

石綿代替素材……新種 Aramid pulp

尹 漢 殖

〈韓國科學技術院 纖維·高分子
合成研究室長·工博〉

高分子素材工業의 發展段階를 주의 깊게 봤을 때 지난 半世紀間은 新化合物의 발전과 이의 大量需要市場을 겨냥한 應用研究時代라고 할 수 있을 것이다.

이 기간 동안에 현재 우리나라 高分子素材工業의 中추를 이루고 있는 각종 重要 Plastic 합성 고무 및 合纖類들이 開發되었고 또 부수적 素材 性格을 가졌다고도 할 수 있는 塗料나 接着劑類도 이 기간 동안에 研究開發되었다. 그런데 이 기간 동안에 개발된 무수한 종류의 Polymer들 중에는 工業化의 기회도 맞지 못한채 잊혀진 것들의 수도 많지마는 工業化된 것들 중에서도 시대적 특성인 多量消費市場을 占할 수 없었던, 性能 면에서 비교 열등의 種目들마저도 점차 도태되고 現今에 와서는 이들 과거의 凡用高分子素材 工業은 完熟期를 맞이했음을 알 수 있다.

現今의 高分子素材에 관한 선도적인 開發動態는 이들 高分子素材들의 2次構造가 점차 밝혀짐에 따라서 다양한 갈래로서 분파되어 가고 있다. 즉 高分子의 集積樣相에 따른 각종 기능을 발견함으로써 이 기능에 適合된 용도를 찾는 연구 갈래가 있고 또 한편으로는 과거의 묵은 高分子物을 새로운 방법으로 再評價하여 기계적인 高性能의 製品을 개발하려는 갈래가 있다.

後者の 경우 1965년 Du Pont 社의 Kwolek 이 液晶紡糸法에 의한 超高強度合纖을 개발한 것이 효시가 된다. Kwolek의 발명은 合纖分野의 開發研究에 있어서 일대 전환점을 만든 것이라

고 할 수 있다. 즉 Kwolek이 처음 액정방사법을 적용한 Polymer는 1950년대부터 알려진 묵은 化合物 즉 Poly-P-Benzamide였는데도 새로운 加工方法을 적용하여 획기적 物性의 新製品을 만들게 된 것이다.

Polymer 分子의 平行配行性이 좋으면 좋을수록 이것으로 된 纖維의 強度와 物性이 향상된다는 一般科學의 理論은 새로운 것이 아니다. 다만 종전의 合纖源인 脂肪族系列의 Polymer 分子를 理想配列시키는데 있어서 技術的인 難關을 克服할 방법이 알려져 있지 않았을 따름이다.

Kwolek의 Kevlar 合纖의 발명을 계기로 하여 Polymer分子鎖自體의 생김새와 重合度 그리고 物理的인 屬性에 대한 관심이 그 이후부터 깊어졌고 따라서 지금껏 새로운 化學成分만을 찾던 高分子界의 研究行向은 Polymer Physic 分野로 크게 轉換되어 왔다. Du Pont 社의 Kevlar 발명을 계기로 하여 1975년 이래로 美國을 위시한 先進各國의 化學製品에 관한 特許에는 새로운 概念의 特許가 허용되기 시작하였다.

즉 New State of Matter라고 하여 종전에 化學成分을 갖는 물질이라고 할지라도 그 물질을 形成하고 있는 分子鎖의 配行樣態 즉 結晶의 상태라든지 集積되어 있는 樣相 등 人工的인 2次構造의 특징이 있어서 결과적으로 그 물질이 종전 것과 판이한 物性을 갖는 것이 개발되면 새로운 製品으로 인정하는 特許制度를 말하는 것이다.

合纖分野에 있어서 이러한 新形特許는 筆者가 알기로는 U.S.P 로서 지금까지 但 3件만이 있는 매우 희귀한 것이다.

첫째의 件은 美國 Du Pont 社의 Kevlar 合纖에 관한 U.S.P 3, 869, 430 이고 두번째의 件은 日本의 通商省傘下의 國土研究機關인 纖維高分子研究所에 있는 井口氏의 Poly Methylene Oxide 의 單結晶 纖維에 관한 美國特許다.

現在 美國 Du Pont 社에서 製造購買 중에 있는 超高強度 合纖인 Kevlar類는 그 化學成分이 1950 년대부터 알려진 Poly-P-Benzamide 또는 Poly-P-Phenylene-Terephthalamide 라는 Polymer 들로서 낡은 옛날 것이다. 그러나 이것을 새로운 技術로서 그 分子量을 월등하게 크게 하고 동시에 液晶紡糸法이라는 Polymer 分子를 理想的으로 配行시키는 새로운 방법을 써서 획기적 物性의 合纖을 만든 것이다.

