

아라미드와 액정방사

임무산[†] · 권일천¹

1. 서 론

아라미드(aramid)란 지방족 폴리아미드(aliphatic polyamide)의 대명사인 nylon과 대별되는 용어로서, 1971년에 방향족 폴리아미드 섬유를 최초로 개발한 Dupont사에 의하여 제안되어 1974년에 미국 연방통상위원회로부터 받아 들여진 방향족 폴리아미드(aromatic polyamide)의 일반적인 표현이다. 미국 연방통상위원회는 아라미드를 "85% 이상의 아미드기(-HN-CO-)가 두 개의 방향족 고리에 직접 연결된 합성 폴리아미드로부터 제조된 섬유"로 규정하고 있다. 아라미드 섬유는 인장강도 20 gpd 이상, 인장탄성률 500~1100 gpd 정도의 고강력을 갖고 있을 뿐 아니라, 분해온도 400°C 이상의 고내열성과 -160°C에서도 섬유의 특성을 유지하는 우수한 내한성 및 우수한 절연성 및 내약품성을 나타내는 첨단 소재로서, nylon의 개발 이후 고분자계에서 가장 획기적인 발명으로 받아들여지고 있다.

아라미드 섬유의 개발과정을 살펴보면, 1950년 중반부터 유리의 강성과 석면의 내열성을 지닌 섬유, 즉 기존섬유의 단점을 개선하기 연구가 미국의 Dupont사, Monsanto사, Celanese사, 네덜란드의 AKZO사, 일본의 Teijin사 등에 의하여 활발한 연구가 추진되었다. 그 결과 1967년에 최초로 poly(*m*-phenylene terephthalamide)를 화학구조로 한 고내열성을 지닌 meta형 아라미드 섬유가 12년간의 연구 끝에 Dupont사에 의하여 Nomex라는 상품명으로 출현하였고, 그 후 일본의 Teijin사가 동일구조를 가진 meta형 아라미드를 Conex라는 상품명으로 개발하여 1979년에 상

업화하였다. 이들 meta형 아라미드는 우수한 내열성 및 난연성을 지니고 있었지만, 강도, 신도, 탄성률 등의 물성에서는 기존의 폴리에스테르 섬유 등과 큰 차이가 없었다.

meta계 방향족 폴리아미드의 단점을 보완하기 위한 연구가 계속 진행되어 1972년에 Dupont사에 의하여 고내열성, 고난연성, 고강도, 고탄성, 우수한 내약품성을 지닌 para형 아라미드(poly(*p*-phenylene terephthalamide))(PPTA)가 Kevlar라는 상품명으로 출현하였고, 그 후 Kevlar와 동일한 구조를 가진 Twaron이 AKZO사에 의하여 1986년에 상품화되었다. 또 1987년에 Teijin사가 PPTA보다 내열성 및 내약품성이 우수하고 PPTA와는 다른 화학구조를 가진 para형 방향족 폴리아미드를 Technora(copoly(*p*-phenylene/3,4'-diphenyl ether terephthalamide))라는 상품명으로 상업화하였다. Table 1에 지금까지 상업화된 대표적인 방향족 폴리아미드를 나타내었다.

본고에서는 meta계 아라미드와 para계 아라미드 중, 아라미드로 대표되고 있는 para계 아라미드 섬유(PPTA)의 제법과 성질, 용도 등에 대해서 기술한다.

2. PPTA 아라미드 섬유의 제조방법

2.1. 중 합

Figure 1에 나타내어진 것처럼 PPTA는 *p*-phenylenediamine(PPD)과 perephthaloylchloride(TPC)의 축중합반응에 의해 합성된다[1]. 이들의 중합반응은 계면중합, 기상중합, 용융중합, 또는 저온용액중합 등으로 행해질 수 있는데,

Aramid and Liquid Crystalline Spinning / Moo San Lim[†] and Il Cheon Kwon¹

[†](주)코오롱 기술연구소 소장, (730-030) 경북 구미시 공단동 212, Phone: 0546)469-3933, Fax: 0546)461-6113, e-mail: mslim@kii.kolon.co.kr

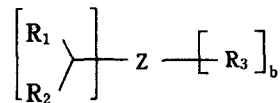
¹(주) 코오롱 기술연구소

Table 1. Commercialized aramid Fibers

Type	Trade name	Maker	Commercialized year	Chemical structure
Meta	Nomex	Dupont	1967	
	TeijinConex	Teijin	1979	
Para	Kevlar	Dupont	1972	
	Twaron	AKZO	1986	
	Technora	Teijin	1987	

현재 상업적으로 주로 사용되는 중합방법은 저온용액중합이다. 저온용액중합은 300°C 이상의 용융중합에서 발생될 수 있는 부반응을 방지할 수가 있다. 그러나 저온용액중합에서는 단량체로 사용되는 amine과 acid halide가 수분에 쉽게 영향을 받을 수 있고 중합용매와 상호작용을 일으킬 수 있으므로 중합용매는 반드시 완벽한 탈수 (150 ppm 이하의 수분율)를 한 후 사용해야 하고 단량체와 상호작용을 일으키지 않으면서 고분자량의 중합체가 생성될 때까지는 반응물을 잘 용해시켜야 한다. 또 빠른 속도와 높은 수율로 반응을 진행시키기 위해서는 중합시 발생하는 HCl과 착물을 형성하여 HCl을 제거할 수 있는 중합용매를 선택해야 한다. 이와 같은 조건을 만족하면서 현재 상업적인 생산에서 사용되는 중합용매는 다음과 같은 일반식으로 표현되는

아미드계 용매이다[2].



