

고강도 폴리에틸렌 섬유산업 및 제조기술 동향

오영세, 김우철, 정종철, 이영수 · 코오롱 중앙기술원

1. 서 론

산업이 고도화 및 첨단화됨에 따라 사용되는 제품의 경량화 및 고기능화가 점차적으로 더욱 거세게 요구되고 있으며, 자원 절약, 에너지 절약 및 환경보호라는 시대적인 흐름과 함께 금속을 대체할 수 있는 재료의 요구가 증가하고 있다.

이와 같은 시대적인 요구에 보조를 맞추어 범용섬유인 nylon, polyester, cotton 등에 비해 강도, 탄성율, 내열성, 내화학성 등이 매우 우수한 고성능 섬유 신소재가 등장하였으며, 이와 같은 섬유를 슈퍼 섬유라고 지칭한다.

이와 같은 슈퍼 섬유는 섬유가 가지는 특성, 소재, 제사법, 화학구조에 의해 분류할 수 있으나, 주로 특성 및 소재에 의해 분류하며 그 결과는 Table 1과 같다.

Table 1에서 특히, 고강도 · 고탄성계 슈퍼 섬유는 인장강도가 20 g/d 이상이고, 초기탄성율이 500 g/d 이상의 물성을 가진 섬유를 말한다. 그중 초고분자량 폴리에틸렌 섬유는 비강도와 비강성이 지금까지 개발된 섬유 중에서 가장 높은 섬유로서 정보통신용(광케이블), 전기, 전자, 자동차, 항공 · 우주, 방위산업, 의료용 등 첨단사업의 핵심소재로 활용되고 있다. 한편, 국내에서는 초고분자량 폴리에틸렌 섬유의 원천기술이 거의 확보되어 있지 않고, 전량을 수입에 의존하고 있으며, 일부 선진국의 독점품목으로 가격면에서 기존 범용 섬유의 10~20 배의 가격을 가지는 고부가가치 산업이다.

첨단산업의 발전을 가속화하고, 국제 경쟁력을 유지하기 위

해서는 고성능 초고분자량 폴리에틸렌 섬유 개발을 시급히 추진하여야 하며, 국가 차원의 체계적이고 지속적인 지원 및 연구가 필요한 상황이다. 이에 본 고에서는 초고분자량 폴리에틸렌 섬유산업 및 제조기술 현황에 대하여 간단히 기술하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 개발현황

초고강도 · 고탄성을 폴리에틸렌 섬유개발 기술은 첨단 산업용 소재 형태로의 제품 개발을 위한 기반 기술임과 동시에 원사 자체로도 우수한 특성을 발현하며, 간단한 후가공을 통해 제품화될 수 있는 실용화 기술의 양면을 보여주고 있다.

초고강도 · 고탄성을 폴리에틸렌 섬유는 네덜란드의 DSM 중앙연구소에서 1980년대 초부터 개발에 착수하여 겔방사법을 적용하여 일차로 실용화하고, 그 후 일본의 Toyobo 사와 기술 제휴하여 겔방사 기술을 완성했다. 네덜란드의 DSM 사는 1979년 세계 최초로 고강력 폴리에틸렌 섬유의 특허를 등록한 후 상당 기간의 실용화 연구를 계속하여 겔방사법을 개발하고, 개발된 제품의 상품명을 Dyneema로 하여 시험생산 단계를 거친 후, 1990년에 약 500 Ton/Year 규모의 상업 생산에 들어갔다. Dyneema라는 이름은 라틴어로 '강한 실'을 의미한다. DSM의 생산능력은 그 후 꾸준히 늘어나 1997년에는 1500 Ton/Year, 2001년에는 2,600 Ton/Year로 증가되었으며, 2003년에는 생산능력을 3,200 Ton/Year로 증설할 계획을 발표했다.

한편, 일본의 Toyobo 사는 DSM 사의 특허를 기반으로 하는 기술제휴 협약을 체결하여 공동 개발에 참여한 결과 DSM 사보다 빠른 1988년에 500 Ton/Year의 생산능력을 확보하여 같은 상품명인 Dyneema로 출시했으며, 2003년에 생산설비의 2배 증설 계획을 발표했다.

Table 1. 분류방법에 따른 극한성능섬유의 종류

| 분류방법 | 구 분 | 종 류 |
|------------|--------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 특성별 분류법 | · 고강도 · 고탄성계 | para-Aramid(PPTA), UHMWPE, PBT, PI, HT-PVA |
| | · 초내열성계 | meta-Aramid(MPIA), PI, PBI, PPS 등 |
| | · 내약품성계 | PTFE 등 |
| | · 다투성계 | PBO, Polyarylate 등 |
| 소재별 분류법 | · 유기계 | PPTA, PTFE, PSU, PBI, HT-PVA, UHMWPE, PI, PBO, PPS, Polyarylate, MPIA 등 |
| | · 무기계 | Ceramics(Alumina fiber, SiC fiber 등) |
| | · 금속계 | Steel fiber 등 |



미국의 Allied-Signal 사(1999년 Honeywell Performance Fibers에 합병)도 DSM으로부터 특허 라이센스를 받아 비슷한 시기에 Spectra라는 상품명으로 출시했다. 따라서, 현재 초고강도·고탄성을 폴리에틸렌 섬유 메이커는 원조 개발자인 네덜란드의 DSM 사(Dyneema), DSM 특허를 상용화한 일본의 Toyobo 사(Dyneema) 및 미국의 Honeywell Performance Fibers 사(Spectra) 등 3개 회사이다.

