

고성능 폴리아릴레이트 섬유

정영규, 민병길
금오공과대학교

1. 서론

고성능 섬유(high performance fiber)는 일반 범용 섬유보다 높은 강도, 탄성률, 내열성 등을 특징으로 하는 섬유소재로서, 대표적으로 아라미드섬유, 탄소섬유, PBO 섬유, 폴리아릴레이트 섬유, 초고분자량 PE 섬유, 무기섬유 등이 있다. 고성능 섬유는 강철에 비해 5분의 1정도로 가볍고 강도는 강철보다 강하다는 특성을 가지고 있기 때문에 무게를 최대한 줄여 에너지 비용을 절감하려는 항공기와 자동차용 제품에 다양하게 사용되고 있다. 또한 가벼우면서 강한 물성이 요구되는 골프채, 테니스 라켓, 낚시대 및 낚시줄, 어망, 로프 등 스포츠, 레저, 해양산업 분야, 경량성과 강도를 요구하는 광섬유 케이블 보강재, 전자회로기판 등 전자통신산업 분야, 내열성과 강도가 요구되는 소방복, 용접 및 용광로 작업복, 방탄조끼 등 방호산업 분야, 부식되지 않으면서 높은 강도가 요구되는 토목 건축용 로프나 망 등에도 사용되는 등 21세기를 이끌어갈 첨단 신소재로 주목받고 있다. Table 1은 대표적인 고성능 섬유의 물성과 제조방법을 비교한 것이다[1].

폴리아릴레이트(polyarylate) 섬유는 고분자 사슬구조에 있어 에스터 결합(-COO-)이 방향족 고리를 연결하는 형태로 되어 있는 전방향족 폴리에스터로서 고성능 섬유 중에서 유일

하게 용융방사법에 의해 제조된다. 현재 상업 생산되고 있는 폴리아릴레이트 섬유로는 1990년에 시판되기 시작한 “vectran”이 유일하다. vectran은 고강력, 고탄성의 섬유소재로서 열방성 액정고분자인 “vectra” 수지를 섬유화한 것이다. vectran 섬유는 p-aramid(Kevlar)에 비해 14년이나 늦게 출시되었으나 세상에 널리 알려지게 된 계기는 1996년 미국의 NASA에 의해 발사된 화성탐사선인 Mars Pathfinder의 착륙시스템에 vectran이 사용된 사실이다(Figure 1). vectran은 착륙 시의 충

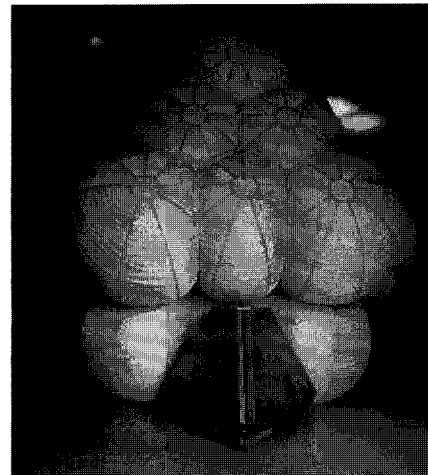


Figure 1. 화성탐사기(mars pathfinder) 착륙시스템의 에어백.

Table 1. 고성능 섬유의 특성비교

	폴리아릴레이트 섬유 (vectran)	p-aramid 섬유	m-aramid 섬유	PBO 섬유	UHMWPE 섬유	탄소 섬유
인장강도 (kg/mm ²)	290~410	240~250	50~85	580	290~410	220~720
인장신도 (%)	2.5~4.5	1.5~4.5	22~38	2.5~3.5	2.5~4.5	0.5~2.4
인장탄성률 (kg/mm ²)	5,000~12,000	5,570~14,700	700~1,800	18,000~27,000	5,000~12,000	23,000~70,000
밀도 (g/cm ³)	1.35~1.41	1.39~1.45	1.38	1.54~1.56	1.35~1.41	0.97~0.98
용점, 분해온도 (°C)	>400	480~570	400~430	650	140~155	20,00~3,500
수분율 (%)	<0.1	3~4.5	4.5	0.6~2	-	-
LOI	28	25~29	29~32	68	-	-
제조방법	용융방사	건습식 방사	건식 또는 습식 방사	습식방사	겔방사	용액방사(PAN)

격완화를 위해 특별히 개발된 에어백의 섬유소재로 사용되었다. NASA는 화성에 가까운 환경에서 많은 섬유소재를 비교 검토하여 vectran을 채용하였다고 한다. 화성의 온도는 -128~27 °C(평균온도는 -53 °C)로 편차가 크기 때문에 화성에서 사용가능한 에어백용 섬유소재는 경량이며 고강력을 가지며 광범위한 기온변화(특히 저온)에서 성능 변화가 적어야 한다는 것이다. vectran이 화성탐사선의 에어백에 사용된 것은 가볍고 튼튼하면서 에어백이 부풀어 오르는데 필요한 유연성을 가지며, 특히 암석과의 충돌에도 찢어지지 않는 우수한 내마모성을 가지고 있기 때문이다. 또한 수분의 영향을 받지 않기 때문에 동결되지 않는 특징을 가지고 있다 (Table 1). 그러한 vectran은 2004년에는 “Spirit”와 “Opportunity”의 2대의 화성탐사차량에 사용되어 NASA에서의 실적을 쌓았다. 우주에서 뿐만이 아니고 성층권을 왕복하는 비행선에도 채용되고 있다. 본 고에서는 현재 상업적으로 생산되고 있는 vectran을 중심으로 고성능 폴리아릴레이트 섬유의 제조기술, 구조물성 및 응용에 대해서 살펴보고자 한다.

2. 개발역사

전방향족 폴리에스터인 폴리아릴레이트의 개발은 열방성 액정폴리에스터의 개발로부터 출발하였다. 1960년대 후반에 미국 DuPont사에 의해 개발된 고탄성률의 p-aramid 섬유는 100% 황산 용액에서 네마틱 액정구조를 형성하는 전방향족 폴리아미드인 poly(p-phenylene terephthalamide)를 방사하여 제조된다. 한편 p-aramid 개발 이후, 세계의 많은 연구 그룹들은 Kevlar와 유사하거나 보다 우수한 물성을 가지면서 향상된 공정으로 가격 경쟁력이 있는 고성능 섬유소재 개발을 위한 광범위한 연구를 수행하였다. 약 1970년까지는 용융상태에서 네마틱 액정구조를 갖는 고분자가 방사되어 고체상태에서 높은 배향성을 갖는 펼쳐진 사슬구조를 갖게 된다면 이론적인 인장 물성에 근접할 수 있을 것이라 생각하였다. 용융상태에서 네마틱 액정구조를 갖는 고분자를 이용한 용융방사공정은 p-aramid의 용액방사공정에 비해 간단하고 경제적이다. 이러한 관점에서 개발되기 시작한 것이 열방성 폴리에스터이다.

1974년 Eastman-Kodak사의 Kuhfuss와 동료들은 4-hydroxybenzoic acid(HBA)와 poly(ethylene terephthalate)(PET)를 기본으로 하는 새로운 열방성 방향족-지방족 폴리에스터를 보고하였으며[2-4], 이후에 “X-7G”라는 이름으로 상품화되었다. X-7G는 사출성형 또는 용융방사로 가공될 수 있

는 열방성 폴리에스터였다. 하지만, 방향족-지방족 구조의 열방성 폴리에스터인 X-7G는 전방향족 폴리에스터에 비해 낮은 기계적 물성을 가졌기 때문에, Eastman-Kodak사는 X-7G의 사업화 계획을 철회하였고, 1996년에 “TITAN”이란 명칭의 열방성 폴리에스터 개발을 목표로 계획을 수정하였다. 그 후 TITAN은 2003년에 DuPont사에 의해 인수되었다.

미국 DuPont사의 연구자들은 전방향족 폴리에스터는 아니지만 가공용이성을 부여하기 위해서 Cl, CH₃, 페닐 그룹이 치환된 hydroquinone (HQ) 단량체[5-7] 또는 치환된 diphenyl ether, sulfide, ketone 단량체[8-13]를 도입한 다양한 액정성 폴리에스터계 시스템을 개발하였다. 더불어 1980년대 중반까지 수십 년에 걸쳐 수많은 열방성 폴리에스터 공중합체가 보고되었고, 섬유로 만들어져 평가되었다. 이들 중 일부는 상업적인 단계까지 섬유로 개발이 진행되었지만, 진정한 상업적인 성공은 거두지 못했다.

