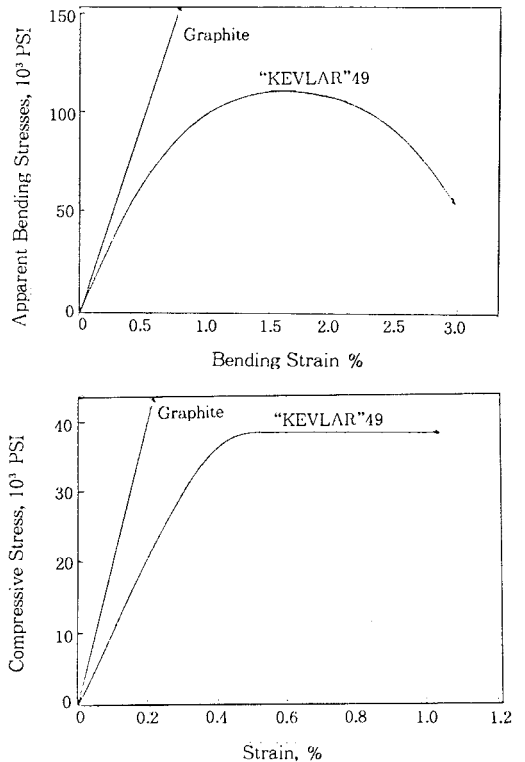


그림 4. Compressive and bending strength of kevlar and carbon.

율을 보여주고 있으나 제조단가가 아라미드보다 5배이상 요구되므로 상업적으로는 아직 생산되지 못하고 있다.

그 제조과정을 보면 그림 5 및 6에 나타나 있는 것과 같이 방향족 4가 화합물을 원료로 사용하여야 하기 때문

표 14. Fiber Properties of PBO and PBZT

SPINNING DOPE	CONDITION	MOD g/d	TEN g/d
PBZT/MSA	AS-SPUN	350-1200	3-12
	HEAT-SET	1000-2100	11-18
PBZT/PPA	AS-SPUN	400-600	4-18
	HEAT-SET	600-2100	6-20
PBO/PPA	AS-SPUN	500-700	4-18
	HEAT-SET	700-2100	6-20

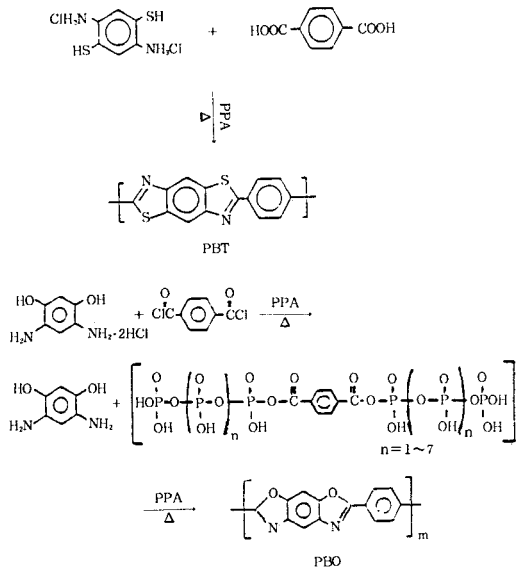
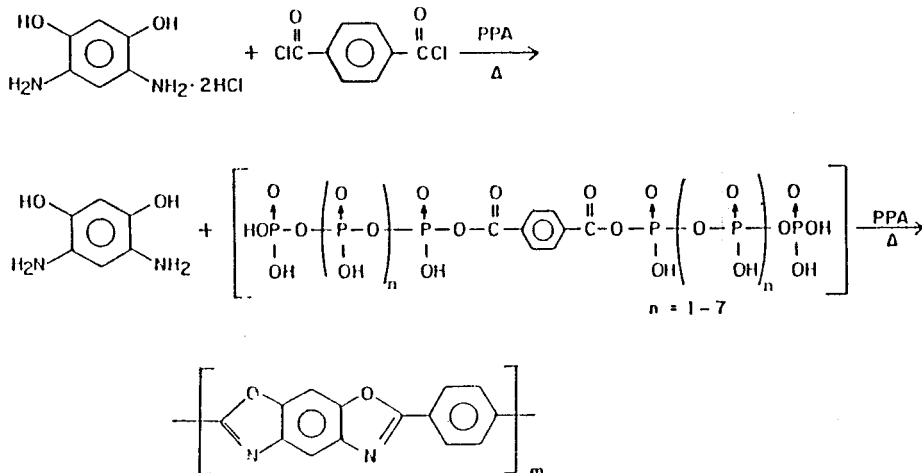


