

아라미드 섬유소재 개발

한인식

(주)코오롱 중앙기술원 헤라크론 연구소

1. 서 론

아라미드(aramid)란 지방족 폴리아미드(aliphatic polyamide)의 대표적인 nylon과 대별되는 용어로서, 1971년 방향족 폴리아미드 섬유를 최초로 개발한 미국 DuPont사에 의해 제안된 후, 1974년 미국 연방통상위원회로부터 받아들여진 방향족 폴리아미드(aromatic polyamide)의 일반적인 표현이다. 용어상의 정확한 의미는 "85%이상의 아미드기(CO-NH)가 두 개의 방향족 고리에 직접 연결된 합성 폴리아미드로부터 제조된 섬유"로 규정하고 있다. 아라미드 섬유는 크게 메타계와 파라계로 대별되며, 메타계는 내열성이 필요한 소재에, 파라계는 강도가 필요한 소재에 사용되고 있다. 특히 파라계 아라미드 섬유는 인장강도 20 g/d 이상, 인장탄성률 500~1,100 g/d 정도의 고강력을 갖고 있을 뿐만 아니라, 분해온도 400 °C이상의 고내열성과 -160 °C에서도 섬유의 특성을 유지하는 우수한 내한성, 절연성 그리고 내약품성을 나타내는 첨단소재이다. 본 섬유는 nylon의 개발이후 고분자계에서 가장 획기적인 발명으로 받아들여지고 있다. 아라미드 섬유는 일반적인 유기 섬유와는 다른 우수한 성질을 바탕으로 최초의 상업화 이후, 원사 및 직물을 비롯하여 부직포, UD laminating, staple 등의 형태로 크게 섬유보강 고무 복합재료 등의 각종 복합재료, 로프, 케이블, 방탄방호용과 같은 산업자재의 용도로 자동차, 우주항공, 정보통신, 국방 등 다양한 관련 산업분야에서 사용

이 확대되고 있는 고부가 소재이다.

파라계 아라미드 섬유는 미국의 DuPont사, 일본의 Teijin사에 의해 과점 되어 있어 전량 수입에 의존하고 있으며, 양사는 기술 경쟁력유지를 위해 2세대, 3세대의 초고성능 섬유를 지속적으로 개발하고 있다. 그리고 아라미드는 가격대비 성능비가 우수하기 때문에 세계적으로 산업용 섬유 및 초고성능 섬유시장에서의 비중이 증가될 것으로 예상되고 있다[1].

본 고에서는 주로 파라계 아라미드 섬유소재의 개발에 관하여 살펴보고자 한다.

2. 아라미드 섬유 소재의 개발 및 기술 동향

2.1. 소재의 개발과정

아라미드 섬유소재의 제조기술을 확보하고 있는 국가는 미국과 유럽, 일본 등이다. 먼저 개발 역사를 살펴보면, 1950년대 중반부터 유리의 강성과 석면의 내열성을 지닌 섬유, 즉 기존섬유의 단점을 개선하기 위한 연구가 미국 DuPont사, Monsanto사, Celanese사, 네덜란드 Akzo사, 일본 Teijin사 등에 의하여 활발하게 추진되었다. 그 결과 1967년에 DuPont사에 의하여 최초로 poly(m-phenylene terephthalamide)를 화학구조로 한 고내열성을 지닌 meta형 아라미드 섬유가 12년간의 연구 끝에 Nomex라는 상품명으로 출시되었고, 그 후 일본의 Teijin사가 동일구조를 가진 메타형 아라미드를 Conex라

는 상품명으로 개발하여 1979년에 상업화하였다. 이 메타형 아라미드는 우수한 내열성 및 난연성을 지니고 있었지만, 강도, 신도, 탄성률 등의 물성에서는 기존의 폴리에스터 섬유 등과 큰 차이가 없었다. 이후 메타형 방향족 폴리아미드의 단점을 보완하기 위한 연구가 계속 진행되어, 1965년 DuPont에 근무하는 Kwolek에 의해서 dialyl amide 용매에서 p-phenylene diamine과 terephthaloyl chloride의 저온중합법이 개발 되었으며, 1972년에 들어 고내열성, 고난연성, 고강도, 고탄성 및 우수한 내약품성을 지닌 파라계 아라미드 (poly (p-phenylene terephthalamide)) (PPTA)가 Kevlar라는 상품명으로 상용화되었다[2]. 파라형 방향족 폴리아미드는 내열성 및 난연성을 가질 뿐 아니라 메타형에서는 찾아볼 수 없는 고강도 섬유로 제조될 수 있는 특성을 갖는다. 이어 방향족 폴리아미드 공중합체, 코폴리(3,4-디페닐에테르/파라-페닐렌테레프탈아미드)[copoly (3,4-diphenyl-ether /p-phenylenetelephthalamide), DPE/PPTA]로 된 고강도 아라미드섬유인 테크노라(technora)가 일본 teijin사에 의해 1987년에 개발되어 시판되었다. technora는 kevlar대비 인장강도, 마모성, 내수성 등에서 우수한 물성을 보이고 있다. 그러나 높은 온도 및 전단응력 하에서는 치수안정성이 떨어지는 결과를 보인다[3]. 또한 Kevlar와 동일한 구조를 가진 Twaron이 Akzo사에 의하여 1986년에 상품화되었다. 이외의 파라형 아라미드섬유로서는 PRD-49 [poly(p-Benzamide), PBA], 몬산토사의 X-500 [poly (p-amino- benzhydrazide terephthalamide), PBHT] 등이 내열, 내연성과 함께 고강도, 고탄성률을 갖는 섬유로 알려져 있으나 제조상의 난점 때문에 시험

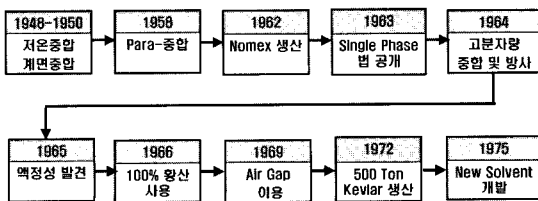


Figure 1. 기술 개발의 과정.

