

# 고탄성 섬유

백 두 현

## 1. 서론

고탄성 섬유(Elastomeric fiber)란 힘을 가하면 고무와 같이 쉽게 늘어나지만 힘이 제거되면 원래의 상태로 되돌아오는 성질을 갖는 섬유를 총칭하는 것으로 탄성사 또는 고무탄성사라고도 한다. 고탄성 섬유는 보통 수백 %에 이르는 신도와 90% 가까운 회복률을 갖는데 이와 같은 독특한 물성으로 인하여 고탄성 섬유는 섬유산업 전반에 있어서 없어서는 안될 중요한 소재로 자리잡고 있으며 그 수요는 매년 늘어나고 있는 실정이다. 특히 편안함을 추구하는 패션 경향이 전 세계적으로 과급됨에 따라 고탄성 섬유를 사용한 신축성 섬유제품이 크게 각광 받고 있다.

고탄성 섬유는 크게 세 가지 종류로 나눌 수 있는데 첫째로는 천연고무를 사용해 섬유의 형태로 만든 고무사(rubber thread)를 들 수 있다. 이 섬유는 천연고무를 섬유 상으로 가늘게 자르거나, 또는 라텍스고무를 사출하여 섬유 형태로 만든 것으로 흔히 고무줄이라고 부르며 오랫동안 우리의 생활 속에 친숙하게 사용되어 왔다. 둘째로는 폴리우레탄계 고탄성 섬유인 스판덱스(spandex) 섬유를 들 수 있는데 이 섬유는 가늘고 무한히 긴 섬유의 특성을 만족하는 최초의 합성고분자 고탄성 섬유이며 전 세계적으로 가장 널리 쓰이고 있는 고탄성 섬유이다. 세 번째는 폴리에테르에스테르계 고탄성 섬유로써 스판덱스의 단점을 보완하면서도 제조하기가 편리한 장점을 갖기 때문에 최근 들어 크게 주목받고 있는 섬유이다.

본고에서는 먼저 고탄성 섬유가 그 고무탄성을 발현하는 원리에 대하여 고찰한 후 대표적 합성고분자 고탄성 섬유인 폴리우레탄계 고탄성 섬유와 폴리에테르에스테르계 고탄성 섬유에 대하여 소개하도록 하겠다.

## 2. 고탄성 섬유 개요

### 2.1 고무탄성체 개요

고무(Rubber)는 보통의 고분자재료나 금속재료 등과는 구별되는 두 가지 특징을 갖는다. 첫째로 고무는 매우 큰 변형을 할 수 있다. 우리들이 일상 생활에서 경험할 수 있듯이 고무는 원래의 길이의 5내지 10배까지 쉽게 늘릴 수 있다. 또 한가지 중요한 특징은 이렇게 늘어난 고무로부터 힘을 제거하면 원래의 모양으로 되돌아오는 점이다. 즉 고무가 외력에 의해 변형되는 거동은 마치 유체와 흡사하고 변형된 상태로부터 회복하는 성질은 고체와 유사하다고 할 수 있겠다. 이와 같은 고무의 특성을 고무탄성(rubber elasticity) 또는 대변형탄성(long-range elasticity)이라고 부르며 이러한 특성을 갖는 물질을 총칭하여 고무탄성체(elastomer)라고 한다.<sup>1-3</sup> 오늘날 상업적으로 이용되는 고무탄성체의 대부분은 고분자 합성 기술에 의해 얻어지며 이러한 고무탄성체는 천연고무(natural rubber)와 구분하여 합성고무(synthetic rubber) 또는 합성고무탄성체(synthetic elastomer)라고 한다.

천연고무는 약 95%의 cis-1,4-polyisoprene과 2.5%



백두현

1977~ 서울대학교 섬유공학과  
 (공학사)  
 1981~ 서울대학교 대학원 섬유공학과  
 1984 (공학석사)  
 1984~ 서울대학교 대학원 섬유공학과  
 1987 (공학박사)  
 1987~ 서울대학교 강사  
 1988  
 1988~ (주)선경인터스트리 연구소 선  
 임연구원  
 1992~ 충남대학교 섬유공학과 조교수  
 현재

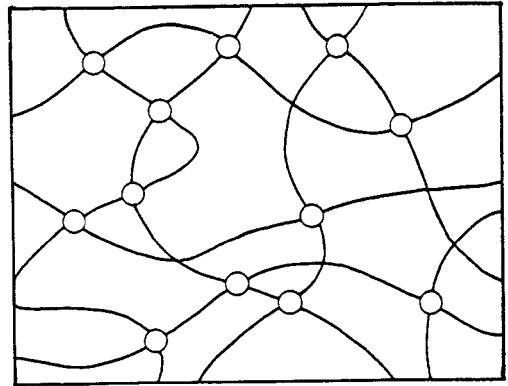
### Elastomeric Fibers

충남대학교 공과대학 섬유공학과(Doo Hyun Baik, Dept. of Textile Eng., Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea)

의 단백질 및 2.5%의 기타물질(리피드, 펠룰, 지방산 등)로 되어 있다.<sup>4,5</sup> 여기에서 고무탄성체 역할을 하는 것은 cis-1,4-polyisoprene이며 단백질은 가황공정(vulcanization)에 촉진제 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 천연고무는 60 °C 정도가 되면 끈적끈적해지고 120 °C 이상이 되면 흐르게 되므로 사용하기에 불편하다. 이러한 불편을 해소하기 위해 천연고무에 가교결합을 도입하는데 이러한 고무를 가황고무(vulcanized rubber)라고 한다. 가황고무는 천연고무에 황을 가하여 가교결합을 도입한 것이다.

일반적으로 고무탄성을 갖기 위해서는 다음과 같은 세 가지 조건을 만족시켜야 한다.<sup>6-8</sup> 첫째, 자유로운 회전이 가능한 결합체로 연결된 장쇄분자(long-chain molecule)가 존재해야 하며, 둘째, 이들 분자간 인력이 약해야 하며, 셋째, 적절한 분자간 연결이 이루어져 있어야 한다. 일반적인 고무탄성체(conventional elastomer)는 앞의 두 조건을 만족시키는 고분자들 사이에 화학적인 가교결합을 부여한 것으로 일단 가교결합이 형성되면 가열해도 녹지 않으므로 용융성형이 곤란하고 재활용이 어려운 점이 단점으로 지적된다. 반면에 화학적 가교 결합 대신에 물리적 방법으로 분자들을 연결시켜 고무탄성을 갖게 한 것으로 열가소성 고무탄성체(thermoplastic elastomer)가 있다. 이때 사용되는 물리적 결합의 종류로서는 상분리(예, SBS 블록공중합체), 결정화(예, 폴리에스테르계 열가소성 고무탄성체) 및 수소결합(예, 폴리우레탄계 열가소성 고무탄성체) 등을 들 수 있다.<sup>9-11</sup>

**그림 1**은 고무탄성체의 분자구조를 도식적으로 나타낸 것으로 하얀 원으로 표시된 부분이 가교점이다. 고무탄성을 갖기 위한 처음 두 조건을 만족하기 위해서는 **그림 1**에서 선으로 표시된 분자쇄는 결정성이 없어야 한다. 또한 사용온도에서 무정형의 유연한 분자쇄를 갖기 위해서 이 고분자의 유리전이온도( $T_g$ )가 사용온도보다 충분히 낮아야 한다. 이상의 조건을 만족하는 고분자에 가교결합이 없다면 물체는 외력에 의해 쉽게 늘어나겠지만 원래의 형태로 돌아오기 위한 복원력이 거의 작용하지 않으므로 고무탄성체로서의 역할을 할 수 없고 단지 점탄성 유체와 같이 작용할 것이다. 그러나 **그림 1**과 같이 물리적 또는 화학적 방법으로 가교결합을 하고 있다면 분자들이 국소적으로는 변형되지만 분자간 구속에 의해 어느 이상으로 변형되지 않을 뿐 아니라 복원력도 증가될 것이다. 그런데 분자들을 엮어 놓은 가교결합이 공유결합에 의한 화학적 가교결합일 때에는 통상의 가교 고분자와 마찬가지로 용제에 용해시키거나 고온에서 용융시킬 수 없게 되므로 이러한 물질을 고무탄성체로 사용하기 위해서는 사용하려는 형태로 만들면서 가교결합을 도입해야만 한다. 반면에 앞에서 언급한 바와 같이 상분리, 결정화, 수소결합 등과 같은 물리적 방법으로 가교점이 형성되어 있다면 이



**그림 1.** Schematic diagram of the characteristic molecular structure of an elastomer.

가교점의 가역적인 변환을 통해 적절한 방법으로 가교-비가교 간의 상호 전환이 가능할 것이다. 이러한 원리를 이용한 고분자물질이 열가소성 고무탄성체이다.

