

비방사 적층구조 극미세섬유

김 병 철

1. 서 언

합성섬유의 역사는 인간이 누에가 고치를 만드는 현상을 모방하면서 시작되었다[1]. 현재까지 용융방사, 습식방사, 건식방사, 건습식방사, 겔방사, 상분리방사, 복합방사, 이형방사 등 다양한 방사기술이 개발되어 다양한 구조와 물성을 갖는 합성섬유가 제조되고 있다[2]. 의복용 섬유의 경우 인체가 느끼는 쾌적성과 우아한 태(drape) 때문에 천연섬유와 같은 구조를 갖는 섬유의 제조가 많은 관심하에 시도되어 왔다. 면, 마 등과 같은 천연 셀룰로오스 섬유는 cellobios가 축합되면서 분자쇄가 평행상태로 접근하여 섬유를 형성하므로 적층구조(laminated structure)를 갖는다.

섬유란 일반적으로 외관상 길이대 직경의 비가 큰 선상물질을 지칭하나 이것은 섬유에 대한 정확한 공학적 정의가 아니다. 섬유는 이와 같은 외관뿐만 아니라 물리적 및 기계적 특성을 보지할 수 있는 내부구조(internal morphology)를 가져야 하기 때문이다. 섬유를 이루는 고분자쇄는 섬유축 방향으로 배향(orientation)을 하게 되는데 이 배향구조가 열역학적으로 안정한 상태가 아닌 준안정상태(metastable state)이므로 이렇게 배향된 불안정한 분자쇄들을 유사 가교결합점(pseudocrosslink)역할을 할 수 있는 미세결정(crystallite)이나 동결질(rigid domain)로 안정화시켜야만 섬유로서의 의미를 가진다. 따라서 섬유란 단순히 가늘고 긴 물질을 지칭하는 것이 아니고 상기한 내부구조에 의해 열역학적으로 안정화된 길이대 직경의 비가 큰 선상물질을 의미한다.

비방사 합성섬유(unspun synthetic fiber)의 역사는 방사에 의하지 않고 섬유화(fibrillation)를 시

킬 수 있는 방법이 최초로 알려진 1960년대 초로 거슬러 올라간다[3,4]. 이 기술은 상용성이 없는 2성분계를 공압출(coextrusion)시킬 때 압출조건을 적절히 제어하여 분산된 상을 연신변형시키는 유변학에 근거를 두고 있다[6-8]. 이후 고상압출(solid-state extrusion)에 의해 비방사 합성섬유를 얻는 방법도 제시되었다. 그러나 이러한 방법에 의해 제조된 섬유는 장섬유를 얻기가 어렵고 전술한 내부구조도 완전하지 못해 비방사법에 의해 완전한 섬유를 얻기는 어려운 것으로 여겨졌다.

1980년대초 한국과학기술연구원에서 growth packing synthesis[8-10]라는 특수한 현장섬유화 축합중합법에 의한 고성능 아라미드섬유와 1990년대초 현장섬유화 동반압출(*in-situ* fibrillating extrusion)[11-14]에 의한 고성능 아크릴섬유를 얻으므로 비방사에 의해서도 완전한 내부 배향 결정구조를 갖는 장섬유가 얻어질 수 있음이 시사되었다[15]. 이후 현장섬유화 동반검화(*in-situ* fibrillating saponification)[16-18]에 의한 고성능 polyvinyl alcohol(PVA) 섬유의 제조공정도 개발되면서 비방사에 의한 섬유 제조기술이 일반화되고 있다. 본고에서는 현재까지 개발된 비방사법에 의한 섬유제조공정과 얻어진 섬유의 물성 및 구조적 특성과 이의 응용가능분야를 기술한다.

