

論 壇 解 說

高强度 高彈性 纖維의 動向(1)

張 善 基
〈本會 發明振興部〉

◎ 目 次 ◎

- I. 머리 말
- II. Aramid 纖維 Kevlar 開發의 歷史
- III. Kevlar의 製造法
- IV. Aramid 纖維의 構造와 特性
- V. Kevlar의 用途
- VI. 맺 는 말
〈고딕은 이번號, 명조는 다음號〉

I. 머리 말

纖維材料는 衣料用으로서 使用되고 있는 것이 가장 一般的인 것이지만 近年에 극히 高機能性을 가진 産業 用途에 適用이 進歩되고 있다.

Plastic과 金屬을 纖維補強한 複合材料技術의 進歩는 最近 注目한만한 것이며 高强度炭素纖維를 使用한 複合材料는 Aluminium 合金보다 가볍고 강한 것으로서 航空機의 機體材料로서 Aluminium 合金을 대신해서 使用되고 있다.

또, 耐熱材料로서의 纖維補強과 電氣의 特性을 가진 用途등의 개척이 계속되고 있다.

纖維材料로서는 Aramid 등의 有機纖維, 炭素纖維, Silicon Carbide 纖維와 Aluminium 纖維 등의 無機纖維(또는 Ceramic), Boron 纖維등의 金屬纖維 등 多種 多樣한 纖維의 開發이 계속되고 있다.

最近 第3世代의 高性能纖維로서 수많은 高强度·高 彈性率纖維가 紹介되고 있지만 現在 量的으로 定着하고 있는 것은 無機系로서는 炭素纖維, 有機系로서는 Aramid 纖維가 있다.

合成纖維의 超高强度化에 努力해온 線狀高分子鎖의 共有結合力을 100% 活用하기 위해 결쳐진 分子鎖를 如何하게 伸張시켜 纖維軸方向에 配列시키는가에 있었다.

超高强度纖維에 關한 定義는 없지만 實用上 要請에서 Advanced Composite Material(ACM)에 利用된 補強纖維의 强度(表 1)를 參考로 해서 判斷하면 强度 20g/d 또는 3.0GPa를 넘는 纖維가 그 對象으로 되어 있다고 할 수 있다.

〈表 1〉 ACM用 補強纖維의 强度·彈性率

補強纖維	强 度		彈 性 率	
	g/d	GPa	g/d	GPa
glass 纖維	21	4.6	390	86
炭素纖維(HT)	26	4.1	1500	235
〃 (HM)	13	2.1	2400	391
aramid纖維(HT)	25	3.2	520	66
〃 (HM)	23	3.0	1000	127
alumina 纖維	9	2.5	870	246
炭化珪素纖維	13	2.9	870	196
Boron 纖維	15	3.5	1780	413

〈表 2〉는 지금까지 達成시킨 超高强度合成纖維의 例이고 2가지 手法으로 大別된다.

그 하나는 Aramid 纖維에서 代表되는 것 같이 剛直性高分子를 利用해서 分子鎖의 결쳐짐을 미연에 防止하는 方法이 있고, 다른 하나는 纖維形成時에 결쳐져 있는 分子鎖를 伸張시키는 手法에 關한 것으로서 있으며 많은 可撓性高分子에 대해서 여러가지 方法이 檢討

〈表 2〉 超高強度 合成纖維의 例

	Polymer	強 度		彈 性 率		製 法
		(g/d)	(GPa)	(g/d)	(GPa)	
剛 直 性	$\{ \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \}_n$ (PPTA)	23	3.0	1000	127	液晶溶液紡糸
	$\{ \text{HN} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{HN} \text{---} \text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \}_n \{ \text{PPTA} \}_m$	31	4.0	917	115	同 上
	$\{ \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{S} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \}_n$ (PBT)	20	2.4	2100	250	同 上
	$\{ \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \}_n \{ \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \}_m$	30	3.7	527	65	液晶融液紡糸~固相重合
	$\{ \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \}_n$	28	3.5	939	116	同 上
	$\{ \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \}_n \{ \text{PPTA} \}_m$	25	3.1	680	84	等方性溶液紡糸~延伸
可 撓 性	Polyethylene ($\bar{M}_w = 1.5 \times 10^6$)	34	2.9	1159	98	希薄溶液에서의 纖維狀結晶
	" ($\bar{M}_w = 4 \times 10^6$)	55	4.7	1400	119	纖維狀結晶을 延伸
	" ($\bar{M}_w = 1.5 \times 10^6$)	47	4.0	1600	136	纖維狀結晶을 洗淨
	" ($\bar{M}_w = 1.5 \times 10^6$)	35	3.0	1059	90	gell 纖維超延伸
	" ($\bar{M}_w = 4 \times 10^6$)	71	6.0	2354	200	乾燥 gell film 超延伸(300倍)
	" ($\bar{M}_w = 1.5 \times 10^6$)	24	2.0	1766	150	單結晶 mat 超延伸(>200倍)
	" ($\bar{M}_w = 2 \times 10^6$)	29	2.5	2354	200	單結晶 mat 超延伸(320倍)