여기서 R₁, R₂, R₃는 서로 같거나 다른 lower alkyl 또는 alkylene이어야 하고 R₁, R₂, R₃의 전체 합이 6미만이어야 한다. 또 a는 1 또는 2이어야 하고 b는 0 또는 1이어야 한다. 그리고 Z는 다음과 같은 acidic한 관능기라야 한다



이와 같은 아미드계 용매가 주로 사용되는 이유는 반응계에 대한 이 용매들의 용해도가 뛰어나

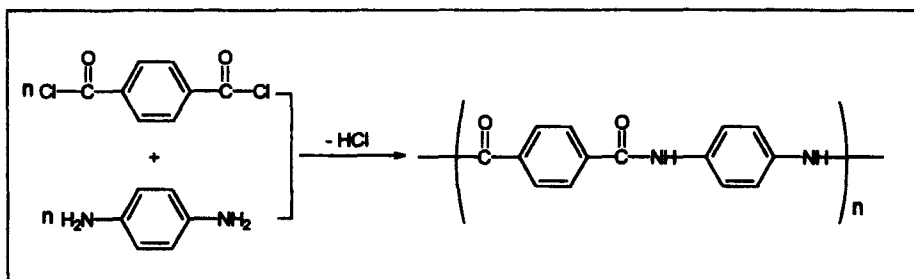


Figure 1. Polymerization of PPTA.

나고 용매자체가 중합시 발생되는 HCl을 제거하는 산제거제(acid acceptor)로서 작용하므로, 별도로 HCl을 제거하기 위해서 피리딘과 같은 산제거제를 첨가하지 않아도 된다는 장점이 있기 때문이다. 초창기의 중합에서는 주로 HMPA가 단독으로 사용되거나 다른 아미드계 용매와 혼합하여 사용하였으나, 현재는 HMPA의 발암성 때문에 대부분의 경우 NMP가 사용되고 있다. 또 아라미드의 중합용매에는 LiCl과 같은 루이스산과 CaCl₂와 같은 무기염들이 첨가되어 다소 복잡한 용매계를 형성하는데 이들은 중합이 진행 중인 고분자와 착물을 형성하여 용해도를 증가시키는 역할을 한다(Figure 2)[3].

중합용매계에 존재하는 CaCl₂의 농도도 아라미드 중합에 영향을 미치는 중요한 인자인데 Figure 3은 다른 조건은 일정하게 고정하고 CaCl₂의 농도를 변화시키면서 중합체의 고유점도를 관찰한 결과인데 중합체의 고유점도는 CaCl₂의 농도에 크게 영향을 받음을 알 수 있다[4].

아라미드 중합에 영향을 미치는 또 하나의 중요한 인자는 용매 내의 단량체의 농도인데 약 8~9% 정도의 농도까지는 중합체의 고유점도가 증가하나, 그 이상의 단량체 농도에서 중합체의 고유점도가 급격히 낮아짐을 알 수 있다[5]. 이 단량체의 농도는 상업적인 측면에서 생산성에 직접적으로 영향을 미치는 인자이므로 상업회사

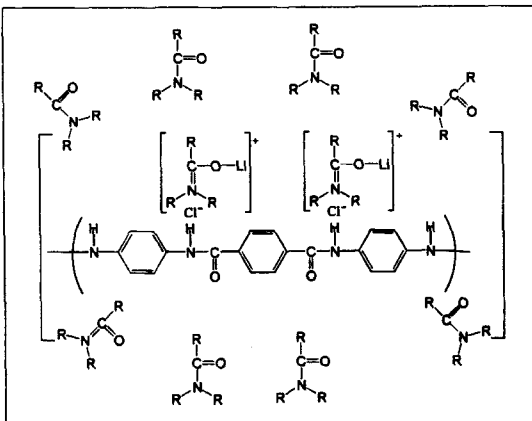


Figure 2. Structure of LiCl-solvent-PPTA complex.

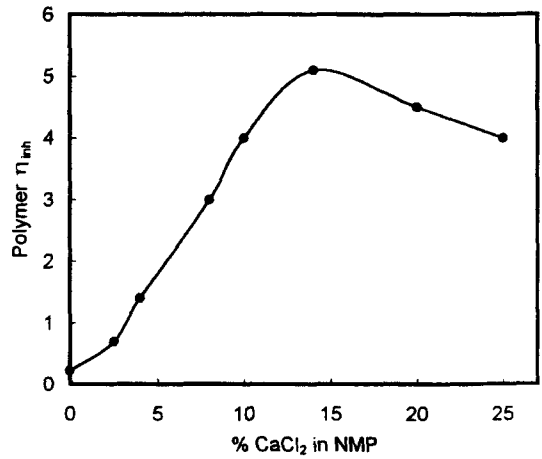


Figure 3. Effect of CaCl₂ concentration on polymer η_{sp}/c for PPTA/NMP/CaCl₂ system.

매우 신중히 고려해야 할 인자의 하나이다.

그 밖에도 중합시 고려해야 할 인자들에는 균일한 혼합(homogeneous mixing), 중합온도, 단량체들의 당량 등이 있다. Figure 4에 para계 아라미드의 중합공정을 간단히 나타내었다.

2.2. 액정방사

일반적으로 고탄성, 고강력 섬유를 제조하는 방법은 여러 가지가 있으나, 기본적인 원리면에서는 어느 방법이든지 섬유를 형성하고 있는 분자쇄를 섬유축방향으로 평행하게 배열시키고 응력을 섬유 내에 균일하게 분포시켜, 균일한 구조를 형성하게 하는 것이다. 유연성 분자쇄를 가지는 고분자는 방사후 연신을 통하여 분자쇄를 배향시키고 있으나, 아라미드와 같은 강직쇄 고분자는 접힘(folding)이나 꼬임(helical)의 형태로는 존재하지 않으므로 연신에 의한 분자쇄의 배향은 어렵다. 그래서 아라미드와 같이 용액 중에서 액정성질을 나타내는 강직쇄 고분자는 액정이 전단변형을 받으면 쉽게 배열하는 원리를 이용하여 액정 도우프를 만들어 방사한 후 응고액에서 배향된 상태를 고정시켜 고강력, 고탄성 섬유를 제조하는데 이것이 액정방사이다. 현재 아라미드는 100% 황산과 같은 강산을 사용하여 액정 도우프를 만든 후 액정방사를 이용하여 방사한다.

