

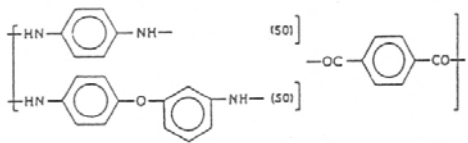
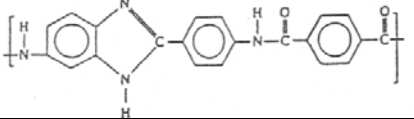
신소재 산업으로의 확장(10)

3.2 아라미드(Aramid) 섬유

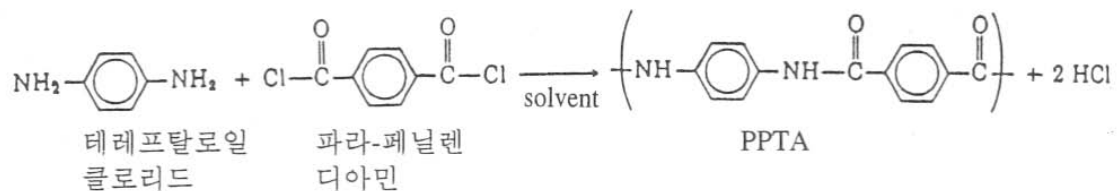
아라미드 섬유는 두 개의 아로마틱링에 아미드기가 85% 이상 결합된 폴리아마이드 섬유를 총칭한다. 아라미드 섬유는 1950년대 듀폰사의 P.W.Morgan이 저온중합법을 이용하여 축합고분자 (condensation polymer)를 만드는 연구에서부터 비롯된다. 1960년대에 방염성 방향족 폴리아미드인 Poly(m-phenylene isophthalamide), 즉 Nomex가 듀폰사에 의해서 개발되었으며, 이후에 일본의 Teijin사에서는 Conex라는 상품명으로 이와 유사한 아라미드 섬유를 개발하였다. 1965년 듀폰사의 S.K wolek은 파라방향으로 아로마틱기를 갖는 방향족 폴리아마드가 액정용액을 형성하고, 이 용액으로부터 고강력 섬유를 방사할 수 있음을 발견하였다. 이 결과 고성능 아라미드 섬유의 생산이 가능하게 되었으며, 1972년에는 듀폰사에 의해서 고분자량의 poly(p-phenylene terephthalamide), 즉 PPTA를 케블라라는 상품명으로 생산하기 시작하였다. 1985년까지는 듀폰사에 의해서만 독점적으로 이 섬유가 생산되었으나, 그 후 네덜란드-독일의 Akzo group, 일본의 Teijin사, 소련에서도 PPTA를 사용하여 폴리아미드 섬유를 생산하게 되었다. 상용화된 아라미드 섬유의 화학구조 및 상품명은 아래 표에서 나타내었다.

<표 1> 여러가지 형태의 아라미드 섬유들

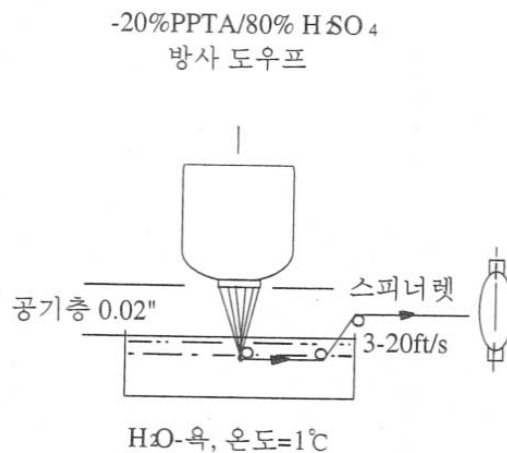
화학명	화학구조	상품명
PmPI(Poly(m-phenylene isophthalamide))		노멕스 (듀폰)
PBA(Polybenzamide)		코넥스 (테이진)
PPTA(Poly(p-phenylene terephthalamide))		PRD49-1 (듀폰) 트와론 (약조그룹)
PABH-T (Polyterephthaloylp-aminobenzhydrazide)		X-500 (몬산토)

CPTA(Copolyterephthalamide of p-phenylenediamine and 3,4-diaminodiphenyl ether)		HM-50, Technora (테이진)
PABI (Palyamidobenzimidazole)		FVM(러시아)

케블라 섬유는 Terephthaloyl Chloride(TPC)와 p-Phenylene Diamine(PDA)의 Acid Chloride 축합반응에 의해서 합성된다.



