

나노구조 제어 기술을 이용한 타이어 코드용 폴리에스테르 섬유

방운혁 · 최수명 · 문무경 · 장진해

1. 산업용 섬유의 현황

1.1 산업용 섬유

산업용 섬유란 비 의류용 섬유 소재, 특히 산업용 자재로 사용되는 섬유를 통칭하는 용어이다. 전통적으로 섬유는 의류용이나 침구 용도에 많이 사용되어 왔으나, 최근에는 산업용 중간재나 생산재 등에도 널리 적용이 되고 있다. 산업용 섬유의 용도를 살펴보면 우

선 타이어 코드나 벨트 등의 고무 보강용도, 천막용, 스크린용, 포장재, 시트 벨트나 슬링 벨트, 어망용, 토목 섬유용, 부직포나 벨트용, 콘크리트 보강용, 복합재료 보강용, 필터나 부직포용 등 매우 넓은 범위를 가지고 있다. 또한 사용되는 섬유의 종류도 나일론, 폴리에스테르와 같은 합성 섬유 이외에도 레이온, 아라미드, 고강도 폴리에틸렌(polyethylene(PE)), 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol)(PVA)) 등의 다른 유기



방운혁

1986 부산대학교 섬유공학과(학사)
1988 부산대학교 섬유공학과(석사)
1993 (주)한일합섬 기술연구소 연구원
1996 부산대학교 섬유공학과(박사)
2001 한화 석유화학 중앙연구소 연구원
2001~ 현재 (주)효성 생산기술연구소 수석연구원



문무경

2004 금오공과대학교 고분자공학과(학사)
2004~ 현재 금오공과대학교 나노복합재료전공(석사과정)



최수명

1978 서울대학교 섬유공학과(학사)
1980 서울대학교 섬유공학과(석사)
1992 서울대학교 섬유공학과(박사)
1980~ 현재 (주)효성 생산기술연구소 상무



장진해

1978 고려대학교 농화학과(학사)
1982 고려대학교 고분자화학전공(석사)
1989 고려대학교 고분자화학전공(박사)
1990~ 1991 University of Massachusetts at Amherst, Polymer Science and Engineering(Research Professor)
1996~ 1998 Cornell University, Material Engineering(Research Professor)
2002~ 2003 금오공과대학교 고분자공학과 교수
1983~ 현재

Polyester Fibers for Tire Cords Based on Techniques of Nano Architecture Control

(주)효성 생산기술연구소 타이어보강재연구팀 (Yun Hyuk Bang and Soo Myung Choi, Tire Reinforcement Materials Research Team, R&D Center for Production, Hyosung Corporation, 183, Hogue-dong, Dong-gan-gu, Anyang, Gyeonggi 431-080, Korea)

금오공과대학교 고분자공학과 (Mu Kyung Mun and Jin-Hae Chang, Department of Polymer Science & Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 1, Yangho-dong, Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea)

e-mail: changjinhae@hanmail.net

표 1. 주요국의 산업용 섬유 생산비(99년기준)

미국	일본	EU	한국
75%	69%	59%	20%

섬유가 있으며, 유리 섬유, 탄소 섬유 등도 사용되고 있다.¹⁻³

산업용 섬유는 이미 1990년도에 전체 섬유량의 40%를 넘어섰으며, 특히 산업이 발달한 선진국일수록 산업용 섬유의 생산량과 사용이 더욱 증가하고 있는 상황이다. 특히 세계 산업용 섬유의 소비 규모는 1996년 932만 톤에서 연평균 4~5%의 증가세를 보이고 있으며 2005년 말에는 1,370여만 톤에 달할 것으로 예상되고 있다. 산업용 섬유의 사용이 산업 발달에 따라 증가하고 있는 것은 섬유가 가지고 있는 다양한 특성을 여러 용도에 이용하는 것이 가능하다는 의미이며, 또한 섬유 기술이 발전함에 따라 기존의 섬유로는 가질 수 없었던 다양한 특성을 가지도록 기존 섬유를 개량하거나 신소재를 만들어 내는 것이 가능해졌기 때문이다.

산업용 섬유에 대한 관심은 최근 들어 더욱 증대되고 있는데, 이는 기존에 사용되는 물질을 대체하는 소재로서 섬유의 사용 범위가 증가하는 추세와 더불어 산업 자재가 경량화, 고기능화, 다양화함에 따라 복합적인 성능을 요구하기 때문이다. 표 1에서 알 수 있듯이, 주요 선진국의 경우에는 산업용 섬유가 전체 섬유류의 60% 이상을 차지하고 있으며, 우리나라의 경우에는 아직 20% 대에 머물러 있기 때문에 산업용 섬유의 용도 확대를 위해서도 더욱 연구 개발에 노력을 기울여야 하는 분야이다.

국내 산업용 섬유의 연구·개발 상황이 선진국과 다른 점은 다음 몇 가지로 요약될 수 있다. 첫째, 국내시장의 협소함과 기술력의 저조이다. 예를 들어 미국의 경우에는 관련 산업 분야가 발달되어 있기 때문에 산업용 섬유의 수요가 국내와 비교할 수 없을 정도로 크며, 용도 개발에도 제한이 없을 정도이지만 국내의 경우에는 산업용 섬유소재를 적용하는 시장과의 정보교류나 분석 등이 어렵고 시장이 작기 때문에 기술 개발 등의 투자비용을 감당하기가 어려운 수준이다. 또한 기술력이 있는 일부 대기업의 경우에는 경제성이 좋은 범용 섬유소재 개발에 국한된 연구 개발을 진행하고 있으며, 중소기업의 경우에는 투자에 대한 위험 부담과 연구 개발 인력을 확충하는 것이 어렵다.

1.2 산업용 섬유의 용도

산업용 섬유의 용도는 크게 두 범주로 나누어 생각

할 수 있는데, 하나는 섬유의 고강도/고강력을 이용한 보강재/강화재 등의 보강재 분야이며, 다른 하나는 강도이외에 섬유의 특성을 이용한 포장이나 스크린, 천막 등의 분야이다. 보강 효과를 이용하는 가장 대표적인 경우가 고무에 보강되는 경우인데, 이러한 경우 신장율이나 탄성회복은 뛰어나지만 강도가 떨어지는 고무의 단점을 보완하여 주는 것이 가능하다. 가장 대표적인 예는 타이어에 사용되는 타이어 코드를 들 수 있다.⁴⁻⁸ 또한 이외에도 기타 고무 제품들(호스나 V 벨트)에도 섬유가 제품에 가해지는 하중을 부담하기 위한 고무 보강용도로 사용되고 있다. 이러한 고무 보강용도로 사용되는 섬유로는 폴리에스테르, 나일론, 레이온 및 아라미드 섬유가 사용되고 있다. 타이어 코드의 경우, 종래에는 레이온이 대부분을 차지하고 있었으나, 90년대 들어 고탄성율/저수축 특성을 지니는 폴리에스테르 코드가 개발되어 범용 타이어 코드 시장의 대부분을 차지하게 되었고, 레이온의 경우에는 내열성이 우수하기 때문에 고성능 타이어에만 일부 적용되고 있는 실정이다. 다른 고무 보강용 제품, 벨트나 호스 등에는 용도 및 사용 환경에 따라 폴리에스테르, 아라미드, PVA 등이 적절하게 사용되고 있다. 이러한 고무 보강용도로 사용되는 섬유에 요구되는 물성은 사용되는 조건에 따라 상당히 다르지만, 일반적으로 일정 수준 이상의 강도/강력, 탄성계수, 열에 대한 안정성 및 형태 안정성, 고무와의 접착력 및 내 피로성이 요구된다. 특히 고무와의 접착력 및 내 피로성의 경우, 제품의 수명과 밀접한 관계가 있기 때문에 더욱 중요하다.