열가소성 고무탄성체로는 블록공중합체가 많이 이용되며 물리적 가교점을 구성하는 부분을 hard segment라고 하고 무정형의 유연한 matrix를 구성하는 부분을 soft segment라고 부른다. 예를 들면, 폴리에스테르계 열가소성 고무탄성체인 segmented block copolyetherester는 폴리에스테르 블록과 폴리에테르 블록이 교대로 연결된 multi-block 공중합체로서 hard segment는 폴리에스테르 블록이고 soft segment는 폴리에테르 블록이다. 이때 폴리에테르 블록은 유리전이온도가 -50 °C 정도로서 실온에서 유연하고 굴곡성이 풍부한 비결정 matrix를 형성하며 폴리에스테르 블록은 결정화하여 폴리에테르의 비결정 matrix에 분산상으로 존재하게 된다. 이러한 폴리에스테르 블록은 폴리에테르 블록과 연결되어 있으므로 마치 **그림 1**과 같은 구조를 나타내게 된다 (이때 물리적 가교점은 폴리에스테르 결정). 이러한 고분자 물질은 상온에서는 고무와 같은 특성을 보이지만 폴리에스테르 결정의 용점이상으로 온도를 높이면 가교점이 소멸되고 일반 열가소성 고분자와 같이 용융상태에서 성형이 가능하게 된다. 한편 segmented block copolyetherester를 신장시키면 변형력은 랜덤 코일형의 폴리에테르 soft segment를 변형시켜 전체 시편을 변형시키게 되며 분자들 사이사이에 형성된 폴리에스테르 결정이 고무의 가교점처럼 작용하여 분자간 미끌어짐을 제한하게 되고 변형된 분자를 다시 원래의 상태로 되돌려 놓는 회복력을 갖게 한다. 변형력이 제거되면 변형된 soft segment는 다시 랜덤코일 형태로 돌아오려고 할 것이고 따라서 시료는 고무와 같이 원래의 상태로 되돌아오게 된다. 폴리에테르의 길이가 충분히 길고 이완시 분자의 모양이 랜덤코일 형태에 가까울수록 외력에 의해 늘어날 수 있는 최대길이는 커질 것이다.<sup>12-15</sup>

## 2.2 고탄성 섬유의 종류

고무탄성체를 섬유로 만드는 것은 결코 간단한 일이 아니다. 왜냐하면 고탄성사는 고무탄성체의 요구 특성에 더하여 가늘고 긴 형태라는 섬유의 특징이 부가되며 섬유의 제반 공정에서 견딜 만한 정도의 강도와 열안정성을 가져야 한다. 또한 섬유는 매우 가늘기 때문에 플라스틱 재료로서 충분한 고무탄성을 갖는 재료라고 하더라도 가느다란 섬유가 되었을 때에는 고탄성 섬유의 요구 특성을 만족하지 못하는 경우가 많다. 플라스틱으로 사용되는 경우는 압축특성 또는 경도(hardness)가 중요하며 신장되더라도 변형률이 크지 않은 것이 대부분이지만 고탄성 섬유는 기본적으로 600% 이상의 신도를 요구하므로 신장시 영구변형이 일어나기 쉽고 영구변형이 없더라도 회복하는데 시간이 걸릴 수 있다. 따라서 우수한 성능을 갖는 고탄성섬유를 제조하기 위해서는 미세구조의 조절이 매우 중요하다고 할 수 있겠다.

상업화된 고탄성 섬유로는 고무로 제조된 고무사, 열가소성 고무탄성체를 이용한 폴리우레탄계 고탄성섬유 및 폴리에테르에스테르계 고탄성섬유가 있다.<sup>16,17</sup> 고무사에는 천연고무를 가늘게 절단한 cut-rubber thread와 라텍스고무를 섬유형태로 압출하고 가황시킨 extruded-

latex thread가 있다. 그림 2와 3은 고무사의 제조공정을 나타낸 것이다. 가장 널리 사용되며 고탄성 섬유의 주종을 이루고 있는 폴리우레탄계 고탄성사는 hard segment 블록 간의 강력한 수소결합으로 형성된 결정이 물리적 가교점의 역할을 하여 고무와 같은 성질을 나타내게 되며 폴리에테르에스테르계 고탄성사는 앞에서 설명한 바 있는 segmented block copolyetherester를 섬유화한 것이다. 이 두 섬유에 대해서는 3절과 4절에서 상세히 다루도록 하겠다.

## 2.3 고탄성 섬유의 응용

고탄성 섬유는 신축성을 필요로 하는 전 분야에 사용된다. 의류용을 예로 들면 스타킹, 양말, 란제리 등 intimate fabric을 비롯하여 신축성 편물 및 직물 등 많은 분야에 이용된다. 최근에는 의복 전반에서 신축성 소재를 사용한 편안한 옷을 추구하는 패션의 경향이 강하게 대두되고 있으며 이러한 경향은 고탄성사의 중요성을 더욱 높이고 있다.

폴리우레탄계 및 폴리에테르에스테르계 고탄성사는 10 denier에서 천 denier 이상까지 다양한 굵기로 제조할 수 있으며 고탄성사를 바로 사용하는 경우(bare yarn)도 있으나 많은 경우에 가공사 형태로 사용된다. 대표적인 가공사로는 커버사(covered yarn)와 코어방직사(core-spun yarn)가 있다. 그림 4는 고탄성사의 모양을 나타낸 것으로 (a)는 bare yarn이고 (b), (c), (d)는 가공사이다. 가공사는 고탄성사를 심사(芯絲)로 하고 주위에 나일론, 폴리에스테르, 아크릴, 면, 양모 섬유 등을 피복하게 되는데 심사를 신장한 상태에서 커버링 또는 코어방직하는 것이 보통이다.<sup>17</sup> 그림 5와 6은 각각 커버사 및 코어방직사의 제조공정을 나타낸 것이다. 표 1에는 폴리우레탄계 고탄성섬유의 용도 및 용도별 규격에 대하여 정리하였다.

고탄성사는 나일론, 폴리에스테르와 같은 범용섬유에 비하여 고가이므로 최소량을 사용하여 최고의 효과를 얻을 수 있다면 가장 이상적인 것이다. 따라서 고탄성사를 이용하여 제품을 만드는 사람은 그 제품에 필요한 신축성

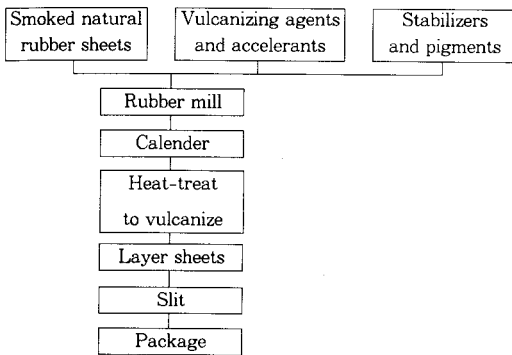


그림 2. Cut-rubber thread manufacture.