그림 5. Preparation of PBT.



ADVANTAGES : MOL. WT. DISTRIBUTION?
HIGHER I. V.
NO SUBLIMATION

그림 6. PBO from terephthaloyl dichloride and 4,6-diaminoresorcinol.

에 원료의 단가가 아라미드 원료단가보다 10여배 높다. 이 경우도 아라미드 섬유제조에서와 같이 액정방사를 통하여 고강도 섬유를 얻는데 그 특성은 표 14와 같다.

기술적인 면에서 핵심인자는 고강도섬유를 제조할 수 있는 고중합도의 고분자를 제조하는 것이 중요하다. 개발 초기에는 PBT 고분자가 보다 용이하게 고중합도를 얻을 수 있어서 PBT 섬유가 각광을 받았으나 최근 화공기술의 발전에 힘입어 다우케미컬 사가 PBO 고분자도 고중합도를 달성하는 데 성공하여 PBO 섬유가 오히려 PBT 섬유보다 훨씬 높은 강도를 얻을 수 있게 되었다. 다우사에 의하면 PBO 섬유로서 강도가 40 g/den.에 달하는 섬유의 제조가 가능한 것으로 보고되고 있다.

2) 액정 폴리에스터 섬유

방향족 폴리에스터 고분자 중에서 액정을 형성할 수 있는 고분자 물질은 용융 액정방사를 통하여 고강도 섬유가 제조될 수 있다. 아직은 시험단계에 있으나 아라미드 섬유가 황산을 용매로 사용하는 습식방사법에 의해 제조되는 반면에 액정 폴리에스터의 경우는 용융방사에 의하여 고강도 섬유가 제조될 수 있는 장점이 있다.

그 예로서는 셀라니즈 웨스터의 Vectran 섬유가 그것이다. 이는 그림 7에서 보는 바와 같은 방향족 폴리에스터 공중합체로서 용융상태에서 액정을 형성하는 고분자이다. 용융 액정방사에 있어서는 방사 가능한 액정용융체의 점도에 한계가 있기 때문에 고중합도의 고분자를 방사하는 것이 매우 어렵다. 그러므로 액정 폴리에스터 섬유는 아직 기술적으로 도달할 수 있는 강도에 한계가 있어서 아라미드 섬유에서와 같이 20 g/den.가 넘는 섬

표 15. Development of High-Performance Polyethylene Fiber

DEVELOPMENT OF HIGH-PERFORMANCE POLYETHYLENE

- Solution spinning of HDPE; U.S.PAT. 3 048 465
- 1.2 GPa(14g/den.), 1965
- UHMW-PE Solution Spinning; Jap. Pat. 44-26049 Melt Extrusion
- 70GPa(800g/den.) of modulus, 1970
- Surface Growth UHMW-PE Fiber; U.S.Pat. 4 137 394
- 3.0GPa(35g/den.), 100GPa(1170g/den.), 1978
- HP-PE FIBER by Gel Spinning Process, 1980
- U.S.Pat. 4 344 908
- 4 413 110
- 4 422 993
- 4 430 383
- 4 436 689