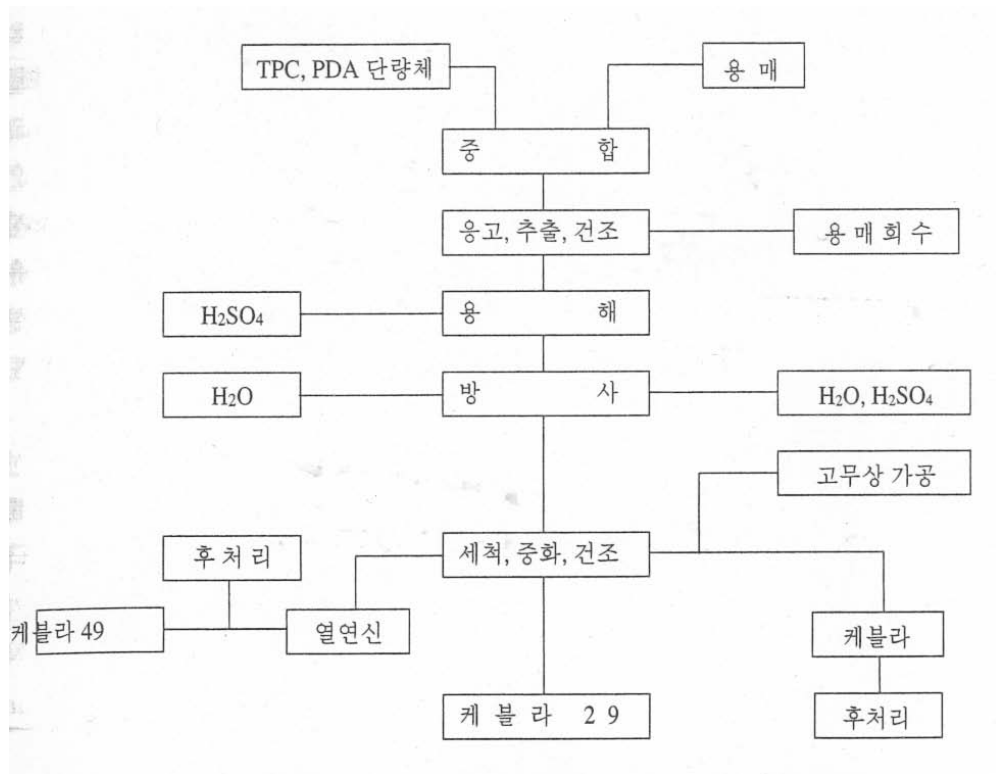
우선 PDA를 (HMPA/NMP) hexamethylphosphoramide/n-methylpyrrolidone 용액에 용해시키고, 분말상의 TPC를 첨가하여 교반시킨 뒤, 반응이 끝나면 염소와 용매를 제거하기 위해 수세하여 준다. 합성시 반응물과 용매를 반응 전에 정제, 건조시킨다. 특히 물과 같은 불순물은 분자량에 큰 영향을 미치는데, 정제 및 건조가 불충분할 경우 고분자량의 PPTA를 합성하기가 힘들어 고강력의 섬유를 방사할 수 없게 된다.



<그림 1> 건조분사 습식방사의 개략도

원하는 분자량의 고분자를 합성한 후, <그림 1>에서 보여준 바와 같은 건조분

사·습식방사 방식을 이용하여 90℃ 이하의 온도에서 섬유를 습윤방사한다. 이때 고결정성 섬유를 얻게 되는데, 후처리 과정을 달리해줌으로써 케블라, 케블라 29, 케블라 49, 케블라 149등과 같은 여러가지 다른 성질의 케블라 섬유를 얻을 수 있다.



<그림 2> 듀폰의 케블라 섬유 제조공정 개략도

<그림 2>는 듀폰사의 케블라 섬유 제조공정을 보여주고 있다.

Teijin사의 아라미드 섬유는 다른 아라미드 섬유와 쉽게 구별되는데, 이는 Terephthalic Acid, PDA, 3,4-Diaminodiphenyl Ether의 세가지 단량체로부터 합성된다.