초고강도·고탄성을 폴리에틸렌 원사 개발 기술은 세계적인 섬유 선진 maker와의 기술경합 및 첨단소재 개발 차원에서 기존의 초고강도·고탄성을 폴리에틸렌 섬유가 가지는 시장을 침투함과 동시에 신규 용도 시장 창출을 위한 기반기술이다. 또한, 초고강도·고탄성을 폴리에틸렌 원사 제조 기술은 세계적으로 DSM 사에서만 기반기술을 보유하고 있으며, 이를 licensing하고 있는 Toyobo 및 Performance- Fibers도 독자 기술을 구축하기 위해 많은 연구를 진행하고 있다.

국내에서는 현재 까지 슈퍼 섬유에 대한 개발이 거의 이루어지지 않고 있었으나, 최근에 국내 (주)코오롱에서 슈퍼 섬유의 하나인 para-Aramid 섬유를 생산할 수 있는 체제를 갖춘 것이 유일하다.

슈퍼 섬유에 대한 유효성 및 적용분야는 향후에도 무궁무진할 것으로 예상되어지고 있으며, 그 사용량은 산업의 첨단화에 의해 계속 증가할 것으로 전망되고 있고, maker들도 이에 보조를 맞추어 중설을 준비 중에 있다.

현재, 국내에서는 초고강도·고탄성을 폴리에틸렌 원사의 원료인 초고분자량 폴리에틸렌이 전혀 생산되지 않고 있으며, 원사 또한 전량 수입하고 있는 실정이다.

현재, 국내 수입되는 초고강도·고탄성을 폴리에틸렌 원사는 연간 1,800백만 달러 정도이고, 향후 산업용 및 군사용 분야에서 그 수요가 증가하는 추세이다.

초고강도·고탄성을 폴리에틸렌 원사는 슈퍼 섬유 중에서도 고가(高價) 제품(일반용 30~40 \$/Kg)으로 가격이 계속 상승하고 있을 뿐만 아니라, 세계적으로 생산량이 많지 않기 때문에 수입도 어려운 실정이다.

슈퍼 섬유는 원료 물질에서부터 최종 원사에 이르기까지 적용되는 기술 수준이 상당히 높아 개발 여지가 많이 남아 있으며, 선진 업체 이외에 후발 섬유업체들도 많은 관심을 가지고, 개발을 검토 중에 있다.

2.2. 초고강도·고탄성을 섬유 제조원리

2.2.1. 원료제조

폴리에틸렌은 화학적 구조상 매우 flexible 하면서 분자쇄간 결합력은 가장 약한 van der waals 힘에만 의존하기 때문에 매우 약하다. 이 힘은 고강도 섬유를 만드는데 부족하기 때문에 결과적으로 분자쇄가 매우 길어 힘을 전할 수 있는 구조를 요하게 된다. 이 때문에 평균 분자량이 100만 이상의 고분자량 폴리에틸렌을 사용해야 하며 분자량이 크면 클수록 고강도가 얻어지게 된다. 최근 여러 해 동안 꾸준한 설비개선과 공정개선에 의해 사용 가능한 분자량이 계속 높아져 왔다.

원료에 있어 중요한 요소는 평균분자량과 분자량분포이다. 분자량이 높을수록 연신공정에 방해가 될 수 있으며, 반면 분자량이 낮을수록 최종섬유에서 외부 힘의 전달이 효과적이지 못해 강력을 높이는데 방해가 된다. 분자쇄에 결가지(side chain)가 있으면 일반적으로 연신공정에 방해가 되지만, 일정량의 결가지는 오히려 공정에 유리한 것으로 알려져 있다.

현재 상용화된 초고분자량 폴리에틸렌 제품은 주로 ziegler-natta 촉매계를 이용하여 개발된 제품이나 최근의 특허를 살펴보면 분자량 분포가 좁고 공단량체(1-butene, 1-hexene 등)의 α -올레핀 류)와의 공중합 시 주쇄 내에서 균일한 화학조성 분포를 나타내는 metallocene 촉매나 single-site 촉매계를 사용하여 중합함으로써 기계적 물성과 투명성이 보다 우수한 UHMWPE 소재의 개발도 이루어지고 있다. 평균입경 30~180 μm 제어, bulk 밀도 0.2~0.5 g/ml 제어하는 입자크기 및 형상 제어기술 또한 매우 중요하다.

초고분자량 폴리에틸렌의 입자크기 및 형상은 가공환경과 응용분야에 따라 적절히 제어되어야 한다. 일반적으로 소결가공에는 평균입경이 큰 제품이 유리하며 압출성형에는 평균입경이 작은 제품이 유리하다. 또한 carbon black 등의 충진물이 사용되는 가공환경에서는 평균입경이 작고 bulk 밀도가 낮은 다공성의 제품이 요구되며 젤방사 가공시 용매에 대한 용해속도를 높이기 위해서는 적절한 평균입경과 bulk 밀도를 가져야 하며, 특히 중요한 것은 적절한 입경에서 좁은 입도 분포폭을 갖는 것이다.