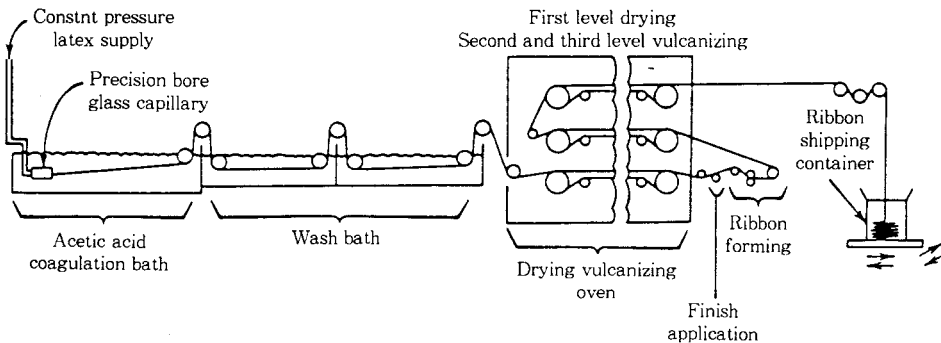


그림 3. Extruded-latex thread production.

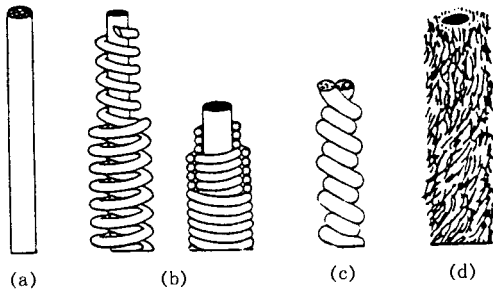


그림 4. Forms of elastomeric yarn : (a) bare; (b) double-covered (shown during covering and relaxed, respectively); (c) single-covered or core-plied; (d) core-spun.

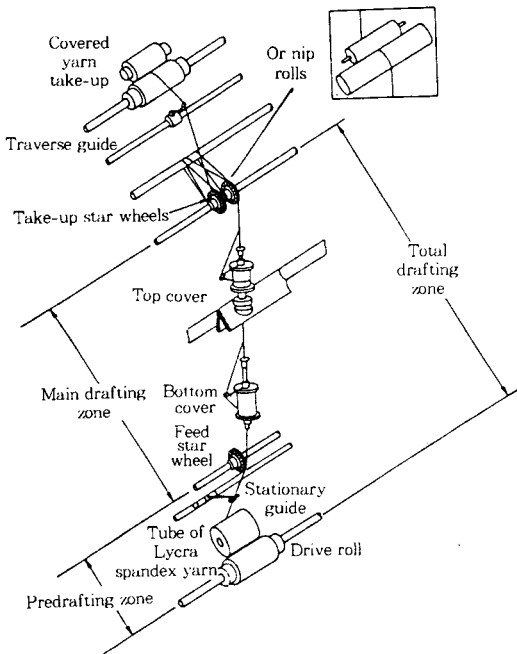


그림 5. Schematic diagram of the covering operation of elastomeric yarns (Lycra is the trade name of Dupont spandex fiber).

의 수준을 미리 염두에 두고 그에 따라 고탄성사의 함량 및 직편물의 조직 등을 결정해야 한다. 그림 7은 신축성의류를 설계할 때 고려해야 할 기본개념을 나타낸 것이다.<sup>18</sup> 그림 7에서 A는 신체를 나타내며 B는 이완된 상태에서의 의복을 나타낸다. C는 신체에 착용된 상태에서의 의복을 나타내며 이 경우 착용신장율(% wear extension)은  $(b-a)/a \times 100$ 으로 표시된다. 이 값이 클수록 신체는 더 큰 피복압을 느끼게 되는데 고탄력 스타킹과 같이 착용시 큰 피복압을 필요로 하는 경우는 착용신장율을 크게 할 필요가 있다. D는 의복을 착용한 상태에서 신체가 움직일 때 의복의 신장을 나타낸 것이고 E는 의복을 입을 때 요구되는 신장을 나타낸 것이다. 실제로

### 표 1. Principal Applications of Spandex in Apparel

Application	Category <sup>a</sup>			Range of denier (tex)
	Circular knit	knit	Woven	
Outer garments				
Tops, blouses	1	1	3	40-70 (4.4-7.8)
Pants, slacks	-	-	3,4	105-280 (12-31)
Suiting	-	-	3,4	140-280 (16-31)
Swimwear, panties and leotards	1	1	-	40-420 (4.4-16)
Foundations, bras	-	1	2	70-420 (4.4-47)
Hosiery				
Women's leg	2	-	-	20-85 (2.2-9.4)
Women's panty	1,2	-	-	40-140 (4.4-16)
Waistband	1,2	-	-	140-490 (16-54)
Surgical, leg	2	-	-	140-280 (16-31)
Sock body	3	-	-	40-70 (4.4-7.8)
Sock top	2	-	-	140-210 (16-23)
Narrow fabrics	-	1	2,4	140-5200 (16-580)

<sup>a</sup> 1 = Bare, 2 = covered, 3 = corespun, 4 = core-plied.

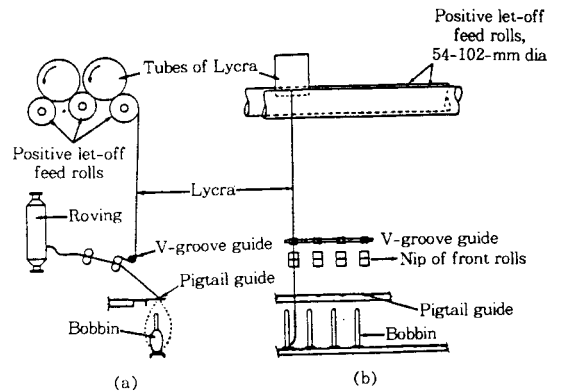


그림 6. Core-spinning elastomeric yarns, cotton and worsted system : (a) side view; (b) front view.

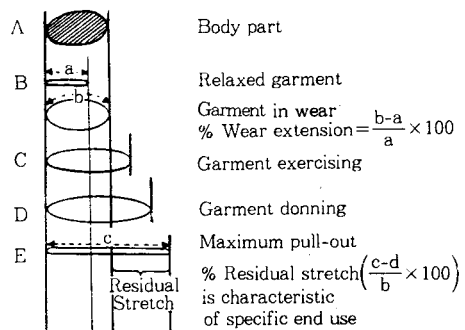


그림 7. Considerations in design of stretch garments.

의복에 요구되는 신장은 E보다는 커야 하므로 최대 신장 (c)은 F와 같이 결정된다. 이때 (c-b)를 잔류신장

(residual stretch)라고 하며 신체 크기에 대한 비율, 즉,  $(c-b)/b \times 100$ 을 잔류신장률(% residual stretch)이라고 한다. 고탄성사를 이용하여 신축성 의류를 설계할 때에는 착용신장률 및 잔류신장률을 어느 수준으로 할 것인가를 미리 결정함으로써 고탄성 섬유의 비율을 최소로 하면서도 원하는 성능을 갖는 의복을 설계할 수 있다.

### 3. 폴리우레탄계 고탄성섬유

#### 3.1 개요

폴리우레탄계 섬유고분자는 1937년 독일에서 hexamethylene diisocyanate와 1,4-butanediol을 반응하여 폴리우레탄을 합성한 것을 시작으로 하여 여러 연구자들에 의해 연구되었으나 섬유의 물성이 나일론과 유사하여 그다지 발전하지 못했다. 그러나 1958년에 미국 듀폰사에서 폴리우레탄계 고탄성섬유인 스팅덱스(spandex)를 개발하면서 본격적으로 시장에 소개되게 되었다. 스팅덱스는 폴리우레탄 고탄성섬유의 총칭으로 미국 FTC (Federal Trade Committee)의 명명법에 따르면 “섬유를 구성하는 화학구조의 85% 이상이 우레탄 결합으로 연결되어 있는 탄성섬유”라고 정의된다.