섬유강화 플라스틱에 사용되는 섬유는 유리 섬유가 많은 부분을 차지하고 있으며, 이는 유리 섬유의 강도가 다른 유기 섬유에 비하여 크고 가격 대비 성능이 우수하기 때문이다. 이러한 섬유강화 플라스틱 또는 섬유강화 복합재료에 사용되는 섬유로는 유리 섬유이외에 아라미드나 고강도 PE 등의 고성능 섬유가 있으며, 특히 이러한 재료는 고성능 이외에도 경량화가 가능하기 때문에 항공 운수 분야에 적용이 확대되고 있다. 섬유의 특성을 이용한 용도로는 포장 운수 분야, 어망, 필터나 시트, 로프, 낚시줄, 기타 해양용이나 천막용, 시트벨트나 에어백 등이 있다. 표 2에 이러한 적용분야 및 각 분야에 따른 요구물성을 나타내었다.

1.3 타이어 코드용 폴리에스테르 섬유

최근 항공 우주산업, 자동차 산업과 같은 첨단 산업에서의 신소재 수요 증가와 고성능 소재 개발의 필

요성이 증대됨에 따라 미래를 대비한 섬유제품의 고부가가치를 위해 기존 산업용 소재로 적용되어왔던 폴리에스테르계 섬유를 고기능화, 고성능화하려는 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있다. 특히, 빠르게 성장하는 타이어 시장에서 타이어 업체들 간에 치열하게 이루어지는 경쟁목표는 바로 경량화/저연비화이다. 반면, 도로환경의 개선에 따라 차량의 고속화가 진행되어 결과적으로 타이어의 고속화/고성능화를 요구하고 있는 실정이다. 또한 차량의 대형화/고급화에 따른 차량하중의 증가와 함께 안전에 대한 대중의 관심도 증가에 따라 안정성을 중시하는 추세로 나아가고 있는 실정이다. 이러한 요구에 맞추기 위하여 타이어 및 타이어 소재에 요구되는 특성은 다음과 같다.^{9,10}

- 1) 고강도 : 경량화/안정성/내구성

- 2) 내열성 : 고속화/안정성/내구성
- 3) 고탄성율 : 조정 안정성/고속화
- 4) 내열 접착력 : 안정성/내구성
- 5) 저발열 : 저연비/내구성

위에 열거한 모든 특성을 만족시키는 타이어코드 소재는 현재 없지만, performance/cost를 고려할 경우 현재 사용되고 있는 폴리에스테르 HMLS(high modulus low shrinkage) 보다 우수한 소재는 아직 나타나지 않았다. 신소재라는 우수한 성능의 타이어용 섬유코드 소재는 기본적으로 중요한 몇 가지 특성, 즉 강력, 구조안정성, 접착성능에서 각각 장단점을 가지고 있는데, 흔히 사용되는 타이어 코드용 소재를 표 3에서 볼 수 있듯이, 폴리에틸렌 나프탈레이트(poly(ethylene naphthalate)(PEN))의 경우는 고강도가

표 2. 산업용 섬유의 적용 분야와 요구물성

분야	용도	소재	요구물성
교통, 운수	타이어코드	스틸, PET, 나일론, 레이온	고강력, 고탄성율, 내열성, 저creep, 접착성, 내피로성
	로프	PET	고강력, 탄성율, 내마모성, 내후성
	시트	PET	강도, 인열강도, 내수성, 내누수성, 내광성, 내오성
	안전벨트	PET	인장강도, toughness, 내마모성, 내열성
	에어백	나일론	기밀성, 내압성, 내열성, 내노화성
전자재료	벨트	나일론, PET	고강력, 고탄성율, 내충격성, 내열성, 내굴곡피로성
	잉크리본	나일론	내마모성, 내충격성, 잉크의 고흡수성과 보지성
	전선피복	PET	절연저항, 절연내력, 인장강도, 가연성, 내마모성
농업	스크린사	PET	고인장강도, 고탄성, 내구성, 내열성, 잉크 통과성
	망	PP, PE	강도, 내후성, 내광성, 통기성
	호스	PET	보온성, 방충성, 차광성, 내구성, 내후성
토목, 건축	재배용 자재	PVA, PET	보온성, 통기성, 투습성, 내후성, 내구성
	토복용시트	PET, PP	배수성, 여수성, 분해성, 보강성
	드레인재	PP, PE	고여과성, 집배수성, 내압성, 경량성
	양생메쉬	PET	내관통성, 방염성, 인장강도, 접합전단성
	방음시트	PET	차음성, 방진성, 고강력, 내구성, 방염성, 방수성
해양	콘크리트보강	PVA	고강력, 고탄성율, 내알칼리성, 시멘트와 친화성
	어망	나일론	인장강도, 신도, 유연성, 내마모성, 내부식성
	낚시줄	나일론	인장강도, 습윤결절강도, 충격강도, 탄성회복성
	선박용 커버	PET	내수성, 내후성, 파단강도
기타	구멍기구	나일론	파단강도, 인열강도, 내열성, 내한성, 내노화성
텐트, 각종 소방호스, 고무호스, 공업용 필터, 연마재용포, 공업용 방염직물, 공업용 재봉사 등			

표 3. 타이어 코드용 소재의 특징과 용도 비교

	NY66	레이온	PET	PEN	Lyocell	PVA	Aramid
장점	고강력, 내피로성 저발열, 접착력	내열성, 접착력 초저수축	경제성, 고강도	고강력, 고탄성률 초저수축, 저투지비	내열성, 접착력 초저수축, 친환경성	고강력, 내피로성 접착력, 고탄성률	고강력, 고탄성률 형태안정성
단점	저연비, 안정성	저강도, 수분민감 경제성	내열강력, 저내수성	경제성, 접착력	저강도, 수분민감	저온탄성률 열안정성, 경제성	접착력, 내피로 경제성
용도	트럭 bias PCR캐플라이	고성능 PCR	일반 PCR	고성능 PCR PCR캐플라이	고성능 PCR	-	항공기타이어, 고성능 PCR

표 4. 타이어 코드의 특성과 물성 비교

	Ny6	Ny66	레이온	PET	PEN	Aramid	Steel
대니어	1260/2	1260/2	1650/3	1500/2	1500/2	1500/3	2+2×0.3
강력	21	22.2	22.3	21.5	22	51	101
절신	22	21	17	16	10	4	2.5
탄성률	30	35	45	65	120	330	290
수축률	8.5	9.0	0.7	2.5	1.7	-	-
접착력(H)	14	14	15	13	13	-	26
탄성률	10	15	35	20	60	300	200
접착lb/in	90	90	100	65	65	-	-
내피로	Good	Good	Poor	Fair	Fair	Poor	Good
가격	Low	Low	Medium	Low	High	High	Low

면서 형태안정성이 우수하나, 낮은 접착력이 문제이고, Lyocell의 경우는 형태안정성과 접착력이 우수하나 내피로성이 다소 약하며,¹¹ 또한 대량생산에 문제가 있다. PVA도 역시 고강도이지만 내열성이 약하며 대량생산에 한계가 있다.¹² 또한 제조비용 면에서 볼때, 이 세 가지 소재 모두 폴리에틸렌 테레프탈레이트(poly(ethylene terephthalate) (PET))에 비해 두 세배 이상 비싸므로 향후 비용의 혁신적인 절감 없이는 PET를 제외한 나머지 소재들에 대한 개발은 불가능한 실정이다.

