

아라미드섬유와 관련소재개발

“새로운 素材의 제조에 期待”

孫 泰 垣

(韓國과학기술원 纖維고분자연구실)

고성능 또는 고강력 섬유의 개발에 있어서 그 연구 결과는 탄소섬유, 아라미드 섬유를 비롯한 특수섬유를 탄생시켰으며 고강도 폴리에틸렌섬유를 필두로 나일론, 아크릴섬유, PVA섬유에 이르기까지 일반 유기합성의 고강력화에도 상당한 진척을 보이고 있다. 고강력 특성에서 볼 때 탄소섬유는 현재 개발초기의 2배 이상에 달하는 강도 및 탄성율을 나타낼 수 있을 정도로 꾸준한 강력의 향상을 이룩하고 있으며, 고강도 폴리에틸렌 섬유의 경우는 겔방사 등의 신공정을 통하여 획기적으로 고강력 특성을 얻게 되었다.

아라미드 섬유의 탄성율은 이미 이론적으로도 달성할 수 있는 최고치에 가깝게 접근해 있다고 하겠다. 이는 아라미드섬유의 탄성율이 현재까지의 상당한 연구노력에도 불구하고 크게 향상되거나 획기적인 증가를 보여 주지 않은 설명이 될 수 있을 것이며, 앞으로도 근본적인 구조변환을 주지 않고서는 큰 폭의 탄성율 증가를 기대하기 어려울 것으로 보여진다.

반면 강도에 있어서는 아직 도달 가능한 최고치의 1/10미만에 그치고 있어서 공정개발에 따라 획기적인 향상을 기할 수 있는 여지가 있다.

구조적으로 고강력 섬유는 일반 유기합성과 다른 특징을 지니고 있다. 즉, 일반합성은 섬유 내부의 분자쇄들이 라멜라구조를 이루고 있는 반면 고강력 섬유에 있어서는 구성분자쇄들이 섬유축을 따라 가지런히 배열된 피브릴라구조를 형성하고 있다. 피브릴라 구조에서는 모든 구성분자쇄들이 직연쇄 배치를 이루고 있으며 섬유축을 따라 고도의 배향성을 갖고 있다. 이러한 피브릴라 구조는

라멜라구조에서 보다 월등히 많은 수의 분자쇄들이 섬유의 강력을 부여할 수 있는 위치에 놓여 있게 된다. <그림-1> 참조.

이와 같은 고강력 섬유의 피브릴라 구조는 아라미드섬유의 경우 분자쇄의 강직성에서 유발되는 고유특성으로 나타나며 고강도 폴리에틸렌섬유와 같은 유연한 분자쇄의 경우 고열연신과 같은 외부 작용에 의해 형성되기도 한다.

방향족 폴리아미드는 연속되는 방향족환 사이에 아미드 결합이 도입된 것으로써 폴리파라벤즈아미드, 폴리파라페닐렌테레프탈아미드 등과 같이 파라위로 연결된 강직쇄 폴리아미드인 경우 자발적으로 직연쇄 배치를 이룬다. 이러한 분자쇄의 특성은 이 분자쇄들이 적정조건인 액체상태로 주어졌을 때 분자쇄들간에 적절한 규칙성을 갖는 메조상을 이루게 한다. 즉, 용액에서 강직쇄들이 일정 농도 이상으로 존재하게 되면 자발적으로 분자쇄들이 배열하여 액정을 형성하게 된다. 이 액정 용액을 이용하여 섬유를 제조하면 아주 용이하게 고강력 특성을 얻을 수 있으며, 섬유축을 따라 고배향을 갖는 피브릴라구조를 보이고 있다. 또한 방향족폴리아미드에 있어서는 분자쇄의 강직성 또는 액정 특성에서부터 일반 합성에서 제조되지 않는 새로운 소재의 제조가 가능한 것으로 기대된다.

이 글은 지난 8월 6일부터 8일까지 3일간 韓國섬유공학회·韓國섬유산업 연합회가 공동주최로 「産業用 섬유재료」란 주제 아래 개최된 1987년도 하계세미나에서 발표된 것이다. <편집자註>