2.2.2. 원사제조

고강력 폴리에틸렌(high strength PE/HSPE) 섬유는 초고분자량 폴리에틸렌(ultra high molecular weight PE/UHMWPE) 섬유로 부르기도 한다. 종래의 범용 폴리에틸렌을 섬유로 만들면 겨우 10 GPa 정도의 탄성을 밖에 얻지 못한다. 그러나 초고분자량의 폴리에틸렌을 젤방사법에 의해 섬유를 만들면 그 10배에 달하는 100 GPa 정도의 탄성을 얻을 수 있다. 이와 같은 초고강도·고탄성을 폴리에틸렌 섬유를 개발하기

위하여 다양한 제법이 고안되었으며, 이와 같은 방법으로는 초연신법, 고압고체 압출법, sol 연신법, 유전가열연신법, 단결정 mat 연신법, 고압열처리법, 고압하유동용액결정화법, 고분자간 보강법, 중합시결정성장법 등이 있다.

1975~1979년에 아라미드의 강도 및 탄성을 높가하는 초고강도·고탄성을 폴리에틸렌 섬유가 섬유상 결정성장법, 겔방사/겔-cast & 초연신법에 의해 실현되었다. 섬유상 결정성장법은 퀼트형 결정화용기를 이용하여 초고분자량 폴리에틸렌/파라크실렌 준희박용액 (0.4~0.6 wt%, 100~125 °C)중에 rotor를 회전시킴으로써 rotor 표면에 형성된 겔피막에 종결정(seed)을 접촉시켜 유동방향으로 성장하는 섬유상 결정을 연속적으로 인취하는 방법으로 110 °C 이상의 고온에서 얻어진 섬유상 물질은 연신없이 고강도 및 고탄성을 나타내며, 110 °C 이하의 저온에서 얻어진 섬유상 물질은 연신에 의해 초고강도·고탄성을 얻을 수 있다.

겔방사/겔-cast & 초연신법은 섬유상 결정성장법의 rotor 표면에 형성된 겔상 물질을 용액방사(또는 용액 cast)에 의해 형성시킨 후, 초연신을 하는 방법으로 용액으로는 초고분자량 폴리에틸렌 준희박용액을 이용하여 용매를 가급적 회산없이 방사(또는 cast)하여 얻은 겔상 섬유(또는 cast)를 초연신한다. 얻어진 겔상 섬유는 냉각 시에 생성되는 lamella 간에 다량의 용매를 함유하는 일종의 물리적 겔상태이며, lamella 간의 결합분자에 의해 연결된 구조를 형성한다.

Figure 1과 같은 형상의 고분자 결정이 생성됨을 발견하였다. Pennings 교수는 이러한 고분자 결정을 shish-kebabs라고 명명하였으며, 중앙의 실 모양부분은 용액을 교반할 때 인장

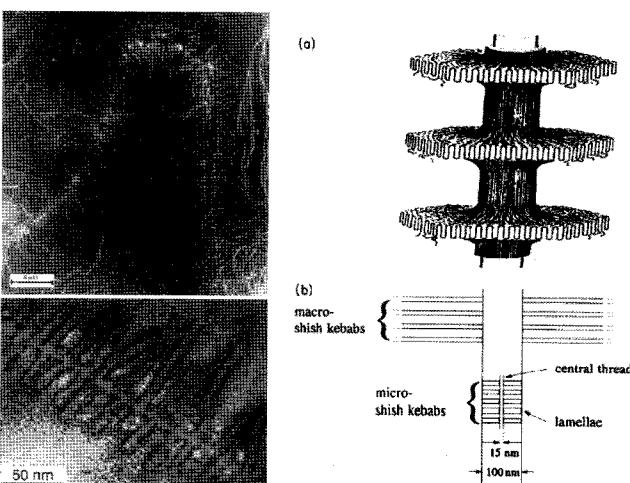
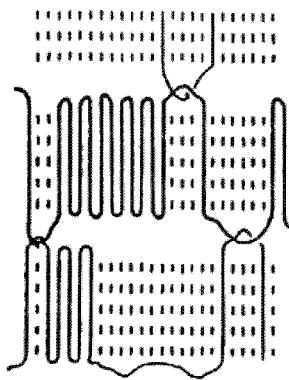


Figure 1. Ultra high molecular polyethylene (UHMWPE)의 Shish-Kebab 구조.



력을 받아 고분자 사슬이 신장(extended chain)되면서 고도로 배향하여 결정을 이룬 부분으로 놀라운 강도를 보이는 섬유축이 되고, 마디는 고분자 사슬이 엉킨(chain-folded lamella) 부분이다. Figure 2는 이에 대한 구조 모델을 도식하였다.

라멜라간 결합밀도는 종래의 용융방사, 용액방사에 의한 방출사와 비교하여 상당히 낮아 최대 연신배율이 100~300 배에 달하며, folded chain의 연신에 의해 초고강도·고탄성을 폴리에틸렌 섬유를 얻을 수 있다.