2. Growth Packing Synthesis에 의한 P-Aramid 섬유의 제조공정

천연펄프와 같은 구조를 갖는 *p*-aramid섬유는 pyridine과 금속할로젠화합물을 함유한 3급 아미드용매내에서 terephthaloyl dichloride(TPC)와

p-phenylene diamine(PDA)을 growth packing synthesis방법에 의해 축합중합시키므로써 얻어 지는데 전형적인 현장섬유화 중합공정은 다음과 같다[9]: 시약내의 물과 불순물을 4 Å 분자체 (molecular sieve)로 완전히 제거한다. 15.2 mL 의 pyridine과 6 g의 LiCl를 240 mL의 dimethyl acetamide에 녹인 후 6.48 g의 용융된 PDA를 녹인다. 이 용액에 12.24 g의 TPC를 격렬히 교반하면서 첨가하여 5~20초 이내에 중합을 완료시켜 poly(*p*-phenylene terephthalamide)(*p*-aramid)를 얻는다. 겔화직전 최종 중합단계에서 고분자쇄가 충분히 자라서 교반기축 주위에 배향되어 고밀도화될 때까지 반응물을 1~5초간 격렬하게 교반한 후 교반을 중지한다. Growth packing synthesis에서 중요한 공정요인은 수초내에 고분자량의 겔을 얻을 수 있기에 충분한 높은 중합속도와 겔내에서 분자배향에 의해 미세섬유소를 형성할 수 있을 만큼의 충분히 높은 겔 점도와 전단력이다. 전자는 용매계에 중합생성물인 HCl 제거제(acid acceptor)인 pyridine을 첨가하므로써 가능하며 후자는 전단 및 열이력(shear and thermal history)을 적절히 제어하므로써 가능하다. 겔이 형성된 후 수시간 동안 동요없이 방치하면 Figure 1과 같은 섬유덩어리가 형성된다. 이 섬유덩어리는 수많은 미세섬유가 적층구조로 응집된 것이므로 기계적 분리에 의해 펄프형 섬유로 얻어진다.

DuPont사[19-22]는 batch공정을 연속화 하는



Figure 1. Massive bundles of *p*-aramid fibers obtained by growth packing synthesis.

데 성공하였다. Figure 2에 도시된 연속식 growth packing synthesis공정은 다음과 같은 5단계로 되어있다[19]: (1) 무수 아미드용매내에서 TPC와 PDA를 중합시켜 용액을 만드는 단계; (2) 이 용액을 본성점도(inherent viscosity)가 1~4 g/dl일 때 고분자쇄가 압출방향으로 배향되어 있는 연신된 이방상 용액을 형성시켜 전단속도 100 sec⁻¹ 이하로 conveyor 위로 압출시키는 단계; (3) 이 이방상 용액을 고분자쇄 배향을 유지하기에 충분한 높은 점도가 되었을 때 생기기 시작하는 겔을 형성시키기 위한 배향단계; (4) 절단기로 겔을 일정한 길이로 자르는 단계; 그리고 (5) 겔로부터 *p*-aramid펠프를 분리하는 단계로 이루어진다.

DuPont사의 또 다른 연속식 growth packing synthesis공정은 중력에 의한 전단력(gravity-induced shear force)을 이용하는 방법으로 다음과 같은 4단계로 되어있다[20]: (1) TPC와 PDA의 중합단계; (2) 중합용액을 용액유동시 중력에 의한 전단력에 의해 용액내에서 고분자쇄가 배향하기에 적당한 5~75°로 기울어진 지지대위로 주입시키는 단계; (3) 이 용액을 겔이 형성될 때까지 지지대위에 유지시키는 단계; 그리고 (4) 겔로부터 *p*-aramid펠프를 분리하는 단계로 이루어진다. 이러한 현장섬유화 중합기술은 제조된 섬유의 구조적 잇점외에도 Figure 3에 나타낸 것과 같은 공정 단순화에 의한 원가절감 효과도 크다.

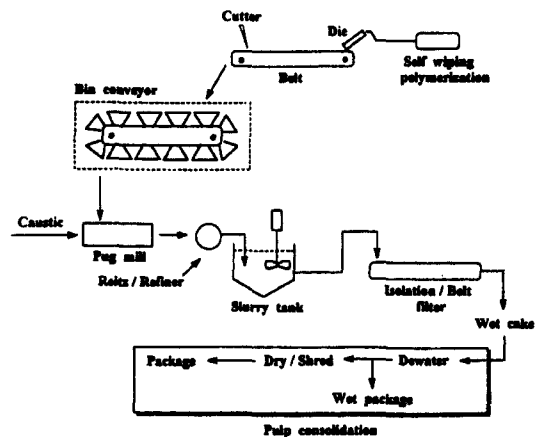


Figure 2. Continuous growth packing synthesis process of *p*-aramid by Du Pont.