한편 미국의 Hoechst-Celanese사는 1970년부터 용융방사가 가능한 열방성 액정고분자 개발을 목적으로 연구에 착수하였고, 그 결과로 크랭크축(crankshaft) 구조와 같이 2,6-위치로 연결된 나프탈렌 구조를 포함하는 단량체인 2,6-naphthalene dicarboxylic acid(NDA), 2,6-dihydroxynaphthalene(DHN), 6-hydroxy-2-naphthoic acid(HNA)를 도입한 전방향족 열방성 폴리에스터를 개발하였다[14,15]. 그 후 수년간의 연구개발 노력 끝인 1985년에 전방향족 액정성 폴리에스터인 “Vectra” 수지의 상업화에 성공했다. 1986년 이후, 일본의 Kuraray사는 Hoechst-Celanese사와 합작하여 vectra를 이용한 섬유소재 개발을 시작하였고, 1990년에 드디어 용융방사에 의해 폴리아릴레이트 섬유 “vectran”을 출시하였다. Kuraray사는 2003년에 vectran을 400톤을 생산하였고, 2007년에는 연산 1,000톤으로 증설을 추진하였다.

3. 분자구조와 특성

Figure 2와 Table 2는 각각 전방향족 폴리에스터, 즉 폴리아릴레이트의 기본사슬구조와 주쇄에 도입가능한 다양한 방향족 단위구조 및 효과를 나타낸 것이다. 대부분 전방향족 열방성 폴리에스터는 주로 4-hydroxybenzoic acid(HBA),

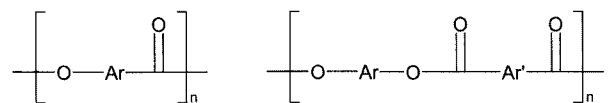

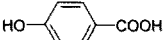


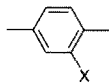
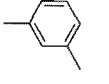
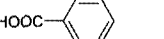
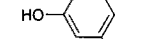
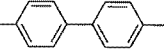
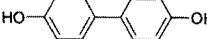
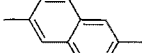
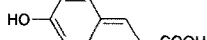
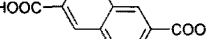
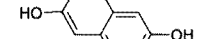


Figure 2. 폴리아릴레이트의 기본화학구조.

Table 2. 폴리아릴레이트 주쇄의 다양한 방향족 단위구조와 특징

방향족 단위구조	형태	개질효과	단량체
	Phenyl 그룹		 4-hydroxybenzoic acid (HBA)  Terephthalic acid (TA)  Hydroquinone (HQ)
	치환된 phenyl 그룹	느슨한 결정구조 유도	X = Cl, CH ₃ , phenyl
	메타 위치로 연결된 phenyl 그룹	kink	 Isophthalic acid (IA)  Resorcinol (RS)
	Biphenyl 그룹	길이 변화	 4,4-biphenol (BP)
	Naphthoic 그룹	길이 변화 및 주쇄방향으로 부터 빗길	 6-hydroxy-2-naphthoic acid (HNA)  2,6-naphthalene dicarboxylic acid (NDA)  2,6-dihydroxynaphthalene (DHN)

terephthalic acid(TA), hydroquinone(HQ), isophthalic acid (IA), resorcinol(RS), 4,4-biphenol(BP),6-hydroxy-2-naphthoic acid(HNA), 2,6-naphthalene dicarboxylic acid(NDA), 2,6-dihydroxynaphthalene(DHN)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1~4가지 단량체로 합성되어 연구 개발되었다.

폴리아릴레이트는 액정형성 및 고체상태에서의 결정성에 따라 크게 2가지 부류로 나눌 수 있다. 첫 번째 부류의 폴리아릴레이트는 단량체 HBA로 합성된 poly(p-oxybenzoate) 또는 단량체 TA와 HQ로부터 합성된 poly(p-phenylene

terephthalate)와 같이 매우 높은 결정성과 용점을 갖는 것이다. 이들 폴리아릴레이트는 압축성형과 플라즈마 스프레이 기술로는 가공되었지만 용융가공은 불가능하였다. 이 부류 중에서 용융가공이 가능한 폴리아릴레이트로는 1972년 Carborundum사의 Cottis와 동료들에 의해 연구된 p-hydroxybenzoic acid(HBA), terephthalic acid (TA), 그리고 4,4'-biphenol(BP)으로 만들어진 HBA/BP/TA 열방성 폴리에스터이며[2], 이후에 "Ekkcel I-2000" 이란 상품명으로 상업화되었다. 이 고분자는 약 400 °C 부근에서 사출성형으로 가공되었지만, 이 온도 범위는 상업적인 용융방사장치를 이용하기에는 너무 높았다. 사출성형 등급인 Ekkcel I-2000은 Dart-Kraft사에 이전되어 상품명 "Xydar"로 고성능 수지로 판매되었으며, 그 후 이 기술은 Amoco사가 인수하였다. 한편 용점을 더 낮추기 위해서 1976년에 Carborundum사의 Cottis 등은 HBA/BP/TA 공중합체 시스템에 isophthalic acid(IA) 단량체를 추가적으로 도입한 HBA/BP/TA/IA 공중합체로 개질하였으며, 용융방사에 의해 필라멘트를 제조하여 우수한 인장 물성을 가짐을 보였다. 이 섬유는 350~400 °C의 온도범위에서 용융 방사되었고, 분자량 증가를 위해 320 °C의 대기 중에서 열처리되었다. 이것이 고강도 물성을 갖는 최초의 폴리아릴레이트 섬유에 대한 보고였다. 일본의 Sumitomo사는 Carborundum사로부터 Ekkcel 사업부분을 인수하여, 향상된 공정을 통해 HBA/BP/TA/IA 공중합체로부터 우수한 물성을 갖는 섬유를 제조하여 1985년에 "Konol" 이란 상품명으로 상업화시켰다. Konol 섬유는 Kevlar 49의 물성과 유사하여, 로프, 케이블, 복합재료 및 보호복용으로 사용되리라 기대되었지만, 현재는 더 이상 섬유로 생산되지 않고 있다. 다만, Saint-Gobain사가 1990년대 중반에 Carborundum사로부터 Konol 부문을 인수하여 사출용 고성능 수지로 판매하고 있다.

일반적으로 섬유 물성은 단량체조성과 가공조건에 따라 달라진다. 전방향족 폴리에스터 사슬구조에 isophthalic acid(IA)와 resorcinol과 같은 굽은 구조(메타 연결)의 강직한 단량체의 도입은 액정고분자의 가공을 용이하게 하지만, 그와 관련된 문제를 야기하기도 하였다. 언급한 바와 같이 HBA/BP/TA/IA 공중합체 사슬에서 비선형적인 구조를 가진 IA 단량체가 낮은 함량으로 도입되면 열방성 폴리아릴레이트의 가공성이 향상되지만, 일정 함량 이상으로 도입되면 용융상태의 액정성을 감소시켜 유변물성에 부정적인 영향을 미

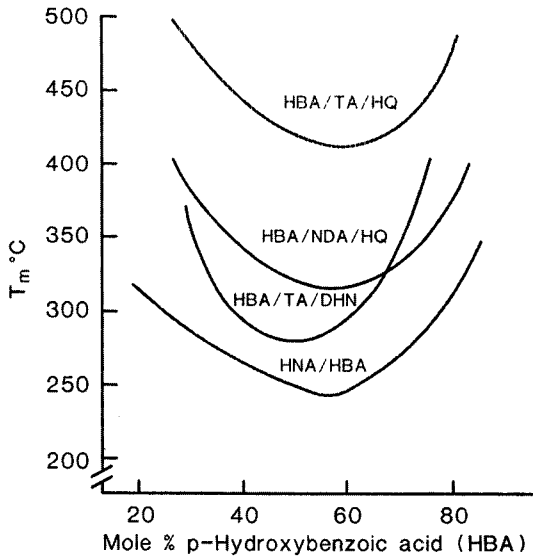


Figure 3. 다양한 폴리아릴레이트 랜덤공중합체의 조성ة 따른 용융온도변화.