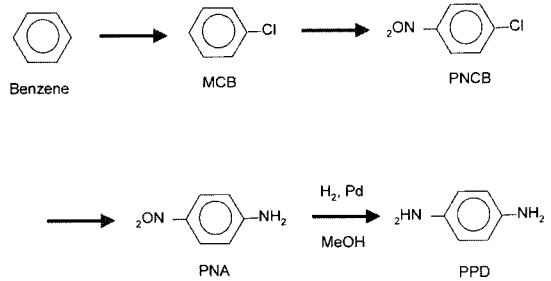


Figure 2. PPD 제조 방법.

적 단계에서 그치고 말았다. 아라미드의 개발에 있어서 주요 과정을 Figure 1에 나타내었다[4].

2.2. 파라계 아라미드의 제조 및 기술

파라계 아라미드인 Kevlar와 Twaron의 제조 시 사용되는 단량체는 p-phenylene diamine(PPD)과 terephthaloyl chloride(TPC)이다. PPD는 염료로도 사용되는 원료이며, TPC는 아라미드 외의 용도가 제한적인 원료이다. PPD 및 TPC의 제조 방법을 각각 Figure 2, 3에 나타내었다.

중합 공정은 염이 첨가된 알킬 아미드 용매 하

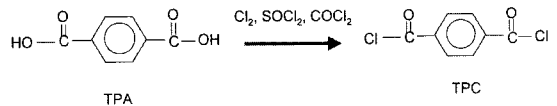


Figure 3. TPC 제조 방법.

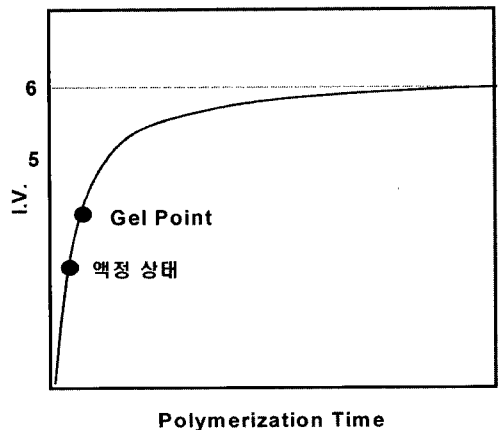


Figure 4. 중합시의 분자량 및 상변화.

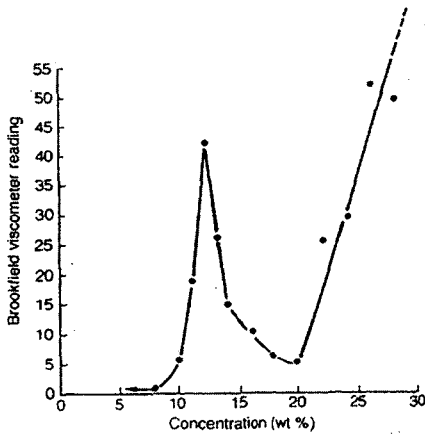


Figure 5. Viscosity vs. Polymer concentration of PPTA/H₂SO₄ solution.

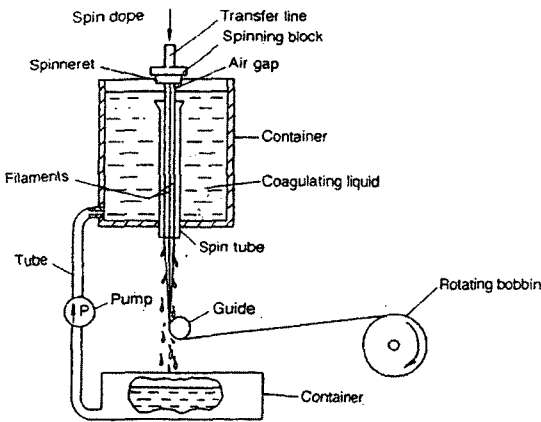


Figure 6. Dry-jet wet spinning process.