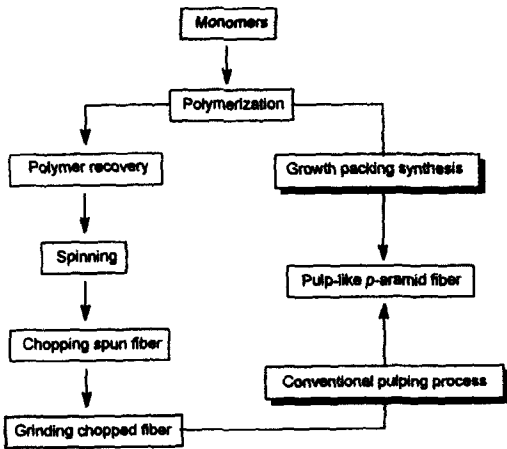


Figure 3. Comparison of *in-situ* pulping process of *p*-aramid via growth packing synthesis with conventional pulping process.

3. 현장섬유화 동반압출에 의한 Acryl섬유의 제조공정

아크릴 고분자는 강한 쌍극자 때문에 분자간력이 커 열에 의해 용융되지 않으나 물을 첨가하여 수화(hydration)시키면 용융이 가능하다[23]. 수화된 아크릴 용융체를 과냉각상태(supercooled state)에서 압출시키면 미세섬유다발로 된 압출물을 얻을 수 있는데 전형적인 공정을 기술하면 다음과 같다[11]: Acrylonitrile(AN) 함량이 80% 이상인 아크릴고분자를 AN 1 분자에 물 1 분자를 수화시킨 후 용융온도(T_m) 이상으로 가열하여 용융시킨 후 수화아크릴고분자의 T_m 과 결정화 온도(T_c)사이의 온도로 냉각시켜 과냉각용액을 얻은 후 직경 2 mm의 원형금형이나 두께 1.5 mm인 slit금형을 통해 압출시키면 Figure 4와 같이 미세섬유가 압출방향으로 균일하게 배향적층된 섬유다발로 된 고배향의 압출물이 얻어진다. 이 압출물을 기계적으로 분리하면 천연 셀룰로오스 섬유와 같은 적층구조를 갖는 아크릴 섬유가 얻어진다.

과냉각 수화아크릴 용융체를 형성하는 온도영역은 Figure 5과 Figure 6에 나타나 있듯이 각각 수화된 물의량과 가소제 그리고 공중합체 조성에 의해 결정된다[24,25]. 이 현장섬유화 압출공정에서는 Figure 7에 나타나 있듯이 과냉각 조건

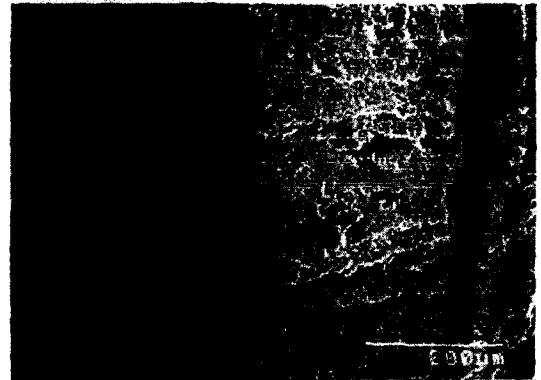


Figure 4. Microfibrillated morphology of *in-situ* pulped acrylic extrudate.

설정이 매우 중요하다. 실제 압출온도가 과냉각 상한온도 이상이 되면 분자배향이 거의 이루어지지 않고 발포된 압출물이 얻어진다[11]. 이 공정은 압출기에 의해 연속화될 수 있는데 전형적인 연속식 현장섬유화 압출공정이 Figure 8에 예시되어 있다[13].

이 현장섬유화 압출공정의 특징은 Figure 9에 나타나 있는 공정단순화에 의한 원가절감 뿐만

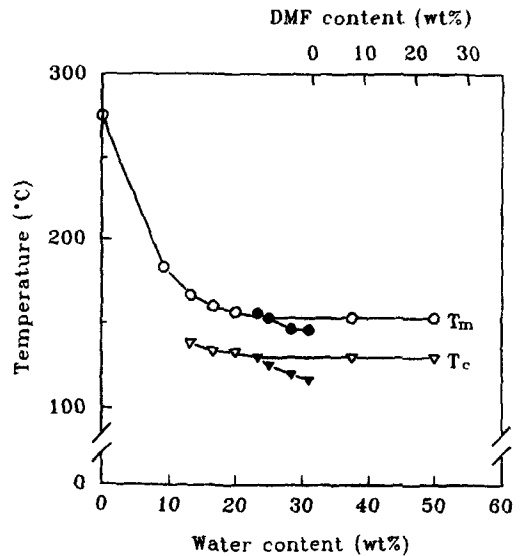


Figure 5. Effect of plasticizing system on T_m and T_c of hydrated acrylic polymer (acrylonitrile/vinyl acetate=88/12 by wt.; water content 23 wt.%): Open symbols represent acrylic polymer containing only water and closed symbols stand for acrylic polymer containing water and DMF.