◇아라미드 섬유

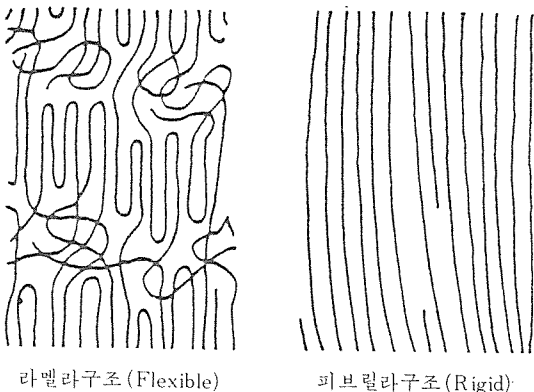
방향족폴리아미드는 두 가지 각각 다른 방법에 의해서 고강력 섬유로 제조될 수 있다. 그 첫번째는 앞에서도 언급한 바와 같이 액정용액을 이용하여 고도의 배향성을 얻을 수 있고, 다른 하나는 연신을 통하여 고배향을 부여할 수 있다. 이러한 선택은 분자쇄의 구조적 특성에서 부터 이루어지는 것이다.

즉, 폴리파라페닐렌테레프 탈아미드와 같이 모든 페닐렌환이 파라위로 결합되어 있고, 분자구조상의 규칙성을 유지하고 있으면 액정형성이 용이하며 액정용액에서부터 섬유가 제조될 수 있다.

반면 분자구조상에 부분적인 불규칙성을 부여하면 이는 액정형성이 어렵게 되고 연신에 의해서 분자쇄의 배향이 가능하게 된다. 예를 들면 고강력 방향족폴리아미드 섬유에 있어서는 그 분자구조 및 제조공정에서 듀폰사의 "케블라(Kevlar)"와 테ijin사의 HM-50으로 구별된다.

전자는 전형적인 액정방사를 통하여 고강력 섬유로 제조된 것이고, 후자는 방사후 연신에 의해 고강력화된 것으로 알려져 있다. 케블라의 구성중합체인 폴리파라페닐렌테레프 탈아미드가 전형적인 강직쇄 고분자인 반면 HM-50의 구성중합체는 일부 강직쇄를 이룰 수 없는 결합단위를 지니고 있기 때문에 이들 두 섬유는 제조공정 뿐 아니라 섬유특성에서도 서로 차이를 보이고 있다. 예를 들면 케블라가 HM-50에 비해 훨씬 좋은 기계적

(그림 - 1) 섬유의 구조



특성을 지니는 반면 산·알칼리 등에 대한 화학적 내성은 HM-50쪽이 뛰어나다.

아라미드섬유가 인장강도 및 인장탄성율이 일반소재의 그것보다 월등히 높다는 것은 주지의 사실이며, 보다 우수한 인장특성을 갖는 섬유를 개발하기 위한 노력도 상당하다. 반면, 굴곡 및 압축 시험에 있어서는 상대적으로 취약한 정도의 낮은 강도와 탄성율을 나타낸다. 또한 아라미드섬유의 경우 섬유자체가 쉽게 갈라지는 현상을 볼 수 있는데, 이도 섬유의 강도저하에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 아라미드섬유는 굴곡 및 압축강도에서 항복점이 있는데, 이로 인하여 이 섬유의 이용에 상당한 제한을 받을 것으로 보여진다. 아라미드섬유에 있어서 압축강도의 개선은 관심이 집중되는 과제이며 많은 연구자들이 이에 대한 노력을 기울이고 있다.

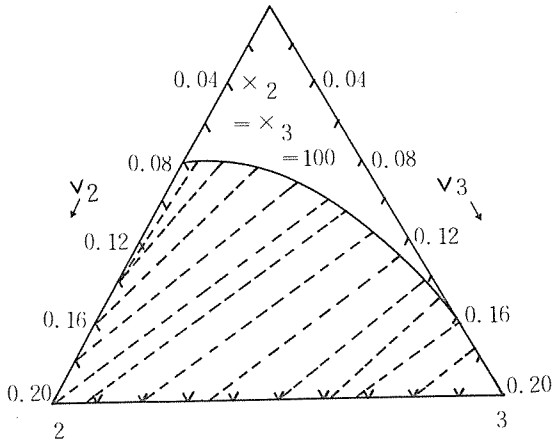
◇분자복합체

분자복합체라 함은 일종의 고분자 블렌드로써 강직쇄 고분자와 유연쇄 고분자를 혼합하여 새로운 소재를 제조할 가능성이 있는 신개발 분야이다. 즉, 유연쇄 고분자 매트릭스에 약간의 강직쇄 고분자를 분자단위에 가깝게 분산시키거나 혹은 강직쇄 고분자들 사이에 소량의 유연쇄 고분자를 충전시켜 서로간의 약점을 보완하여 강인성을 높여 주는 역할을 하는 것이다.