각각 소재는 장·단점을 가지고 있으나 용도에 따른 적절한 타이어 코드의 개발이 요구되며, 국내 업체 중, (주)효성은 이미 PET 타이어 코드를 생산하고 있으며, PEN, Lyocell 및 PVA 등을 소재로 한 타이어코드를 개발하여 상업화를 진행 중이다(표 4 참조). 타이어코드의 성능과 이용은 인간의 생명과 밀접한 관계를 가지므로 새로운 소재의 타이어 코드의 개발과 적용은 타 용도의 소재보다 개발, 적용 및 검증에 매우 긴 시간이 소요되고 아울러 타이어 메이커의 정확한 개발방향과 동향의 조사가 요구된다. 이에 못지않게 적극적인 연구개발과 막대한 투자비가 요구된다.

1.4. 국내 PET 타이어 코드의 개발 현황

타이어 코드의 경우는 1980년대 후반부터 자동차의 조종 안정성을 유지하면서 우수한 승차감을 보여주는 Radial 타이어 붐이 Bias 타이어를 압도하게 됨에 따라 전 차종에서 Radial 타이어의 비율이 점차 높아지고 있으며, 국내에서는 효성과 코오롱등 두 회사만 생산하므로 무분별한 경쟁없이 성장일로를 순탄히 걷고 있다.

최근에는 전반적인 화석 경기 침체에도 불구하고 효성과 코오롱을 중심으로 한 타이어 코드 사업이 순

표 5. 국가·기업별 주요 경쟁사의 세계시장 점유율 비교
(‘03 년말기준, M/S %)

구분	해외업체					국내업체	
	Honeywell	Kosa	Acordis	Toyobo	기타	Hyosung	Kolon
세계시장 점유율	20%	14%	14%	7%	14%	22%	9%

*국가전체 세계시장 점유율 및 품목내 국내기업이 다수인 경우는 상위 주요 기업현황.

항하고 있으며, 그중 효성은 2004년 12월 현재 연간 약 8만5,000톤 규모의 PET 타이어 코드 생산능력을 갖춰 생산량 세계 1위로 도약했다. 미국, 일본, 동남아시아의 자동차 수요 증가, 특히 중국의 급격한 수요증가로 판매가 꾸준히 확대되고 있으며, 유럽은 고비용의 설비가 많아 국내 업체에서는 품질, 가격, 소재 면에서 경쟁력이 있다는 판단을 내리고 있다.

전 세계 타이어 시장은 Bridgestone(BS), Micel-line(MC), Goodyear(GY)를 비롯한 약 10개 타이어 메이커가 지배하고 있다. 특히 Big 3(BS, MC, GY)가 전체시장의 대부분을 차지하고 있으며 국내 메이커들은 모두 이 회사들에 많은 양의 타이어 코드를 공급하고 있다(표 5 참조). 메이저 회사와 거래가 이뤄지면 안정적인 거래를 확보할 뿐만 아니라 이 업체들과도 거래처와의 상호 Converting 능력을 보유하는 추세라 국내 업체들은 필라멘트와 PET 타이어 코드를 중심으로 유럽과 미국시장을 적극 공략한다는 방침을 세우고 있다. 그림 1에 타이어 코드 개발에 대한 개략적인 흐름도를 나타내었다.

2. 폴리에스테르 타이어 코드

2.1 타이어 코드의 물성

표 6에서 보여주듯이 가장 가혹한 조건에서 사용되는 대표적인 고무용 섬유인 타이어 코드는 강도, 탄성율, 내열성, 안정성, 내피로성, 고무와의 접착성이 중요하며, 또한 가격이 저렴하여야 한다. 타이어의 기능과 역할은 차의 하중을 받으면서 구동력, 제동력을 도로에 전달하고, 안정성 있게 차를 잘 조종할 수 있도록 하는 것이다. 타이어 고무 중에서의 타이어 코드는 타이어에 공기압을 가할 경우 타이어에는 눈에 띄는 외관 변화가 없어야 하며, 그 방향에 힘을 전달하는 강성, 곡면에 접지면을 부착시키는 변형 능력, 장해물로부터 손상을 방지하는 능력도 가져야 하는데, 이러한 능력은 강력, 강성(탄성율), 내피로성 등의 코드 성능의 균형을 적절히 맞추어야 얻어질 수 있다.¹⁰

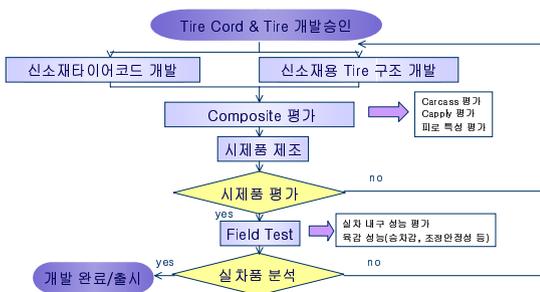


그림 1. 타이어 코드의 대략적인 개발 흐름도.

현재 (주)효성에서는 타이어 코드의 물성을 세계적인 타이어 코드 메이커들의 수준으로 끌어 올리기 위해 **표 6**에서와 같은 개발 목표치를 정하고 있다.

일반적으로 타이어용 고무 보강재로 사용되고 있는 섬유의 대표적인 예로는 나일론, 레이온, 폴리에스테르 등이 있다. 이들 중 나일론 타이어 코드는^{13,14} 나일론 섬유의 고유 물성에 따라 강력 및 인성이 다른 소재에 비해 우수하여 트럭, 대형버스용 바이어스 타이어에 주로 사용되어 왔다. 레이온 타이어 코드는 레이온 섬유의 고유 물성에 따라 수축율이 매우 낮고 열치수 안정성 및 형태 안정성이 우수하여 승용차 등의 고속주행용 래디얼 타이어에 주로 사용되어 왔다. 그러나 나일론 타이어 코드는 모듈러스가 낮고 수축성이 높아 치수 안정성이 불량하고, 유리전이온도(T_g)가 낮아 플랫스팟 현상이 발생하는 문제점이 있다. 또한 레이온 타이어 코드는 모듈러스가 낮고 섬유가 타이어 코드로 제조된 후에 강력 저하가 심하다는 문제점이 있다. 위와 같은 나일론과 레이온의 단점을 제거하기 위하여 폴리에스테르 타이어 코드가 널리 사용되고 있다. 종래, 타이어에 사용되는 폴리에스테르 섬유는 그 분자 구조 중에 벤젠고리가 존재하고, 분자쇄가 강직하다. 따라서, 폴리에스테르 섬유로 이루어진 타이어 코드는 탄성율 및 내 피로성이 양호하며, 플랫스팟 발생이 적고, 내크리프성 및 내구성도 우수