되고 있는 것은 오래되었다.

本稿에서는 Aramid 纖維에 대한 開發의 歷史·製法·特性·用途 等に 대하여 記述한다.

II. Aramid 纖維 Kevlar 開發의 歷史

Kevlar 開發의 歷史는 1951年 Polyamide의 溶液重合法의 發見으로 始作되었다. 1953년에는 이 方法이 芳香族 Polyamide에 展開되고 1960년에는 Meta系 芳香族 Polyamide 纖維 Nomex가 開發되었다. 1965年 Para系 芳香族 Polyamide로서 PBA(Poly-P-Benzamide)가 提案되었지만 이 當時 아직 Meta系에 比해서 Para系 쪽이 高強度·高彈性率을 가지고 있다는 것은 認識되어 있었다.

Kevlar 開發의 歷史에서 重要な 것은 1965年 S.L. Kwolek에 의한 Para系 芳香族 Polyamide 液晶溶液의 發見이며 1968年 現在の Kevlar 原料와 같은 PPTA(Poly-P-Phenylene Terephthalamide)의 紡糸에 成功하였다.

그러나 性能은 낮은 것으로서 그後 PPTA의 高濃度 溶液에서의 乾濕式紡糸法이 開發되어 처음으로 Kevlar

의 生産技術의 基礎가 되었다(1970年).

1971년에는 이 方法에 따라 230t/年의 試驗 Plant가 設置되어 試驗生産이 開始된 새로운 芳香族 Polyamide 纖維로서 位置를 確保하게 되었다.

Aramid 纖維 Kevlar는 여러 種類의 高性能纖維가 提案되는 가운데 炭素纖維와 함께 強固한 地位를 占하고 있지만 그 生産能力은 美國에서 稼動중인 21,000t/年과 北 Ireland에 建設중인 7,000t/年, 日本에서 計劃중인 數千t/年을 합하면 가까운 將來에 Kevlar의 生産量은 全世界에서 30,000t/年을 넘는 規模로 되고 그 基盤은 더욱 強固한 것으로 된다.

Kevlar 開發의 歷史

年度	開 發 歷 史
1951	Polyamide 溶液重合法의 發見
1953	上記 方法을 芳香族 Polyamide로 展開
1960	Meta系 芳香族 Polyamide Nomex의 開發
1965	Para系 芳香族 Polyamide(PBA)의 提案 (Polymer분)
1965	Para系 芳香族 Polyamide의 液晶溶液의 發見
1968	PPTA 紡糸에 成功
1969	Fiber B(Polymer는 PBA)의 開發