치며, 결과적으로 섬유물성(강도와 탄성률)이 떨어지게 된다. 특히 적은 함량의 resorcinol의 도입되면 용융상태에서 등방성이며, 고체상태에서 비결정상이 된다. 이 경우가 두 번째 부류인 비결정성 폴리아릴레이트에 해당한다.

단량체 HBA/TA/HQ로 합성된 폴리아릴레이트의 경우, HBA 조성에 따라 용점이 달라지며 최저 용점은 약 420 °C 이다(Figure 3). 미국 Hoechst-Celanese사는 HBA/TA/HQ 폴리아릴레이트의 용점을 낮추기 위해서 나프탈렌 구조를 갖는 다양한 NDA, HNA, DHN 공단량체를 도입한 일련의 열방성 폴리아릴레이트를 보고하였다[14,15]. HBA/TA/HQ 폴리아릴레이트의 TA 대신에 HNA를 도입한 HBA/HNA/HQ 폴리아릴레이트의 경우 60 mol% HBA 조성에서 최저 용점은 ~325 °C이며, HQ 대신에 DHN 단량체를 도입한 HBA/TA/DHN 폴리아릴레이트 경우 최저 용점은 ~280 °C이다. 한편 상업적으로 성공한 폴리아릴레이트 섬유인 vectran은 HBA/HNA의 랜덤공중합체로부터 제조된다. 각각 HBA와 HNA로 합성된 단독고분자인 PHBA와 PHNA는 비등방성 액정상태가 되기 위한 온도가 527 °C와 480 °C 이상으로 열분해온도보다 높거나 거의 같기 때문에 용융(액정)방사가 불가능하다. HBA/HNA 공중합체 주쇄에서 HNA 단량체는 HBA 단량체와 다른 분자길이와 크기를 갖는다. 따라서 HNA와 HBA의 공중합에 의한 무질서한 배치는 인접한 사슬간의 거리를 떨어뜨려 분자간 충진을 감소시켜 용융엔탈피 및 용점을 크게 감소시킨

다. 즉, PHBA 주쇄에 HNA 공단량체가 무질서하게 삽입됨에 따라, PHBA의 용점은 점차 감소되어 최소 250 °C까지 낮아질 수 있고(Figure 3), 열적으로 네마틱 액정을 형성하여 용융(액정)방사가 가능하게 된다. Vectra의 분자사슬에 도입된 나프탈렌 구조에 의해 고분자사슬의 강직성을 부여하고 이로 인해 네마틱 액정형성이 촉진된다. HBA/HNA 공중합체에서 단량체 조성비는 대부분은 상업적으로 용융공정이 용이한 온도범위인 250~310 °C로 조절된다. 예를 들어, 상업화된 Vectra의 경우 HBA/HNA의 조성비가 73/27인 Vectra A950과 조성비가 75/25인 Vectra A900이 있다.

4. 중합공정

고분자량의 HBA/HNA 폴리아릴레이트는 단량체인 HBA와 HNA의 아세틸화(acetylation) 반응과 그 생성물의 산분해(acidolysis) 반응의 2단계 공정으로 합성된다(Figure 4). 첫 번째 단계는 비활성 질소 또는 아르곤 기류하에서 HBA와 HNA를 아세트산 무수물을 부가하여 아세틸화시켜 200 °C에서 용융상태의 아세이트 에스터를 형성한다. 온도를 250 ~ 280 °C로 승온하여 0.5~3시간 동안 아세트산을 회수한다. 그 다음 온도를 280~340 °C로 승온시키고, 진공을 부가하여 10~60분 동안 잔여 아세트산을 제거한다. 중합방법의 특성상 HBA/HNA 공중합체에서 HBA와 HNA 단량체는 통계적으로 무질서한 순서로 중합된다. 중합된 유백색 광택의 HBA/HNA 용융물을 방사구를 통해 압출되어 섬유로 방사된다.

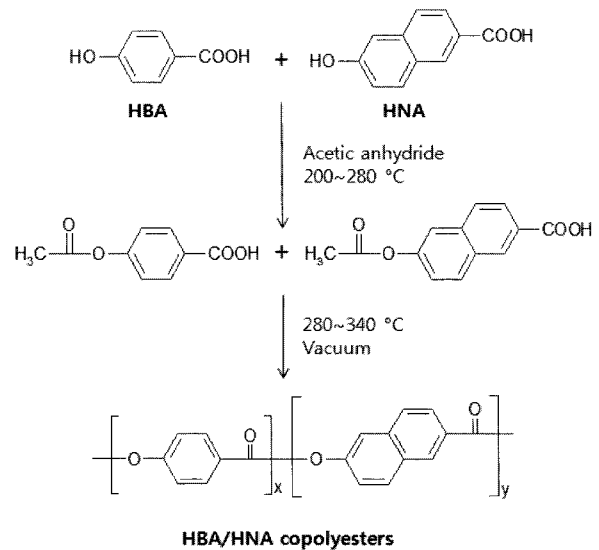


Figure 4. HBA/HNA 공중합체의 중합방법.

이들 HBA/HNA 공중합체가 강직하고 펼쳐진 사슬구조를 가지고 있다는 증거는 고유점도와 분자량의 관계로부터 알 수 있다. 고유점도 측정을 위한 적정 용액 농도는 60 °C의 pentafluorophenol(PFP) 용매에 0.1 wt% 용액을 만들어 측정한다. 5,000~50,000 g/mol의 분자량을 갖는 전형적인 HBA/HNA 공중합체에 대해서 고유점도-분자량 관계식으로 부터 계산된 Mark-Houwink 계수는 0.98이다. 이 값은 HBA/HNA 공중합체의 분자사슬이 강직한 막대 형태의 분자 형태로 존재한다는 것을 의미한다. 또한 합성된 HBA/HNA 공중합체의 분자량 분포지수는 약 2로 예측된다[16].

5. 방사공정과 열처리

액정성 고분자의 분자구조는 메조젠(mesogen)이라고 하는 강직한 구조단위를 가지고 있어 용액 또는 용융상태에서 비등방성 사슬형태를 보인다. 예를 들어, p-aramid는 일정농도 이상의 용액상태에서, 그리고 폴리아릴레이트 vectra는 용융상태에서 네마틱 액정상을 나타낸다. 이들 액정성 고분자 용액 또는 용융체가 작은 방사구를 통해 압출될 때, 전단응력에 의해 사슬분자단위들이 섬유축 방향으로 평행하게 배열하게 된다. 용융체 필라멘트 내부에서의 전단 작용은 규칙적인 사슬배열에 있어서 매우 중요하다. 액정성 고분자를 방사하면 배향성이 매우 높은 섬유를 얻을 수 있고 고배향성은 고강도 및 고탄성률의 물성을 부여한다. 한편 방사구 직경이 클

수록 분자사슬의 배향도가 낮아지며, 결과적으로 필라멘트의 인장강도가 떨어진다. 배향도가 높은 섬유구조일수록 높은 인장특성을 보인다. Figure 5는 상대적으로 유연한 분자쇄를 갖는 전통적인 폴리에스터 PET 고분자와 네마틱 구조의 열방성 고분자의 용융방사에 의한 섬유형성에 따른 분자사슬 구조변화를 대조적으로 도식화한 것이다[17].

모든 공중합조성에서 HBA/HNA 공중합체는 네마틱 액정 조직을 보인다. 네마틱 액정 용융체의 유동거동은 전형적인 고분자 용융체의 거동과 다르다. Figure 6은 HBA/HNA 공중합체의 용융점도의 전단속도 의존성을 등방성 폴리에스터인 PET 용융체와 비교한 것이다[17]. 네마틱 액정 용융체는 모든 전단속도 범위에서 power-law 점도 거동을 보인다. 특히 가공에 있어서 중요한 높은 전단속도에서 용융체는 고분자량임에도 불구하고 낮은 용융 점도를 가지므로 압출성형 및 용융방사 공정에 편리성을 제공한다.