표 6. 정량적 목표 항목

평가항목 (주요성능 Spec)	단위	전체항목에서 차지하는 비중(%)	세계최고 수준, 보유국/보유기업(/)	연구개발전 국내수준	개발목표치			평가방법
			성능수준	성능수준	1차 년도	2차 년도	3차 년도	
1. 열분해 온도	℃	10	250, 미국/SCP	없음	300	300	300	TGA
2. 굴곡강도 (PET대비향상)	%	8	-	없음	15	20	20	ASTM D368
3. 굴곡탄성율 (PET대비향상)	%	8	-	없음	20	30	30	ASTM D368
4. 원사 인장강도	g/d	5	-	없음	8.0	6.5	7.0	ASTM D2256
5. 원사 탄성율	g/d	8	-	없음	80	65	72	ASTM D2256
6. 원사 수축율	%	8	-	없음	7.0	7.2	6.5	ASTM D2256
7. 코드 인장강력	kg	8	-	없음	21.5	21.0	21.5	ASTM D2256
8. 코드탄성율	g/d	15	-	없음	72	65	72	ASTM D2256
9. 코드 E-S 지수	%	15	-	없음	7.5	6.5	<5.5	ASTM D2256
10. 입자크기	nm	15	-	없음	<150	<100		TEM

하다. 이러한 이유로 폴리에스테르 타이어 코드는 승용차용 래디얼 타이어에 널리 사용되고 있다.¹⁵

승용차용 래디얼 타이어를 중심으로 사용되고 있는 폴리에스테르 타이어 코드는 폴리에스테르의 장점인 고탄성율, 저수축의 특징을 살리면서 강력 이용율을 향상시킬 수 있는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 따라서, 고강력이면서도 한 차원 우수한 형태 안정성을 갖는 산업용 폴리에스테르 섬유가 소개될 경우 그 수요가 빠르게 전환될 수 있을 것으로 기대된다.

타이어코드 소재로 기존에 사용되던 나일론 소재가 steel이나 PET HMLS 소재로 대체되어 갈 것으로 보임에 따라 이러한 요구특성을 만족시키는 소재로 고탄성·저수축률 특성이 우수한 레이온 섬유가 있지만 공해문제와 가격 면에서 경제성이 없기 때문에 초 저수축 PET 섬유, PEN 섬유, PVA 섬유, Lyocell 섬유 등이 대체 소재로 개발되어 현재 상업화가 진행 중이다.

2.2 폴리에스테르 타이어 코드의 문제점

타이어 코드는 고강도, 고탄성율, 치수안정성, 내열성, 내피로성, 화학안정성 등을 가져야하며, 특히 폴리에스테르 코드의 경우에는 타이어의 조정성과 균일성을 향상시키기 위해서 저수축율이면서 동시에 탄성율을 증가시키는 것이 중요한 과제이다. 또한 이에 못지않게 도로 주행시에 타이어에서 발생하는 210 °C 이상의 고온에서 받는 반복적인 피로운동에서도 내피로성 및 치수 안정성은 폴리에스테르 타이어 코드가 가져야할 기본 조건이다(표 7 참조).

폴리에스테르 섬유의 내 피로성을 향상시키기 위한 선형기술 방법으로는;

- 1) 폴리에스테르의 카르복실기 함량을 감소시켜 안정성을 증대시키는 화학적 방법
- 2) 내치수성을 부여하기 위하여 비교적 낮은 극한점도를 갖는 폴리에스테르 섬유나 고속 방사에 의해 제조된 고배향 미연신사를 연신하는 방법 등이 제안

표 7. 타이어 코드의 기능과 물성관계

Properties Required	
· Performance	
-Tread Wear	-Modulus, Shrinkage & Creep(Dimensional Stability)
-Handling	-Modulus, Shrinkage & Creep(Dimensional Stability)
-Rolling Resistance	-Strength, Modulus, Hysteresis
-Noise	-Modulus, Hysteresis
· Weight	-Strength, Density
· Uniformity	-Modulus, Shrinkage & Creep(Dimensional Stability)
· Durability	-Strength, Fatigue
· Manufacturing	-Residual Force, Strength, Monopoly Application
· Value	-Cost/Performance

되어 왔다.

첫 번째 화학적으로 안정성을 부여하는 방법으로는, 폴리에스테르의 말단 카르복실기를 감소시켜, 발열이 클 때 일어나는 열분해 열화를 방지하는 기술이 제시되어 있다. 그러나 말단 카르복실기를 감소시키기 위하여 지방족 폴리에스테르를 공중합하거나 용융 블렌드하는 방법에서는, 사슬의 유동성이 커져 발열량이 상대적으로 감소하고 열분해 정도가 줄어들어서 내피로성은 향상되지만, 고결정성 폴리에스테르 섬유를 얻을 수 없으므로 강도 및 초기 탄성율의 저하가 불가피하고 수축율이 증가하여, 얻어진 제품은 타이어 코드용 원사로는 부적합하게 된다. 또한 말단기 봉쇄제를 첨가하여 말단기 함량을 줄이는 방법은 중합도가 저하되어 바람직하지 못하며 제조원가가 높아 경제적인 면에서 불리하다.

두 번째의 열치수 안정성을 부여하기 위해서는 고속방사를 이용하여 분자 사슬의 유동성을 증가시켜 내피로성을 향상시키는 방법이 제시되어 있다. 그러나 이와 같이 고속방사를 이용하는 방법은 물리적 내피로성 향상에는 효과가 있으나 무정형 영역에서의 분자 사슬의 길이가 불균일해지고 이완되어 화학적 내피로성은 감소되며 길어진 분자 사슬들이 공존하게 되어 강도의 손실이 크고, 섬유 내외층간의 물성차가 발생되어 연신성의 저하 및 미세구조의 결함으로 인한 물성 변동이 크다는 단점이 있다.

2.3 나노복합체 폴리에스테르 섬유

2.3.1 나노복합재료

나노제어기술을 이용한 고분자 나노복합재료(polymer nanocomposite)는 유기 고분자에 무기물질을 소량 첨가하여 나노미터의 크기 수준으로 분산시킨 새로운 개념의 복합재료이다.¹⁶⁻¹⁹ 이러한 고분자 나노복합체는 무기물의 크기가 원자 또는 분자 수준의 크기로 분산되기 때문에 기존 재료의 성능을 상당히 향상시키며, 또한 기존 재료에서 볼 수 없는 새로운 특성을 만들기도 한다. 고분자 나노복합체는 1980년대 후반 일본의 Toyota 중앙연구소와 Ube Industry에 의해 처음으로 연구되었으며, 그 후 1995년에 자동차의 타이밍 벨트 커버로 Nylon 6/Clay 나노복합체를 사용하여 최초로 Toyota에서 상업화하였다.