폴리우레탄계 고탄성 섬유는 유리전이온도가 실온 보다 충분히 낮은 유연한 soft segment 블록과 강한 수소결합에 의해 결정구조를 가질 수 있는 hard segment 블록으로 구성되는 multi-block 공중합체로부터 만들어진다. 섬유를 신장하면 soft segment는 길게 늘어나고 hard segment는 분자간 수소결합에 의해 가교결합과 같은 역할을 하여 분자들 사이의 미끄러짐을 억제하게 되며 신장을 제거하면 soft segment는 다시 random coil로 되돌아오게 되어서 섬유는 원래의 상태로 복원된다.<sup>19,21</sup>

표 2는 세계의 주요 폴리우레탄계 고탄성섬유 제조 회사를 나타낸 것이다.

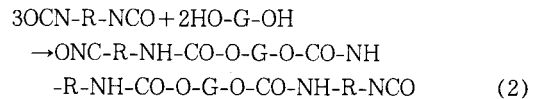
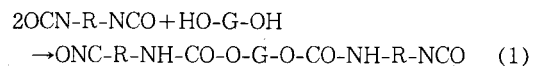
#### 3.2 중합

폴리우레탄계 고탄성 섬유용 중합체는 polyol과 과량의 diisocyanate를 반응시켜 prepolymer를 만들고 여기에 저분자량의 diamine 또는 diol을 반응시켜 중합도를 높이는 2단계 반응으로 제조된다.<sup>19,22</sup>

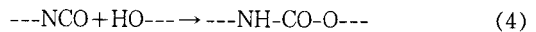
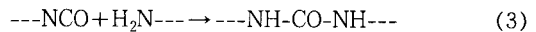
첫 번째 반응 단계는 diisocyanate(OCN-R-NCO)와 polyol(HO-G-OH)으로부터 prepolymer를 만드는 단계로 diisocyanate와 polyol의 몰비를 조절함으로써 prepolymer의 soft segment 함량을 결정할 수 있다. 다음의 반응식은 diisocyanate와 polyol의 비가 각각 2:1 및 3:2일 때 prepolymer 형성반응을 나타낸 것이다. polyol의 비율이 커질수록 soft segment의 함량은 커짐을 알 수 있다. 반응은 60~90°C에서 벌크상태로 1~2 시간 내에 완료된다.

표 2. Spandex Producers

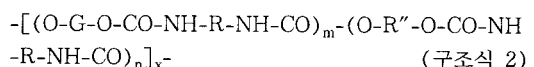
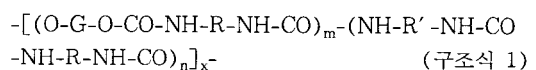
Spinning method	Producer	Country	Trade name(s)
dry	Dupont and subsidiaries	United States	Lycra, Opelon, Likra
dry	Farbenfabriken Bayer	FRG	Dorlastan
dry	Asahi Chemical Industry	Japan	Roica
dry	Toyobo	Japan	Espa
dry	Tae Kwang	Korea	Acelan
wet	Fujibo	Japan	Fujibo Spandex
wet	F.I.E.S.	Italy	Lynel
wet	Gomelast	Venezuela	Spandaven
reaction	Globe Manufacturing	United States	Giospan, Cleerspan
melt	Nisshinbo	Japan	Mobilon
melt	Kanebo	Japan	Loobell
melt/biconstituent	Kanebo	Japan	Eslon
melt/biconstituent	Toray Industries	Japan	Shevelina



두 번째 반응은 prepolymer에 diamine 또는 diol을 반응시켜 분자쇄를 연장시키는 반응으로 이때 diamine과 diol을 사슬연장제(chain extender)라고 하며 hydrazine, ethylenediamine 등의 diamine과 1,3-propanediol, 1,4-butanediol 등의 diol이 사용된다. 사슬연장제로써 diamine을 사용하면 prepolymer의 isocyanate 말단과 반응하여 요소결합이 형성되며(식 3) diol을 사용하면 우레탄결합(식 4)이 형성된다.



이 반응은 보통 DMF, DMAc와 같은 극성용매 중에서 행해지며 이 용액의 농도를 조절하여 방사원액을 만든다 (건식방사 또는 습식방사). 방사 가능한 적정 중합도를 갖도록 하기 위해서는 분자량 조절이 필요하며 ethylamine, diethylamine 등을 이용하여 반응을 정지시킨다. 구조식 1과 2는 각각 diamine( $\text{H}_2\text{N-R}'\text{-NH}_2$ )과 diol( $\text{HO-R}''\text{-OH}$ )을 사슬연장제로하여 합성된 폴리우레탄의 일반식을 나타낸 것이다.