두번째인 日本의 井口氏의 경우는 Acetal 纖維 또는 樹脂로서 1950 년대부터 이미 Du Pont 社에서 製造販賣하고 있는 物質로서 매우 낡은 化學成分이다. 그런데 井口氏는 이것을 가지고 새로운 형태의 短纖維를 製造한 것인데 이 短纖維分子의 結晶樣狀이 單結晶體의 針狀으로서 특이한 物性을 갖도록 한 것이다.

세번째의 件은 U.S.P 4, 511, 623 으로서 全般

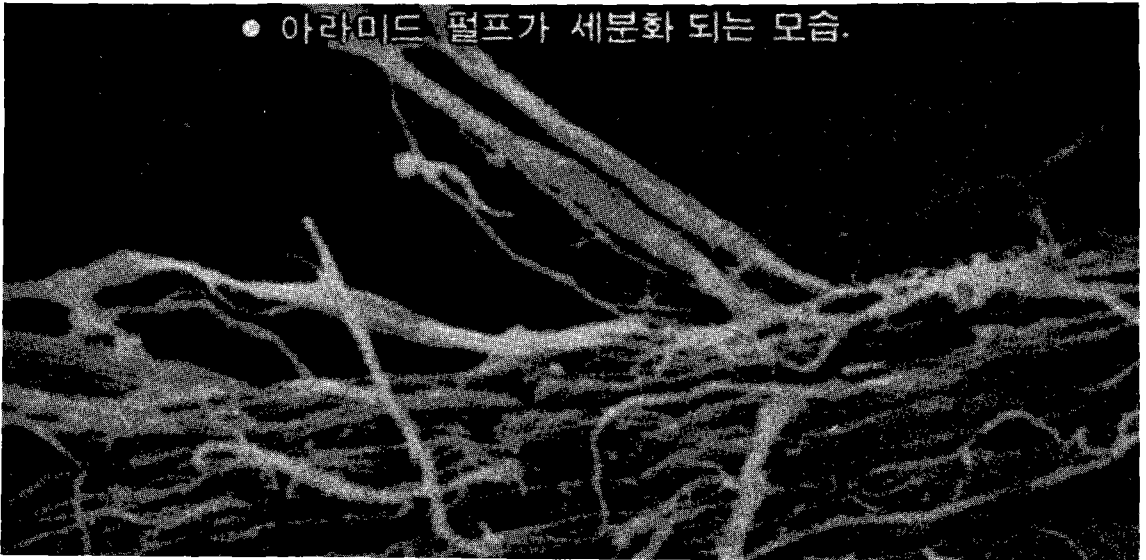
KAIST 纖維高分子合成研究室에서 筆者 등이 획득한 Aramid Pulp 의 特許다.

本特許의 請求範圍를 요약한 것을 보면 다음과 같고 종전의 化學製品에 관한 特質特許의 내용보다 매우 특징적인 것임을 보여 준다. 즉

「High oriented poly (p-phenyleneterephthalamide) short fibers having an inherent viscosity of at least 5.0 and a demension of 2-12 μm in diameter and 1000-5000 μm in length are provided. These fibers have a physical form of irregular cross-sections and needle point-like ends similar to those of natural wood pulp fibers, and crystalline properties such as a crystallinity of more than 50%, an orientation angle of less than 25° and an apparent crystalline size of more than 50\AA as determined from a X-ray diffractogram scan, and a cross-section with four extinction positions through 360° rotation when observed under a polarizing microscope.

These fibers are prepared without spinning steps, by subjecting the molecular chains of poly (p-phenyleneterephthalamide) to mechanical parallelization during the growth of the chains in a polymerization system therefor containing a pyridine amide-based solvent.」

● 아라미드 펄프가 세분화 되는 모습.



이상의 要約文에서 보는 바와 같이 KAIST의 Aramid Pulp는 化學工程만의 1 단계에서 分子가 平行配列된 合纖으로 製造될 수 있고 그 微細構造가 특이하다.

Du Pont社에서는 Kevlar長纖維의 工業化時期인 1970년대 말부터 Aramid Pulp를 工業적으로 生産, Kevlar 979라는 이름으로 購買해 왔었다. 그런데 Du Pont社의 Aramid Pulp는 Kevlar 29의 長纖維를 길이 1~2mm 길이로 切斷한 다음 Pulp Beater機를 사용하여 Fibrillation시킨 것으로서 이것을 製造하는데 필요한 공정은 최소한 9 工程을 요하는 것이다. 그리고 製造된 Pulp의 微細構造 및 그 配列狀況은 KAIST의 그것과는 전혀 상이한 것으로서, 光學的 偏光顯微鏡만으로도 용이하게 구분이 가능하다.