최초의 상업화 제품 이후에 많은 고분자에 대하여 다양한 용도로 개발이 빠르게 진행되고 있다. 1998년 이후에 Unitika, Honeywell, Bayer, RTP, MGC 등의 기업에서 나일론 나노복합체에 대한 연구를 진행하여 일부 회사에서는 기초적인 물성 향상에 성공한

것으로 알려지고 있으나, 아직 제품에 응용되는 것은 일부이다. 나일론 이외에도 상업화한 예로는 미국의 GM 자동차와 Montell사가 공동으로 TPO/Clay 나노복합체를 개발하여 자동차의 door panel, rear quarter panel에 적용한 경우가 있다. 또한, GM 자동차, Basell사, SCP사가 공동으로 TPO/Clay 나노복합체를 제조하여 기존의 PP/talc(15%) 복합재료에 비해 20%의 중량감소와 저온 충격성을 향상시킬 수 있었으며, 이를 2002년형 Astro 밴(Van)의 자동차 외부 보조 계단에 적용하였다. 산업기술이 고도로 발전함에 따라 새로운 특성 및 성능을 가지는 소재에 대한 요구가 지속적으로 증대되고 있으며, 이를 개발하기 위한 연구는 여러 부문에서 다양하게 시도되고 있다. 그러나 새로운 소재의 개발에는 많은 시간과 노력이 소요되며 성공 가능성도 낮은 편이다. 만약 짧은 시간에 소재의 성능을 월등하게 향상시킬 수 있고, 기존의 설비를 변화시키지 않고 그대로 활용할 수 있는 장점을 가진다면 투자비용과 사업의 안정성 측면에서도 매우 유리할 것이다. 이런 점에 있어서 나노제어 기술을 이용한 고분자 나노복합체 개발은 전혀 새로운 소재 개발과 비교할 때 매우 매력적인 방법이 될 것이다.

2.3.2 점토의 종류

고분자 나노복합체 제조에 사용되는 나노입자는 특징적 구조에 따라 크게 세 유형으로 나누어 볼 수 있다. 삼차원 구조 중 한 방향이 나노 크기인 1-D 나노입자, 두 방향이 나노 크기인 2-D 나노입자, 세 방향 모두 나노 크기인 3-D 나노입자로 구분된다. 각 나노입자는 자체의 독특한 특성으로 인해 나노복합체로 사용될 경우 서로 상이하고 차별화된 물성 및 성능을 발현한다.²⁰

1-D 나노입자는 두께가 나노미터 크기인 판상형태로 montmorillonite(MMT), saponite, laponite, mica 등이 있으며, 강도, 내열성, 가스 차단성 등의 특성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 나노 소재이다. 현재 포장재, 자동차 내·외장재, 산업용 섬유, 전자부품, 항공기 부품 등에 사용하기 위해 개발이 추진되고 있다. 실제로 도요타는 나노 크기로 분산된 점토를 이용하여 기존의 자동차 연료 탱크보다 충격에는 10배 강하고 무게는 1/3 이하로 줄인 새로운 연료 탱크를 개발했다. 또한 GM은 경량, 고강도의 특성을 갖는 첨단 나노복합소재를 개발하여 이를 2002년도 자사의 일부 자동차 모델에서 외장재로 사용하고 있다. 그 외 산업용 섬유로의 적용에 있어서는 일본의 Unitika에서

mica를 사용하여 나노복합체 섬유를 제조한 특허가 있지만, 기술적 수준 및 물성의 향상에서는 커다란 진전이 없는 것으로 알고 있다.

2-D 나노입자로는 침상 형태의 나노알루미나, 탄소 나노 튜브 등이 있으며, 그 형태의 특이성으로 인해 섬유로의 응용이 기대되고 있다. 침상의 나노입자는 섬유의 길이 방향으로 배향될 수 있으며, 길이 방향의 탄성율을 증가시키고 아울러 수축 특성을 크게 개선할 수 있다.

3-D 나노입자는 나노 실리카, 나노 산화물, 나노 금속을 포함한 나노미터 크기의 지름을 가진 구형 나노입자로서 입자의 크기가 작아지면서 생기는 비표면 증가 효과나 결정화 특성 변화를 이용해 새로운 응용 분야를 만들어내고 있는 소재이다. 구형의 나노 실리카는 고분자의 결정화 속도를 지연시키는 역할을 할 수 있으며, 이는 일반 나노입자가 첨가될 경우 결정화가 촉진되어 섬유 제조 공정에서 연신을 방해하는 문제를 해결할 수도 있다.

2.3.3 나노복합재료의 장점

고분자 나노복합재료는 (1)강도, 탄성률 등의 기계적 성질의 향상, (2)열변형 온도 및 난연성 향상(열적 특성 향상), (3)산소, 이산화탄소, 수증기 등 기체에 대한 차단성이 우수하다는 특성을 갖고 있다.²¹⁻²³ 특히, 고분자 필름의 경우에는 haze나 gloss 특성에 전혀 영향이 없이 제조가 가능하여 가스 확산의 조절 및 억제 기능에도 효과적으로 이용될 수 있어 기존의 높은 기계적 성질 및 높은 열 변형 온도 등의 성질을 이용하여 정보, 통신망 구축에 필요한 부품 및 산업 재료로 널리 응용될 수 있다. 이러한 물성의 향상은 기존의 소재와 비교하여 작은 치수로도 원하는 용도의 요구 특성을 만족시킬 수 있다는 경제적인 장점과 아울러 기존의 소재로는 적용할 수 없었던 용도에 적용할 수 있다는 기술적인 장점을 가지게 한다.

고분자 나노복합재료는 제조 및 가공의 공정이 기존소재와 유사하기 때문에 새로운 설비의 설치와 같은 투자가 필요하지 않으며, 기존 설비의 보안을 통해 제조가 가능한 장점을 지니고 있다. 최근의 환경 오염의 문제로 인하여 고분자 소재의 재활용 가능성은 매우 중요하게 인식되고 있다. 고분자 나노복합재료는 기존의 복합재료가 갖는 재활용이 어려운 단점을 해결할 수 있으며, 또한 재활용 시에 나타나는 물성이 저하되는 문제도 방지할 수 있으므로 재활용 가능성이 매우 큰 장점을 갖는다. 그러나, 이러한 고분자 나노복합재료의 가능성에도 불구하고 아직 제품

화가 활발히 이루어지지 못하는 것은 기술의 난이성과 더불어 초기 연구단계에서 많은 기초적인 연구가 필요하기 때문이다. 개별 기업에서는 주로 최종 제품 중심으로 연구가 이루어지며 기술 개발시 그 파급효과가 매우 크므로 기반적인 특징을 갖는 고분자 나노복합재료의 제조와 제품화 기술에 대한 정책적인 지원이 매우 필요하다고 판단된다.