1983년에는 겔상 구정 press-die 연신법(일명, 겔 press-초연신법)이 고안되었으며, 이것은 준희박용액에서 만들어진 용매를 다량 함유한 구정의 접촉물을 press하여 얻어진 sheet 상 물질을 die 연신시키는 방법으로 구정간에 이어짐이 없는 독립적인 겔상 입자를 이용하는 점에서 겔방사/겔-cast 법과 다르다.

1987년에는 virgin polymer 초연신법이 개발되었는데, virgin polymer는 저온중합에 의해 분자간의 결합을 극히 억제한 단결정상의 폴리머이며, 이것을 용매에 녹여 초연신하는 점이 다른 제법과 다르다.

폴리에틸렌 고분자를 이용한 초고강도·고탄성을 섬유의 제법에 있어서 공통적인 원리는 크게 다음과 같이 3가지로 요약할 수 있다.

- ① 분자 chain 길이 $1 \mu\text{m}$ 를 넘는 고분자량 고분자를 이용함: 고분자량화에 의해 최대연신배율이 증가하며, 연신물의 도달강도는 분자량에 의존하며, 분자말단의 구조 결합이 파단의 요인이 되기에 이를 억제하기 위해서 고분자량화가 유리하기 때문이다.
- ② 분자간 결합밀도가 가능한 적은 미연신물을 제조함: 폴리에틸렌 100~300배, PVA 40배 수준까지 연신이 가능해지게 된다.
- ③ 결정분산온도(또는 연화점 근방의 온도)이상에서 단면연신을 행함.

초연신을 행하여 물성을 실현하는데 있어 최대연신 배율을 높이기 위해서는 미연신물의 제조가 가장 중요하며, 얻어진 초고강도·고탄성을 섬유의 극한 구조를 간략하게 나타내면



Coalescence of microfibrils

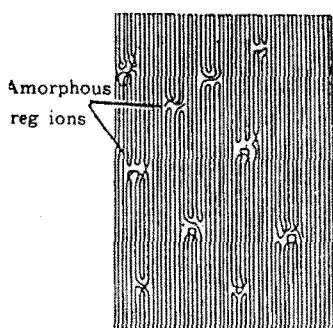


Figure 3. Continuous Crystal Structure.

Figure 3과 같이 표현할 수 있다.

앞서 언급된 초고강도 · 고탄성률을 갖는 폴리에틸렌 섬유를 제조하는 방법으로는 여러 가지가 고안되었으나, 그중에서 상업적으로 가장 성공적인 연구는 1980년대에 고안된 젤방사 및 초연신(ultra-drawing)에 의한 방법이다. 이는 초고

분자량 polyethylene을 decalin 등의 유기 용매에 용해시킴으로서 준희박 용액을 얻고, 이것을 용액 중에 방사해서 젤상 섬유로 만든 후, 초연신하는 방법이다. 이때 사용되는 초고분자량 폴리에틸렌은 ① 분자쇄의 직선성이 양호하다. ② 분자의 단면적이 작다. ③ 한계신장 분자쇄 상태가 될 때 자유 변형량이 작기 때문에 이론적으로 초고강도 · 고탄성률화 되기 쉽다.

겔방사 장치와 개념도를 *Figure 4*에 나타내었는데, 일반적으로 ① 저농도 폴리에틸렌 고분자 용액을 젤화하는 공정 ② 젤 섬유 형성을 위한 용액 압출공정 ③ 연신공정으로 구성된다.

이와 같은 초고분자량 polyethylene을 이용한 초고강도 · 고탄성률 섬유의 제조에 있어서 섬유의 결함을 최소화하기 위해서는 다음과 같은 제조상의 필요조건들이 충족되어야 한다.

- ① 분자량이 100만을 넘는 초고분자량의 고분자를 이용한다(분자쇄 말단 결함을 최소화).
- ② 분자쇄가 서로 얹히는 준희박용액 농도에서 균일하게 용해한후, 방사구금으로 압출하여 냉각, 결정화 한다(얽히는 결함을 최소화).
- ③ 얻어진 젤상의 미연신사에서 용제를 제거하면서, 초연신공정으로 고배율 연신을 한다(얽히는 결함, 비결정부,

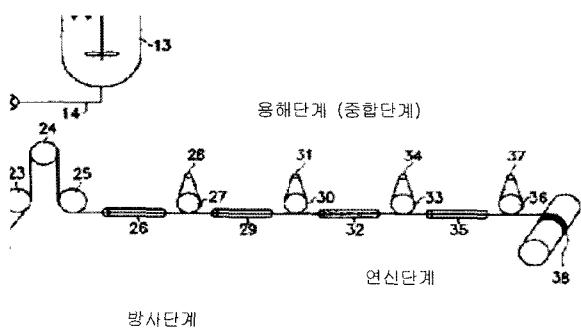


Figure 4. 젤방사 장치 및 개념도.