〈表 3〉 High-strength & High-modulus Fibers

Repeating Unit of Polymer	Company	Solution	Spinning	Drawing Temp (ratio)	Tenacity q/de	Elongation %	Modulus q/de
$\left[\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]$ PPTA	Du Pont (KEVLAR)	H ₂ SO ₄ aniso.	Dryjet-wet	- 470 (1.6)	25 73	4 3	500 1900
$\left[\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]$	Du Pont (KRO-49)	TMU-LiCl aniso.	Dry	425 (1.6)	17	2	1000
$\left[\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]_{11}$ [PPTA] ₈₉	Asahi C.	H ₂ SO ₄ aniso.	Wet	500 (1.7)	15.6	5.3	480
$\left[\text{HNCH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{HNCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]_{32}$ [PPTA] ₆₈	Asahi C.	H ₂ SO ₄ aniso.	Wet	440 (1.3)	20.4	4.9	450
$\left[\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]_{26}$ [PPTA] ₇₄	Asahi C.	H ₂ SO ₄ aniso.	Wet	490 (1.35)	19.6	4.8	520
$\left[\text{HNNHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CONHNHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]_{13}$ [PPTA] ₈₅	Teijin	H ₂ SO ₄ aniso.	Wet	-	18.1	4.3	550
$\left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]_{13}$ [PPTA] ₈₇	Toray	H ₂ SO ₄ aniso.	Dryjet-wet	-	26.3	4.5	750
$\left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CONH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]_{15}$ [PPTA] ₈₅	Toyobo	H ₂ SO ₄ aniso.	Dryjet-wet	-	20.9	5.1	420
$\left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]_{20}$ [PPTA] ₈₀	Asahi C.	H ₂ SO ₄ aniso.	Dryjet-wet	510 (1.0)	25.0	-	1820
$\left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCO} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{O}) - \text{CO} \right]_{20}$ [PPTA] ₈₀	Ube Kosan	H ₂ SO ₄ aniso.	Dryjet-wet	- 500 (1.07)	17.7 31.5	5.4 3.0	429 917
$\left[\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CONH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} \right]_{20}$ [PPTA] ₈₀	Ube Kosan	H ₂ SO ₄ aniso.	Dryjet-wet	- 450 (1.0)	12.5 25.5	3.3 2.3	426 1092
$\left[\text{OC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CONH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2) - \text{NH} \right]_{20}$ [PPTA] ₈₀	Ube Kosan	H ₂ SO ₄ aniso.	Dryjet-wet	- 450 (1.0)	26.1 37.5	4.9 3.9	525 971
$\left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2) - \text{NH} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]_{20}$ [PPTA] ₈₀	Ube Kosan	H ₂ SO ₄ aniso.	Dryjet-wet	- 500 (1.0)	24.1 35.0	5.3 3.7	490 807
$\left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]$	Bayer	NMP-LiCl iso.	Wet	410 (7.5)	7.9	2.0	750
$\left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]_{50}$ [PPTA] ₅₀	Teijin	NMP-CaCl ₂ iso.	Wet	470 (8.5)	25.0	4.7	550
$\left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]_{50}$ [PPTA] ₅₀	Teijin	NMP-CaCl ₂ iso.	Wet	-	17.5	3.5	560
$\left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]_{30}$ [PPTA] ₇₀ (Cl ₂ -subst.)	Toray	NMP-CaCl ₂ iso.	Wet	400 (9.2)	19.2	4.0	570
$\left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} \right]_{30} \left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} \right]_{35} \left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} \right]_{35} \left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} \right]_{100}$	Toray	NMP-LiCl iso.	Wet	500 (12.7) 400 (1.0)	26.1	4.3	542
$\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \right] \left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CONHNHCO} \right]$	Monsanto	H ₂ SO ₄ iso.	Dryjet-wet	350 (22.8)	18.2	5.9	408
$\left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CONHNHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]$	Monsanto (X-500)	DMAC-LiCl iso.	Dryjet-wet	350 (1.5)	17.0	4.0	600
$\left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CONHNHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]_{50}$ [PPTA] ₅₀	Toray	NMP-LiCl iso.	Wet	320 (2.0) 380 (1.2)	21.4	2.9	814
$\left[\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right]$	USSR	DMAC-LiCl iso.	Wet	400	19.0	3	950

1970	PPTA의 高濃度溶液에서의 乾濕式紡糸方法의 發見
1971	230 t/年의 試驗 Plant Start(Richmond)
1974	3,200 t/年으로 規模擴張(Richmond)
1978	6,800 t/年으로 規模擴張(Richmond)
1982	21,000 t/年으로 規模擴張(Richmond)
現在	北 Ireland에 7,000 t/年 規模 建設中 日本에서도 計劃中임.

III. Kevlar의 製造法

1) Kevlar 製造基本條件의 確立

Kevlar는 Poly-P-Phenylene Terephthalamide(PP TA)의 高濃度硫酸溶液을 乾濕式紡糸하는 것에 따라 製造되지만 이 條件에 到達하기 까지는 몇번인가의 試行錯誤가 반복되었다.

예를 들면 特公昭 47-2485에서는 PPTA의 紡糸가 提案되고 있었지만 얻어진 纖維의 性能은 現在 市販되고 있는 Kevlar에 비하면 낮은 것이었다.

그후 硫酸을 溶媒로 하는 方法이 檢討되고 더욱이 硫酸中の Polymer 濃度를 올리는 것에 따라 이 溶液은 거의 完全하게 光學的 異方性을 나타낸 것(圖 1), 部分的인 異方性溶液에 비해서 溶液粘度가 低下하는 것(圖 2)과 더욱이 이 溶液을 乾濕式紡糸하는 것에 따라 纖維物性이 大幅 向上하는 것이 發見되었다.