2.4 타이어 코드용 폴리에스테르 나노복합체 섬유

폴리에스테르 나노복합재료는 기존 폴리에스테르 수지의 기계적 강도, 치수 안정성, 내약품성, 보향성, 기계 차단성 등을 획기적으로 향상시킬 수 있으며, 이를 통해 기존 폴리에스테르 수지 자체로는 적용이 어려웠던 고기능성 산업용 섬유, 고기능성 필름, 맥주 용기, 엔지니어링 플라스틱 등에 널리 적용될 수 있다. 폴리에스테르 나노복합재료는 폴리에스테르 수지의 장점을 유지하며 물성의 비약적인 향상을 이룰 수 있는 친환경 소재이며, 새로운 소재를 이용한 고분자의 개발에 비해 단기간에 기존 설비를 활용하여 저비용으로 개발이 가능하다. 또한, 선진 개발사들과의 기술적인 격차가 작으며, 아직 폴리에스테르 나노복합재료의 상용화 사례가 없기 때문에 기술 완성에 따른 시장 확보가 용이하다. 중합/가공 기술과 나노입자 처리 기술의 활용으로 고부가 가치의 차별화된 소재의 개발이 가능하고, 폴리에스테르 나노복합재료의 개발을 통해 타이어 코드 등의 산업용 섬유에 적용이 가능하다.

특히 타이어 코드에 있어서는 과거 단순히 고강력의 특성만을 가졌던 일반 타이어 코드에서 비교적 우수한 형태안정성을 갖는 HMLS 타이어코드가 1980년대 초반부터 선진국에서 소개되기 시작하였고, HMLS 타이어 코드가 1980년대 말부터 1990년대 초 국내에 소개되자 불과 3~4년 만에 폴리에스테르 타이어 코드의 90% 이상이 HMLS 타이어코드로 대체된 것을 잘 기억하고 있다. 타이어 시장의 경량화/고속화/고성능화와 가격을 충족시키기 위해서는 폴리에스테르의 물성개선, 특히 열에 대한 물리적·화학적 특성의 개선이 필수적이다. 열적 성능의 개선은 물질고유의 고차구조를 변경하지 않는 한 어려우므로, 유무기 나노 혼성체를 폴리에스테르 타이어코드의 제조 기술에 적용할 경우 경쟁력 있는 우수한 제품이 될 것으로 판단된다.

2.5 나노복합체 섬유의 중합

2.5.1 유기화 점토

열가소성 고분자 중의 한 종류인 폴리에스테르는 엔

지니어링 플라스틱 으로서 뿐만 아니라 범용성 고분자로도 우리 주변에서 흔히 사용되는 고분자이다. 점토를 이용한 폴리에스테르에 대한 실용화 연구는 그동안 여러 회사를 비롯한 연구소와 대학 실험실 등에서 광범위하게 연구되어 왔으나 대부분의 결과는 기대에 부응하지 못하고 있는 실정이다. 그 이유로는 첫째로 폴리에스테르의 중합이나 컴파운딩에 사용되는 온도에서 견디는 유기화 점토를 개발하지 못하였다는 점이다. 예를 들어 PET의 경우에는 260 °C 이상에서 수 시간을 견뎌야 함에도 불구하고 아직 내열성을 가진 유기화 점토가 개발되지 못하였고 시판되는 대부분의 유기화 점토는 약 200 °C 부근에서 분해되어 PET 중합에 전혀 사용되지 못하고 있다. 폴리에스테르 나노복합체 합성에 어려움을 주는 두번째 요소로는 비록 내열성을 가지는 유기화 점토를 개발하였다 해도 폴리에스테르와 상용성이 우수하여 점토를 나노 크기로 고루 분산시킬 수 있는 방법을 개발해야 한다.²⁴⁻²⁶

최근 본 연구자들의 연구실에서 합성된 내열성을 가진 유기화 점토는 초기 분해온도(2% 감량)가 대부분 300~350 °C를 넘는 것으로써 PET를 이용한 타이어 코드용 복합체 섬유를 중합하는데는 전혀 어려움이 없었다. 표 8에 여러 가지 내열성 유기화 점토를 보였다. 대부분의 경우 내열성을 높이기 위해 열에 강한 성질을 지닌 인(P), 벤젠 또는 헥테로고리 화합물 등을 포함하는 구조들을 이용하였다. 그림 2와 3에 TGA (thermogravimetric analyzer)를 이용한 내열성 유기화 점토의 열 안정성 및 X-선 회절도를 이용한 점토의 층간 간격을 각각 나타내었다.

2.5.2 중합 방법

기존의 고분자 플라스틱에 이와 같은 나노하이브리드 개념을 도입하여 성능과 기능을 향상시키는데 가장 중요한 핵심 사항은 고분자 사슬과 나노 입자 크기의 점토간의 상호작용을 원자 수준에서 명확하게 분

표 8. 내열성 유기화 점토의 구조 및 물성

Organoclay	$T_D^a, ^\circ\text{C}$	$wt_R^{600b}, \%$	Ref.
A	304	78.6	p-
B	319	61.6	p-
C	326	65.3	heterocyclic-
D	344	79.2	heterocyclic-
E	311	74.7	heterocyclic-

^aInitial weight loss onset temperature.

^bWeight percent of residue at 600 °C.

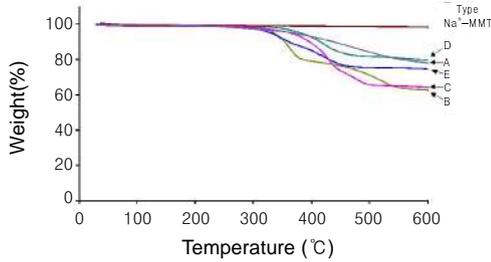


그림 2. 내열성 유기화 점토의 열 안정성.

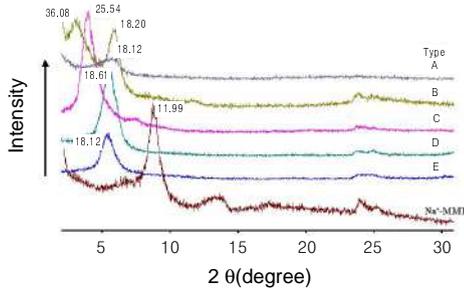


그림 3. 내열성 유기화 점토의 넓은각 X-선 회절도.

석, 이해하여야 하며, 이에 따른 나노하이브리드 합성기술이 확립되어야 한다. 고분자 사슬 내에 독립적 또는 화학적으로 분산되어 보강(reinforcement) 역할을 할 수 있도록 점토가 잘 분산된 intercalates나 exfoliates 구조를 갖는 하이브리드 제조가 핵심기술이 되므로, 이와 함께 층 간 화학구조 규명과 공정개선을 통한 최종 공정조건의 도출, scale-up에 따른 문제점 해결 등이 주요 관건이 될 것이다.

미세한 나노 크기를 가지는 점토를 delamination 시켜 매트릭스 고분자에 점토를 뭉침 없이 고르게 분산시키면 열 안정성과 기계적 성질은 물론 열 변형 온도, 내치수성에 이르기까지 매우 향상된 성질을 보여주며, 우수한 기체 투과 방지 성질까지 보여준다. 발표된 여러 연구자들의 결과에서도 점토의 한 가지 종류인 MMT를 이용하여 폴리아미드는 물론이고, 폴리에스테르의 연구 등에서도 유기화 점토가 나노 크기로 매트릭스 고분자에 잘 분산됨을 확인하였고, 특히 폴리 비닐알코올 이나 에폭시 등을 이용한 나노 복합재료의 경우에는 유기화 점토가 안정하게 삽입(intercalation) 또는 박리(exfoliation)된 결과를 보고 하였다.