Melt/dissolved state Crystallization Drawn state

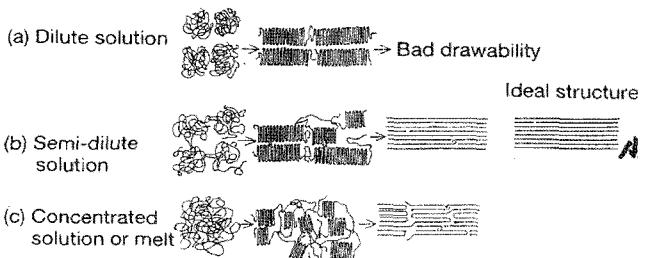


Figure 5. 젤방사 및 초연신법의 기본 개념.

접히는 사슬 등의 결함을 최소화).

상기의 조건들이 충족되면 접힌 사슬, 얹힘, 비결정쇄 등의 결함이 거의 없는 이른바 최대신장 분자쇄 결정구조에 의해 초고강도 · 고탄성률의 폴리에틸렌 섬유를 얻을 수 있다. 젤방사 및 초연신법에 의한 폴리에틸렌 고분자에 있어서 고강도 및 고탄성을 특성을 발현할 수 있는 이유를 이론적으로 살펴보면 *Figure 5*와 같다.

겔방사에 있어서 희박용액으로부터 얻어진 라멜라(lamella) 단결정은 판상이며, 분자쇄는 라멜라의 두께방향으로 정렬되어 있고 라멜라의 표면에서 규칙적으로 접혀있다. 층상으로 배열된 결정은 공간적으로 임의의 방향으로 배열하여 구정(spherulite)을 형성한다. 이러한 결정성 고분자에 힘을 가하면 구정이 파괴된다. 연신응력이 탄성영역의 한계를 초과하면 구정과는 완전히 다른 피브릴 형태의 섬유구조로 바뀌게 된다. *Figure 5*와 같이 라멜라내의 접혀진 사슬이 연속적(혹은 블록) 형태로 불연속적으로 풀려 나와 마이크로 피브릴로 되며, 각 블록은 연신 시 넥킹부에서 분자쇄 펼쳐짐에 의해 형성된 피브릴내 tie 분자에 의해 연결된 반면, 마이크로피브릴 사이는 피브릴간 tie 분자에 의해 연결되어 있다.

초고강도 · 고탄성률의 polyethylene 섬유를 얻기 위해서는 방사조건을 최적화하여 결정구조를 형성하는 분자쇄를 섬유의 연신방향으로 최대한 배향시키고, 배향된 분자가 펼쳐진 사슬구조를 갖도록 유도해야 하며, 피브릴내 tie 분자 및 피브릴간 tie 분자수를 증가시킴과 동시에 길이분포를 균일하게 해야 한다.

이와 같이 초고강도 · 고탄성률의 폴리에틸렌은 다음과 같은 5가지 특징을 가지며 그 특성별 용도를 *Table 2*에 나타내었다.

- ① 밀도가 1.0 g/cm^3 이하이므로 매우 가볍고, 특히 물을 흡수하지 않고 물에 뜰 수 있다는 특징을 가지며, 음파 등 파동의 전달성이 우수하고, 수중에서 길이가 변하지 않는 특성이 있다.

Table 2. 초고강도 · 고탄성율 polyethylene 섬유의 물성

| 제품명 | 강도 | | 탄성률 | | 신도% | 밀도g/cc | 융점°C | 비고 |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|---------|---------|--------|---------|-------|
| | g/d | GPa | g/d | GPa | | | | |
| SK25-750dTex ¹⁾ | 26 | 2.2 | 621 | 53 | 4.4 | 0.975 | 144~152 | 일반용 |
| SK60-440dTex ¹⁾ | 33 | 2.9 | 1028 | 88 | 3.6 | | | 일반용 |
| SK65-110dTex ¹⁾ | 38 | 3.3 | 1158 | 100 | 3.6 | | | 일반용 |
| SK75-440dTex ¹⁾ | 44 | 3.8 | 1377 | 118 | 3.6 | | | 고강도용 |
| SK76-1760dTex ¹⁾ | 41 | 3.5 | 1337 | 115 | 3.6 | | | 방탄용 |
| SK60 ²⁾ | 29.5~36.3 | 2.6~3.2 | 658~1396 | 88~123 | 3~5 | 0.97 | 144~152 | 일반용 |
| SK71 ²⁾ | >40 | 3.5~4.0 | >1396 | >123 | 3~5 | | | 고강도용 |
| Spectra 900 ³⁾ | 25.5~30.5 | 2.2~2.6 | 720~920 | 62~66 | 3.6~4.4 | | | 일반용 |
| Spectra 1000 ³⁾ | 34.5~38 | 2.95~3.25 | 1150~1320 | 101~113 | 2.9~3.4 | | | 고강도용 |
| Spectra 2000 ³⁾ | 34~41 | 2.91~3.34 | 925~1350 | 79~124 | 2.9~3.1 | | | 우주항공용 |

¹⁾제품/maker: ¹⁾Dyneema/DSM, ²⁾Dyneema/Toyobo, ³⁾Spectra/Honeywell

- 선박 예인용 로프(rope), 해안 계류용 로프, 요트의 뜶, 뉘식줄(최근에는 어군 탐지기를 사용하는 하이테크 뉘시 어로 작업에도 사용)

② 고강도와 신도의 균형이 양호하여 내충격성이 우수하다.