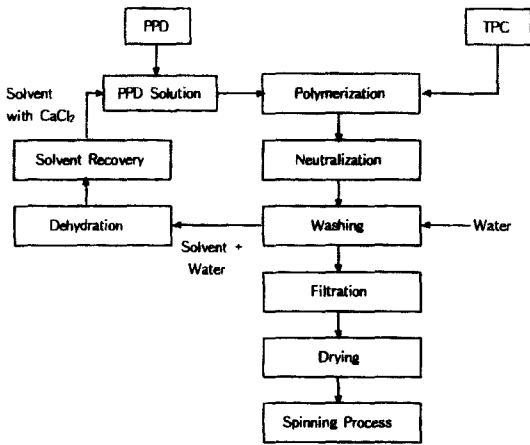


Figure 4. Polymerization process of para aramid.

도우프의 성질 : PPTA 황산 도우프의 가장 특징적인 성질 중의 하나는 유연쇄 고분자와는 달리 강직한 분자쇄의 영향으로 특정한 농도범위에서 비등방성(anisotropic) 액정을 형성한다는 사실이다.

PPTA의 농도가 도우프의 점도에 미치는 영향을 살펴보면, 도우프 내에서 PPTA의 농도가 증가하면 특정농도(임계농도, C^*)까지는 유연한 분자쇄를 가지는 고분자처럼 도우프의 점도도 증가하나, PPTA의 농도가 임계농도 이상이 되면 도우프의 점도는 급격히 낮아지는 것을 관찰할 수 있다(Figure 5)[6]. 이러한 현상은 PPTA 도우프가 등방성에서 임계농도 이상에서는 비등방성 액정으로 상전이가 일어나기 때문이다. 이렇게 PPTA의 황산 도우프가 고농도에서 비등방성 액정성질과 낮은 점도를 나타내는 현상이 고강도의 PPTA 섬유를 제조가능하게 하는 원동력이다.

PPTA의 임계농도는 PPTA의 분자량에도 영향을 받는데 PPTA의 분자량이 낮을수록 PPTA 황산 도우프에서 비등방성 액정을 나타내는 PPTA의 임계농도는 증가한다[7]. 또 임계농도 이상에서 PPTA 황산 도우프가 비등방성 액정성질을 나타내는 현상을 Figure 6에서와 같이 혼합시간에 따라 변하는 도우프의 토크(mixing torque) 변화를 관찰함으로써도 알 수 있다. PPTA 8% 용액의 경우 혼합시간이 증가하면서 용해되는

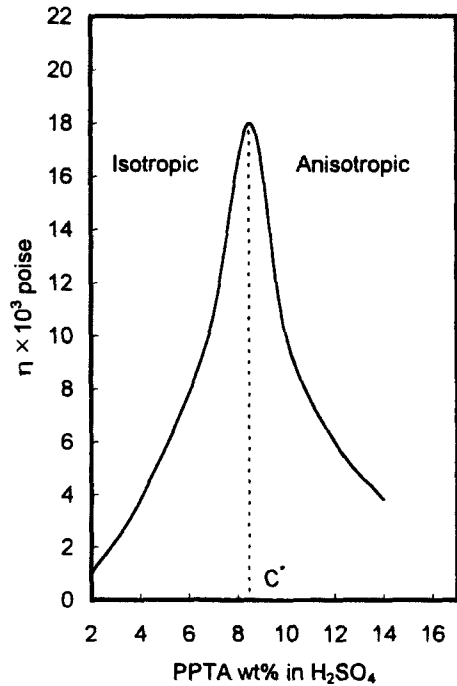


Figure 5. PPTA/H₂SO₄ phase diagram (PPTA $\eta_{inh} = 3.85$ dL/g, 50°C).

PPTA량이 증가할수록 계속해서 혼합토크가 증가함을 볼 수 있고 20% 용액의 경우 초기에 혼합토크가 급격히 증가하다가 약 30분이 지나면 도우프가 비등방성 전이를 일으키기 때문에 혼

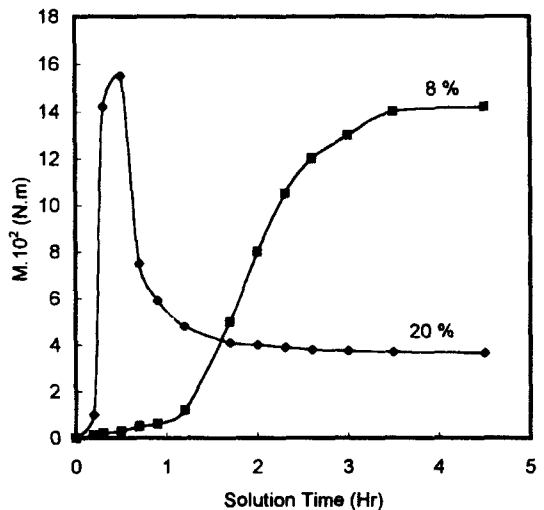


Figure 6. Dissolution torque of PPTA in 100% H₂SO₄.

합토크가 급격히 감소하고 계속해서 혼합을 하면 비등방성이 증가한다[1].

방사 : PPTA는 용액중합으로 제조되기 때문에 아라미드섬유 제조에서 가장 이상적인 방법은 중합된 PPTA를 다른 공정(용융, 용해)을 거치지 않고 직접 방사공정에 적용하여 섬유를 제조하는 것이다. 1987년에 KOLON사는 중합이 진행중인 PPTA 용액(prepolymer)을 압출기(extruder)를 통하여 토출시키고, 이 토출된 PPTA 용액을 연신하면서 피리딘과 같은 중합촉진제(polymerization accelerator)를 포함하는 응고액을 통과시켜 중합을 완료시키는 방법으로 아라미드 섬유를 제조하는 방법을 개발하였으나 상업화되지는 못했다[8].