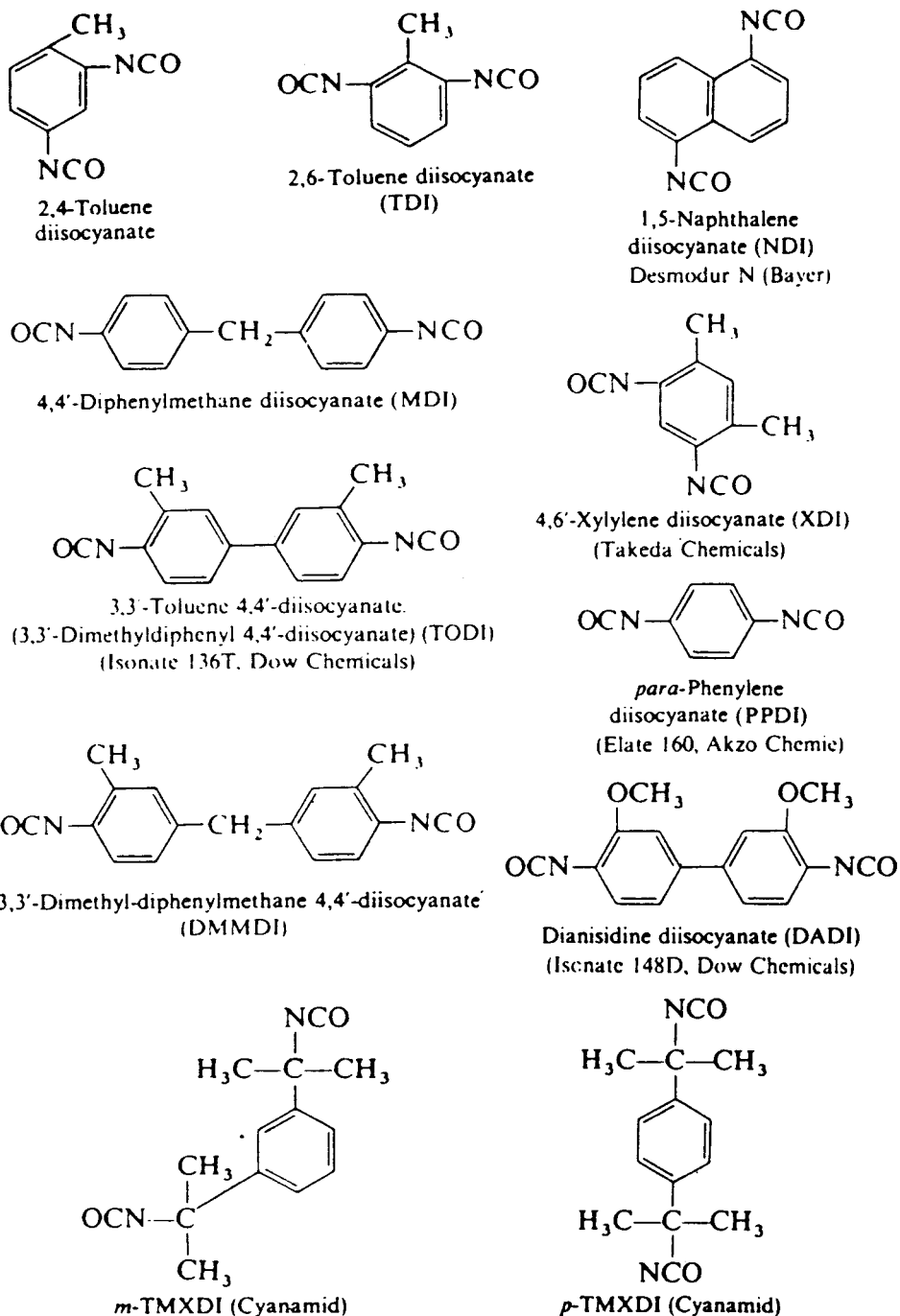


그림 8. Aromatic diisocyanates used in polyurethane elastomer synthesis.

여기에서 m 및 n은 통상 2 정도의 값을 갖도록 조절되며 x는 분자량이 50,000-100,000 정도 되도록 하는 것이 일반적이다. Polyol로는 poly(tetramethylene ether) glycol (PTMG), poly(propylene glycol) (PPG), poly(ethylene glycol) (PEG) 등이 사용되며

diisocyanate로는 diphenyl methane diisocyanate (MDI) 또는 toluene diisocyanate(TDI)와 같은 방향족 diisocyanate가 사용되는데 MDI로 제조된 섬유가 TDI로 제조된 섬유보다 강도 및 탄성회복율이 높은 편이다. 그림 8은 폴리우레탄계 고탄성사에 사용되는 여러 가지

방향족 diisocyanate를 나타낸 것이다.

### 3.3 섬유 제조

고분자로부터 섬유를 만들기 위해서는 고분자를 먼저 용액 또는 용융체와 같은 액체상태로 만들어야 한다. Diamine을 사슬연장제로 사용한 폴리우레탄은 요소결합 사이의 강력한 수소결합으로 인해 용융되기 전에 분해된다. 따라서 구조식 1과 같은 폴리우레탄은 용액상태에서 방사해야 한다. 그림 9는 건식방사공정의 개략도를 나타낸

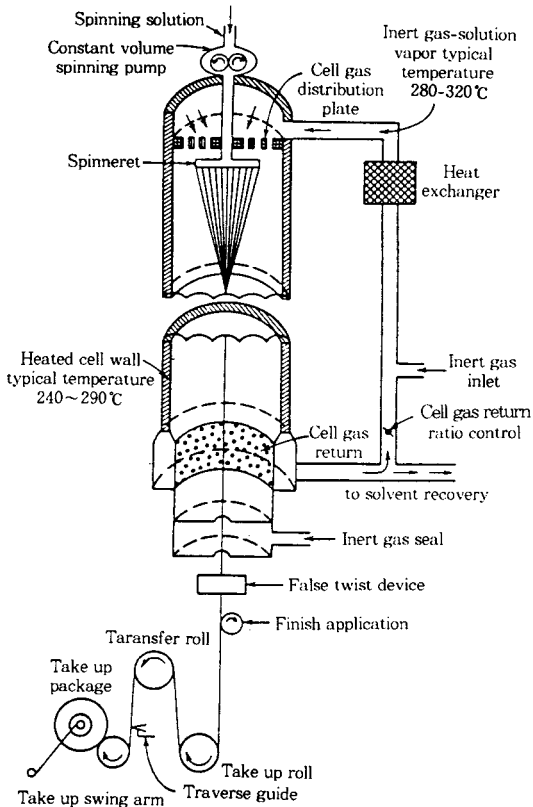


그림 9. Spandex production, solution dry spinning process.

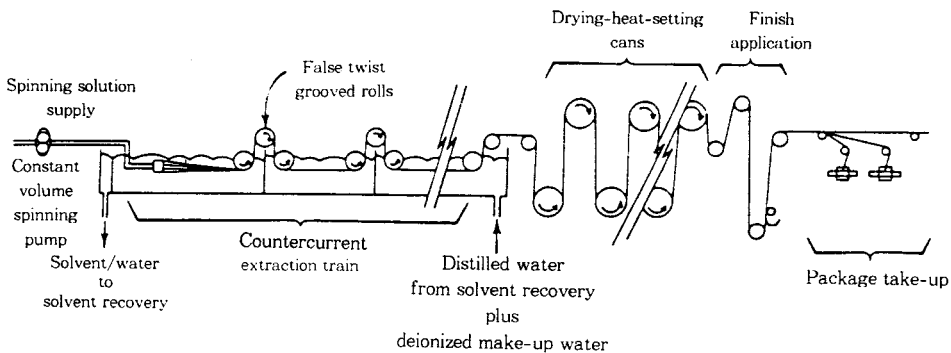


그림 10. Spandex production, wet spinning process.

것으로 용액은 작은 방사구(spinner nozzle)를 통해 공기 또는 질소가스 증으로 압출되고 고화되어 섬유화 한다. 용액으로부터 섬유를 만드는 방법 중에 건식방사 이외에도 습식방사방법이 있는데 그림 10은 습식방사공정의 개략도를 나타낸 것이며 방사용액을 고분자의 비용매로 채워진 용고속으로 압출시킴으로써 용액은 추출되고 섬유는 고화된다.

사슬연장제로 diol을 사용한 폴리우레탄은 용점이 분해 온도보다 낮으므로 용융상태로부터 섬유를 만들 수 있는데 이러한 섬유제조법을 용융방사방법이라고 한다. 용융방사는 통상의 용융방사장치에 의하여 용융된 고분자는 방사구를 통해 공기 증으로 압출되고 냉각공기에 의해 고화되어 섬유화 한다. 용융방사는 용제를 사용하지 않기 때문에 공정이 간단하고 비용도 절감되는 반면에 사용 가능한 폴리우레탄의 구조가 구조식 2와 같이 우레탄 결합을 갖는 것으로 한정되므로 요소결합과 같은 강력한 수소결합을 기대할 수 없으므로 신축특성이 약간 떨어진다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 실제 생산시에는 방사단계에서 화학적 가교결합을 도입하기도 한다.

### 3.4 구조와 물성

구조식 1 및 2에서 첫 번째 블록이 soft segment이고 두 번째 블록이 hard segment이며 hard segment 사이에는 그림 11의 점선으로 표시된 바와 같은 강력한 수소결합이 존재한다. Hard segment는 분자간 결합에 의해 결정상을 형성하고 (그림 12의 오른쪽) 이들이 그림 12의 왼쪽과 같이 soft segment matrix에 분산되어 물리적 가교점의 역할을 하게 된다.<sup>20</sup>

그림 13은 폴리우레탄계 고탄성섬유의 신장-회복 특성을 나타낸 그림으로 고무사의 거동도 함께 도시하였다. 고무사와 비교할 때 큰 신장력과 회복력을 가지고 있음을 알 수 있는데 큰 회복력은 고탄성섬유를 소량만 사용해도 우수한 회복특성을 갖는 제품을 설계할 수 있음을 의미한다. 섬유를 신장시킨 후 힘을 서서히 제거하면 섬유는 원래의 형태로 돌아오나 100% 회복되는 것은 아니다. 그림 13에서 볼 수 있듯이 회복이 진행되어 초기 하중에

도달했을 때 시료의 길이는 원래의 길이보다 길게 되는데 이 것을 set라고 한다. Set가 클수록 섬유는 회복률이 작으며 회복 후 제품의 모양이 매끄럽지 못하게 되는 등 사용상에 큰 문제가 따른다. 폴리우레탄계 고탄성사의 회복률은 보통 90% 이상이며 회복되지 않은 나머지 부분도 시간이 경과하면 거의 100% 회복된다. 표 3은 폴리우레탄계 고탄성사의 물리적 성질을 나타낸 것으로 천연고무로 만든 고무사와 비교하여 나타내었다.