- 광섬유 케이블 보강소재, 항공우주용 복합재료, 차량용 방탄재료, 방탄조끼, 방검복, 방호장갑, 헬멧, 전기 코드 등에 사용

③ 폭넓은 내약품성 및 자외선에 대한 내광성이 우수하고, 수중이나 야외 사용에도 물성의 열화가 일어나지 않고, 내마모성이 강하다(다른 소재 대비 우수).

- 골프장 네트, 기중기용 뱃줄, 공사장 방호네트, 등산 배낭, 선수용 운동복, 송풍용 파이프관 등에 사용

④ 범용 폴리에틸렌 대비, 내열성이나 치수안정성이 훨씬 높으나, 다른 극한성능 소재에 비해서 용접이 낮은 것이 약점이나, 온도가 올라가면 오히려 수축하는 매우 특이한 성질을 가지고 있다.

- 온도가 올라가면 팽창하는 정상적 물성의 재료와 혼성된 복합재료를 만들면, 복합재료의 온도 특성을 원하는 대로 조정할 수 있게 되며, 이는 재료설계에 매우 유리한 수단을 제공함(초전도 coil 용의 보빈 제조에 사용).

⑤ 유전상수(dielectric constant)가 낮아 레이더에 잡히지 않는 복합재료 제조에 적합하여 군사 목적의 스텔스용 복합재료에 사용된다.

Table 2에 언급된 제품 중 Dyneema의 경우, 결함이 적은 신축성 결정구조에 가까운 미세구조를 갖고 있다고 고찰되나, 현실적으로는 다른 유기섬유와 같이 마이크로피브릴-메크로피브릴의 미세구조 집합체인 계층적 구조이므로 결정입

자계, 마이크로 및 메크로 피브릴사이의 결합 등 아직 많은 결합이 존재하고 있다. 따라서 개선의 여지가 있다고 시사되고 있다. 실제 최근 일본 Toyobo(주)에서는 원료에서 각 공정에서의 혁신화를 달성하는 것에 따라 종래품마다 약 30% 강도를 향상시킨 고강도 폴리에틸렌(강도 40 g/d 이상)의 개발에 성공하였다.

상기 Table 2의 초고강도 · 탄성율 섬유인 Dyneema의 응용예를 간단히 살펴보면 다음과 같다.

① 로프, 망 소재: 경량의 고강도, 굴곡피로, 내마모특성이 우수한 dyneema는 고성능 로프 및 망용 소재로 가장 적합하다. 특히 실이 흡수성이 없고 내광성이 양호하므로 옥외에서의 골프연습 등에 사용되는 망류, 선박용 로프, 어망 등에 전개가 진행되고 있다.

화학적으로 안정한 것은 각종 필터류에 유용하며, 특히 뉘시줄은 상당히 가늘면서 강하며 신도가 낮아서 뉘시꾼들에게 호평받고 있다.

② 내충격소재, 보강재: 내충격성이 우수한 Dyneema를 사용한 각종 직물 및 편물을 공사현장에서의 다이나마이트 밸파작업의 비석(飛石)방지 시트 및 방호의료로 이용되고 있다.

또한, dyneema의 보강재는 각종 방호소재, 자동차 충격흡수재로 적당하다.

③ 텍스타일분야: Dyneema의 우수한 경량, 고강도특성을 이용하면 경량의 기능성 의료를 설계하는 것이 가능하다. 현재는 착색이 어렵고, 태가 단단하지만, 폴리에스터 및 면 등의 일반섬유와 방직 시 복합하여 스포츠자재 및 내구성이 우수한 스포츠용 양말, 신발 등에 전개되고 있다.

④ 극저온소재: 기타 특징으로 고배향, 고결정성을 반영하여 온도상승과 함께 실이 가역적으로 줄어들며, 섬유축방향에의 열전도도가 크다. 특히 전자의 특징을 이용하여 온도와 함께 팽

창하는 일반적인 수지와 함께 성형하는 경우, 필라멘트 와인딩의 각도를 조정하는 것에 따라 축방향, 반경방향으로 신축도의 온도의존성을 자유로이 통제하는 콤포지트를 설계할 수 있다.

2.3. 고강도 폴리에틸렌 섬유산업의 특성 및 의의

초고강도 · 고탄성을 폴리에틸렌 섬유는 현존하는 초고강도 · 고탄성을 섬유 중에서 비강도 및 비강성이 최고 수준이다. 강도, 탄성률은 para-Aramid 섬유를 능가하고, 최신의 슈퍼 섬유인 PBO 섬유와 동등 성능을 가진다. 파단신도(破斷伸度)는 4% 전후이고, 변형은 탄성적 거동을 나타낸다. 강도와 신도의 밸런스가 좋아 내충격성도 우수하다. 크리프(creep) 특성은 완전히 펼쳐진 문자쇄 구조를 갖고 있어 연신성이 남아있기 때문에 강직성 고분자로 만든 슈퍼 섬유에 비하여 우수하다. 내마모성은 다른 슈퍼에 비하여 10~100배 우수한 성능을 갖는다. 이것은 섬유의 유연성과 저(低)마찰계수에 의한 것이다. 같은 이유로 내굴곡 피로성도 아주 양호하다. 이러한 특성은 산업 자재용 범용섬유에 필적하는 성능이고, 제직(製織), 제편(製編) 등의 후공정에도 적합한 성능을 가진다. 그러므로, 로프, 코드 등의 용도로 사용될 경우 큰 이점이 있다.