현재 상업적으로 사용되는 아라미드 섬유의 제조법은 1973년에 Dupont의 Blades가 개발한 방법으로, 100% 황산에 용해된 PPTA의 액정용액을 방사원액(dope)으로 사용한 dry-jet 습식 방사법이다[9]. Figure 7에 dry-jet 습식방사법의 개략도를 나타내었다. 이 방법은 습식방사법에 "공기층(air-gap)"이라는 개념을 도입한 것으로 방사구에서 토출된 도우프를 바로 응고액에 투입하지 않고 공기층에서 아라미드의 분자쇄를 배향시키는 방법이다. 응고욕조(coagulation bath)에서 나온 필라멘트는 수세, 중화, 건조되어 고강

력, 고탄성사가 된다. Figure 8에 아라미드 섬유의 공기간격방사를 포함한 섬유화공정의 전체를 간단히 도식화하였다.

액정방사시의 분자들의 거동을 보면 방사구에서 토출되기전의 도우프 상태에서는 일정 domain 내에서 분자들이 일정한 방향으로 배향하고 있고, 이러한 이방성 domain들이 무질서하게 있는 상태이나, 이 도우프를 방사구를 통하여 토출시키면서 전단변형을 가하면 domain들이 유동방향으로 규칙적으로 배향하면서 변형과 분할이 진행되어 최종적으로는 domain의 경계가 소실되면서 섬유축 방향으로 균일한 배향구조를 가진다 (Figure 9)[10].

방사조건 : PPTA 아라미드 섬유의 기본적인 물성은 중합공정에서의 중합도 및 분자량 분포 등과 방사공정에서의 도우프 내의 PPTA 농도, 도우프 온도, 연신비, 공기간격의 간격 그리고 응고액의 조성 and 온도 등에 의해 거의 결정된다. 현재 보편적으로 사용되고 있는 방사조건은 약 20 wt% 정도의 PPTA 도우프를 약 85~90°C 정도의 온도에서 방사하는 것이다.

PPTA의 고유점도(분자량), 도우프 내의 PPTA 농도, 연신비, 공기간격 및 응고액의 조성 and 온도 등은 방사시 아라미드 섬유의 물성을 결정하는 중요한 인자들이다. PPTA의 고유점도와 농도가 증가할수록 섬유내부의 결합이 상대적으로 감소되어 강도가 증가함을 알 수 있고, 연신비와 아

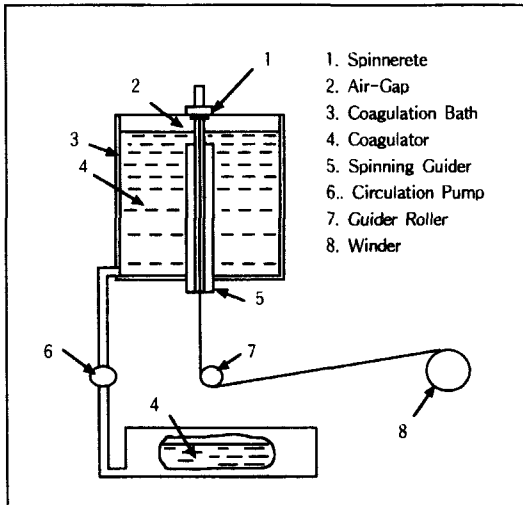


Figure 7. Dry-jet wet spinning process.

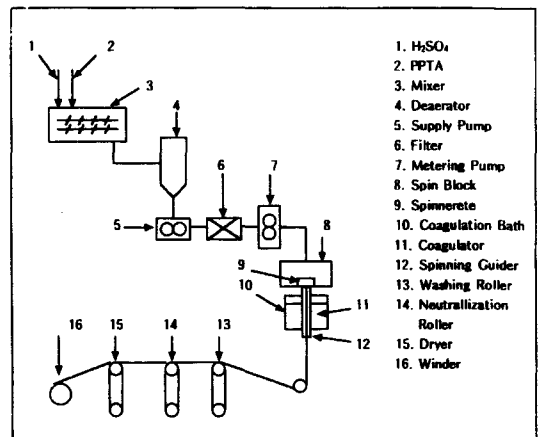


Figure 8. Process of fiber formation.

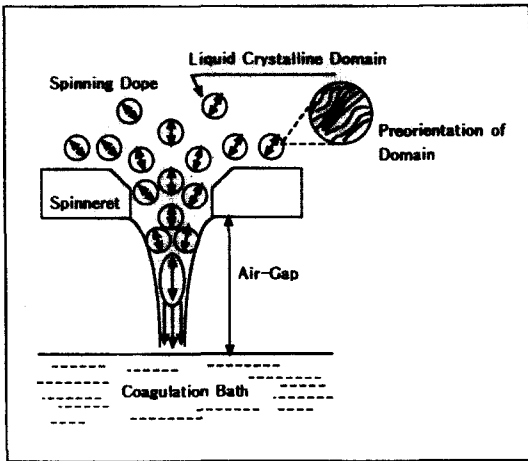


Figure 9. Behavior of PPTA dope at spinneret.

라미드 섬유의 강도와외의 관계에서는 일정 연신비까지는 연신비가 증가하면 분자의 배향 및 결정화가 촉진되어 강도가 증가하다가 다시 줄어드는 임계점이 존재함을 알 수 있다[10].

공기간격이 너무 길면 배향한 분자쇄의 완화가 일어나서 연신점이 불균일해져서 섬유의 단면이 찌그러들고 강도가 약해져 대부분의 경우 약 1 cm 미만의 조건에서 방사가 행해진다. 방사된 도우프는 응고욕조 내에서 응고액과의 접촉에 의하여 황산용매와 PPTA의 상분리가 일어나서 섬유가 형성되는데, 이때 황산용매의 유출속도가 응고액의 유입속도보다 빠르면 둥근단면을 나타내고, 응고액의 유입속도가 황산용매의 유출속도보다 빠르면 찌그러진 단면을 나타낸다. 현재 일반적으로 사용되고 있는 응고액의 농도는 황산 10 wt%의 수용액이고 온도는 약 4~5°C 정도이다. Figure 10에서는 공기간격과 응고액의 온도변화에 따른 섬유단면의 변화를 나타내었다[11].