HBA/HNA 공중합체의 탁월한 기계적 물성은 용융방사시 네마틱 액정 용융체의 우수한 사슬분자 배향성에 기인한다. 섬유의 용융방사는 차별화된 두 가지의 용융거동 조건, 즉 모세관 전단흐름(capillary shear flow)과 비등온적인 환경에서의 용융체의 연신흐름(elongational flow)으로 구성된다. 열방성 액정고분자의 유동-배향에 대한 실험결과들은 섬유의 높은 배향성은 전단흐름보다는 연신흐름에 의해 기인한다는 것을 제시하였다. Figure 7은 용융방사 공정에서 연신흐름이 진행되는 HBA/HNA 공중합체 섬유에 대해 방사라인을 따라 선택된 지점에서의 섬유 굵기와 배향과정을 나타낸 것이다 [17]. 용융방사시 액정고분자 용융체는 아주 작은 die swell과 더불어 짧은 영역에서 용융연신(drawdown)을 진행된다. X-선 회절 패턴결과로부터 방사구로부터 나오는 용융체의 경우 상당한 전단변형을 받음에도 불구하고(방사구에서의 전형적인 전단속도는 10⁴ sec⁻¹ 정도임) 명확한 사슬배향을 보이지 않음을 알 수 있다. 한편 용융체의 연신흐름이 진행되는 과

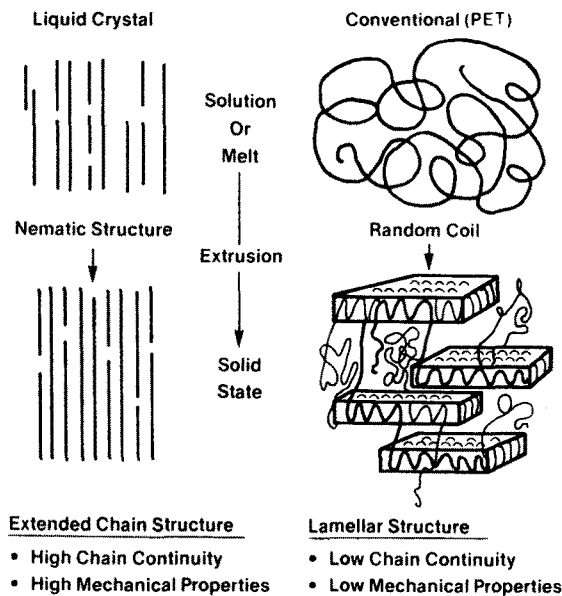


Figure 5. 네마틱 액정상 고분자와 전형적인 폴리에스터인 PET의 용융방사 시 섬유형성과정과 사슬구조 변화.

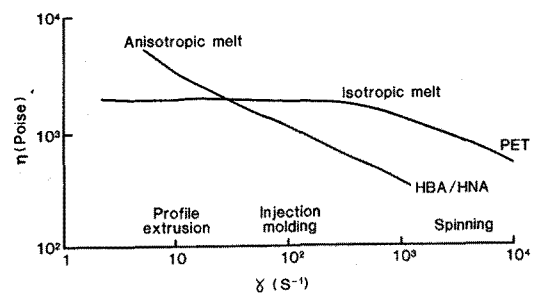


Figure 6. 액정성 HBA/HNA 공중합체와 전형적인 폴리에스터인 PET의 전단속도에 따른 용융점도변화.

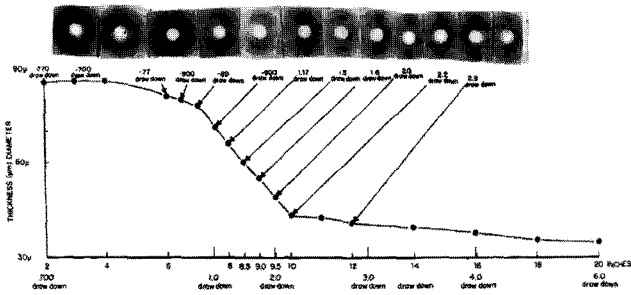


Figure 7. HBA/HNA 공중합체의 용융방사시 연신비(drawdown ratio)에 따른 섬유직경과 분자배향성 변화.

정에서는 매우 짧은 영역에서 상당한 사슬배향이 진행됨을 알 수 있다. 예를 들어, 용융체 연신비(drawdown ratio)가 3.0 인 지점에서의 X-선 회절 패턴은 완전 연신된 섬유의 결과와 거의 동일하다(Figure 7).

PET와 같이 전형적으로 유연한 섬유의 경우, 기계적 물성은 후연신(post-drawing) 공정을 통해 향상되고, 여기서 섬유 내부의 결정배향은 비결정성 영역에서의 사슬 배향과 미세결정들의 축 회전에 의해 이루어진다. 이와 반대로 액정성 섬유의 경우는 방사공정의 연신흐름에서 섬유축 방향으로의 빠른 사슬분자 배향이 섬유의 기계적 물성에 크게 기여한다. Figure 8은 방사공정에서의 용융체 연신비에 따른 HBA/HNA 공중합체의 기계적 인장특성을 나타낸 것이다[17]. 섬유의 인

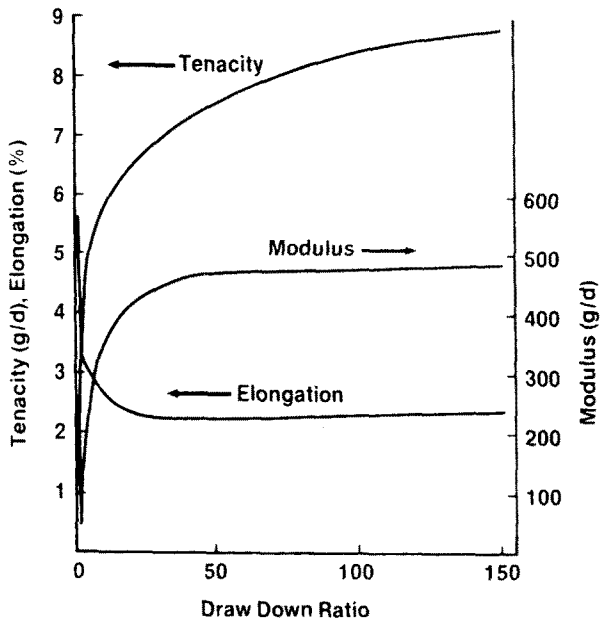


Figure 8. 용융방사시 용융체 연신비(drawdown ratio)에 따른 HBA/HNA 섬유의 물성변화.

장탄성률이 용융체 연신비가 약 10일 때 비약적으로 인장탄성률이 증가하고 그 이상의 용융체 연신비에서는 섬유의 인장탄성률의 증가가 크지 않다. 이것이 용융체 연신비가 약 10 정도일 때 섬유배향이 완전히 일어나고, 그 이상의 용융체 연신비에서는 약간의 섬유직경 감소만이 일어남을 의미한다.

일반적인 섬유의 경우 열처리에 의해 탄성률이 증가하는 반면에, 대부분의 열방성 섬유의 경우는 탄성률이 크게 증가하지 않는다. HBA/HNA 공중합체 섬유의 기계적 물성, 특히 인장강도는 열처리공정에 의해서 크게 향상된다[18]. 전형적으로 방사된 HBA/HNA 섬유의 열처리는 비활성 분위기에서 용점보다 10~20 °C 낮은 온도에서 실시한다. 열처리로 인해 분자량 증가와 더불어 구조적 안정성이 향상되어 결과적으로 화학적 안정성과 용점이 증가한다. 계속되는 열처리에 의해서 결정화도, 배향은 거의 변하지 않지만, 분자량과 인장강도는 크게 증가한다(Figure 9)[19]. 열처리에 의해 인장 강도는 약 1.5 GPa에서 3.0 GPa로 크게 증가하고 종종 5.0 GPa까지 도달하기도 한다.

6. 미세구조와 집합체구조

poly(4-hydroxybenzoic acid) (PHBA), poly(2,6-hydroxynaphthoic acid) (PHNA), HBA/HNA 공중합체의 미세구조 및 상전이에 대한 광범위한 연구가 진행되어 왔다[20-28]. Figure 10은 PHBA, PHNA 및 HBA/HNA 공중합체의 조성 및 온도에 따른 상도를 나타낸 것이다[26]. 모든 조성의 시료에 대해 유리

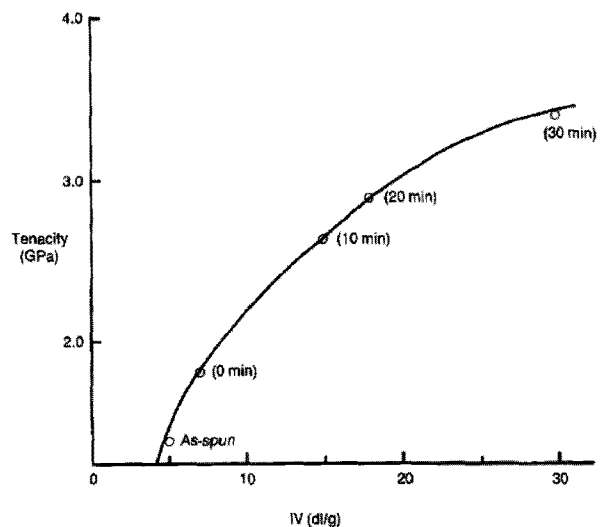


Figure 9. 270 °C에서 열처리된 HBA/HNA 공중합체 섬유의 분자량과 강도와의 관계.