초고강도 · 고탄성을 폴리에틸렌 섬유는 화학적으로 안정한 폴리에틸렌이 원료이므로 내광성, 내약품성에서 우수한 성능을 나타낸다. 카본 아크(carbon-arc)광을 1,500시간 조사한 후의 강도 보지율(保持率)은 80% 이상이다. 같은 조건에서 아라미드의 보지율은 30% 정도에 지나지 않는다.

내약품성 측면에서 내산(耐酸). 내알칼리성은 넓은 pH 범위에서 우수한 안정성을 나타내고, 내용제성(耐溶劑性)도 매우 우수하나 올레핀(olefin) 유기용제에는 내성에 한계가 있다. 또한 이러한 화학적 안정성이 큰 반면에 수지와의 접착성 면에서 떨어지는 결점도 가지고 있다.

초고강도 · 고탄성을 폴리에틸렌 섬유의 융점(融點)은 100만을 초과하는 고분자량이면서 결정성도 높기 때문에 통상의 폴리에틸렌보다 높은 약 150 °C이다.

그러나, 다른 유기섬유에 비하여 낮기 때문에 가공이나 사용시 고온을 피해야 하는 주의가 필요하다. 비중(比重)은 0.97로 유기섬유 중에서도 아주 낮은 수준으로 물에 뜰 정도로 가볍기 때문에 낚싯줄, 로프, 어망 등의 수산자재(水產資材)로 사용될 경우 장점을 가진다.

전기 특성 측면에서는 전기절연성이 높고, 유전율(誘電率)은 낮다. 또한, 진동감쇄 특성이 우수하고, 다른 소재에 비하여 특히 저주파 흡수율이 높고, 진동수 의존성이 적은 특징을 가지고 있다.

이와 같은 초고강도 · 고탄성을 폴리에틸렌 섬유의 특징과 성질로 부터 여러 가지 용도 분야로 기술개발과 용도개발을 이루어져 이용이 점점 확대되고 있다.

대표적인 분야로는 수산자재, 일반 자재, 방호재(防護材), 특수의료(特殊衣料), FRC, FRP 등이 있다.

각각에 대한 최근 개발 내용을 살펴보면 다음과 같다.

① 수산자재(水產資材): 경량이면서 고강도, 굴곡피로, 내마모성면에서 우수하고, 흡수성이 없고, 내광성이 우수 하므로 어망이나 선박용 로프 등 수산자재로 최적인 소재이다. 초고강도 · 고탄성을 폴리에틸렌 섬유 어망은 종래의 어망과 같은 강도이면서 가볍기 때문에 선상(船上)에서 취급이 용이하다.

선박용 로프로 사용할 경우 경량이면서 로프 직경을 작게 할 수 있으므로 권양기(捲揚機, winch)등 설비의 소형화가 가능하고, 선상의 용적에 제한이 있는 선박에 특히 적합하다.

② 일반자재(一般資材): 내구성이 크기 때문에 토목자재로 이용하기에 적합하다. 터널 절삭(切削)현장에서 발생하는 분진(粉塵)을 터널 외부로 배출하는 풍관(風管)은 내마모성을 활용하는 용도이다. 또한, 발파현장에서 토석(土石)의 비산을 방지하는 방폭 시트로는 내충격성 면에서 우수한 고강도 폴리에틸렌 직물이 사용되고 있다. 그 밖에 내마모성, 저마찰계수를 이용하는 용도로 마찰부분의 봉지재(封止材) 등이 있다.

③ 방호재(防護材) 및 특수의료(特殊衣料): 보호장갑 용도로 적용되고 있다.

군대용의 두꺼운 장갑으로부터 미세한 작업을 행하는 크린룸(clean-room)에서 사용하는 얇은 장갑에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있다. 구두끈이나 보강 테이프로 사용하면 신도가 작기 때문에 발과 신발 사이에 일체감을 높여주는 효과를 발휘한다. 또한 격렬한 운동으로 마모되기 쉬운 스포츠용 양말의 발톱 부분이나 뒷부분에 고강도 폴리에틸렌 섬유의 가공사를 사용함으로써 내구성 향상의 역할을 하고 있다. 최근에는 립스톱(lipstop) 직물을 사용한 스포츠 가방으로도 제품화되고 있다.

④ FRC(fiber reinforced concrete): 콘크리트 자체 강화재로 단섬유를 혼입(混入)하는 단섬유 보강 분야에도 석면 대체용도 등의 개발을 진행하고 있다.

예를 들면, 열화(劣化)된 콘크리트의 표면을 벗겨내고 보수하는 보수 몰타르재가 있다.