에 PPD를 투입하여 예비 용액을 제조하는 공정, TPC를 투입하여 저온 용액중합을 하는 공정으로 이루어진다. Figure 4에 나타낸 바와 같이 중합이 진행됨에 따라 저 분자량에서 액정성을 나타내며 일정 분자량 이상이 되면 상전이가 일어나 겔을 형성하게 된다. 이러한 특성으로 인하여 PPTA는 직접방사에 의하여 섬유 제조가 어려우며, 용매 회수를 위한 세정 및 건조공정을 거친 후 얻어진 폴리머를 황산에 용해하여 dope를 제조하며, 탈포, 여과를 거친 후 방사하여 섬유를 제조한다. 용액 중합이 완료된 상태에서 용매와 함께 직접 방사가 가능한 중

합물을 제조하는 다수의 특이점이 존재하지만, 그러한 중합체 제조를 위한 모노머를 경제적으로 생산하는 데는 한계가 있다. Figure 5에는 PPTA 폴리머를 황산에 용해시킬 때의 점도 변화를 나타내었다. dope내의 폴리머 농도가 증가함에 따라 점도가 상승하며, 임계 농도 이상에서 액정형성 특성에 의해 점도 저하를 보이며, 20%에서 최저 점도를 가진다. 이 특성은 섬유의 형성 및 고강도 섬유제조, 생산성 향상에 주요한 역할을 한다. 이러한 이방성 용액은 고분자 사슬이 거의 평행하게 배열된 액정상이므로 이 용액에서 방사된 섬유는 고분자 사슬이 배열된 상태로 응고액 중에서 고화되기 때문에 등방성 용액에서 방사된 섬유보다 물리적 성질 및 구조적 성질이 상당히 향상되어 열연신 등 후처리를 하지 않아도 고 탄성률, 고 배향을 갖는다[5]. Figure 6에는 dry-jet wet spinning의 개념도를 나타내었다. 방사되는 dope는 구름에서 100,000/sec 이상의 shear rate에 의해 배향된 후 10 mm정도의 air gap에서 인장에 의해 추가로 배향이 이루어진다. Figure 7에

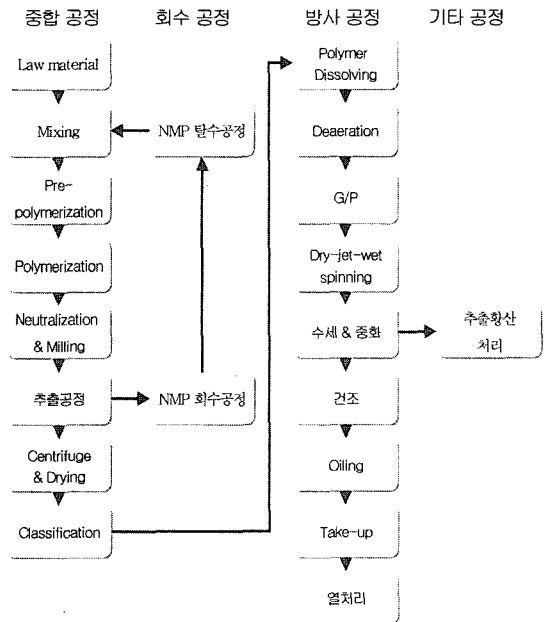


Figure 7. 파라계 아라미드 제조공정도.

는 파라계 아라미드의 제조 공정도를 나타내었으며, 중합 공정의 대표적인 기술로는 반응 당량 비 최적 조절 기술, 고분자의 용해도 조절 기술, 반응온도의 조절, 혼합 기술 등이 있으며, 방사 공정의 대표적인 기술로는 액정방사를 위한 dope의 안정성 유지 기술, 액정방사를 통한 배향 제어 기술 및 건·습 식방사 기술, 열처리 기술 등이 있다. 그리고 이에 못지않게 중요한 부문이 설비기술이라 할 수 있다. 원부원료의 정량투입과 극미량 조절이 가능한 설비 기술, 고분자의 용해도 조절 및 균일혼합이 가능한 최적의 설비설계 기술, 액정방사가 가능한 구급 및 관련설비 배치 및 제작기술 등이 주요 기술이다. 또한 경제적인 용매 회수기술도 필요하다.

소재의 합성측면에서 아라미드는 분자구조설계의 표준모델로 알려질 만큼 중요한 위치를 가지고 있으며, 소재 자체로서도 높은 물리적, 화학적 특성을 보여 주는 대표적인 예라고 할 수 있다. 일반적으로 방향족 diamine과 방향족 dicarboxylic acid chloride의 조합으로부터, 저온용액 증축합 또는 개량 계면중합법에 의해 합성, 제조한다. 이 때 산 성분으로 tetra-carboxylic acid로 대체하면, 고내열성 고분자 재료로 잘 알려진 polyimide 소재가 얻어지며, amine을 tetra-amine으로 바꾸면 polybenzimidazole이 얻어지며, 또한 4 관능성 모노머들을 조합하여 반응하면 ladder polymer를 합성할 수 있다. 이들 반응은 방향족 복소환상 고분자의 합성법으로서 매우 중요하며, 방향족 diamine 대신에 diisocyanete를 사용하여 아라미드와 polyimide를 합성, 제조하는 방법도 그 중요성이 날로 증가하고 있다.

소재의 제조를 위한 기술적인 측면에서 아라미드 제조 기술은 분자량분포의 균일성을 제어하기 위한 설비기술과 dry-wet spinning으로 대표되는 고속습식방사기술 등의 기술결정체라고 할 수 있다. 또한, 용액중합의 특성상 용매의 회수공정 설계와 중합단량체의 정제기술 등 정밀화학공정과 열처리 및 연사기술, 고무접착, 기타 산업계의 하이테크 기술개발에 미치는 영향력이 높은 편이다.