#### 4. 폴리에스테르계 고탄성 섬유

##### 4.1 개요

폴리우레탄계 고탄성 섬유는 세계적으로 고탄성 섬유의 주종을 이루고 있으나 문제가 없는 것은 아니다. 폴리우레탄계 고탄성사는 건식 또는 습식방사로 제조되기 때문에 제조원가가 비싸고 환경오염을 방지하기 위한 설비 투자가 필요하다. 또한 내습열성, 내알칼리성, 내염소성 등이 나쁘기 때문에 사용에 제한이 따른다. 예를 들어 고탄성사를 폴리에스테르 섬유와 함께 염색하기 위해서는 130 °C 정도의 고온에서 고압 염색해야 하는데 폴리우레탄계 고탄성사의 경우에는 이러한 조건에서 염색하면 물

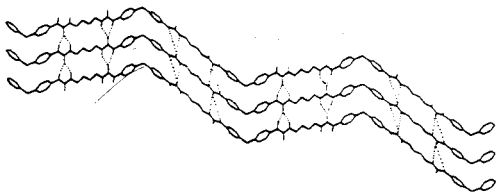


그림 11. Secondary structure of a hard segment prepared from MDI and tetramethylenediamine.

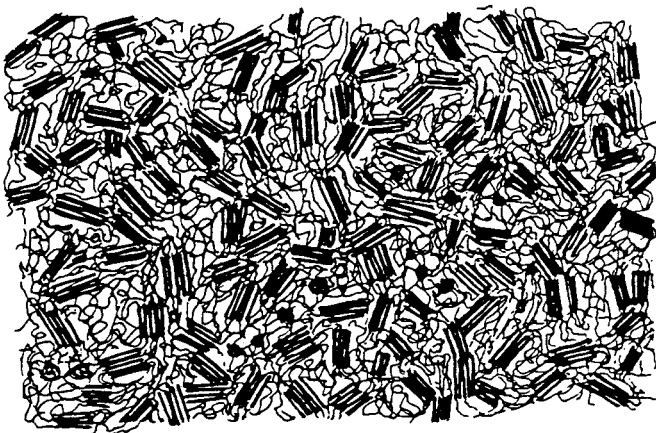


그림 12. Schematic representation of the superstructure for the segmented polyurethane and the cylinder model of the hard segment domain.

성이 크게 저하된다. 폴리에스테르 섬유는 알칼리 감량 공정을 통해 부드러운 촉감과 우아한 광택을 부여하게 되는데 폴리우레탄은 내알칼리성이 부족하기 때문에 폴리에스테르와의 혼용을 어렵게 만든다. 또한 내염소성의 부족은 염소계 소독제가 살포된 수영장장에서 사용하는 수영복의 내구성에 악영향을 미친다. 이러한 문제점들은 폴리우레탄계 고탄성사의 고유한 단점이며 제조회사마다 이러한 단점을 보완하기 위한 연구가 계속되어 왔다. 폴리에스테르계 고탄성사는 폴리우레탄계 고탄성섬유가 갖는 이러한 단점을 보완하면서도 제조가 편리한 고탄성섬유를 만들기 위한 노력으로 탄생했다.

폴리에스테르계 고탄성섬유는 열가소성 고무탄성체인 segmented block copolyetherester로 만들어지며 이 고분자가 고무탄성을 나타내는 원리는 앞에서 설명한 바와

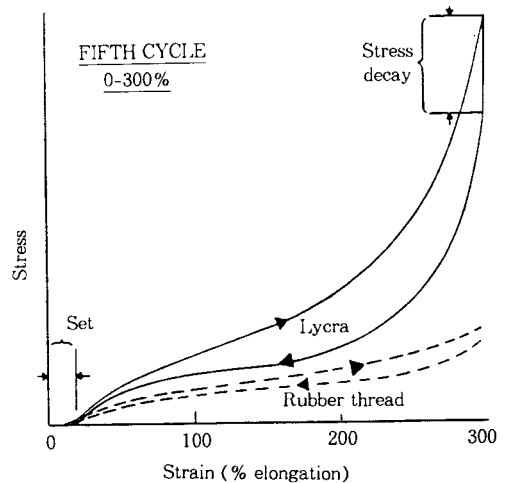


그림 13. Stress-strain comparison of spandex and rubber thread.

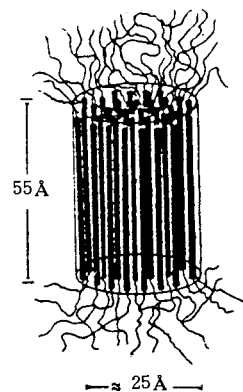




표 3. Physical Properties of Elastomeric Fibers

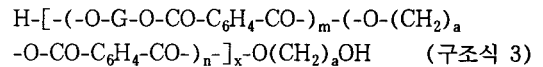
	Spandex	Extruded latex	Cut rubber
Size range available	2.2-360 tex (20-3,200 den)	16-610 tex (140-5,500 den)	25-21 μm dia (1,200-10,000 gauge)
tenacity, N/tex	0.05-0.9	0.02-0.03	0.01-0.02
elongation, %	500-600	600-700	600-700
modulus (first cycle stress at 300% elongation), N/tex	0.013-0.022	0.004-0.005	0.002-0.004
uv, ozone, and oxides of nitrogen resistance	good (slowly yellows on uv exposure)	degrades rapidly	degrades rapidly
active chlorine resistance	good (yellows on continual exposure)	poor	poor
oil (body oils, cosmetics, etc) resistance	good	poor	poor
dyeability	readily dyeable to broad range of colors	not dyeable	not dyeable
abrasion resistance (eg, nylon on elastomer)	very good	poor (fime sizes must be protected by covering yarns)	poor

같다. 즉, 높은 융점을 갖는 결정성 블록인 hard segment와 낮은 유리전이온도를 갖는 유연한 비결정성 블록인 soft segment로 구성된 세그먼트화 블록 코폴리에스테르에서 hard segment인 폴리에스테르 블록은 결정화하여 soft segment인 폴리에테르 블록 영역에 분산상으로 존재하게 되고 이 결정이 물리적 가교점 역할을 하여 고무와 같은 성질을 갖게 된다. 이러한 고분자에서 이상적인 고무탄성을 얻기 위해서는 hard segment와 soft segment 사이에 완전한 상분리가 이루어져야 하고 hard segment는 모두 결정에 참여해야 하며 결정상은 분산상으로 존재하고 연속되어서는 안된다.<sup>23</sup> 그러나 이것은 이상적 구조일 뿐 실제 구조는 hard segment로 이루어진 결정이 soft segment 및 결정에서 배제된 hard segment로 이루어진 비결정 영역에 분산되어 있으며 비결정상에 존재하는 hard segment 블록이 고분자의 변형시 결정상을 연결하는 tie-chain처럼 작용하여 결정상의 변형을 유발하기 쉽다.<sup>14</sup> 따라서 섬유를 제조할 때에는 이러한 면을 충분히 고려하여 미세구조를 조절해야 한다. 일반적으로 폴리에스테르계 고탄성사는 폴리우레탄계 고탄성사에 비하여 회복률이 낮은 편이다. 이것은 전술한 바와 같이 폴리에스테르계 고탄성사의 경우 결정상이 물리적 가교점의 역할을 하는데 섬유의 신장에 따라 결정상의 변형이 부분적으로 일어나게 되고 이러한 변형은 섬유의 영구변형으로 나타나며 따라서 회복률이 떨어지게 된다. 그러나 이러한 문제점은 지속적으로 개선되고 있으며

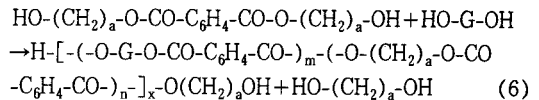
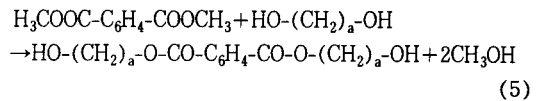
오히려 폴리우레탄계 고탄성사와 차별되는 성질을 이용하여 고유한 용도를 개척하는 방향으로 용도가 전개되고 있다. 현재로서는 일본의 Teijin사가 Rexe라는 상품명으로 개발하여 시판하고 있으며 국내에서도 몇몇 업체에서 개발에 박차를 가하고 있다.