⑤ FRP(fiber reinforced plastic): FRP 용도로 사용되는 주된 분야는 안전 헬멧이다. 오토바이용 헬멧에는 높은 완충성(緩衝性)과 내관통성(耐貫通性)이 요구되기 때문에, 이 두 가지 성질에 있어 모두 고강도 폴리에틸렌 섬유가 우수한 성능을 발휘하고 있다. 나아가 유리 섬유 일부를 대체하는 형태로 사용되기 때문에 경량화도 달성하고 있다. 요구 성능이 같은 작업용 헬멧으로도 사용을 넓혀가고 있다. 종래 초전도선(超電導線)을 감는 보빈(bobbin)은 알루미늄이나 유리 FRP가 사용되어 왔다. 초전도성을 발현하기 위해서는 초전도선을 감은 보빈을 액체 헬륨 등으로 냉각시켜 극저온(極低溫) 상태로 사용한다. 냉각이 됨에 따라서 알루미늄이나 유리 FRP의 코일 보빈은 전체적으로 수축이 일어나기 때문에 원주(圓周)가 줄어들어 감긴 초전도선이 이완된다. 그 결과 초전도로 발생한 자장(磁場)에 의한 lorenz력으로 초전도선과 코일 보빈 사이의 마찰열에 의하여 초전도상태가 파괴되기 쉬운 문제가 발생한다. 이러한 문제 방지를 위하여 고강도 폴리에틸렌의 부팽창성(負膨脹性), 저마찰성, 절연 특성을 활용하여 초전도 코일 보빈으로 활용되기 시작하였다. 최근에는 열팽창계수가 마이너스(-)인 점을 이용한 용도로 광화이버 그레이팅(grating)의 온도보상소자(溫度補償素子)로의 이용이 제안되고 있다.

3. 결 론

초고강도 · 고탄성을 폴리에틸렌 섬유는 자재 용도에서 수요가 신장되고 있고, 향후에도 수산자재를 중심으로 수요 확

대가 기대되고 있다. 보강재 용도에 있어서도 콘크리트 보강 등 토목자재 개발이 활발히 진행되어 실용화 단계에 이르고 있다. 최근에는 부팽창성, 고전기절연성, 고열전도성, 저마찰계수 등 다른 소재에는 없는 특징이 주목 받고 있는 등 기대가 매우 큰 소재이다. 향후에도 초고강도 · 고탄성을 폴리에틸렌 섬유가 갖는 특징을 활용한 용도개발을 중심으로 활발한 기술개발이 기대되고 있다. 이와 같이 초고강도 · 고탄성을 폴리에틸렌 섬유는 적용 형태에 따라 원사의 형태로 사용되어 지거나, 혹은 제품형태로 산업용 자재에서 첨단 소재 분야까지 광범위하게 사용되어지고 있으며, 산업의 첨단화에 부응하여 적용 범위 및 분야는 계속적으로 확대되어 갈 것으로 예상하고 있다. 이에 국내에서도 초고강도 · 고탄성을 폴리에틸렌 섬유를 조속한 시일내에 국산화할 수 있도록 기술개발이 이루어져 섬유산업의 새로운 전환점을 마련해야 한다고 생각한다.

참고문헌

1. G. Capaccio and I.M. Ward, Polymer, 15, 233, (1974).
2. G. Capaccio, A.G. Gibson and I.M. Ward, "Ultra-high molecular polymers chapter I", Applied Science Publisher LTD, (1979).
3. M. Takahiro, N Okui and T. Sakai, SEN-I GAKKAISH Vol. 40, T-311, (1984).
4. J. H. Southerm and R. S. Porter, J. Appl. Polym. Sci., 14, 2305, (1970).
5. P. J. Barham, M. J. Hill and A. Keller, Colloid & Polym. Sci., 258, 899, (1980).
6. Paul Smith and P. J. Lemstra, J. of Polym. Sci. A2, 19, 877, (1981).
7. Paul Smith and P. J. Lemstra, Polymer, 21, 1341, (1980).
8. Paul Smith and P. J. Lemstra, Colloid & Polym. Sci., 256, 1070, (1981).
9. Allard Corporation, U.S. Pat., 4, 511, 296, (1985).



오 영 세

코오롱 중앙기술원

1984. 부산대학교 고분자공학과 졸업
 1986. 부산대학교 고분자공학과 석사
 1996. 부산대학교 고분자공학과 박사
 1986-2003. 한일합섬 근무
 2003년-현재. 코오롱 중앙기술원 수석 연구원
 (730-030) 경북 구미시 공단동 212
 전화: 054-469-3845
 e-mail: ysoh@kolon.com



김 우 철

코오롱 중앙기술원

1993. 계명대학교 화공과 졸업
 1995. 계명대학교 화공과(석사)
 1995-2003. 한일합섬 근무
 2003-현재. 코오롱 중앙기술 선임 연구원



정종철

코오롱 중앙기술원

2000. 한양대학교 화공과 졸업
2002. 포항공대 환경공학부(석사)
2002-현재. 코오롱 중앙기술원 주입 연구원



이영수

코오롱 중앙기술원

2002. 충남대학교 섬유공학과 졸업
2004. 충남대학교 섬유공학과(석사)
2004-현재. 코오롱 중앙기술원 연구원