중합 및 방사공정후, 열처리에 의해서도 아라미드 섬유의 물성을 증가시킬 수 있는데 열처리를 하면 결정크기의 발달로 결정화도의 증가와 결정결합의 감소로 섬유의 탄성률이 증가한다.

3. PPTA 아라미드 섬유의 구조적 특징

3.1. 결정구조

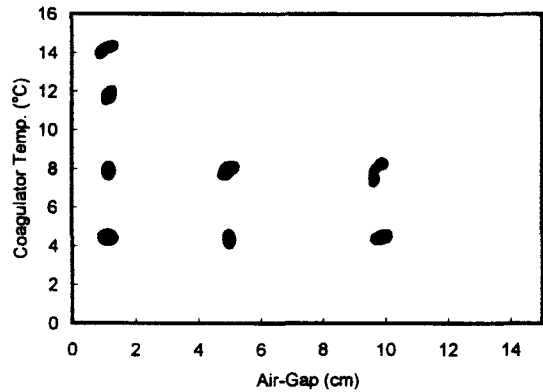


Figure 10. Change of fiber cross section according to the change of air-gap and coagulation temperature.

아라미드 섬유는 amide기와 aromatic-ring으로 구성되는 강직한 형태와 직연쇄배좌(extended chain conformation)의 화학구조식을 가지고 있으며, 선형사슬을 따라 주기적으로 존재하는 amide기는 분자간의 수소결합을 형성하여 결정화도를 증가시킨다.

X-ray를 통한 아라미드 섬유의 구조에 관한 연구와 결정과 분자구조의 모델은 Northolt[12]가 최초로 제시했는데, 그에 의하면 아라미드 섬유는 단사정계(monoclinic)로서 $a=7.87 \text{ \AA}$, $b=5.18 \text{ \AA}$, $c=12.9 \text{ \AA}$, $\gamma=90^\circ$ 이고, 배향각은 PPD가 c축으로부터 6° , TPC가 14° 로 각 segment별로 다르다고 했으며, 두 분자사슬이 단위격자(unit cell)을 통과하는데, 하나는 중심으로 하나는 4개의 모서리 부분을 1/4씩 통과한다고 한다(Figure 11). Tadokoro[13]와 Yabuki[14] 등에 의해서도 X-선을 이용한 아라미드 섬유의 구조에 대한 연구 결과가 발표되었는데, 같은 단사정계이지만 서로 조금은 다른 결과를 보이고 있다. 또한 長谷川 등은 단위격자를 통과하는 분자쇄 1개의 단면적은 20.2 \AA^2 이며, (002)면의 2θ 는 13.73° , (004)면은 27.66° , (006)면은 42.02° 라 했다.

3.2. Fibrillar 구조

아라미드 섬유는 매우 규칙적인 fibrillar 구조[15]로 되어 있다. 피브릴들은 섬유축을 따라 약 600 nm의 폭과 수 cm의 길이로 배향되어 있고,

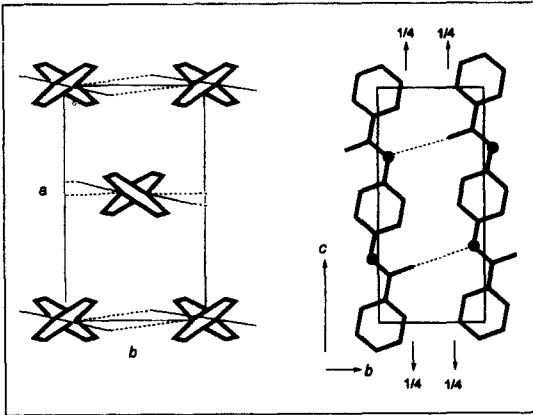


Figure 11. Crystal structure of PPTA.

35 nm의 간격마다 defect layer가 형성되어 있다. 배향된 fibril들은 tie fibril에 의하여 서로 연결되어 있다. Figure 12는 fibrillar 구조의 개략적 모델이다.

3.3. Skin-core 구조

아라미드 섬유의 구조는 skin-core 구조[16-18]로도 표현되는데, NaOH 용액으로 가수분해한 후 절단하여 SEM으로 그 구조를 확인할 수 있다(Figure 13). Panar[15]는 Figure 14의 간단한 skin-core 모델에서 섬유의 skin에서는 피브릴들이 섬유의 축방향과 균일하게 배향되어 있



Figure 13. Skin-core structure of PPTA fiber (NaOH etched Kevlar 29).

고 core에서는 피브릴들이 250 nm의 정수배에 해당하는 계단식으로 불안정하게 쌓여 배향되어 있음을 제시하였다. 섬유의 물리적인 성질은 주로 skin층에 의해 결정되며, 제조공정에서 가해지는 각 공정별 조건에 의해 skin층과 core층의 형상이 달라지게 되며, 이로 인해 섬유의 물리적 성질의 차가 발생한다. 이 skin-core 구조는 방사시 도우프의 외부가 받는 전단응력이 내부보다 크서 외부의 분자쇄들이 내부보다 더 잘 배향하기 때문에 생기는데 필라멘트의 굵기가 굵을수록 core 부분의 비율이 높아져 섬유의 강도를 저하시킨다.

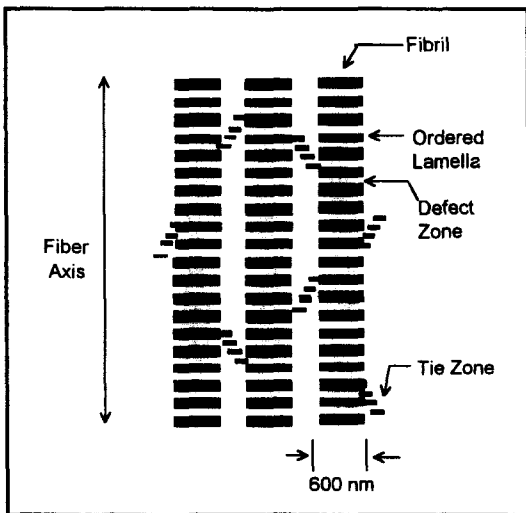


Figure 12. Fibrillar structure model of PPTA fiber.