나노 크기로 분산된 하이브리드를 합성하기 위해 사용하는 방법으로는²⁷⁻³¹

반응할 모노머들을 용액 상태에서 유기화 점토와 함

께 잘 분산시킨 후 나노하이브리드를 만들거나(용액 intercalation법), 폴리머들의 용융점 이상에서 유기화 점토를 분산시킨 다음에 나노하이브리드를 제조하는 방법(용융 intercalation법), 그리고 반응성이 큰 모노머를 우선 반응하여 어느 정도의 분자량으로 자라게 한 다음에 유기화 점토를 함께 반응시켜 나노하이브리드를 제조하는(*in-situ* 중합법) 등의 다양한 방법을 사용하게 될 것이다(그림 4 참조).

위의 3가지 방법중 용액법과 용융법은 이미 많은 연구가 진행되었고 오래 전부터 쓰였던 방법이었지만 점토의 분산이 잘 되지 않고, 특히 용액법의 경우에는 고분자와 유기화 용매를 동시에 만족시키는 용매를 선택해야하는 어려움이 있으며, 또한 용융법의 경우에는 가공 시에 점토가 분산되기 이전에 이미 매트릭스 고분자 혹은 유기화 점토가 높은 가공온도를 이기지 못하고 분해되는 경우가 많아 실제로 나노 크기의 점토 분산에는 한계를 보여주었다. 그러나 유기화 점토 층 사이에서 모노머를 반응시켜 고분자를 얻는 *in-situ* 중합법은 나노복합재료 합성에서 가장 어려운 점토의 분산 문제를 쉽게 해결할 수 있고, 용매 선택에 대한 어려움을 덜 수 있으며 무엇보다도 나노 크기로 분산된 점토와 고분자 사슬간의 분자간 인력을 높일 수 있을 뿐 아니라 투명하고 열적, 기계적 물성이 보다 향상된 복합재료를 얻을 수 있다.

위와 같은 방법이 개발되면서 기술 개발에 따른 특허

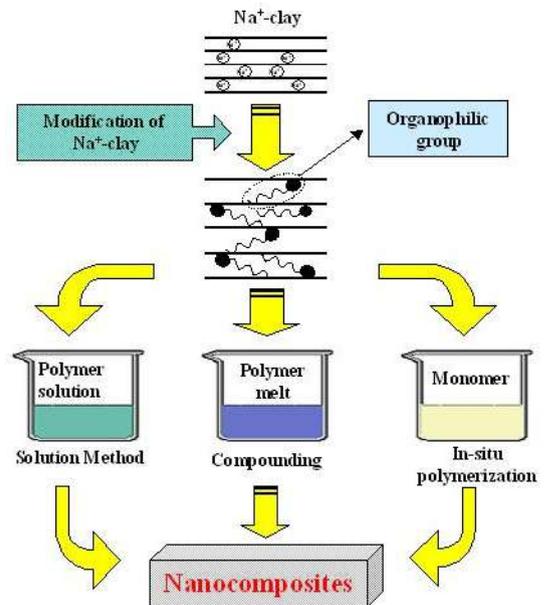


그림 4. 나노복합재료를 합성하는 다양한 방법.

경쟁도 가속화 되었는데 **표 9**에서 알 수 있듯이 나노 복합체 중합 기술이 알려진 1995년 이후로 특허 출원이 서서히 증가하여 2000년까지는 전체의 약 70%가 출원되었으며 이것은 주로 미국과 일본이 주도하였음을 알 수 있다. 그 후로는 내열성 점토 개발에 한계를 느꼈던지 약간 쇠퇴하는 기미를 볼 수 있다.

2.5.3 모폴로지

점토의 분산도를 측정하기 위해 흔히 쓰이는 X-선 회절도는 점토의 분산 형태를 대강 관찰할 수 있고, 분산된 나노 복합재료들의 점토 층간 거리인 d 값을 측정하는 가장 좋은 장치이지만, 점토가 분산된 정도를 직접 알아내는 것에는 한계가 있다. 그러나 전자현미경(SEM이나 TEM)을 사용하면 삽입, 박리, 혹은 점토 층들의 분산 정도를 직접 알 수 있고, XRD 결과와 상호 보완할 수 있는 장점이 있다. 특히 TEM 분석법은 X-선 회절도의 결과를 확인시킬 수 있을 뿐 아니라 점토의 실제 층간 거리나 점토가 나노 크기로 얼마나 잘 분산되었는지도 보여 준다.

본 연구자들이 내열성 유기화 점토의 양을 1 wt% 첨가해서 얻은 PET 나노복합재료를 방사하여 섬유상으로 얻은 다음, 시료의 단면을 분절하여 얻은 전자현미경(SEM) 결과를 **그림 5**에 나타내었다. 각 섬유

의 단면에서 전체적으로는 입자의 크기가 작고 분산성이 눈으로 볼 때는 매우 우수하였다. 대개의 경우 관찰된 점토 입자들은 약 60~80 nm 크기였다. 그러나 3 wt% 이상이 되면 유기화 점토의 첨가 양에 따라 점토 입자의 크기와 갯수는 점점 증가하였고, 결국 일정한 양 이상의 점토를 첨가하면 점토들은 고분자 매트릭스 상에서 서로 뭉쳐 있음을 보였다.

보다 확실한 분산을 확인하기 위해 섬유상의 시료를 TEM으로 관찰하였다. **그림 6**과 **7**은 각각 1 과 3 wt%의 유기화 점토를 분산시킨 PET 나노복합체 섬유의 TEM 사진을 보였다. 약 1 nm의 두께를 보이는 머리카락 모양의 검게 보이는 선이 점토인데, 1 wt% 분산 시에는 거의 대부분은 매우 잘 분산되었고 일부는 약간 뭉쳐있었다(**그림 6(b)**). **그림 7**에서 보이듯이, 3 wt%의 경우도 1 wt%와 거의 마찬가지로 일부는 분산이 매우 양호하였지만 일부는 약 10 nm 크기 이상으로 뭉쳐진 형태를 보이고 있다. 분산되지 못하고 뭉쳐져 있는 부분은 결국 생산품의 열적-기계적 성질에도 직-간접으로 많은 영향을 미친다. **그림 7(a)**의 점토 부분을 높은 배율로 확대하여 **그림 7(b)**에 보였다. 전체적으로는 1 wt%의 분산도가 3 wt%의 경우보다 양호함을 알 수 있었는데, 이 결과

표 9. PET를 이용한 나노복합재료 특허분석

	1995년 이하	1996년	1997년	1998년	1999년	2000년	2001년	2002년	2003년	계
세계특허	2		2	3	4	16	10		1	38
미국특허	5	4	6		1	2	4	6	5	33
일본특허	2	2		5	3	3	1	3	2	21
유럽특허	1	1		3	1	1				7
독일특허							1			1
계	10	7	8	11	9	22	16	9	8	100

- 1996년 이후부터 현재까지 출원된 특허가 90건으로, 전체의 90%가 최근에 이슈로 떠오르고 있는 연구 분야임.
- 세계특허(38건), 미국특허(33건) 일본특허(21건)의 순서로 나타남.