Polymer chain orientation

HBA/NHA POLYESTER

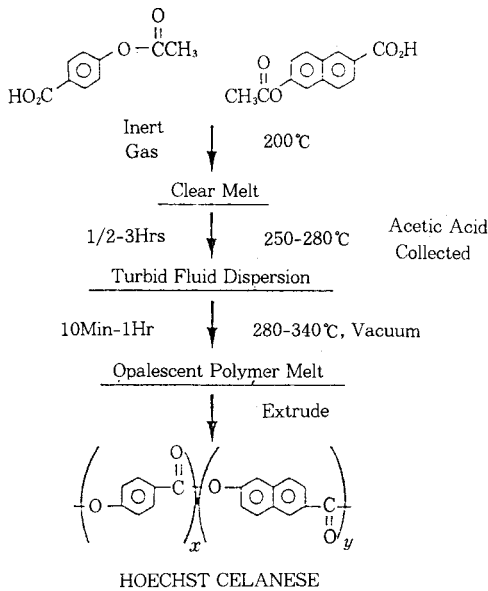
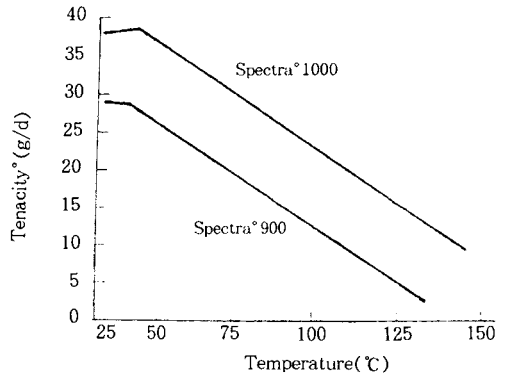


그림 7. HBA/NHA polyester.

유의 제조가 어렵다.

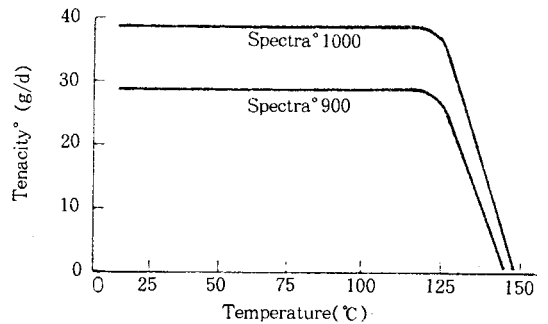
한편, 방사후 4~5시간 열연신 처리를 통하여 30 g/den.이상의 섬유를 제조하는 예가 보고되고 있으나 이는 실용적인 공정으로서의 채택되기 어렵다.

The Effect of Elevated Temperatures on the Tensile Strength of SPECTRA Fibers



* Measured at temperature.

Tenacity Retention after Exposure to Elevated Temperatures



* Measured at room temperature after 2hrs exposure to elevated temperature.

그림 8. Temperature dependences of spectra fibers.

7.3 고강도 폴리에틸렌 섬유

액정방사를 통하지 않고 고강도 섬유를 제조하는 대표적인 경우가 초고분자량 폴리에틸렌을 사용하여 겔방사를 통하여 제조한 고강도 폴리에틸렌 섬유이다. 미국의 알라이드사에 의하여 생산 판매되고 있는 Spectra 900 및 Spectra 1000은 비강도로서 현재 생산되고 있는 고강도 섬유 중에서 최고의 값을 나타내고 있다. 표 15에 그 제조역사를 요약하였다. 섬유의 구조상으로 보면 유연한 고분자체인 폴리에틸렌을 용매(테칼린)에 고온에서 푼 용액으로 용해시켜서 이를 방사하고 방사 즉시 냉각시켜 겔상으로 고화시킨다. 여기서 얻어진 겔섬유를 서서히 용매를 제거시키면서 최고비율로 연신하고 최종적으로 분자쇄들이 섬유축으로 이상적으로 배향된 섬유를 제조하게 된다. 그 결과 얻어진 섬유는 30 g/den.가 넘는 고강도가 달성될 수 있게 된다.