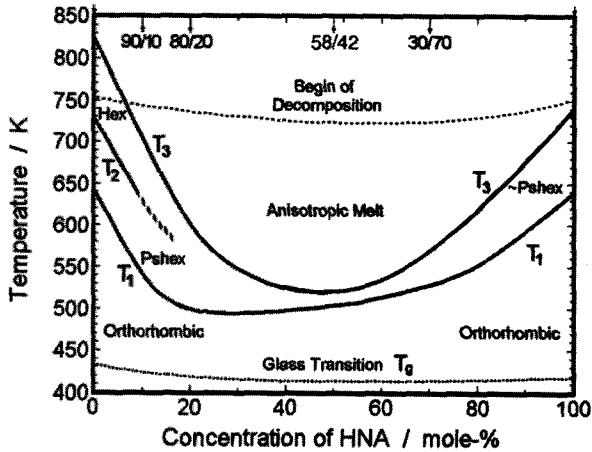


Figure 10. 승온실험에 의해 얻어진 PHBA, PHNA, 그리고 HBA/HNA 공중합체의 상도. 여기서 T1, T2, T3는 유리전이온도 (Tg)와 열분해온도 사이의 상전이 온도를 의미한다.

전이온도(130~160 °C)와 열분해 온도(440~480 °C)사이에서 2~3 단계의 상전이를 보인다. PHBA의 경우 343~360 °C에서 orthorhombic 결정구조에서 형태적으로 불규칙한 pseudo-hexagonal 결정구조(condis 결정상)로 전이되고, 더 높은 온도에서 hexagonal condis 결정구조로 바뀌며, 약 527 °C에서 비등방성 액정상으로 바뀐다. 하지만 480 °C 이상부터는 열분해를 수반한다. PHNA의 경우, 330 °C 부근에서 orthorhombic 결정구조에서 orthorhombic condis 결정구조로 전이되고, 480 °C에서 비등방성 액정상으로 되며, 그 이상으로 온도에서는 바로 열분해가 진행된다. Figure 11과 Figure 12는 각각 PHBA와 PHNA의 다양한 온도에서의 X-선 회절패턴을 나타낸 것으로 온도에 따른 미세구조변화를 잘 보여준다[26]. 한편 HBA/HNA 공중합체의 경우, 중간영역의 공중합 조성비일수록 낮은 용점과 함께 넓은 비등방성 액정형성 온도범위를 보인다(Figure 10).

HBA/HNA 공중합체 함유에 대한 많은 연구결과에 의하면 섬유에서 사슬분자들은 높은 배향을 갖지만 규칙적인 배열이 낮은 결정상으로 주로 네마틱 액정구조라고 한다. Figure 13은 HBA/HNA 조성비가 각각 25/75, 50/50, 75/25인 공중합체를 네마틱 액정상태에서 방사하여 제조한 섬유들의 X-선 회절 사진을 나타낸 것이다[28]. 이들 X-선 회절 사진은 자오선(meridional line) 방향의 회절피크를 잘 관찰하기 위해서 섬유시료를 X-선 빔에 대해 일정각도로 기울인 상태에서 얻은 것이다. X-선 회절 사진에서 적도선(equatorial line)에서 매우 강하고 넓은 회절 피크가 관찰되는데 이는 높은 배향성

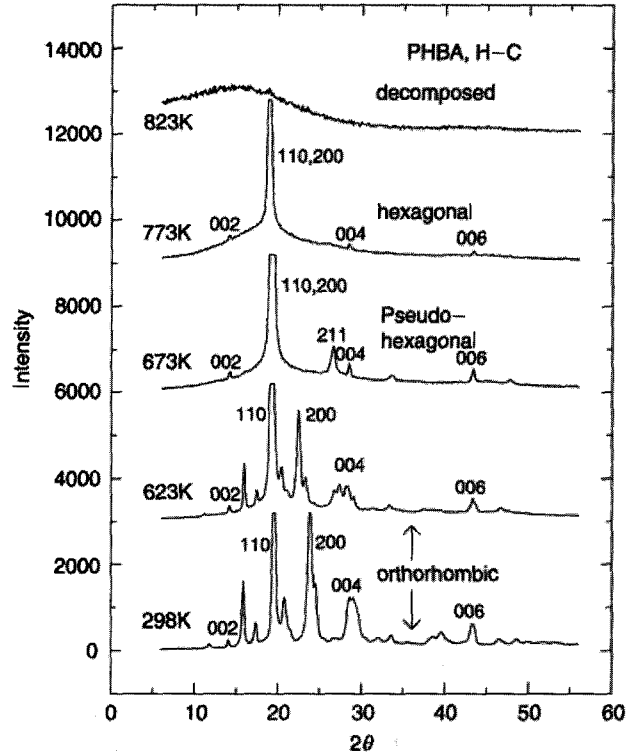


Figure 11. PHBA의 온도에 따른 X-선 회절패턴.

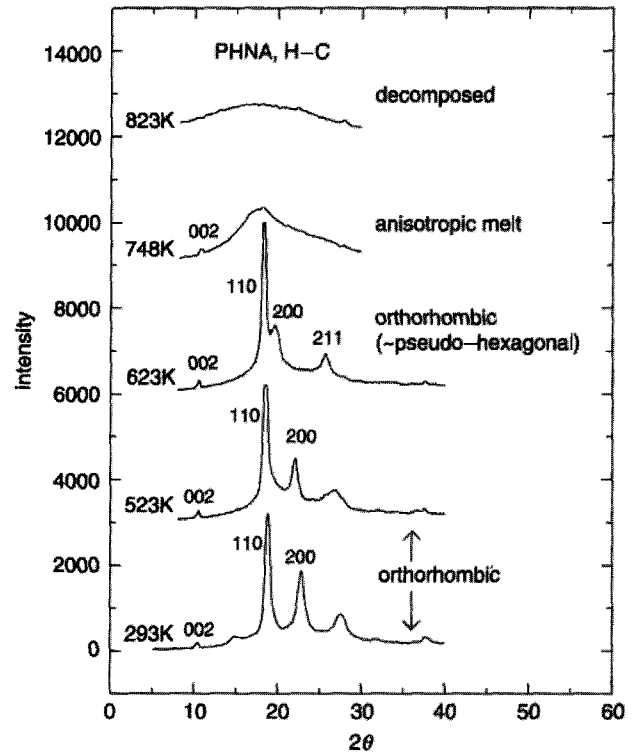


Figure 12. PHNA의 온도에 따른 X-선 회절패턴.

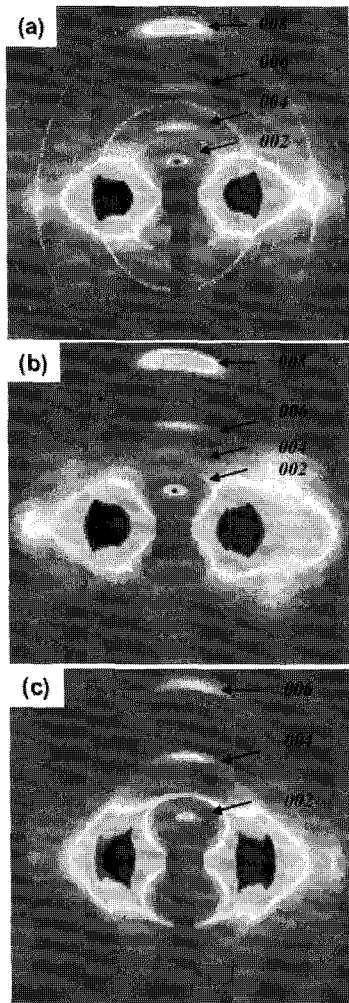


Figure 13. 다양한 조성의 HBA/HNA 공중합체 섬유의 X-선 회절 패턴 : (a) HBA/HNA 25/75 ; (b) HBA/HNA 50/50 ; (c) HBA/HNA 75/25.