예를 들면 일반 나일론에 소량의 폴리파라페닐렌테레프 탈아미드를 섞어주어서 나일론의 기계적 성질을 향상시키는등의 효과를 얻을 수 있다. 서로 다른 두 개의 유연쇄 고분자를 혼합할 경우 두 고분자가 서로 섞일 수 있는 영역은 아주 제한되며, 대부분 묽은 용액에서 만이 혼합이 가능하다. 반면 고농도 용액에 있어서는 두 개의 고분자가 각각으로 상분리를 일으키는 것이 일반적이다. 이와 마찬가지로 유연쇄 고분자와 강직쇄 고분자를 혼합할 때에도 서로간에 분자단위로 완벽하게 섞이는 경우는 찾아보기 어렵다. 이들 두 고분자를 동일용매에 용해시킨 삼성분계 용액에 있어서도 아주 묽은 용액인 경우를 제외하고는 각각이

고분자로 구성된 용액상으로서 분리된다.

(그림-2) 강직쇄-유연쇄-용매의 삼성분계상 변화도



(그림-2)에서 보면 Flory 등에 의해 이론적으로 유도된 상분리 현상을 볼 수 있으며, 이는 실험적으로 확인된 자료와 정성적으로 잘 일치함을 알 수 있다. 이러한 형태의 혼합물에서도 아주 묽은 용액일 때는 상분리가 없는 단일상 용액의 형성이 가능하므로 이에서 부터 분자단위에 가까운 분자 복합체의 제조가 가능하며, 또한 비교적 높은 농도에서라도 유연쇄 고분자의 양이 아주 적으면 단일상 용액의 제조가 가능한 것으로 나타나 있다. 이와 같은 용액계에서 제조된 분자복합체는 서로 다른 두 고분자 간의 혼합상태가 분자단위에 가까울 수 있으며, 실제 기계적 성질의 향상에도 상당히 효과가 있는 것으로 알려지고 있다. 다시 말해서 상당한 양의 유연쇄 고분자가 혼입되어 있음에도 불구하고 제조된 분자복합체가 강직쇄의 기계적 특성을 어느 정도 유지되고 있다는 것이다. 이와는 달리 두개의 서로 다른 강직쇄 고분자를 혼합하였을 때에는 유연쇄 고분자가 존재할 때와는 다르게 고농도의 용액에서 서로 혼합될 수 있는 여건이 마련될 수 있다.

◇메조상 블랜드

Flory등에 의한 통계열역학적 처리에 의하면 서

로 다른 두 강직쇄 고분자가 동일 용매에 함께 용해된 혼합용액에 있어서도 이 삼성분계 용액이 고농도에서 용액상태로 안정성을 가지면 액정단일상을 형성할 수 있다.

농도가 아주 낮은 저농도 용액에서는 등방성 단일상 용액을 만들고, 점차 농도가 짙어짐에 따라 등방성과 액정이 함께 공존하는 이 중상영역을 거쳐서 보다 더 높은 농도에서는 액정 단일상을 형성한다. 이 중상 영역에 있어서는 서로 다른 두 고분자가 각각 다른 상으로 분리되어 존재할 수 있으나, 단일상에서는 이들 두 고분자가 잘 섞여있는 용액을 만들고 있는 것이 확실하다. 특히 액정 단일상의 경우는 그 용액이 섬유 또는 필름을 제조하기 위해 충분한 고농도의 고분자용액으로 얻어질 수 있기 때문에 원하는 바의 소재 제조에 이용될 수 있는 특징을 가진다.

블랜드섬유에 있어서는 기계적 성질 및 결정배향성이 PPTA섬유보다 향상되어 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 실험적 조건의 차에서 오는 오차한계를 벗어난 것으로 섬유의 구조적 특성에서 오는 것으로 보여진다.

한편 블랜드 섬유의 내부를 주사전자현미경으로 관찰하면 PTAd의 무게 분율에 따라 미소피브릴의 크기 및 형태가 현격히 다르게 나타남을 알 수 있다. 이러한 현상도 역시 블랜드섬유의 기계적 특성의 변화를 이해할 수 있게 뒷받침하여 준다.

◇결 론

액정 고분자의 특성은 일반 고분자와는 판이하게 다르며, 서로 다른 두 고분자를 혼합하여 블랜드를 제조하는 경우 액정고분자들이 가질 수 있는 메조상을 이용하므로 보다 용이하게 분자단계까지 혼합이 가능한 블랜드 소재를 제조할 수 있다. 이러한 메조상에서의 블랜드섬유의 제조이론을 PPTA와 PTAd의 두 액정고분자에 이용해 본 결과 향상된 특성의 블랜드섬유가 제조될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