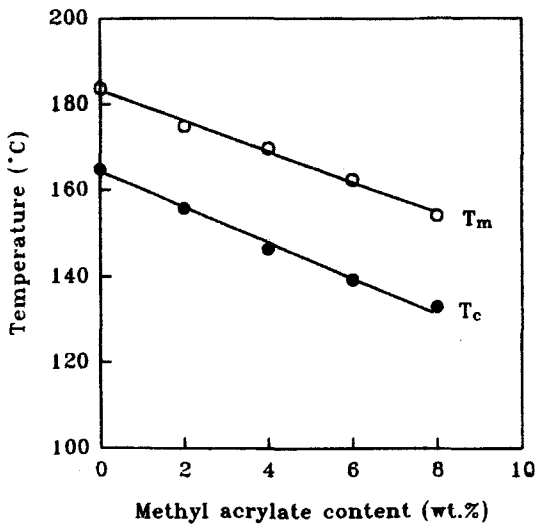


Figure 6. Effect of copolymer composition on T_m and T_c of hydrated acrylic polymers.

아니라 dimethyl formamide나 질산 등과 같은 유해한 용매대신 물을 사용하므로써 공해를 방지하는 장점도 있다.

4. 현장섬유화 동반검화에 의한 PVA 섬유 제조공정

PVA는 vinyl alcohol이 tautomer인 acetalde-

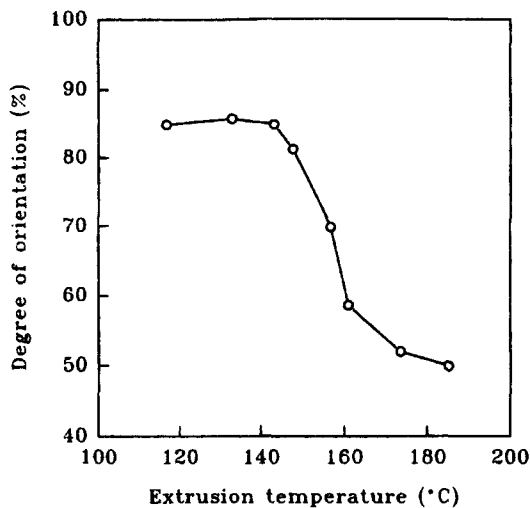


Figure 7. Variation of degree of orientation *in-situ* pulped acrylic fiber with extrusion temperature.

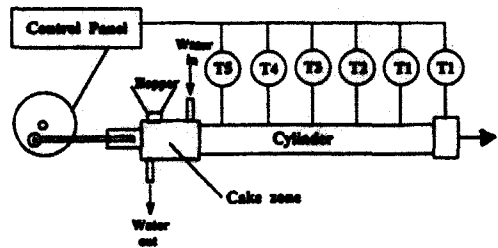


Figure 8. Typical temperature profile in ram-extrusion of hydrated acrylic polymer (acrylonitrile/vinyl acetate=88/12 by wt.; water content 23 wt.%): T₁=155, T₂=165, T₃=170, T₄=165, and T₅=130°C.

hyde로 전이하는 특성 때문에 polyvinyl acetate (PVAc)나 polyvinyl pivalate(PVPi)와 같은 polyvinyl ester전구체를 합성한 후 이를 검화시켜 제조한다.