한편, 고강도 폴리에틸렌 섬유는 폴리에틸렌의 특성을 지니고 있기 때문에 상온에서는 30 g/den.가 넘는 고강

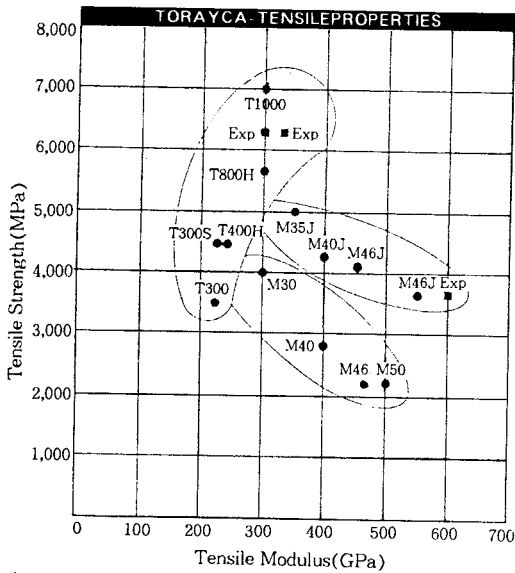


그림 9. Torayca-tensile properties.

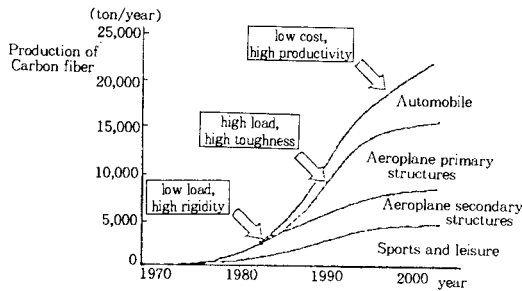


그림 10. Application of CFRP.

도를 나타내고 있으나, 50℃이상의 온도에서 강도가 급격히 떨어지는 경향을 보이고 있어서 고온에서 사용하는 용도로는 적합하지 않다(그림 8).

8. 탄소 섬유

고강도 섬유에 있어서 두가지 핵심소재를 꼽으면 앞에서 언급했던 아라미드 섬유와 탄소섬유이다. 생산량에 있어서도 그 중요성을 말해주듯 아라미드 섬유가 연간 30,000톤 정도이고 탄소섬유가 연간 8,000톤에 이르고 있다.

그 외 앞에서 소개하고 있는 다른 고강도 섬유는 모두 합하여 연간 1,000톤에도 훨씬 미치지 못하고 있다. 세라믹 섬유와 보론 섬유가 특성 면에서 중요한 역할을 하고 있는 것은 틀림이 없으나 생산량은 미비하다.

탄소섬유는 그 특성에 있어서 아라미드 섬유와 크게 다르다. 표 16에서 보듯이 아라미드 섬유의 신도가 4~5%인데 비하여 탄소섬유의 신도는 1% 정도이다. 이는 섬

표 16. Tensile Properties of Carbon Fibers(Manufacturer's Data)

Manufacturer	Fiber	Young's Modulus (GPa)	Tensile strength (GPa)	Strain to failure (%)
PAN-Based High Modulus(low strain to failure)				
Celanese	Cetion GY-70	517	1.86	0.4
Hercules	HM-S Magnamite	345	2.21	0.6
Hysol Grafil	Grafil HM	370	2.75	0.7
Toray	M50	500	2.50	0.5
Toray	M55J	540	3.63	0.7
PAN-Based Intermediate Modulus(intermediate strain failure)				
Celanese	Celion 1000	234	3.24	1.4
Hercules	IM-6	276	4.40	1.4
Hysol Grafil	Apollo IM 43-600	300	4.00	1.3
Toho Beslon	Sta-grade Besflight	240	3.73	1.6
Union Carbide	Thornel 300	230	3.10	1.3
Toray	M30	294	3.92	1.3
PAN-Based HS(high strain to failure)				
Celanese	Celion ST	235	4.34	1.8
Hercules	AS-6	241	4.14	1.7
Hysol Grafil	Apollo HS 38-750	260	5.00	1.9
Toray	T800	300	5.70	1.9
Toray	T1000	294	7.06	2.4
Mesophase-Pitch-Based				
Union Carbide	Thornel P-25	140	1.40	1.0
	P-55	380	2.10	0.5
	P-75	500	2.00	0.4
	P-100	690	2.20	0.3
Osaka Gas	P-120	820	2.20	0.2
	Donacarb F-140	140	1.80	1.3
	F-600	600	3.00	0.5