에 의해 사슬분자들이 서로 평행하게 배열되어 있지만 분자 구조적으로는 규칙성이 결여되어 있음을 보여준다. 한편 HBA/HNA 공중합조성에 따라 자오선 방향에서 3~4개의 00l 회절피크가 관찰되지만 이들 피크 위치는 주기적이지 않다. 이러한 결과는 HBA/HNA 공중합체의 섬유축 방향으로 단량체길이가 다른 HBA와 HNA가 무질서한 분포되어 있고, 결과적으로 인접한 사슬과의 원자위치적인 측면에서 규칙적인 배열이 없음을 의미한다[21]. 한편 최근 연구에 의하면 고온 열처리에 의해 열방성 액정고분자 섬유내부에서의 에스터 교환반응이 일어남으로써 인접한 사슬에서의 단량체 단위가 서로 일치하여 궁극적으로 향상된 결정 규칙성을 갖는다고 보고하였다[29,30]. 결과적으로 고온 열처리에 의해 HBA/HNA

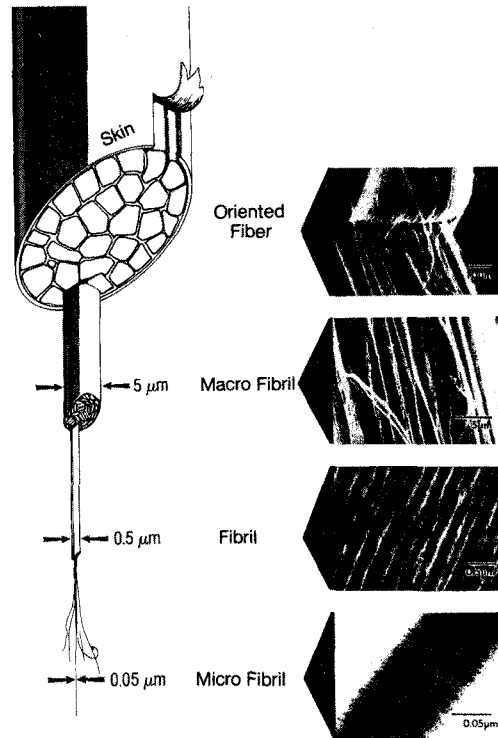


Figure 14. 고배향된 열방성 액정고분자 섬유의 미세구조.

공중합체의 X-선 회절 및 전자회절 패턴은 더욱 뚜렷해진다. 피브릴 구조는 HBA/HNA 공중합체 섬유를 포함하여 p-aramid와 PBO와 같은 대다수의 강직한 분자쇄를 갖는 액정성 고분자 섬유에서 관찰된다. Figure 14는 높은 배향성을 갖는 액정성 고분자 섬유의 미세구조 모델을 도식화 한 것이다[31]. 이러한 미세구조는 모든 열방성 폴리에스테르에서 관찰되며, 고체상태에서 높은 배향성을 갖는 액정성 고분자 섬유의 일반적인 구조적 특성으로 설명된다. Figure 15는 HBA/HNA 섬유의 주사전자현미경사진을 보인 것이다[32]. Figure 15a~c는 HBA/HNA 섬유의 미세 피브릴 구조를 보여주며, Figure 15d~e는 고배향된 섬유표면에서 발견되는 kink band를 보여 줌으로써, HBA/HNA 공중합체 섬유가 낮은 압축강도를 가짐을 알 수 있다.

7. 섬유 물성

앞서 언급한 바와 같이 인장강도 향상을 위한 열처리는 열방성 액정고분자 섬유제조 공정에서 필수적이다. 폴리아릴레이트 섬유인 vectran은 열처리에 의해 강신도 특성이 다른 고강도형의 Vectranectran HT, 고탄성률형의 vectran UM, 중강

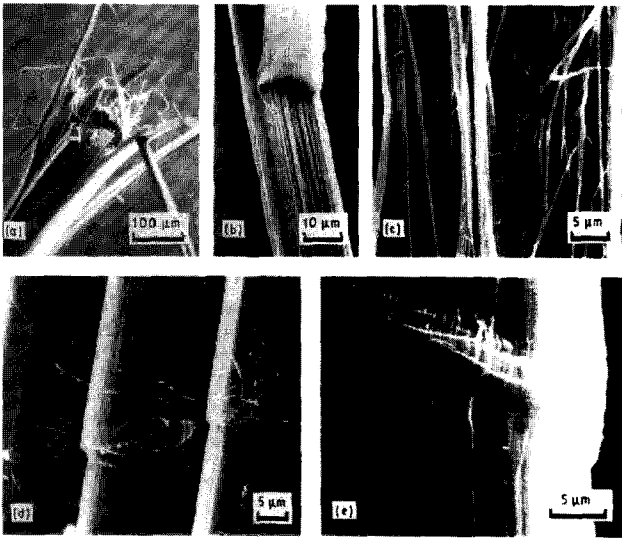


Figure 15. 피브릴 구조를 보이는 HBA/HNA 공중합체 섬유내부구조(a~c)와 Kink band에 의한 불연속적인 섬유표면구조(d,e).

Table 3. vectran과 p-aramid의 물성 비교

항목	폴리아릴레이트 섬유		p-aramid 섬유	
	Vectran HT	Vectran UM	PPTA (Regular)	PPTA (HM)
밀도(g/cm ³)	1.41	1.41	1.44	1.45
분해온도(°C)	>400	>400	>400	>400
LOI(%)	28	28	30	-
수분율(%)	0	0	4.9	4.3
원사 인장강도 (cN/dtex)	22.9	20.3	19.4	19.4
	(kg/mm ²)	330	290	287
원사 파단신도(%)	3.8	2.7	3.9	2.3
	인장탄성률 (cN/dtex)	530	740	493
원사 흡윤강도(cN/dtex)	7,610	10,620	7,230	11,440
	건/습감도비(%)	100	100	91

도형의 vectran NT 등이 있다. vectran은 p-aramid와 유사한 고강도, 고탄성률을 보이며, 저흡수성, 내산성, 내열창성이 우수한 것이 특징이다. Table 3은 상업화된 vectran과 p-aramid(PPTA)의 물성을 비교하여 나타낸 것이다[33]. 구체적인 HBA/HNA 공중합체 섬유인 vectran의 구체적인 특성은 다음과 같다[34].

(1) 기계적 역학특성 및 치수안정성 : p-aramid(PPTA)와 거의 동등한 수준의 강도 및 탄성률을 가지고 있다(Figure 16). 또한 수분을 거의 흡수하지 않기 때문에(Table 3),

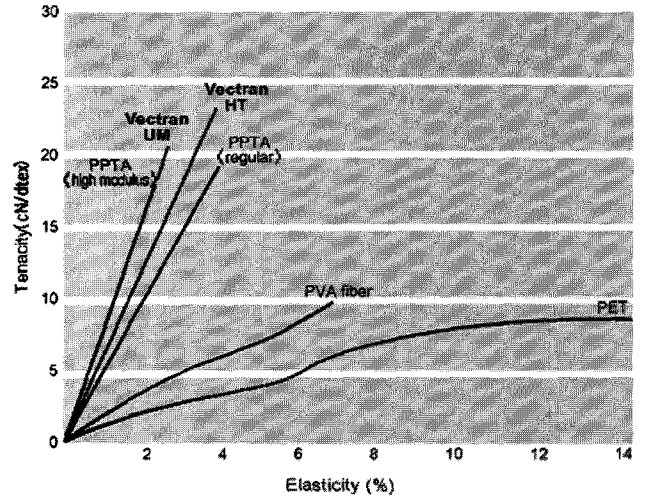


Figure 16. vectran과 p-aramid(PPTA), PVA, PET 섬유의 탄성과 강도 물성 비교.