Syndiotactic diad 함량이 60% 이상으로 높은 PVPi를 중량비가 90/10인 dimethyl sulfoxide (DMSO)/물에 녹여 potassium hydroxide로 검화시키면 Figure 10과 같은 PVA 섬유가 얻어진다[17,18]. 이 현장섬유화 동반검화 현상은 syndiotactic diad 함량이 64%인 PVPi의 검화에서만 나타나고 syndiotactic diad 함량이 52% 정도인 PVAc의 검화과정에서는 나타나지 않는다. 이것은 두 고분자의 유연학적 특성 차이로 설명될 수 있다. 두 고분자의 syndiotactic diad함량 차이

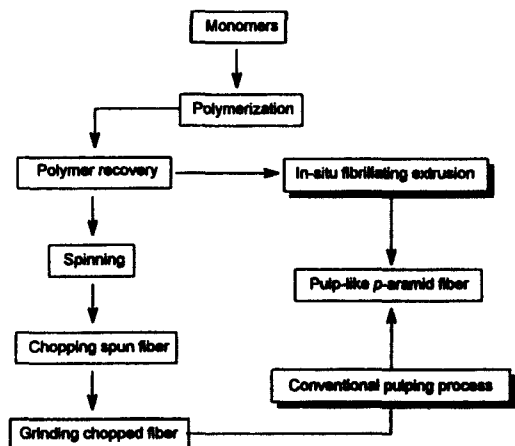


Figure 9. Comparison of *in-situ* pulping process of acrylic polymer via *in-situ* pulping extrusion with conventional pulping process.



Figure 10. Scanning electron micrograph of *in-situ* pulped PVA fiber.

는 10~12% 정도이나 이로 인한 유변학적 특성 차이는 극적으로 다르다. 비슷한 분자량을 가진 PVAc와 PVPi를 DMSO에 녹인 2 wt.% 고분자 용액의 유변학적 특성을 보면 PVAc의 경우 낮은 전단영역에서 Newtonian flow region을 나타내나 PVPi의 경우에는 yield behavior를 나타낸다[16]. 동적전단 상태하에서의 분자완화시간 (relaxation time)도 PVPi가 PVAc보다 10~100 배 더 길다. 이와 같은 결과로 미루어 현장섬유화 동반검화공정에서의 분자쇄배향은 mesophase형성에 따른 자발적배향으로 추정되고 있다[18].

5. 비방사 적층구조 극세사의 구조적 특성 및 응용가능성

비방사법에 의해 얻어지는 섬유는 기존의 방사로 제조된 합성섬유와는 달리 길이방향으로 고분자쇄가 배열된 단사(strand)구조보다는 수많은 극세섬유가 평행하게 물리적으로 응집된 적층구조를 갖는다.

Growth packing synthesis에 의해 얻어진 비방사 *p*-aramid 섬유의 경우 Figure 11에 나타나 있듯이 천연석면과 그 구조가 매우 비슷하다[9,10]. 즉, 비방사 *p*-aramid 섬유는 균일하고 극세 피브릴화된 미세구조를 갖고 있는 반면에 고분자를 합성한 후 방사하여 절단, 피브릴화시킨 DuPont사의 Kevlar™ 펄프는 피브릴화가 덜된 필라멘트 구조가 관찰된다. 비방사 *p*-aramid 섬유는 바늘끝 모양과 불규칙적인 단면을 갖는 연신

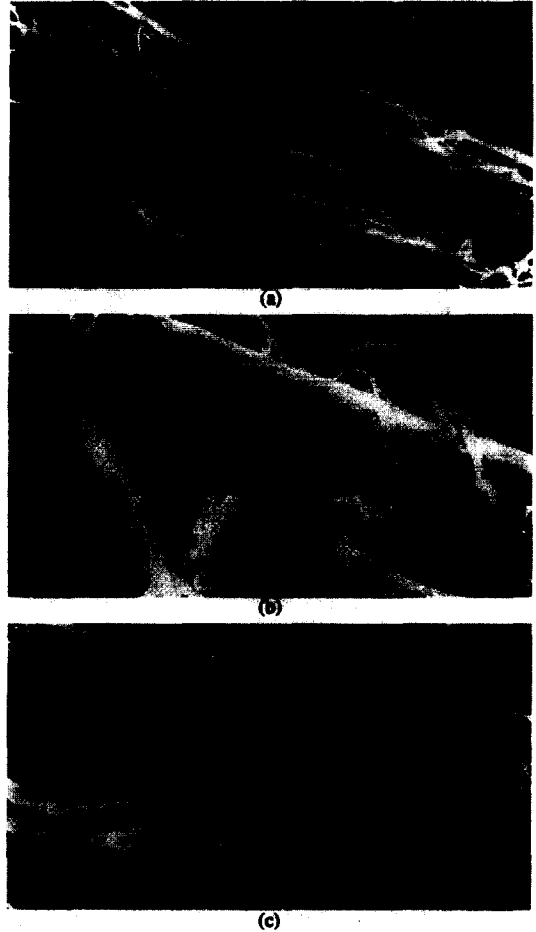


Figure 11. Physical form of (a) asbestos, (b) Kevlar™ pulp, and (c) *in-situ* pulped *p*-aramid fiber.