유가 강도는 강하나 질기지 못하다는 것을 의미한다. 즉 toughness가 크지 않다. 그러므로 탄소섬유의 개발에 있어서는 초기에 강도를 향상시키기 위한 연구가 주력을 이루고 있으나 최근에는 강도, 탄성율, 신도 등 각각의 성질을 향상시키려는 노력이 행해지고 있다.

그 한 예로서 도레이 사의 Torayca의 경우 그림 9에서 보듯이 강도만의 향상에 주력하는 T-300, T-800, T-1000 시리즈가 있는 반면 탄성율의 향상을 도모하는 M-30, M-40, M-50 시리즈가 있다. 여기서 주목할 만한 결과는 신도에 있어서 T-1000급이 2.4%로서 다른 탄소섬유에 비하여 획기적인 향상을 보인 것이다.

도레이에 의해 T-1000 급이 개발된 것은 1980년대말로서 T-800급의 시판과 함께 1990년대 세계 탄소섬유 기술 및 시장을 도레이사의 주도로 이끌어온 기술적인 개가다. 이와 같이 도레이사의 주요기술은 PAN 프리커서를 기반으로 탄소섬유의 고강력화 및 원가절감에 연구노력을 투입하고 있으며 앞으로 탄소섬유의 세계시장을 도레이가 독점하겠다는 포부도 보이고 있다.

한편 펼쳐계 탄소섬유의 경우 고탄성율을 위주로 특성을 개발하는 노력이 계속되고 있으며 이는 미국의 유니온 카바이드, 일본의 오사카개스 등에 의해 초고탄성율 탄소

섬유가 등장하고 있다.

탄소섬유의 장기적 수요를 보면 현재 연간 10,000톤에 미치지 못하고 있는 것이 2000년 후에는 20,000톤이 넘어설 것으로 전망되는데 이에는 넘어야 할 언덕이 있다. 앞으로의 수요처는 지금까지의 항공, 스포츠 등 고가제품 위주와는 달리 자동차, 선박 등 저가의 제품을 생산하는 방향전환이 요구되고 있다. 물론 이에는 기술적 한계를 극복해야하는 어려움이 있다(그림 10).

9. 결 언

충전소재의 활용은 복합재료의 개념이 확립되기 전부터 계속되어 왔으나 최근 고강도 섬유를 주로한 고성능 복합재료가 개발되면서부터 보강용 소재로서 새롭게 관심의 대상이 되고 있다. 특히 자동차, 선박 등 구조재료에서는 현재 금속재료 위주로 사용되고 있지만 보다 강하고 가벼운 재료의 사용이 강하게 요구되고 있고, 새로운 기능재료의 필요성이 소재의 복합화를 유도하고 있다. 복합재료로서 이 요구를 만족시키는 것은 현재에 존재하는 소재로서도 기술적으로 가능하지만 금속재료의 경제적 이점을 넘어서지 못하고 있다.

그러므로 향후 충전소재에 있어서는 두가지 측면이 동시에 고려되어야 하는 다양성을 갖고 있다. 첫번째로는 신 산업에서 요구되는 새로운 특성을 충족시키는 소재개발의 방향과 이미 개발되어 있는 소재의 이용을 보다 활성화하여 생산의 규모를 늘리므로써 생산단가를 떨어뜨리는 경제성을 제고시키는 기술개발이 동시에 추구되어야 할 방향이다.