3.4. Radical plated sheet 구조

또 하나의 구조적 특징은 radial plated sheet

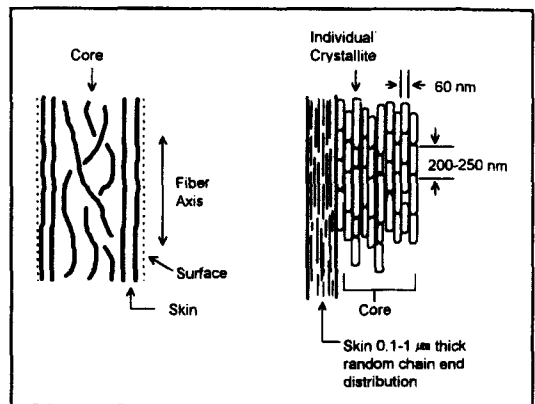


Figure 14. Skin-core structure model of PPTA.

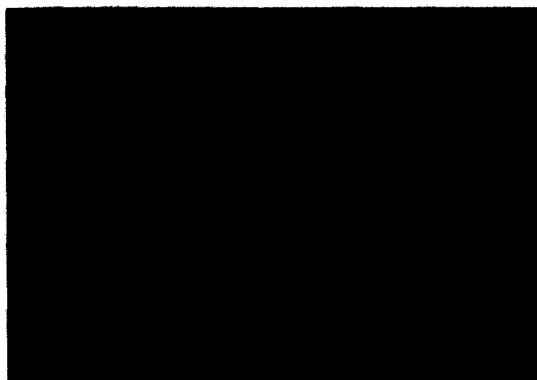


Figure 15. Plated structure of PPTA fiber.

구조[19, 20]로 되어 있다는 것인데, Dobb 등은 아라미드 섬유의 미결정의 크기 및 분포, 분자의 배향 및 결정구조의 연구에서, 아라미드 섬유는 피브릴이 섬유축에 대해 일정 각도의 zig-zag상으로 배향되어 있으며, 이것은 radial pleated sheet 구조의 원인이 된다고 했다. Figure 15는 cross polarized light field에서의 Kevlar 섬유의 사진이다. 이러한 구조적 특성은 섬유의 물성과 깊은 관계가 있는데, 아라미드 섬유의 강직성이나 직연쇄배좌, 분자간 수소결합, 높은 결정화도 및 배향도 등은 우수한 물성에 영향을 주는 인자들이지만, skin-core 구조 및 radial pleated sheet 구조는 우수한 물성에 역효과를 주는 인자들이다.

4. PPTA 아라미드 섬유의 성질

대표적인 PPTA 아라미드 섬유인 Kevlar는 일반적인 형태인 Kevlar를 비롯하여 Kevlar 29, Kevlar 49, Kevlar 69, Kevlar 149 등 여러 가지의 형태의 제품이 있다. 이중 Kevlar 49와 Kevlar 69, Kevlar 149 등은 일반 Kevlar를 열처리하여 Kevlar와 Kevlar 29에 비하여 높은 탄성률과 배향도를 가지고 있다. Table 2에서 Kevlar의 전형적인 물성을 나타내었다[21].

Figure 16의 변형-응력곡선(타이어 코드용)에 나타나 있듯이 Kevlar는 steel에 비하여 5배, nylon이나 polyester 및 glass에 비하여 2배 이상

Table 2. Typical properties of Kevlar aramid yarn

Denier	1500
Number of filament	1000
Specific gravity	1.44
Moisture regain (%)	7
Stress-strain properties	
Straight tests on conditioned yarn	
Breaking strength (lb)	73
Breaking tenacity (gpd)	22
Elongation at break (%)	4
Initial modulus (gpd)	475
Loop tests on conditioned yarn	
Breaking strength (lb)	70
Breaking tenacity (gpd)	10.5
Elongation at break (%)	2.3
Thermal properties	
Strength loss (% , after 47h) in dry air at 180°C	16
Shrinkage (%) in dry air at 160°C	0.2
Zero-strength temperature (°C)	455
Half-strength temperature (°C)	400
Specific heat (cal/g°C at 25°C)	0.4

의 강도를 가지고 있음을 알 수 있다. 또 넓은 온도범위에서의 초기탄성률도 polyester나 nylon에 비하여 3배, steel에 비하여 2배 이상의 높은 값을 가진다. Figure 17은 비인장강도 및 비인장탄성률을 나타낸 그림인데, 아라미드의 우수한 기계적 성질을 알 수 있고, 특히 무기섬유나 금속에 비하여 월등히 높은 강력을 나타냄을 알 수 있다.

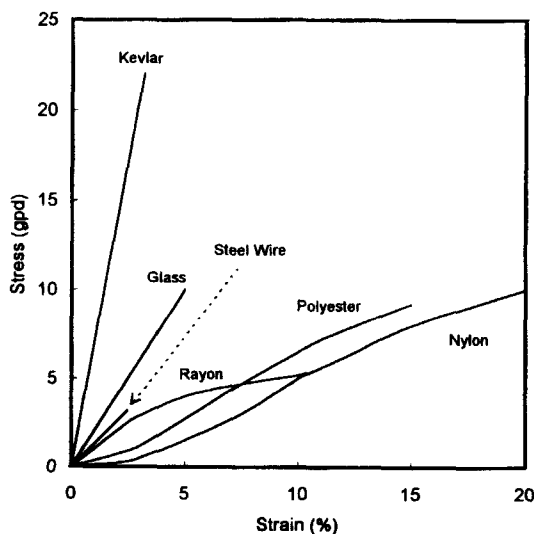


Figure 16. Stress-strain curves for various tire cords.