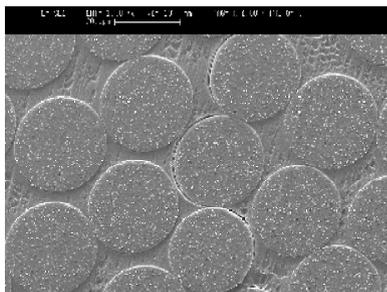
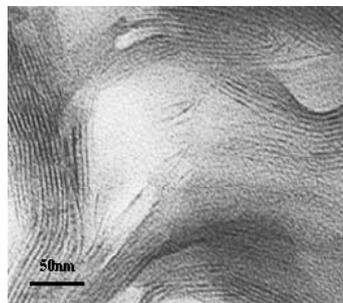


그림 5. 1 wt% 유기화 점토를(type B) 첨가시킨 PET 나노복합체 연신사의 SEM 사진.

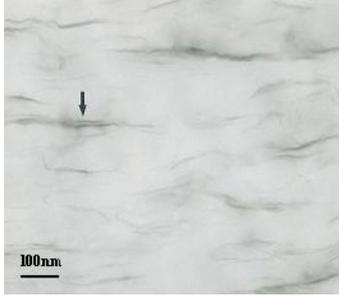


(a)

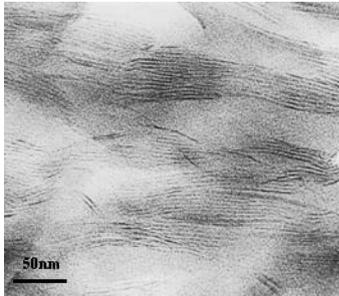


(b)

그림 6. 1 wt% 유기화 점토를(type B) 첨가시킨 PET 나노복합체 섬유의 배율별 TEM 사진.



(a)



(b)

그림 7. 3 wt% 유기화 점토를(type B) 첨가시킨 PET 나노복합체 섬유 배율별 TEM 사진.

로부터 소량의 점토가 다량 투입된 경우보다 분산이 월등히 쉽고 양호함을 알 수 있었고 이런 결과는 여러 곳에서 보고되고 있다. 결국 최소의 점토 양을 이용하고 최대의 물성 증가를 위해서는 투입되는 유기화 점토의 양 및 분산 방법을 체계화 할 필요가 절실하다.

3. 결론

최근 항공산업, 자동차 산업과 같은 신동력 산업에서의 첨단 소재의 수요 증가와 고성능 소재 개발의 필요성이 증대됨에 따라 미래를 대비한 섬유제품의 고부가가치를 위해 기존 산업용 소재로 적용되어왔던 폴리에스테르계 섬유를 고기능화, 고성능화하려는 연구 개발이 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있다. 특히 빠르게 성장하는 타이어 시장에서 타이어 업체간에 치열하게 이루어지는 경량화 및 저연비화, 그리고 고속화와 고성능화를 적절하게 수용해야 함은 물론이고, 차량하중의 증가와 함께 안정성도 중요시해야하는 것은 말할 필요가 없다. 이에 따라 유-무기 나노제어 기술을 이용한 폴리에스테르의 물성개선은 타이어코드에 쓰이는 폴리에스테르를 더욱 경쟁력 있게 만들

어 줄 수 있다.

나노제어기술을 이용한 고분자 나노복합재료(polymer nanocomposite)는 유기 고분자에 무기물질을 소량 첨가하여 나노미터의 크기 수준으로 분산시켜 물성을 향상시킨 새로운 개념의 복합재료이다. 이러한 고분자 나노복합재료는 매트릭스 고분자에 무기물이 원자 또는 분자 수준의 크기로 분산되기 때문에 기존 재료의 성능을 획기적으로 향상시키며, 또한 기존 재료에서 볼 수 없는 새로운 특성을 발현하기도 한다. 또한 고분자 나노복합체는 제조 및 가공의 공정이 기존소재와 유사하기 때문에 새로운 설비의 설치와 같은 투자가 필요하지 않으며, 기존 설비의 보완을 통해 제조가 가능한 장점을 지니고 있다.

폴리에스테르를 이용한 타이어 코드의 경우에는 이미 고부가가치가 있는 분야로 인식되어 있지만 폴리에스테르가 가지고 있는 단점을 보완하기 위한 나노복합재료로서의 실용화 가능성은 아직도 시작 단계에 머물러 있다. 이런 점에서 볼 때 나노복합재료에 대한 연구 개발에 더 많은 관심을 가져야 할 것이다.

참고문헌

1. D. R. Paul and S. Newman, *Polymer Blend*, Academic Press, New York, 1978.
2. M. Tagayanagi and T. Ogata, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B17**, 591 (1987).
3. S. Kenig, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 887 (1987).
4. A. Ramirez, J. A. Manson, and R. W. Hertzberg, *Polym Eng Sci.*, **22**, 975 (1982).
5. A. R. Bunsell and J. W. Hearle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 267 (1974).
6. S. Fukuhara, *Seni-Gakkaishi*, **35**, 59 (1979).
7. 이기환, 방윤혁, 조현옥, *한국섬유공학회지*, **37**, 77 (2000).
8. T. Hougen, *J. Rubber Soc. (Japan)*, **57**, 580 (1984).
9. 백광식, 원희정, 박종범, 최석철, 조현옥, *한국섬유공학회지*, **28**, 50 (1991).
10. 조현옥, 방윤혁, 이기환, *고분자 과학과 기술*, **11**, 623 (2000).
11. T. Rosenau, A. Potthast, and P. Kosma, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1763 (2001).
12. K. E. Strawhecker and E. Manias, *Chem. Mater.*, **12**, 2943 (2000).
13. R. G. Paterson and R. K. Anderson, *Rubber Chem. & Technol.*, **38**, 832 (1965).

14. I. E. Clark and J. W. S. Hearle, *J. Text. Inst.* **71**, 87 (1980).
15. H. H. Cho, S. J. Kim, and M. S. Rhim, *J. Korean Fib. Soc.*, **29**, 57 (1992).
16. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.* **8**, 29 (1996).
17. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1064 (1993).
18. T. J. Pinnavaia, *Science*, **220**, 365 (1983).
19. J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 31 (1999).
20. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, *Polymer-clay nanocomposites*, John Wiley & Sons, Ltd., New York, 2000.
21. Z. Wang, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 2200 (1996).
22. J.-H. Chang, Y. U. An, and G. S. Sur, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, 94 (2003).
23. A. Akelah and A. Moet, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3589 (1996).
24. D. Wang, J. Zhu, Q. Yao, and C. A. Wilkie, *Chem. Mater.*, **14**, 3837 (2002).
25. P. C. LeBaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **12**, 11 (1999).
26. J.-H. Chang, S. J. Kim, Y. L. Joo, and S. Im, *Polymer*, **45**, 919 (2004).
27. D. G. Greenland, *J. Colloid. Sci.*, **18**, 647 (1963).
28. J.-H. Chang and K. M. Park, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 2226 (2001).
29. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
30. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **28**, 8080 (1995).
31. Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Clay Miner.*, **23**, 27 (1998).