현재 우리나라의 아라미드 섬유소재 및 이의 제조와 관련된 기술은 매우 초보적인 단계에 있으며, 국내 생산이 전무한 상태이므로 섬유소재 전량을 수입에 의존할 수밖에 없는 실정이다. 더구나 파라계 아라미드 섬유 제조기술은 기술도입이 거의 불가능하기 때문에 결국 독자적인 기술개발 없이는 기술획득이 불가능하다고 판단된다. 단, 파라계 아라미드 섬유소재를 활용한 후가공은 지속적으로 선발국가로부터 소재를 수입하여 진행하고는 있지만, 그 양이 적은 수준이며 섬유원료 수급에도 상당한 어려움을 겪고 있다.

후가공 기술도 일반성능의 파라계 아라미드 섬유를 이용한 정변품 제작에 대해서는 거의 기술적으로 완성수준에 도달했으나, 다양한 용도에서의 적용은 아직까지 선발국가 대비 미진한 상황이며, 파라계 아라미드 섬유의 후가공 기술에 대해서는 그 연구 실적이 전무한 상황이다.

2.3. 특허 동향

아라미드 소재의 제조에 관련된 기술은 특허에 기술된 사항 외에는 공개 되지 않기 때문에 기술내용 파악이 용이하지 않다. 아라미드와 관련된 미국 출원 및 등록 특허 동향파악을 통해 기술의 개발 과정을 살펴보고자 한다. 본 특허 분석은 아라미드 관련 해외 기술동향을 알아보기 위하여, (주)웍스의 데이터베이스를 근거로 웍스 특허검색 엔진을 사용하여 (주)코오롱에서 조사하였다. 조사한 데이터 베이스의 기간은 1976년 1월부터 2004년 12월까지로 하였으며, 조사대상을 미국출원특허로 하였다. 아라미드 관련 키워드로 특허 검색 후, 파라계 아라미드의 소재 분야 특허와 아라미드의 용도 분야 특허로 세부 분류하였다.

우선 아라미드 관련 특허의 전체 및 소재, 용도 관련 특허의 연도별 특허 출원 현황 Figure 8을 살펴보면 아라미드 관련 특허는 70년대부터 80년대까지는 점진적으로 증가하다가, 90년대 중반과 2000년대 초에 급격히 증가하여 오늘에 이르고 있다. 이

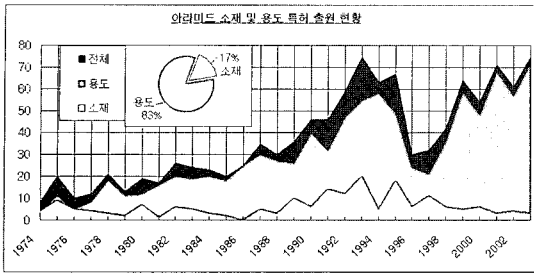


Figure 8. 아라미드 소재 및 용도 특허 출원 현황.

를 다시 아라미드 소재 특허와 용도 특허로 나누어서 살펴보면, 용도 특허가 전체의 약 83%로서 아라미드 관련 특허의 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있다. 또, 전체 특허 출원의 그래프 모양을 용도 특허의 그래프가 결정하고 있는 것으로도 알 수 있다. 특히, 주목 할 것은 아라미드 소재 특허가 90년대 말부터는 상당히 감소하여 1년에 한 두건 정도로 출원되고 있는 반면에 용도 특허는 급격히 증가하여 아라미드 개발 이래 최고의 출원 건수를 기록하고 있는 것을 볼 때, 아라미드의 수요는 엄청나게 증가되고 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 아라

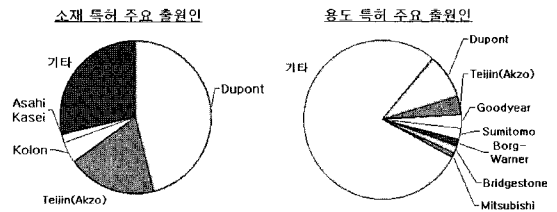


Figure 9. 특허의 주요 출원인.

미드 소재 특허와 용도 특허의 주요 출원인을 살펴 보면 Figure 9와 같다.

아라미드 소재에 대한 특허는 DuPont이 약 47%로서 압도적인 우위를 차지하고 있으며, Akzo사를 인수한 Teijin사가 약 19%로 그 뒤를 따르고 있다. 즉, 소재 관련 특허 출원 중 약 66%가 양사에 집중되어 있는 가운데 나머지 약 34% 정도가 후발 개발업체가 차지하고 있다. 특히, 국내 기업으로서는 유일하게 (주)코오롱이 전체의 약 4%를 출원하고 있다.