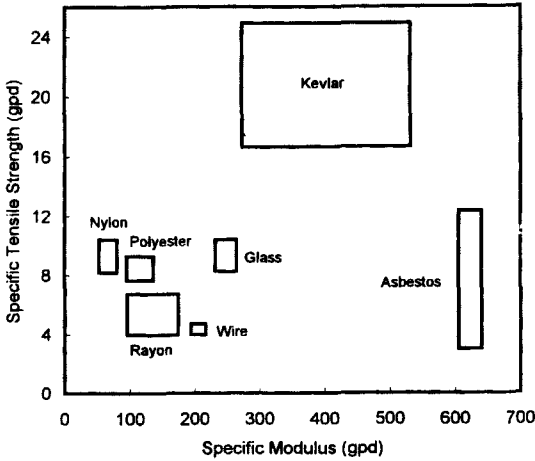


Figure 17. Specific tensile strength-modulus relationships for high tenacity fibers.

또 아라미드 섬유는 TGA의 결과(Figure 18)로서 알 수 있듯이 우수한 열안정성을 나타내고, 대부분의 유기용매에 대하여 높은 내약품성(Table 3)을 나타낸다. 그러나 강산이나 강염기에서는 PPTA 분자의 아미드기가 가수분해되어 원래의 우수한 성질을 잃게 된다.

많은 우수한 기계적 성질에 반하여 아라미드는 낮은 압축강도를 가지는데, 이것은 extended chain structure에서 기인하는 것으로 사슬들 사이의 수소결합과 낮은 van der Waals force이외에는 강한 면결합을 형성하는 힘이 없기 때문이다. 그래서 축방향의 압축이나 굽힘에 의하여 구조적인 파괴가 일어난다.

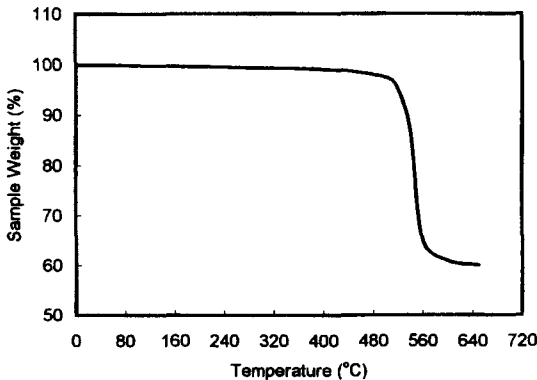


Figure 18. TGA of Kevlar 49 fiber; heating rate=2 °C/min, N₂ atmosphere.

Table 3. Chemical resistance of Kevlar 49 fiber

Chemical (24-hr exposure at RT)	Tensile strength retained (%)
Acids	
Acetic (99.7%)	No significant change
Hydrochloric (37%)	No significant change
Hydrofluoric (48%)	90
Nitric (70%)	40
Sulfuric (96%)	0
Bases	
Ammonium hydroxide (28%)	No significant change
Sodium hydroxide (50%)	90
Solvents	
Acetone	No significant change
Methyl ethyl ketone	No significant change
Toluene	No significant change
Other Chemicals	
Gasoline	No significant change
Salt water (5% solution)	99.5
Water, boiling (100 hr)	98

5. 용도 및 시장

5.1. 용도

지금까지 설명한 것처럼 아라미드 섬유는 일반적인 유기섬유와는 다른 우수한 성질을 바탕으로, 최초의 상업화 이후 원사 및 직물을 비롯하여 부직포, prepreg, staple 및 펄프 등의 형태로 크게 고무보강재, 복합재료, rope, cable, 방호 방탄용과 같은 산업자재의 용도와 석면 대체소재의 용도로 사용이 확대되고 있다.

고강도, 고탄성, 경량 및 치수안정성 등의 특징을 이용하여 용도개발 초기부터 개발에 주력한 타이어 코드와 같은 고무 보강재에의 적용은 현재 완전히 실용화되어, 스포츠용 자동차나 특수 용도의 타이어에 사용되고 있으나 너무 비싼 가격 때문에 일반 승용차나 트럭 등에는 아직 사용이 확대되지 못하고 있다. 우주 항공분야에서는 우주왕복선의 연료탱크를 비롯하여 압축강도가 요구되는 부분을 제외한 항공기의 화물 보관함, duct, 바닥재 등과 같은 내장재에 resin system의 형태로 사용되고 aramid/graphite의 ply-for-ply의 형태로 여러 외장부분에도 사용되고 있다. 군수분야에서도 아라미드 섬유는 탁월한 절단저항력을 인정받아 직물 또는 felt의 형태로 항공기

및 방탄조끼, 방탄헬멧 등에 널리 사용되고 있고 고탄성, 경량화가 요구되는 보트, 요트 등을 비롯하여 골프채, 테니스라켓, 낚싯대 등과 같은 스포츠용품에도 유리섬유와 같이 사용되고 있다. 또 아라미드의 저열연상수, 저열팽창계수, 열안정성, 고강력 등의 성질을 이용하여 PCB(printed circuit board) 등의 전기 전자재료에도 그 용도가 확대되고 있고, nylon이나 polyester에 비하여 2배 이상의 비인장강도를 가지고 있어서 우주·해양분야의 특수한 rope나 광케이블 등에도 사용되고 있다.