된 리본과 같은 모양으로 된 개개의 단위 섬유로 구성되어 있으며 섬유직경은 2~100 µm이고 길이는 1,000~50,000 µm이다. 구성단위섬유의 직경은 1~5 µm이고 길이는 500~2,000 µm이다. X-ray 실험결과로부터 계산된 결정화도는 50% 이상이고 배향각은 25° 이하, 그리고 겉보기 미결정(apparent crystallite) 크기는 50 Å 이상이다[8]. 비방사 *p*-aramid 섬유는 기존의 방사로 얻어진 섬유단면에서 뚜렷하게 관찰되는 Maltese cross를 나타내지 않는다. 두께가 0.2 m인 섬유 시편 단면의 한점을 시편축을 중심으로 360° 회전시키면 밝은 위치와 어두운 위치가 45° 마다 번갈아 관찰된다. 이것으로부터 비방사 *p*-aramid

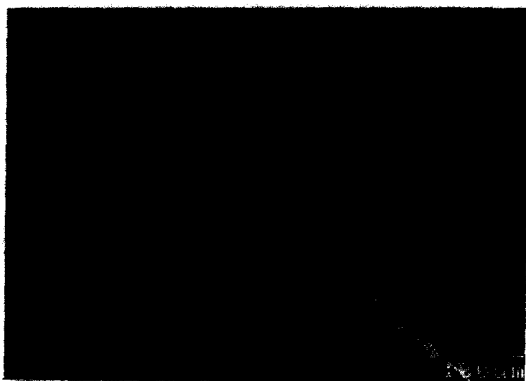


Figure 12. Scanning electron micrograph of *in-situ* pulped acrylic fiber.

섬유가 섬유축과 수직방향으로 평행사변형 망상조직(parallelogram network)을 형성하고 있음을 알 수 있다[9,10]. 이 평행사변형 망상조직 구조는 방사, flash방사, 전단침전(shear precipitation) 등 기존의 pulping공정에 의해 얻어진 합성펄프에서는 관찰되지 않는다. DuPont사의 연속식 현장섬유화 중합에 의해 얻어진 비방사 *p*-aramid 섬유의 섬유직경이 1~150 μm , 길이가 2,000~350,000 μm , 결정화지수(crystallinity index)가 50% 이하, 그리고 결정크기가 50 \AA 이하이다. 이 *p*-aramid 섬유는 방사에 의해 제조된 Kevlar™ 섬유보다 표면적이 커 2 m^2/g 이상이다[19,20].

현장섬유화 동반압출공정에 의해 얻어진 아크릴섬유는 Figure 12에 나타나 있듯이 천연 셀룰로오스섬유와 흡사한 구조를 갖고 있다. 비방사 아크릴섬유는 현장 섬유화동반 압출시 미리 조직화된 구조(preorganized domains)가 결정 배향되면서 얻어지므로 평행 섬유소로 구성된 미세섬유화된 구조를 나타낸다[26]. X-ray 회절실험으로부터 섬유의 배향도는 80~97%이고 섬유상의 결정구조가 포함되어 있음을 알 수 있다. 이 비방사 아크릴섬유는 길이분포가 5 mm부터 수 m에 달하며 굵기는 5~500 μm 이다. 이 아크릴 섬유는 방사된 아크릴섬유보다 중량에 대한 표면적비가 이해적으로 크다. 통상 비표면적이 1~50 m^2/g 이다. 이 비방사 아크릴섬유의 물성은 아크릴공중합체의 화학조성 및 분자량 등에 의

해 크게 변하나 통상 인장강도가 10~70 kg/mm^2 , 탄성률이 300~1,500 kg/mm^2 , 그리고 연신율이 5~20%이다[11].