KAIST의 Aramid Pulp의 또하나의 특징은 Pulp를 구성하고 있는 Polymer 分子의 重合度가 매우 크기 때문에 지금까지의 어떠한 紡糸技術로서도 纖維狀의 형태로 할 수 없다는 점이다. 왜냐하면 어떤 Polymer라고 할지라도 그 分子量에서 超巨大分子가 될 때는 이것 자체가 熔融되거나 또는 이것을 溶解시킬 만한 적당한 溶媒가 없는 법이고 따라서 KAIST의 Aramid Pulp처럼 자체가 熔融도, 溶解도 되지 않는 全芳香族 Polyamid의 巨大分子는 사실상 지금까지는 쓸모없는 Polymer에 지나지 않았다.

그런데 KAIST에서 이것을 Pulp狀의 短纖維 즉 構成分子가 平行配列된 상태로 할 수 있게 한 것은 分子配行 重合法(Molecular Ordering Polymerization)이란 특수한 重合法를 사용했기 때문이고 이 방법은 KAIST에서 史上最初로 시도한 特殊重合法이다.

分子配行重合法이란 用語는 KAIST의 纖維高 分子合成研究室에서 關聯研究員들 사이에서 相互意見交換時 便宜를 위하여 作名한 것이지만 이 방법은 低分子인 單量體가 특별히 組成된 溶媒內에서 重合反應을 하여 Polymer 분자로 成長하는 과정에서 기계적인 配行操作을 가하여 곧바로 纖維를 형성시키는 독특한 重合法를 말하는 것이다.

이 방법을 사용하면 지금까지 Polymer의 分子가 超巨大分子 또는 源泉적으로 不溶, 不融이기 때문에 어떠한 紡糸法도 適用될 수 없는 Polymer類를 가지고 合纖을 만들 수 있고 또 한편으로는 破格的인 工程短縮이 가능하여 製品의 原價를 싸게 할 수 있는 동시에 施設投資가 크게 절감될 수 있는 것이다.

지금까지 이 방법이 適用되어 短纖維를 만든 研究의 例로서는 1983년 즉 KAIST의 Aramid Pulp의 特許出願 日字보다 1년 2個月 후에 日本의 岡山大學의 山下教授 등이 Para hydroxy Benzoic acid의 重合物을 가지고 短纖維를 만든 것이 學會에 報告된 것이 있다. 山下氏가 다룬 이 Polymer의 分子量은 대체로 14,000 정도로서 다른 어떠한 紡糸法으로서도 纖維를 만들 수가 없는 것임은 이 Polymer가 말해준다.

KAIST의 Aramid Pulp의 物性は Du Pont社의 Kevlar Pulp보다 앞선다. 첫째, 強度에 있어서 計算上 거의 2배에 가깝고 纖維分子의 結晶配行法이 Du Pont 것은 1次元의인데 反하여 KAIST의 그것은 3次元의인 것이므로 彈性率도 큰 차이가 있을 것으로 기대하고 있다. 그리고 또하나의 큰 長點은 KAIST의 Aramid Pulp는 單位 纖維의 굵기가 1/1,000~1/10,000mm의 集束纖維이므로 이 정도의 纖度は 紡糸技術의 限界를 약 10배가량 초과한 微細度이다.

KAIST Aramid Pulp와 유사한 微細纖度的 Fibrile 集束纖維로서는 天然石綿을 들 수 있다. 지금까지 天然石綿이 人體健康上 극히 有害함을 알면서 合纖業界나 無機纖維業界에서 적절한 代替品을 제시하지 못한 主要원인이 바로 이러한 超極細 Fibrile 集束體의 模造가 힘드는 점에 있었고 다음이 低廉한 價格이었다.

KAIST의 新Aramid Pulp는 이 두가지의 石綿代替品の 難點들을 동시에 해결한 것으로서 세계적으로 주목의 대상이 되고 있다.

現在로서 豫測되는 主要用途는 直接的인 石綿補強分野의 製品生産에 있고 그밖에 특수하게 利用될 分野로서는 Audio 製品의 Speaker Cone과 電子器機의 配線板 그리고 重電機製品의 絶緣紙 등을 들 수 있다. ♣