용도 특허의 주요 출원인으로서의 소재 기술을 보유하고 있는 DuPont사와 Teijin사가 여전히 강세

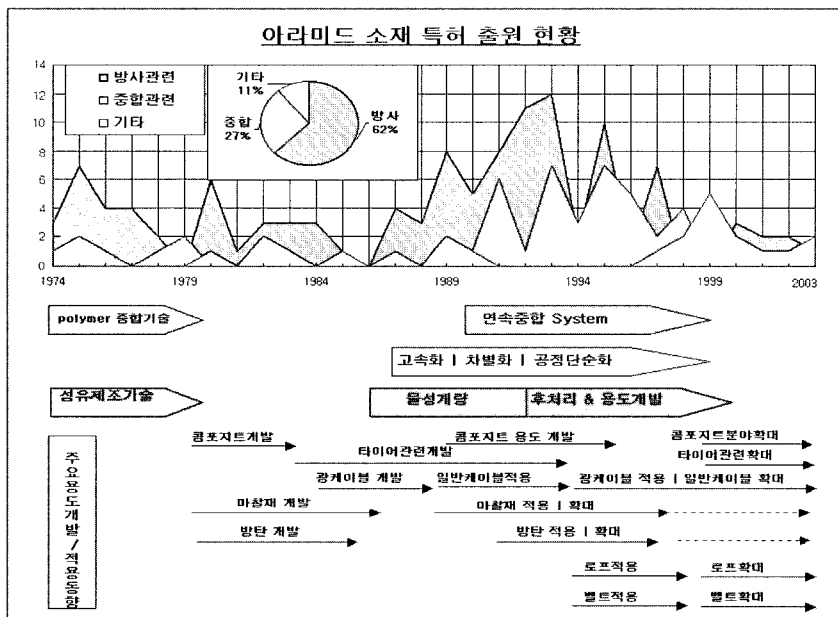


Figure 10. 연도별 출원내용 현황.

를 보이고 있고, 뒤이어 타이어 관련 업체들이 특허를 많이 보유하고 있어, 아라미드의 개발이 타이어 코드 및 타이어 벨트 등으로 많이 이용되고 있다는 것을 알 수 있다.

여기에서 주목할 만한 것은 아라미드 소재 특허는 선발 생산업체에 독점 출원되고 있는 반면에 용도 특허는 출원인이 매우 다양하다는 것을 볼 때, 향후 아라미드의 수요가 계속해서 증가 될 것으로 예측된다.

다음으로, 아라미드 소재 특허의 연도별 출원 현황 Figure 10을 분석하면 다음과 같다.

아라미드 소재 관련 특허에서 중합 관련 특허와 방사 관련 특허가 전체의 약 89%를 차지하며, 전체적으로 70년대 중반과 90년대 중반에 집중적으로 출원되었다. 70년대는 아라미드 개발의 1세대라 할 수 있는 시기로, 중합기술로는 중합체의 기본조성, 염의 사용, 용매의 종류, 모노머의 투입 방법 등에 대한 특허가 주를 이루고 있으며, 방사기술로는 dope의 제조 방법, 건·습식 방사법 등에 대한 특허가 주를 이루고 있다.

아라미드 개발의 2세대라 할 수 있는 90년대 중반에는 더욱 향상된 강도와 탄성율을 가지는 아라미드 섬유를 제조하기 위한 기술이 집중적으로 개발되었다. 이 시기의 중합기술로는 연속 중합 시스템의 개발(self cleaning kneader) 및 공중합체의 사용에 대한 특허가 주를 이루고, 방사기술로 방사 구금의 미세화, 필라멘트의 균일화를 위한 사각 구금의 사용, 응고액의 적용 방법(량, 단수), 수세·건조시의 장력, 열처리 방법 및 생산성 향상을 위한 고속화, 공정 단순화에 관한 특허가 대폭 출원되었다.

90년대 후반을 지나서는 소재 분야에 대한 특허 출원이 대폭 줄어들어 오늘에 이르고 있는데, 상기 Figure 10의 주요용도 개발/적용 동향에서 볼 수 있듯이 콤포지트, 타이어 코드, 타이어 벨트, 광케이블, 브레이크 등의 마찰재, 방탄 소재, 로프, 벨트 등에 대한 특허가 폭발적으로 증가하고 있으며, 이외에도 매우 다양한 용도 분야에서 아라미드를 요구

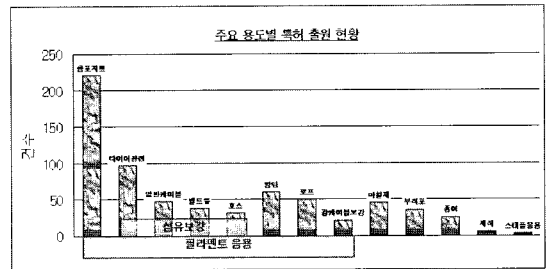


Figure 11. 용도별 특허 출원 현황.

하고 있으므로, 이러한 용도 분야의 수요에 대응하는 아라미드의 개발 기술이 더욱 중요해질 것이다.

주요 용도별로 특허 출원 현황을 살펴보면, 상기 Figure 11에서와 같이 콤포지트에 대한 출원이 가장 많았으며, 이어 타이어 관련, 방탄 관련, 로프 관련 용도들이 주를 이루고 있다. 특히, 콤포지트를 비롯하여, 섬유보강분야인 타이어 관련, 일반 케이블 관련, 벨트 류, 호스 등과 방탄 소재, 로프, 광케이블 보강 등 필라멘트를 응용한 용도 분야의 특허가 대다수를 차지하고 있다.

이에, 아직 아라미드 기술이 상용화되지 않은 우리나라에서는 필라멘트 응용 분야에 대한 기술 개발 및 상용화가 절실하다 할 것이다.

다음은 세계적으로 아라미드 기술을 주도하고 있는 DuPont사와 Akzo사를 인수하여 아라미드 분야의 2위 기업이 된 Teijin사의 연도별 출원 경향을 살펴 보면 다음 Figure 12와 같다.

양사는 아라미드 개발 생산 업체로서, 그 연도별 특허 출원 경향이 앞서 살펴본 아라미드 소재 분야의 특허 출원 경향과 비슷한 양상을 보인다는 것을 알 수 있다. 특히, DuPont사의 출원 경향은 아라미드 소재 분야의 출원 경향 Figure 12를 결정하는 것으로서, 아라미드 개발 1세대인 70년대 중반의 대부분 특허와 아라미드 개발 2세대인 90년대 중반의 대부분 특허를 DuPont사가 가지고 있다.