이들이 Kevlar 製造의 基本條件으로 되어 있다.

2) 高 Polymer 濃度 硫酸溶液의

乾濕式紡糸에 대해서

一般的으로 溶液中の Polymer 分子는 Random coils 狀에서 存在하는 것에 대해 剛直한 棒狀構造 PPTA는 溶液中에서도 剛直한 棒狀構造(Rigid rods)로서 存在한다. 이 剛直한 棒狀鎖는 稀薄溶液中에서는 無秩序하게 配列(Random rods)하여 있지만 適當한 Polymer 濃度가 되면 棒狀 Polymer 分子가 凝集해서 秩序있는 Domain을 形成한 液晶狀態(Rods in liquid crystalline arrays)로 된다.

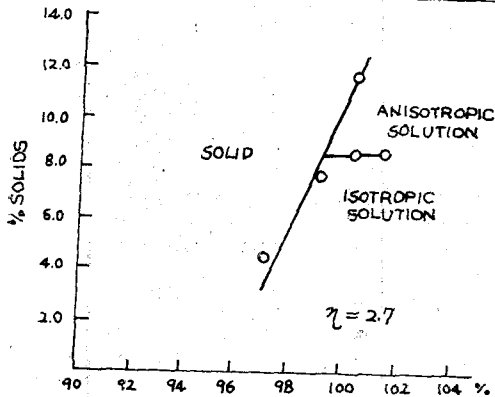
그러나 이 狀態에서는 전과 다름없이 各 Domain은 서로 다른 相에 存在하고 溶液 全體로서 等方性을 나타낸다. 더욱이 Polymer 濃度가 올라가면 溶液全體도 液晶이 形成되어 異方性을 나타내는 것 같이 되고 分子鎖의 溶液全體도 한쪽 方向으로 配列된 Nematic 狀態(Nematic state for one array)로 된다(圖 3).

100% 硫酸溶液中の PPTA의 濃度가 20% 가깝게 되면 溶液은 Nematic 狀態로 되고 溶液全體도 液晶狀態로 生成된다. 이 溶液을 짜지쇠에서 押出하면 剪斷力에 따라 液晶 Domain이 纖維軸方向에 規則적으로 바르게 配列하는 것으로 된다

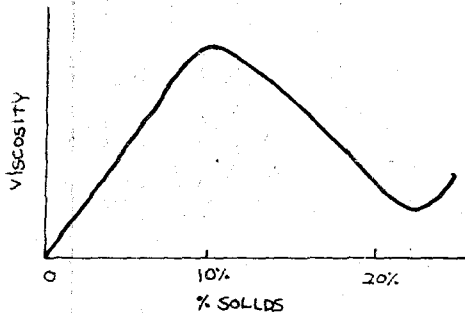
紡糸過程 즉 溶液이 짜지쇠 구멍을 通過할때 Domain의 回轉과 再配列이 일어나고 紡糸된 纖維에 高度의 結晶性과 高度의 分子配列을 付與한다.

또한 Kevlar의 紡糸工程에 採用되고 있는 乾濕式 紡糸法은 이들의 效果를 더욱 높이는 效果를 갖는다.

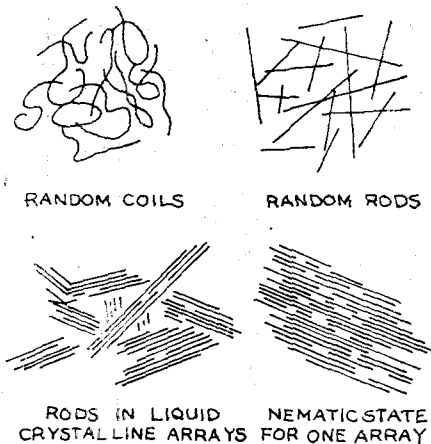
이와 같은 紡糸에 의해 分子鎖가 高度로 配列됨에 따라 通常의 紡糸工程에서 採用된 延伸處理없이 高強度·高彈性的의 特徵이 付與된다. (계속)



〈圖 1〉 PPTA/硫酸系 Phase diagram



〈圖 2〉 硫酸溶液의 PPTA 濃度와 粘度의 關係



〈圖 3〉 溶液中の Polymer 狀態