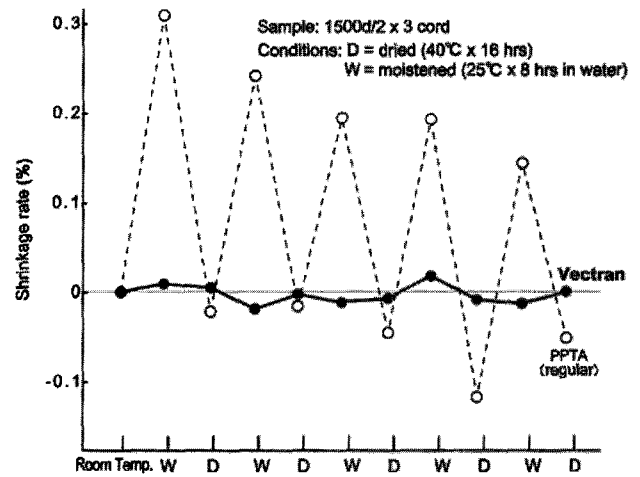


Figure 17. vectran과 p-aramid(PPTA)의 반복적 흡습 및 건조에 따른 수축률 변화.

p-aramid(PPTA)에 비해 습윤 하에서의 강도저하가 적다. 결과적으로 반복적 흡습 및 건조에 의한 수축률이 매우 작아 치수 변화가 거의 없다(Figure 17). vectran은 p-aramid에 비해 우수한 내크리프성을 가지고 있어 사용 중의 치수 변화가 적다. 또한, 가열시 vectran의 수축률은 매우 낮다. 이와 같은 특성들은 로프 및 와이어용 섬유소재로 이상적이다.

- (2) 내약품성 : 많은 화학약품, 특히 산에 대한 높은 저항성을 보이며, 알칼리에 대해서는 강도 저하가 크다(Figure 18).
- (3) 충격감쇠성과 진동흡수성 : 충격에너지를 잘 흡수하여,

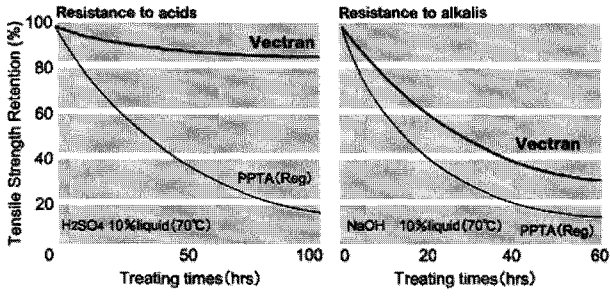


Figure 18. vectran과 p-aramid(PPTA)의 산과 알칼리 약품 처리시간에 따른 인장강도 유지율 변화.

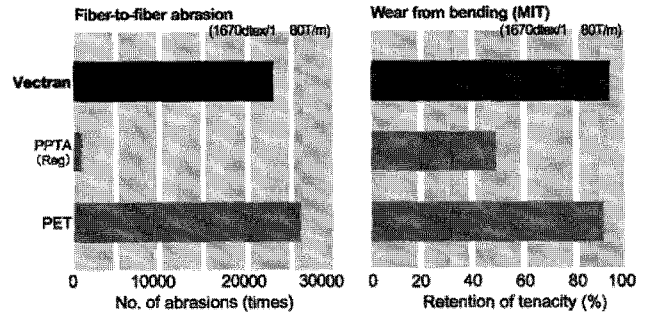


Figure 21. vectran, p-aramid, PET의 마찰저항성 및 굽힘마모성.

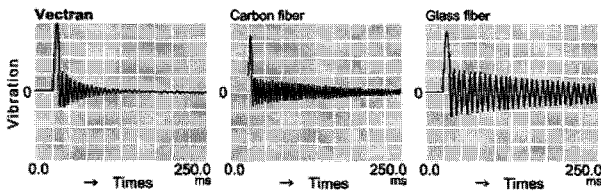


Figure 19. vectran, 탄소섬유, 유리섬유의 충격에 대한 감쇠특성.

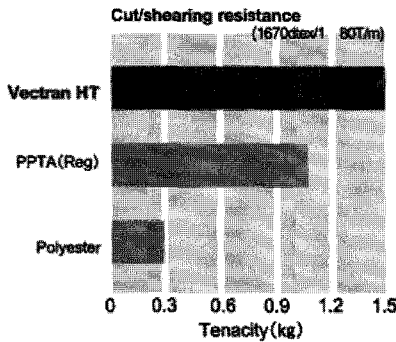


Figure 20. vectran, p-aramid(PPTA), PET의 내절창성.

탄소섬유나 유리섬유보다 빠른 진동감쇠 특성을 갖는다(Figure 19).

- (4) 내절창성 : 내절창성은 p-aramid의 2.5배, PET의 10배로 우수하여(Figure 20), 보호용 섬유소재로 이상적이다.
- (5) 마찰저항성 : p-aramid(PPTA) 보다 우수한 섬유-대-섬유 마찰저항성 및 굽힘마모성을 보인다(Figure 21).
- (6) 절연성: 흡수성이 매우 낮기 때문에 우수한 전기절연특성을 보인다(Figure 22).
- (7) 자외선(UV) 안정성 : vectran은 상대적으로 낮은 UV 안정성을 가지고 있다. 자외선 노출시간에 따른 고성능 섬유의 인장강도 손실률을 비교하였을 때(Figure 23), UV 안정성은 p-aramid(kevlar), 초고분자량 PE(spectra), vectran, PBO(zylon) 순으로 우수하게 평가되었다[35].

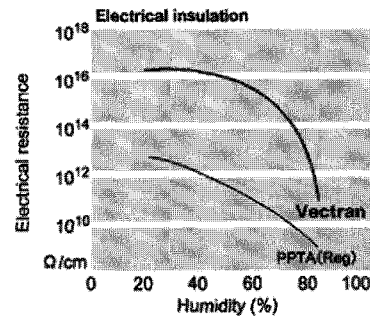


Figure 22. vectran과 p-aramid(PPTA)의 상대습도에 따른 전기저항.

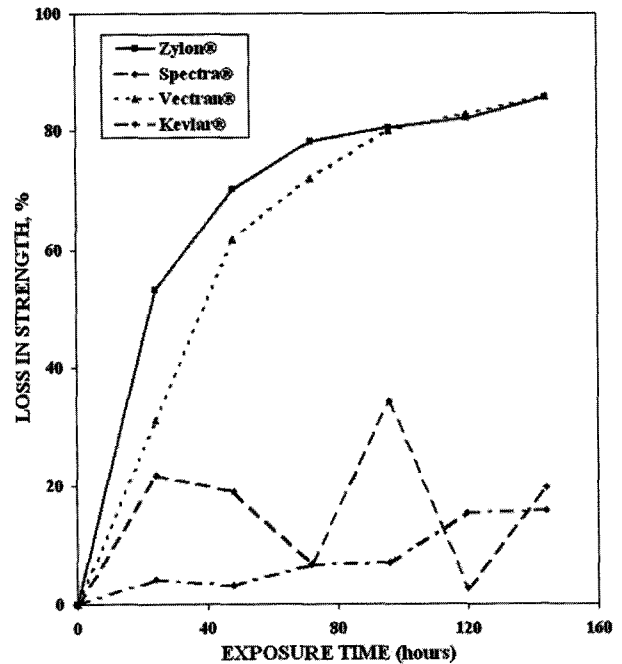
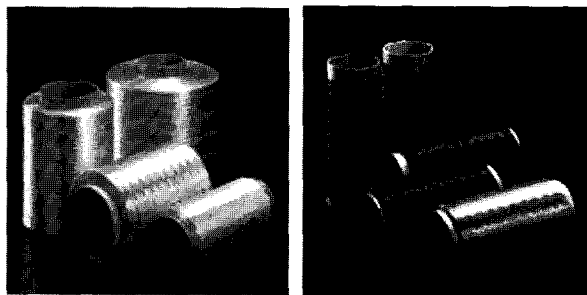


Figure 23. vectran, p-aramid, PBO, UHMWPE 섬유의 UV 노출시간에 따른 인장강도 손실율.

특히 vectran은 PBO와 더불어 자외선 노출에 의해 급격하게 인장강도가 감소하기 때문에, 우주항공분야의 응용을 위해서는 자외선 차단을 위한 전처리가 필수적이다.