양사의 총 출원 건수에 있어서는 상기 Figure 13에서와 같이, DuPont사가 약 180건으로 Teijin사의 약 80건에 비하여 약 두 배 정도 많이 출원되었다.

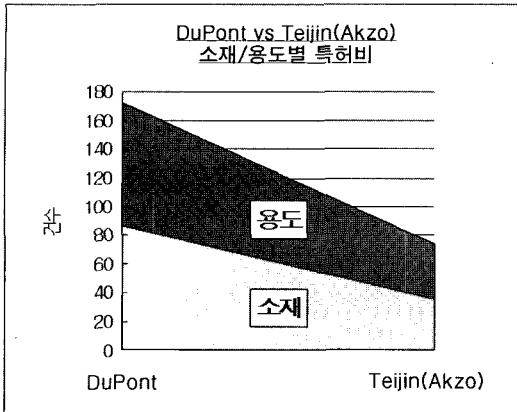


Figure 12. DuPont사와 Teijin사의 소재/용도별 특허 비교.

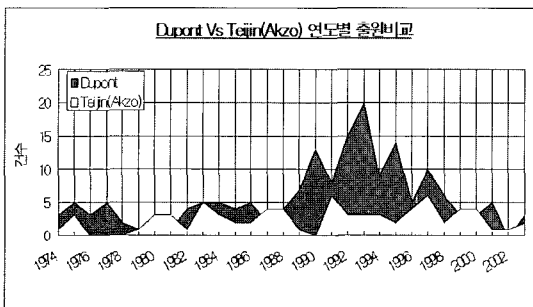


Figure 13. DuPont사와 Teijin사의 연도별 출원 비교.

양사 모두 출원 분야가 소재 특허와 용도 특허의 비가 비슷하게 출원되었다는 것도 알 수 있다.

이상과 같이, 아라미드 관련 특허는 70년대 개발 이후 계속 증가해 오고 있으며, 특히 용도 분야에 대한 특허 출원 건수는 90년대 중반과 2000년대 초에 폭발적으로 증가되어 향후, 용도 분야에 대한 수요는 계속 증가 할 것으로 보인다. 현재까지 아라미드 소재 개발 분야에 있어서는 70년대와 90년대 중반에 최대치를 보였으며, 이는 DuPont사에 의해서 주도되었다는 것을 알 수 있었다.

2.4. 국내의 개발 동향

국내에서는 1980년대 초 KAIST에서 고강도, 고탄성의 아라미드 펄프 제조법을 세계 최초로 개발

하여 특허권을 획득하였다. 이 방법은 기존의 섬유에서 펄프를 제조하는 방법과는 달리 중합 단계에서 펄프를 제조하는 획기적인 방법이었다. 코오롱은 KAIST와 공동으로 이의 생산을 위한 연구를 진행하였으나 상용화에 이르지 못하는 못하였다. 코오롱은 현재 파라계 아라미드 섬유의 생산설비를 구축 중이며, 2005년 말 Heracron의 상표명으로 생산할 예정이다. 한편 경북대학교에서는 중합체에서 직접 섬유나 필름의 제조가 가능한 중합법을 개발하여 특허를 획득하였다. 이 방법은 경제적 생산을 위해 단량체를 저가로 생산할 필요가 있다.

3. 아라미드 섬유소재의 시장 및 용도

3.1. 시장 동향

파라계 아라미드 섬유의 2004년 현재 시장규모 Figure 14는 세계적으로는 1조 6천억 원, 국내는 대략 270억 원 정도 되는 것으로 확인되고 있다. 세계적으로는 1999년부터 2001년 사이에 연평균 15%의 높은 성장세를 나타내던 파라계 아라미드 시장이 2002년 이후 성장세가 다소 감소하여 4-5%의 안정적인 성장세를 보이고 있다. 이는 초고성능 산업용섬유의 수요처가 선진국에 집중화되는 현상과 광케이블 시장의 급작스러운 수요 감소 등에 기인하고 있다고 판단된다. 그러나 향후 개발도상국의 발전과 전면적인 석면규제 등의 외부사항에 따라서 성장률은 최소 6.4%이상은 유지할 것으로 예상된다. 또한 현재 연구개발이 활기차게 진행되고 있는 소재인 점과 그 결과로 신규용도 전개 및 기존소재군 대체품목 확대 등을 감안하면, 수요의 성장률은 상기수치를 크게 추월할 것으로 확신한다.

파라계 아라미드 섬유의 국내 시장 Figure 15는 광케이블 시장수요가 2000년 기준 전체대비 45%정도 높은 비중을 차지하고 있었는데, 광케이블의 2001년도 시장수요가 전체대비 20%이하로 급감하면서, 전체 아라미드 수요가 급속히 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 2004년 현재는 전체수요가 2000

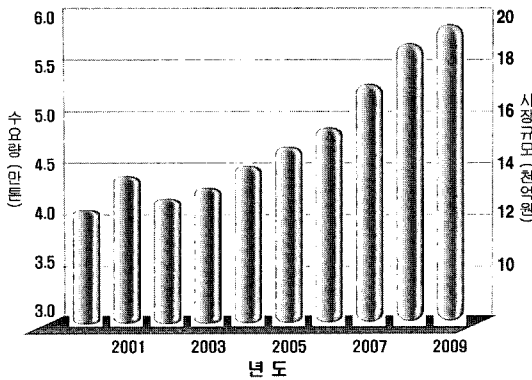


Figure 14. 파라계 아라미드 세계 시장.