세계적으로 충전 보강용 소재의 생산 및 수요가 꾸준히 증가하고 있는 만큼 산업적인 측면에서도 지속적인 발전이 이루어질 것으로 예측되며, 특히 미래산업의 기술향상에 미치는 영향을 고려할때 21세기의 소재로서 이들은 매우 중요한 위치를 차지할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. Engineered Materials Handbook, Vol. 1. Composites, ASM Int'c. 1987.
2. Handbook of Reinforcements for plastics, Ed. by J. V. Milewski and H.S katz, van Nostrand Reinhold, 1987.
3. Composite Materials Handbook, Schwartz, Mel M., 2nd Edition, (1992).
4. Handbook of Fillers and Reinforcements for plastics, Ed. by H.S.Katz, John V. Milewski, Van Nostrand Reinhold, 1978.
5. Chemical Processing of Advanced Materials, Ed. by L.L. Hench, J.K. West, John Wiley and Sons, Inc, 1992.
6. I. M. Ward, "Structure and Properties of Oriented polymers", Applied Science Publishers Ltd., London (1975).
7. A. Giferri and I. M. Ward, "Ultra-High Modulus Polymer", Applied Science Publishers Ltd., London (1979).
8. S. Cheng, J. Janimak, A. Zhang, and Z. Zhou, Macromolecules, 22, 4240 (1989).
9. K. Yonetake, T. Sagiya, K. Koyama, and T. Masuko, IBID., 25, 1009 (1992).
10. D. Turek and G. Simon, Polymer International, 27, 165 (1992).
11. H. Blades, U. S. P. 3, 869, 430(1975).
12. H. Blades, U. S. P. 3, 767, 756(1973).
13. P. W. Morgan, Macromolecules, 10, 1381 (1977).
14. T. I. Bair et. al, US. P. 3, 817, 941 (1974).
15. Mera Hiroshi et. al, Ger. Offen. 2, 726, 178 (1978).
16. T. I. Bair, P. W. Morgan, and F. L. Killian, Macromol., 10, 1396 (1977).
17. S. L. Kwolek, Macromolecules, 10, 1390 (1977).
18. J. L. White and J. F. Fellers, J. Appl. Polym Sci, Appl. Poly. Symp., 33, 137 (1978).
19. S. Cottis, J. Economy, and B. Nowak, U S. Patent, 3, 637, 595 (1972).
20. A. Muhlebach, R. Johnson, J. Lyerla, J. Economy, Macromolecules, 21, 3115 (1988).
21. A. Biswas and J. Blackwell, Macromolecules, 20, 2997 (1987).
22. A. Muhlebach, J. Economy, R. Johnson, T. Karis, and J. Lyerla, Macromolecules, 23, 1803 (1990).
23. M. Troughton, G. Davies, and I. Ward, Polymer, 30, 58 (1989).
24. Y. Lin and H. Winter, Macromolecules, 21, 2439 (1988).
25. D. Kalika and D. Yoon, Macromolecules, 24, 3404 (1991).
26. A. Kaito, K. Nakayama, and M. Kyotani, J. Polym. sci., Part B. Polym. Phys. Ed., 29, 1321 (1991).
27. Wolfe, J. F., Sybert, P., Sybert, J., U.S. Patent 4, 533, 692, assigned to SRI International, August 6, (1985).
28. Wolfe, J. F., Sybert, P., Sybert, J., U.S. Patent 4, 533, 693, assigned to SRI International, August 6, 1985.
29. Genba, T., Mizobe, A., Okazaki, M., Sakuragi, I., Eur. Patent Appl. EP 150, 513, assigned to Kuraray, August 7, (1985.)
30. Bradley, J. R., and Tibbetts, G. G. Carbon 23, 423 (1985).
31. Jean-Baptiste Donnet, Roop Chand Bansal, Carbon Fibers 2nd Ed., 1990.