현장섬유화 동반검화에 의해 얻어진 섬유는 배향 및 결정성이 매우 높으며 섬유의 크기와 물성은 가공조건과 전구체고분자의 분자량과 syndiotactic diad합량의 영향을 받는다. 통상 얻어지는 PVA 섬유의 굵기는 1~50 μm 이고 길이는 30 cm에 달한다. 수평균분자량이 17,000인 PVPi로부터 얻어진 PVA 섬유는 연신과정이 없이도 16 g/den의 높은 기계적 강도를 나타낸다[18].

상기한 바와 같이 비방사 합성섬유는 극세사의 적층구조로 되어 있어 비표면적이 큰 특성때문에 분리나 절연용소재로 특히 유리하다. 섬유구조적 잇점외에도 이 비방사 섬유는 전자재에서의 발암성인 석면을 대체할 수도 있다. 비방사 *p*-aramid 섬유의 경우 전기 및 고온절연체나 브레이크, 가스켓, 필터 등에 사용될 수 있으며 비방사 아크릴섬유는 합성종이나 부직포에 사용될 수 있다. 또한, 이러한 비방사 합성섬유는 우수한 내부구조로 인해 탄소섬유의 전구체로도 사용될 수 있다[27]. 특히, 큰 비표면적을 고려하면 활성 탄소섬유 제조에 유리할 것으로 예상된다.

참고문헌

1. R. W. Moncrieff, "Man-Made Fibers", 6th ed., Newnes-Butterworth, London, 1975.
2. A. Ziabicki, "Fundamentals of Fiber Formation", John Wiley & Sons, London, 1976.
3. U. S. Pat., 3,097,991 (to Union Carbide) (1963).
4. U. S. Pat., 3,099,067 (to Union Carbide) (1963).
5. H. B. Chin and C. D. Han, *J. Rheol.*, **23**, 557 (1979).
6. B. C. Kim, S. S. Hwang, S. M. Hong, and Y. Seo, "ACS Symposium Book Series: Liquid-Crystalline Polymer Systems Technological Advances" (A. I. Isayev Ed.), pp.118-141, American Chemical Society, Washington D.C., 1996.
7. L. M. Robeson, R. J. Axelrod, M. R. Kitteck and T. L. Pickering, *Polym. News*, **19**, 167(1994).
8. U. S. Pat. 4,511,623 (to KIST) (1985).
9. H. S. Yoon, *Nature*, **326**, 580(1987).
10. H. S. Yoon, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **174**,

- 187(1990).
11. *U. S. Pat.* 5,219,501 (to KIST) (1993).
 12. *U. S. Pat.*, 5,589,264 (to KIST) (1996).
 13. *Korean Pat.*, 081392 (to KIST) (1995).
 14. *U. S. Pat.*, Appl. No. 08/128,657 (to KIST) (1993).
 15. B. C. Kim in "Polymeric Materials Encyclopedia" (J. C. Salamone Ed.), Vol. 4, pp.2530-2539, CRC Press, New York, 1996.
 16. W. S. Lyoo, B. C. Kim, and W. S. Ha, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1259(1997).
 17. W. S. Lyoo, W. S. Ha, and B. C. Kim, "Rheological Characterization of *in-situ* Fibrillation during Saponification of Polyvinylpivalate", PPS-13, 7-C, New Jersey, Jun. 10-13, 1997.
 18. W. S. Lyoo, B. C. Kim, and W. S. Ha, *Macromolecules* (submitted).
 19. *U. S. Pat.*, 5,028,372 (to Du Pont) (1991).
 20. *U. S. Pat.*, 5,106,560 (to Du Pont) (1992).
 21. *U. S. Pat.*, 5,084,136 (to Du Pont) (1991).
 22. *U. S. Pat.*, 5,202,184 (to Du Pont) (1993).
 23. D. J. Throne, V. J. Gough, and G. Hipkiss, *Fiber Sci. Technol.*, **3**, 119(1970).
 24. B. G. Min, T. W. Son, B. C. Kim, C. J. Lee, and W. H. Jo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 457(1994).
 25. B. G. Min, T. W. Son, B. C. Kim, and W. H. Jo, *Polym. J.*, **24**, 841(1992).
 26. B. C. Kim and B. G. Min, "In-situ Pulping of Acrylic Polymers via Mesophase Formation", PPS-11, pp.199-200, Seoul, Korea, Mar. 27-30, 1995.
 27. *U. S. Pat.*, 5,401,576 (to KIST) (1995).