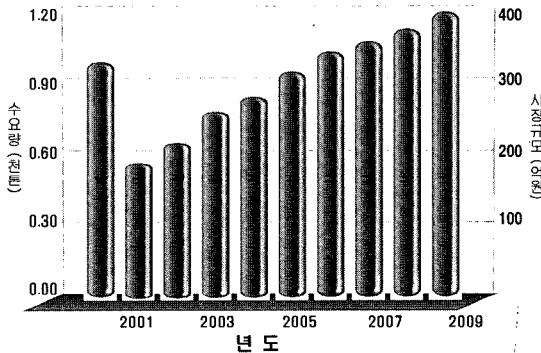


Figure 15. 파라계 아라미드 국내 시장.

년의 약 90%이상으로 회복되고 있다. 이는 시장조정기를 거친 광케이블의 수요가 회복된 것과 방탄복합소재, 섬유보강고무소재, 마찰재 등을 중심으로 수요가 점진적으로 회복세로 전환됨에 기인하는 것으로 판단된다. 현재의 회복세와 성장세로 향후 수요를 판단컨대 최소 2006년경에는 2000년의 수요를 회복한 후 초과할 것으로 보이며, 2009년경에는 2000년 대비 약 20%이상, 현재대비 45%이상 증가할 것으로 예상된다.

2004년 현재 파라계 아라미드 섬유의 생산능력은 미국 55%, EU 40%, 일본 5%로 전부 선진국에 편중되어 있는 상황이다.

3.2. 소재의 특징

아라미드 섬유는 앞서 언급한 바와 같이 고강도, 고탄성을 나타내고, 고내열성, 치수 안정성, 내약품성, 전기 절연성 등이 뛰어나다. 기본적인 섬유 물성 및 타소재와의 물성 비교를 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다. PPTA의 유리전이 온도는 375 °C, 저 분자량의 용융온도는 530 °C로 알려져 있으며, Kevlar 29는 TGA분석에 의하면 350도 이하에서 감량이 1%이하이다. 아라미드의 평균 수분함량은 20 °C, 55% 상대습도에서 Kevlar 29는 7%, Kevlar 149는 1%이며 수분율은 불순물의 함량 및 섬유의 미세구조에 따라 변화한다. 파라계 아라미드 섬유는 축 방향 압축강도가 Kevlar 49의 경우 인장강도의 5분의 1 수준으로 낮은 압축강도의 특성을 갖는다. 또한 섬유가 이방성 특성이 있어 전단 및 마모에 의해 쉽게 피브릴이 발생하는 경향이 있다. 다른 폴리머와 같이 자외선에 민감하여 강도가 저하되며, 섬유가 어두운 색상으로 변한다. 대부분의 용매 및 염에 대한 내화학성은 뛰어나며, 고온이나 고농도의 산, 염기에 의해 침해된다.

섬유 구조를 살펴 보면, 노르솔트(Northolt)에 의하면 PPTA 단위격자는 단사결정으로, (100)면에서 고분자사슬이 수소결합으로 연결되어 매우 면밀하게 짜여진 층을 형성하게 되며, 이 수소결합에 기인한 고분자사슬 간의 강한 상호작용에 의해 PPTA 섬유가 고강도, 고탄성률을 가질 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 결정화도가 50%이상인 고결정성

Table 1. 아라미드의 타 소재와의 물성비교

Type / 물성	단위	Kevlar 29	Kevlar 49	Kevlar 129	Kevlar 149	Twaron	Technora	Nomex
밀도	g/cm ³	1.44	1.45	1.45	1.47	1.44	1.39	1.38
강도	g/d	23	23	26	18	23	27	5
탄성율	g/d	550	950	780	1100	600	570	140
신도	%	3.6	2.8	3.3	1.5	3.6	4.3	22

Table 2. 아라미드 섬유 주요 물성표

Type 물성	단위	Aramid	Nylon 66	Steel	E glass
밀도	g/cm ³	1.43-1.47	1.14	7.8	2.55
강도	g/d	23-26	9	11	11.6
탄성율	g/d	500-1000	50	220	320
신도	%	2.8-4.5	19	4.8	3
사용온도	°C	250	150	500	350

(Kevlar의 경우 결정화도 60%이상)과 배향도 80% 이상(방사조건에 따라 90%이상)의 고배향성을 갖기 때문에 인장에 대한 기계적 성질이 우수하다. 그러나 탄소섬유보다도 낮은 압축강도를 가지는데, 이는 펼쳐진 사슬구조에 기인하는 것으로 사슬들 사이의 수소결합과 낮은 반데르발스(Van Der Waals)력 이외에는 강한 면결합을 형성하는 힘이 없기 때문이다. 따라서 축방향의 압축이나 굽힘에 의해서 구조적 파괴가 일어나기 쉽다.