4.2 중 합

세그먼트화 블록 코폴리에스테르에 hard segment 블록(n)과 soft segment 블록(m)이 교대로 연결된 세그먼트화 블록공중합체이며 그 일반구조는 다음과 같이 나타낼 수 있다.



중합반응은 통상의 폴리에스테르 합성과 같이 ester interchange 반응과 polycondensation 반응으로 이루어진다.<sup>24</sup> 먼저 dimethyl terephthalate (H<sub>3</sub>COOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOCH<sub>3</sub>)와 diol (HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-OH, a=2~6) 및 poly(oxyalkylene)glycol (HO-G-OH)을 촉매 하에서 150~230 °C로 가열하면 methanol이 유출되면서 ester interchange 반응이 일어난다 (식 5). 다음으로 이 반응 생성물을 진공 하에서 1~3시간 polycondensation 반응시키면 segmented block copolyetherester를 얻을 수 있다 (식 6).



위의 반응식에서 n으로 표시된 부분이 hard segment 블록이고 m으로 표시된 부분은 soft segment 블록이다. 이들 블록은 교대로 연결되어 있으며 고분자의 분자량은 30,000~100,000 정도이다. Poly(oxyalkylene)glycol로는 PEG, PPG, PTMG 등이 사용되는데 결정화하지 않으면서 좋은 굴곡성을 갖는 유연한 soft segment를 만족하기 위해서는 적절한 영역의 분자량을 가져야 한다. 예를 들면 PTMG의 경우에는 1,000내지 2,000 정도의 분자량을 갖는 것이 유리한데 이보다 분자량이 작으면 soft segment로서의 충분한 기능을 발휘할 수 없고 이보다 분자량이 크면 결정화가 일어날 수 있다. 섬유용으로 적합하기 위해서는 soft segment의 함량이 최소한 60 wt % 이상이 되어야 한다.

이 고분자는 자외선에 특히 취약하므로 자외선 안정제

를 사용할 필요가 있으며 자외선안정제로는 hydroxybenzotriazole, hydroxybenzophenone 등의 자외선흡수제와 HALS(hindered amine light stabilizer)가 사용된다.<sup>25</sup> 또한 열수 중에서 가수분해가 일어나기 쉬우므로 polycarbodiimide와 같은 가수분해 안정제를 중합시 투입한다.<sup>26</sup>

### 4.3 섬유 제조

섬유는 통상의 용융방사장치를 이용하여 제조된다. 고탄성사를 제조하기 위한 폴리에테르에스테르는 hard segment의 함량이 40 wt% 이하이므로 결정화속도가 느려서 방사중 고화가 어렵다. 따라서 방사공기의 온도는 15 °C 이하로 낮게 할 필요가 있다. 섬유의 고화는 섬유단면의 굽기와 밀접한 관계가 있는데 섬유가 굽을수록 고화하기 어렵다. 따라서 동일한 섬유 굽기라도 multifilament가 monofilament보다 고화하기 용이하다. 그러나 multifilament인 경우 단섬유 하나 하나의 수축이 다르기 때문에 섬유의 포함성이 떨어지고 crimp가 생기는 등 문제가 발생할 수 있으므로 불리한 면이 있다. Teijin의 Rexe의 경우 이러한 문제를 해결하기 위해 multifilament로 만들되 방사구 간의 거리를 짧게 설계하여 고화하면서 섬유가 용착할 수 있도록 하였다. 그림 14는 Rexe의 단면모양 및 측면모양을 나타낸 것으로 6개의 섬유가 용착하여 마치 꽃잎 모양의 섬유단면을 보이고 있음을 알 수 있다.

### 4.4 구조와 물성

앞에서 설명한 바와 같이 폴리에테르에스테르계 고탄성사가 우수한 고무탄성을 갖게 하기 위해서는 hard segment의 결정화 거동과 결정의 분포 등 미세구조의 조절이 가장 중요하다. 그림 15는 이 고분자의 미세구조를 도식적으로 나타낸 것으로 hard segment는 결정상으로만 존재하는 것이 아니고 비결정상에도 존재하며 (그림 15의 A) 섬유의 신장시 이러한 hard segment, 특히 결정과 결정을 연결하는 hard segment는 결정을 변형시키게 되고 이것은 섬유의 영구변형으로 나타난다. 그림 16



그림 14. SEM photograph of Teijin "Rexe".

은 폴리에테르에스테르의 stress-strain 곡선을 나타낸 것이다.<sup>24</sup> 그림에서 영역 ①은 연속한 결정 matrix에 의한 pseudoplastic 변형, 영역 ②는 신장에 의해 영구변형(permanent set)을 동반하는 변형, 영역 ③은 연속한 elastomeric matrix에 의한 변형으로 해석될 수 있다. 결정배향은 영역 ②에서 주로 이루어지고 응력이 제거되어도 원래의 위치로 돌아가지 않는다. 그림 16에서 볼 수 있듯이 hard segment의 함량이 크면 결정상이 연속될 확률이 높아지고 신장에 의한 영구변형은 증가할 것이기 때문에 전형적인 yielding 거동을 보이게 된다. 그러나 hard segment의 함량이 작아지면 yielding은 사라지고

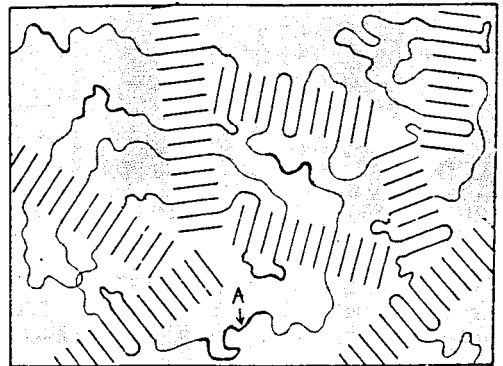


그림 15. Schematic diagram of the morphology of segmented block copolyetherester based on PBT(hard segment) and PTMGT(soft segment) : (—) hard segment; (—) soft segment.

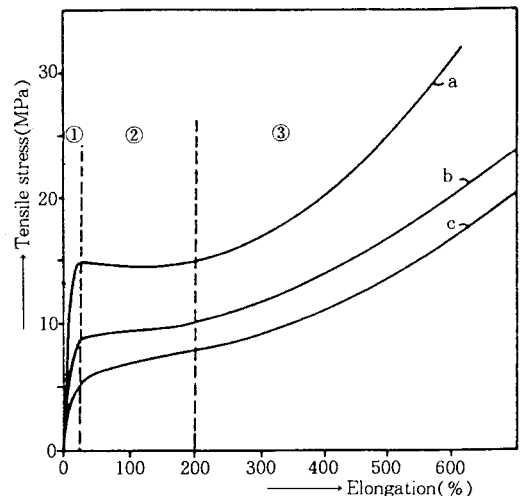


그림 16. Stress-strain diagram of segmented block copolyetherester based on PBT(hard segment) and PTMG (soft segment) : (a) 35wt% soft segment(PTMG M.W.=1000); (b) 50wt% soft segment(PTMG M.W.=1000); (c) 60wt% soft segment(PTMG M.W.=2000).