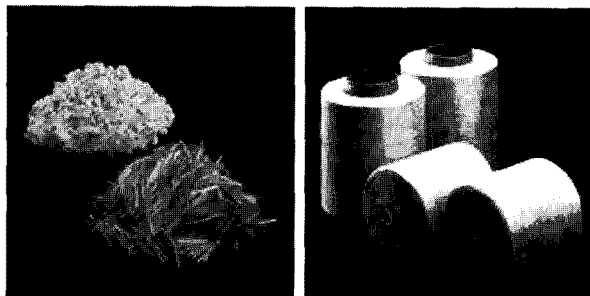
8. 제품과 응용분야

폴리아릴레이트 섬유 vectran은 용융액정방사를 통해 필라멘트사, 원착사, 방적사, 단섬유 형태의 제품으로 개발되어 상품화되어 있다(Figure 24). 또한 앞서 언급한 vectran의 고강력, 저흡수율, 내크리프성, 내약품성, 내절창성, 내열성, 절연특성 등으로 인해 고성능/고기능성이 요구되는 다양한 산업분야에서 특별히 디자인되고 설계된 제품으로 응용되고 있다(Figure 25).



필라멘트사

필라멘트사(원착사)



단섬유

방적사

Figure 24. Vectran의 제품형태.

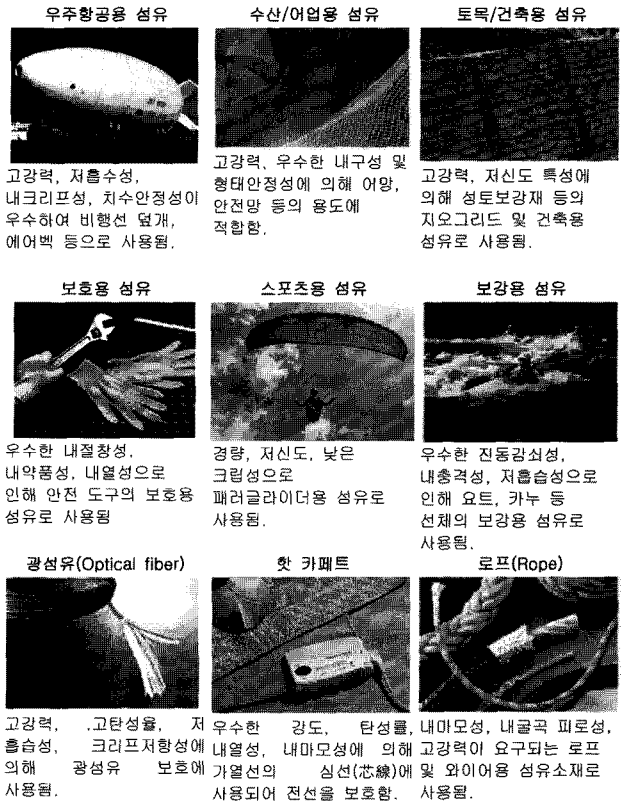


Figure 25. vectran의 응용분야.

9. 결론

이상에서와 같이 열방성 폴리아릴레이트 섬유는 고강도, 고탄성률, 저흡수율, 내크리프성 등의 우수한 특성과 더불어 용액공정을 통해 제조되는 aramid, PBO, 탄소섬유, UHMWPE 등의 고성능 섬유에 비해 간단하고 경제적인 용융방사법으로 제조되기 때문에 향후 우주항공분야, 극한지역개발 및 탐사, 일상생활, 다양한 산업분야에서 독자적이며 경쟁력 있는 응용분야를 확립할 것으로 사료된다. 한편 현재까지 국내에서는 극한환경에서 고성능을 발휘하는 폴리아릴레이트 섬유소재에 생산은 물론 연구개발이 거의 전무한 실정이다. 이러한 시점에서 향후 선진국과의 산업용섬유 제조기술 차이를 극복하고, 후발개도국과의 기술력 차이를 넓히기 위해서는 임계성능을 갖는 폴리아릴레이트 섬유소재에 대한 연구개발은 필요하다고 사료된다.

참고문헌

1. 강박광, "첨단산업용 슈퍼섬유기술 동향", KISTI, 2008.
2. S. G. Cottis, J. Economy, and B. E. Nowak, U. S. Patent 3637595, 1972.
3. H. F. Kuhfuss and J. W. J. Jackson, U. S. Patent 3778410, 1973.
4. S. G. Cottis, J. Economy, and L. C. Wohrer, U. S. Patent 3975487, 1976.
5. J. J. Kleinschuster and T. C. Pletcher, U. S. Patent 4066620, 1976.
6. T. C. Pletcher, U. S. Patent 3991013, 1976.
7. J. J. Kleinschuster, U. S. Patent 3991014, 1976.
8. J. R. Schaeffgen, U. S. Patent 4075262, 1978.
9. J. R. Schaeffgen, U. S. Patent 4118372, 1978.
10. C. R. Payet, U. S. Patent 4159365, 1979.
11. R. S. Irwin, U. S. Patent 4232143, 1980.
12. R. S. Irwin, U. S. Patent 4323144, 1980.
13. R. S. Irwin, U. S. Patent 4245082, 1981.
14. G. W. Calundann, U. S. Patent 4161470, 1979.
15. G. W. Calundann, U. S. Patent 4184996, 1980.
16. H. Kromer, R. Kuhn, H. Pieartzik, W. Siebke, V. Eckhardt, and M. Schmidt, *Macromolecules*, 24, 1950 (1991).
17. M. Jaffe, G. W. Calundann, and H. N. Yoon, in "High Technology Fibers, Vol III" (M. Levin and J. Preston, Eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1989.
18. R. L. Luise, U. S. Patent 4183895, 1980.
19. H. N. Yoon, *Colloid Polym. Sci.*, 268, 230 (1990).
20. J. Blackwell and G. Gutierrez, *Polymer*, 23, 671 (1982).
21. J. Blackwell, G. Gutierrez, and R. A. Chivers, *Macromolecules*, 17, 1219 (1984).
22. D. J. Wilson, C. G. Vonk, and A. H. Windle, *Polymer*, 34, 227 (1993).
23. S. D. Hudson and A. J. Lovinger, *Polymer*, 34, 1123 (1993).
24. S. Dreher, H. G. Zachmann, C. Riekel, and P. Engstrom, *Macromolecules*, 28, 7071 (1995).
25. A. Gourrier, M. G. Gutierrez, and C. Riekel, *Macromolecules*, 38, 3838 (2005).
26. A. Habenschuss, M. Varma-Nair, Y. K. Kwon, J. Ma, and B. Wunderlich, *Polymer*, 47, 2369 (2006).
27. E. Kalfon-Cohen, G. Marom, A. Weinberg, E. Machtel, C. Migliaresi, and A. Pegoretti, *Polym. Adv. Technol.*, 18, 771 (2007).
28. A. Romo-Urbe, M. Dominguez-Diaz, M. E. Romero-Guzman, L. Rejon, and R. Saldvar-Guerrero, *Rheol. Acta*, 48, 201 (2009).
29. C. K. Saw, G. Collins, J. Menczel, and M. Jaffe, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 93, 175 (2008).
30. E. Kalfon-Cohen, A. Pegoretti, and G. Marom, *Polymer*, 51, 1033 (2010).
31. L. C. Sawyer and M. Jaffe, *J. Mater. Sci.*, 21, 1897 (1986).
32. L. C. Sawyer, R. T. Chen, M. G. Jamieson, I. H. Musselman, and P. E. Russell, *J. Mater. Sci.*, 28, 225 (1993).
33. H. Sugishima, *SEN'I GAKKAISHI*, 54, P12 (1998).
34. www.vectranfiber.com, [Accessed].
35. M. A. Said, B. Dingwall, A. Gupta, A. M. Seyam, G. Mock, and T. Theyson, *Adv. Space Res.*, 37, 2052 (2006).

· 정영규

1996. 충남대학교 섬유공학과 졸업
 1999. 서울대학교 섬유고분자공학과(석사)
 2003. 서울대학교 재료공학부(박사)
 2003-2006. 미국 University of Massachusetts Amherst 박사후 연구원
 2006-현재. 금오공과대학교 소재디자인공학과 부교수
 Tel : 054-478-7712 / Fax : 054-478-7710
 e-mail : ygjeong@kumoh.ac.kr

· 민병길

1981. 서울대학교 섬유공학과 졸업
 1983. 서울대학교 섬유공학과(석사)
 1993. 서울대학교 섬유공학과(박사)
 1984-1996. 한국과학기술연구원(KIST) 연구원/선임연구원
 1994-1995. 미국 IBM Almaden 연구소, 방문연구원
 2001-2002. 미국 Georgia Tech 교환교수
 1996-현재. 금오공과대학교 소재디자인공학과 교수
 Tel : 054-478-7711 / Fax : 054-478-7710
 e-mail : bgmin@kumoh.ac.kr