환경친화적 성격과 내열성, 내마모성, 고강도, 내약품성 등의 특징때문에 석면대체재로서 staple을 갈아서 만든 펄프의 형태로 브레이크 라이닝, 패드 및 가스켓 등에 사용량이 날로 증가하고 있다. 아라미드 펄프의 경우 Dupont이나 AKZO는 방사후 잘라서 staple을 만든 후 다시 graining하여 펄프를 만드는 공법을 채택하고 있으나, KOLON은 한국과학기술원과 공동으로 중합과 동시에 분자쇄들을 배향시키는 공정을 개발하여 중합 후 방사공정없이 직접 아라미드 펄프를 제조하여 최근에 상업화에 성공하였다 [22].

meta형 아라미드의 경우도 우수한 내열성과 전기절연성의 특징으로 그 용도가 확대되고 있는데, 현재 일반적인 형태의 보온재와 방화복을 비롯하여 전기자동차의 절연장치에 사용되며 프랑스의 고속자기부상열차인 TGV에 적용되어 안정성과 경량화를 실현하고 있다.

5.2. 시 장

산업의 선진화에 따라서 아라미드와 같은 고기능성 super 섬유 수요가 날로 증가하여 아라미드 섬유의 경우, 96년도 기준으로 전세계적인 생산규모는 meta형 아라미드가 약 10,000톤/년이고 para형 아라미드가 약 43,250톤/년(Dupont: 32,000톤/년, AKZO: 10,500톤/년, Teijin: 750톤/년)이다[23-25].

국내 아라미드 시장의 규모는 para형 아라미드의 경우, 94년에 360만 달러에서 95년에 약 510만 달러로 41.7%가 성장했고, 2000년에는

1000만 달러에 이를 것으로 전망되고 있다. meta 아라미드의 경우는 96년에 1500만 달러 정도의 수요가 있었다. 이렇게 국내시장의 아라미드 수요가 급증하고 있는 것은 석면의 규제에 따른 비석면 브레이크의 수요가 증가하고 있기 때문이다. 95년도 기준으로 국내수요의 구성비는 펄프형태로 적용되는 브레이크 라이닝, 패드 그리고 가스켓 등에 대한 수요가 약 70%, 산업안전용이 약 10%, 레저 스포츠용이 약 5% 그리고 기타가 약 15% 정도이다. 현재 공급업체별 시장 점유율을 보면 Dupont사의 Kevlar가 약 80%, AKZO사의 Twaron이 약 20%씩 각각 점유하고 있다.

세계시장의 동향을 보면, 석면대체용도의 수요 증가가 가장 높은 증가율을 나타내고 있으나 전체적인 수요구성비에서는 국내시장과는 약간 다른 동향을 나타낸다. 국내외시장에서 가장 큰 증가율을 나타내고 있는 석면대체용의 아라미드 펄프의 공급업체의 시장점유율을 보면 전세계적으로 Dupont이 약 75%, AKZO가 약 25% 정도 각각 점유하고 있고 용도 면에서의 구성비는 브레이크와 가스켓이 각각 50%씩 차지하고 있다.

6. 맺음말

지금까지 주로 PPTA 아라미드 섬유의 중합방법, 액정 도우프의 성질 및 액정방사방법, 아라미드 섬유의 성질과 용도 등에 대하여 설명하였으나, 이 이외에도 super 섬유의 개념을 가지는 섬유는 meta형 아라미드를 비롯하여 Kevlar와는 다른 구조를 가지는 para형 아라미드계인 Teijin사의 Technora, polyamide-imide 구조를 가지는 Rhone-Poulenc사의 Kermel, 액정 polyester를 방사하여 고기능성을 실현한 Hoechst-Celanese사의 Vectran, 초고분자량의 polyethylene을 사용하여 Kevlar보다 더 높은 강도를 발현하는 Allied-Signal사의 Spectra와 ICI사가 상업화에 성공한 polyetheretherketone(PEEK) 섬유인 ZYEK 등이 있다. 이와 같이 아라미드를 비롯한 여러 가지 super 섬유들은 현재 꾸준히 수요가 증가하고 있는 실정이나, 그들의 고기능성에도 불구하고

고 비싼 가격과 염색 등의 가공성의 부족과 제한된 용도 등으로 그 수요가 급격히 증가하고 있는 못하다. 이러한 가격 및 가공성의 문제를 해결하고 상용화를 위한 새로운 용도개발이 향후 아라미드와 같은 super 섬유가 발전할 수 있는 길일 것이다.

참고 문헌

1. H. H. Yang, "Aromatic High Strength Fibers", John Wiley & Sons, New York, 1989.
2. S. L. Kwolek et al., *Macromolecules*, **10**(6), 1390 (1977).
3. M. Panar, etc., *Macromolecules*, **10**(6), 1401 (1977).
4. N. V. Akzo, Br. Pat., 1,547,802(1979).
5. H. S. Yoon and T. W. Son, *Polymer(Korea)*, **9**(2), 89(1985).
6. B. Jingsheng et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1211 (1981).
7. P. W. Morgan, *Macromolecules*, **10**(6), 1381(1977).
8. KOLON Industries, *EP. Pat.*, 0,246,732(1987).
9. H. Blades, *U. S. Pat.*, 3,767,756(1973); 3,869,429 (1975).
10. H. van der Werff, *Chemical Fiber International*, **46**, 435(1996).
11. KOLON Industries, R & D Center Data.
12. M. G. Northolt, *Eur. Polym. J.*, **10**, 799(1974).
13. H. Tadokoro, *Sen-I Gakkaishi*, **31**(9), 279(1975).
14. K. Yabuki et al., *Sen-I Gakkaishi*, **31**(11), 524 (1975).
15. M. Panar, et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1955(1983).
16. R. L. Provost, *U. S. Pat.*, 4,144,023(1977).
17. L. Koropasek et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 2791(1977).
18. R. J. Morgan et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1757(1983).
19. M. G. Dobb et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 2201(1977).
20. L. S. Li et al., *J. Macromol. Sci-Phys.*, **B22**(2), 269(1983).
21. Brochure of Toray-Dupont Kevlar Co.
22. Trade mark: COSMORON.
23. 산업정책기술연구소, "2000년을 향한 산업기술 개발 수요", 인조섬유분야, 70(1996).
24. *화학저널*, 15(13/5) (1995).
25. Stan Davies, *ITB Nonwovens Industrial Textiles* **28**(3) (1995).