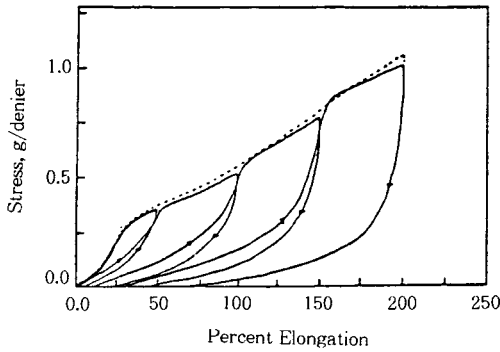


그림 17. Cyclic deformation of as-spun copolyetherester fibers : (—) cyclic deformations at successively increasing maximum strain levels; (-----) single cyclic deformation at the highest strain level.<sup>23</sup>

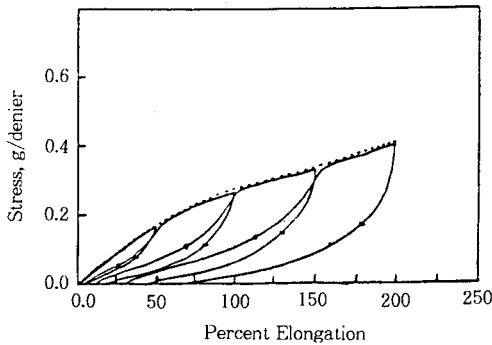


그림 18. Cyclic deformation of relaxed copolyetherester fibers : (—) cyclic deformations at successively increasing maximum strain levels; (-----) single cyclic deformation at the highest strain level.<sup>23</sup>

탄성사의 stress-strain 곡선에 가까워진다. 그러나 그림 13과 비교하면 아직도 초기곡선의 모양이 불룩한데 이것은 영구변형이 아직도 많이 존재함을 말해 주고 있다. 그림 17은 폴리테레스테르 섬유를 반복적으로 신장-회복-재신장할 때(매회 신장률을 일정 비율만큼 증가시킴) 보이는 stress-strain 곡선을 나타낸 것으로써 매회의 신장곡선을 연결하면 최종 신장까지 변형시킬 때의 stress-strain 곡선과 같아진다. 그림에서 알 수 있듯이 일단 신장한 범위에서는 다시 신장하여도 그림 16에서와 같은 불룩한 초기형태를 보이지 않는다. 이것은 1차 변형시 이미 영구변형이 일어났기 때문에 구조가 새롭게 형성되어서 수축 후 1차 변형 범위에서 다시 신장시켜도 추가적인 영구변형은 일어나지 않음을 보여주고 있다. 이 부분의 변형은 그림 16의 영역 C의 변형과 유사하다. 그림 18은 그림 17에서 사용한 섬유를 이완 열처리한 섬유를 동일한 방법으로 반복 신장하였을 때 얻어지는 stress-strain 곡선을 나타낸 것으로 이완 열처리가 섬유의 고무탄성을 향상시키고 있음을 암시한다. 따라서 우수한 회복

성을 갖는 고탄성섬유를 만들기 위해서는 영구변형 최소화가 중요하며 이를 위해서는 적절한 수준의 연신 및 열처리 등 방사 후 공정이 필요할 것이다. 그러나 이에 대해서는 아직 확립된 process가 있지 않으며 따라서 이 섬유의 물성을 개선하기 위해서는 중합체의 개질과 함께 최적 제조공정에 대한 연구가 필요할 것이라고 생각한다.

## 5. 결 론

이상에서 필자는 고탄성 섬유를 만들기 위해서는 어떠한 분자구조를 갖는 고분자를 사용해야 하며 그러한 것으로는 어떠한 것이 있는지 다루었다. 고탄성 섬유는 아주 독특한 물성을 갖기 때문에 변함없이 요구될 것이며 폴리우레탄계 고탄성 섬유는 이러한 요구에 잘 부응해 주었다. 이러한 측면에서 볼 때 아직도 고탄성 섬유의 대표는 폴리우레탄계 고탄성사임을 부인할 수 없으며 앞으로도 상당 기간 그 위치가 유지될 것이다. 그러나 폴리에스테르계 고탄성 섬유도 폴리우레탄계 고탄성사의 결점을 보완하면서 독자적인 응용분야를 개척한다면 그 수요가 크게 늘어날 것으로 예상된다. 이를 위해서는 copolyetherester의 분자구조상 본질적 결함인 영구변형의 문제를 반드시 해결해야 할 것이다.

## 참 고 문 헌

1. L. R. G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity(3rd Ed.)", Clarendon Press, Oxford, 1975.
2. J. E. Mark and B. Erman(Ed.), "Elastomeric Polymer Networks", Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1992.
3. J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, "Science and Technology of Rubber(2nd Ed.)", Academic Press, New York, 1994.
4. B. L. Archer et al., *J. Rubber Res. Inst. Malays.*, **21**(4), 560 (1969).
5. G. F. Moir and S. J. Tata, *J. Rubber Res. Inst. Malays.*, **16**(4), 155 (1960).
6. P. J. Flory, *Chem. Rev.*, **35**, 51 (1944).
7. L. C. Case, *J. Polym. Sci.*, **45**, 397 (1960).
8. A. N. Gent and M. Shen, in "Science and Technology of Rubber" (F. R. Eirich, Ed.), Academic Press, New York, 1978.
9. G. Holden, E. T. Bishop, and N. R. Lege, *J. Polym. Sci. C.*, **26**, 377 (1969).
10. D. J. Meier, *J. Polym. Sci. C.*, **26**, 81 (1969).
11. P. S. Pillai, D. J. Livingston, and J. D. Strang, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 241 (1972).
12. M. A. Vallance and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **17**, 1967 (1984).
13. A. Noshay and J. E. McGrath, "Block Copolymers : Overview and Critical Survey", Academic Press, New

- York, 1977.
14. R. J. Cella, *J. Polym. Sci. : Polym. Symp.*, **42**, 727 (1973).
  15. G. K. Hoeschele and W. K. Witsiepe, *Angew. Makromol. Chem.*, **29/30**, 267 (1973).
  16. T. V. Peters, in "Encyclopedia of Chemical Technology (3rd Ed.)", Vol. 10, pp. 166-182, John Wiley & Sons, New York, 1980.
  17. A. J. Ultee, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (2nd Ed.)", Vol. 6, pp. 733-755, John Wiley & Sons, New York, 1986.
  18. M. Cooper, in "High Technology Fibers. Part A" (M. Lewin and J. Preston, Ed.), Marcel Dekker, New York, 1985.
  19. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers(2nd Ed.)", Elsevier, New York, 1992.
  20. G. Oertel, "Polyurethane Handbook(2nd Ed.)", Hanser, New York, 1994.
  21. P. E. Gibson, M. A. Vallance, and S. L. Cooper, in "Developments in Block Copolymers-1 (I. Goodman, Ed.)", Applied Science Publishers, London, 1985.
  22. J. K. Backus et al., in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (2nd Ed.)", Vol. 13, pp. 243-303, John Wiley & Sons, New York, 1988.
  23. A. S. Abhiraman, Y. W. Kim, and K. B. Wagener, *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **25**, 205 (1987).
  24. R. W. N. van Berkel et al., in "Developments in Block Copolymers-1 (I. Goodman, Ed.)", Applied Science Publishers, London, 1985.
  25. J. F. Rabek, "Photostabilization of Polymers : Principles and Applications", Elsevier Applied Science, London, 1990.
  26. W. Neumann et al., *Proc. 4th Rubber Conf.*, London, 738 (1962).