Dobb와 Morgan에 의하면 PPTA섬유는 주름 잡힌 시트(pleated sheet) 또는 스킨-코어(skin-core)구조를 갖는다. 약 170°의 각도로 주름(pleat)간격이 500 nm이고, 폭이 600 nm인 배향액정영역 집합체가 섬유축 방향으로 피브릴을 구성하고 있으며, 주름 잡힌 시트형의 피브릴은 섬유의 직경방향으로 놓여 있다. 그러나 이러한 주름구조는 장력 하에서 강열처리하면 없어진다. 실제 초고탄성률을 갖는 Kevlar-149(이 섬유는 이전의 Kevlar섬유와는 달리 열처리 공정처리 단계가 있음)는 거의 직선상의 시트구조를 하고 있다. 아라미드섬유의 구조는 스킨-코어구조로도 표현되는데, 스킨에서는 고분자 사슬의 말단이 섬유축 방향으로 무질서하게 배열되어 있고, 코어에서는 고분자 사슬 말단이 집중된 피브릴들이 200-250 nm의 정수 배에 해당하는 계단식으로 쌓여 배향되어 있다. 섬유의 물리적 성질은 주로 스킨 층에 의해 결정되며, 제조공정에서 가해지는 각 공정별 조건에 의해 스킨 층과 코어 층의 형상이 달라지며, 이로 인해 섬유의 물리적 성질의 차가 발생한다. 이 스킨-코어구조는 방사 시 섬유의 외부가 받는 전단응력이 내부보다도 커서 외부의

분자사슬들이 내부보다 더 잘 배향하기 때문에 생기는데 필라멘트의 굵기가 증가할수록 코어부분의 비율이 높아져서 섬유의 강도를 저하시키게 된다. PPTA섬유의 기계적 성질, 특히 탄성률은 장력 하에서 열처리하면 현저히 향상된다.

3.3. 소재의 용도

아라미드 섬유소재는 Figure 16에서와 같이 물성이 가장 우수한 섬유소재는 아니지만 고유의 특성 및 가격대 성능비가 우수하여 다양한 용도에서 시장 점유율이 높은 섬유소재이다[2]. 고강도, 고탄성, 경량 및 치수안정성 등의 특징을 이용하여 용도개발 초기부터 개발에 주력한 타이어 코드와 같은 섬유보강고무복합재료의 적용은 현재 완전히 실용화되어, 스포츠용 자동차나 특수용도의 타이어에 사용되고 있다. 우주 항공분야에서는 우주왕복선의 연료탱크를 비롯하여 압축강도가 요구되는 부분을 제외한 항공기의 화물 보관함, duct, 바닥재 등과 같은 내장재에 resin system의 형태로 사용되고 있다. 특수 분야에서도 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 스포츠용품

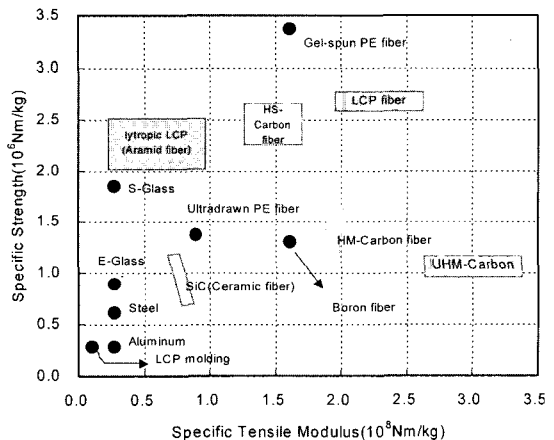


Figure 16. 고성능 섬유의 물성 비교

에도 유리섬유와 같이 사용되고 있다.

4. 결 론

아라미드 섬유소재의 개발을 시작으로 새로운 액정성 폴리머 및 고강도, 고탄성 섬유가 개발되었다. 또한 이로 인하여 섬유보강 복합소재, 섬유 보강 고무소재, 로프, 케이블, 방탄, 마찰재, 가스켓 분야에서 커다란 진보를 이루었다. 아라미드는 단량체의 공급, 투자 및 제조 비용, 섬유 물성 면에서 경제적 우위를 점하고 있으며, 최종용도 적용을 위한 기술 개발에 장시간이 소요되는 점을 감안하면 고강도 소재로서의 우위를 당분간 지속할 것으로 보여 진다. 보다 향상된 물성의 새로운 아라미드 섬유를 개발하기 위한 연구가, 현재 생산 업체인 DuPont과 Teijin을 포함하여 Asahi Unitika, Rhone-Pouene, Hoechst, Kolon 등에서 진행될 것으로 기대된다. 향후에는 보다 향상된 강도와 탄성률의 갖는 섬유, 저가의 단량체 제조, 공정의 단순화, 저가의 펄프 제조, 폴리머 개질에 의한 직법 방사법, 방사속도 증대에 의한 생산성 향상, 다양한 용도에 부합하는 섬유생산을 위한 폴리머 개질 및 섬유 개발 등이 이루어질 것이다.

참고문헌

1. 극한성능 차세대 산업용섬유 개발, 산업자원부, 2001.
2. 분자제어기법을 이용한 산업용 하이테크섬유 기술개발에 관한 산업분석, 산업자원부, 2002.
3. H. H. Yang, *Kevlar Aramid Fiber*, John Wiley & Sons(1993).
4. Karel F. Mulder, "A battle of giants", *Technology In Society*, 37(1999).
5. 한국섬유공학회, "최신합성섬유", 형설출판사, 2001.

저자 프로필



한 인 식

1985. 서울대학교 화학공학과 졸업
 1994. 포항공과대학교 화학공학과(석사)
 1985-현재. (주)코오롱 중앙기술원 헤라 크론 연구소 소장