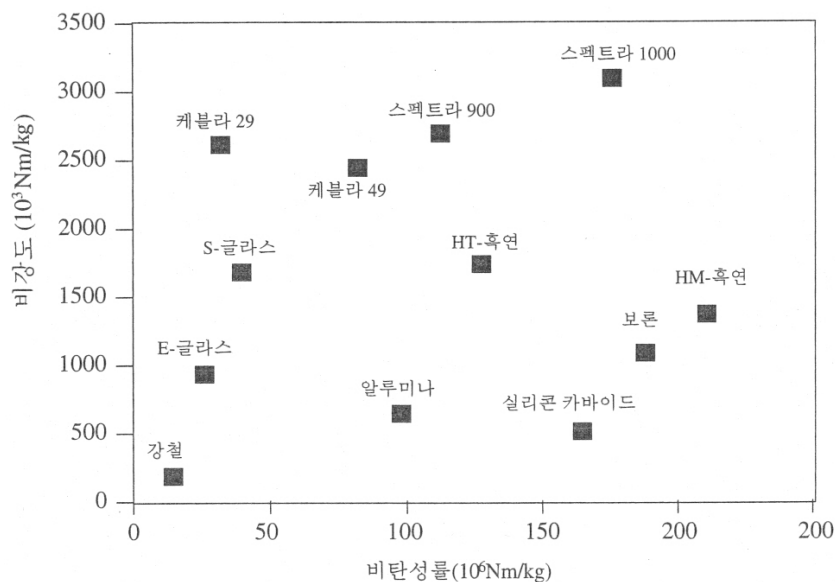
이 중에서 에테르 단량체는 주쇄에 우수한 유연성을 부여하여, 다른 아라미드 섬유보다 좋은 압축강도를 보여준다.

아라미드 섬유는 고강력 섬유로 개발되어, 금속 섬유와 동일 중량에 대해서 비교할 때 10배 이상의 높은 강력을 나타낸다. 이러한 특성은 분자가 다음 표에서 보는 바와 같이 강직쇄 형태로 잘 배향되어 있기 때문이다.

<표 2> 여러가지 섬유들의 기계적 물성

성질 섬유	인장강도 (MPa)	인장탄성률 (GPa)	비강도 (10^3Nm/kg)	비탄성률 (10^6Nm/kg)	밀도 (g/cm^3)
E-글라스	2413	68.9	950	27.1	2.54
S-글라스	4130	85.4	1652	34.2	2.50
케블라 29	3620	83	2514	57.6	1.44
케블라 49	3620	124	2514	86.1	1.44
HT-흑연	3033	225	1676	124.3	1.81
HM-흑연	2410	379	1332	209.4	1.81
스펙트라900	2585	117	2665	120.6	0.97
스펙트라1000	3000	172	3093	177.3	0.97
보론	2750	400	1170	170.2	2.35
실리콘카바이드	1520	483	477	151.4	3.19
알루미나	2000	300	606	90.9	3.30
강철	1724	200	219	25.5	7.86

위의 표에는 여러가지 섬유의 강력 및 탄성률을 나타내었고, <그림 3>에서는 동일 중량에 대한 인장 성질을 비교해 보았다. 비강도와 비탄성률을 기존의 재료와 비교하여 볼 때 아라미드 섬유가 매우 우수한 물성을 지나고 있음을 알 수 있다.



<그림 3> 여러가지 섬유들의 인장 성질들

아라미드 섬유는 또한 매우 좋은 내부식성을 갖고 있으며, 연소시 탄화 잔유물

이 많아서 우수한 방염 효과를 나타낸다. 또한 아라미드 섬유는 상온에서뿐만 아니라 고온에서도 유전강도가 매우 높아서 우수한 전기적 성질을 나타내기 때문에 모터나 변압기의 고온절연체로서도 사용된다.

이와 같은 고강력성, 내부식성, 방염성, 절연성 등에도 불구하고 아라미드 섬유가 널리사용되지 못하는 이유로는 저압축강력, 저습윤성, 높은 가격 등을 들 수 있다. 아라미드 섬유는 습윤성이 나빠서 에폭시나 아미드와 같은 고성능 수지와 함께 사용할 경우 섬유 표면에 잘 코팅되지 않기 때문에, 이러한 성질을 개선하기 위해서 표면개질이나 첨가제에 의한 접착개선 방법 등이 사용되고 있다. 그리고 압축강력을 개선시키기 위해서 Teijin사에서와 같이 새로운 단량체를 첨가시키기도 한다.

아라미드 섬유는 <표 3>에 나타난 것과 같이 크게 자동차, 복합재료 구조물, 항공기 등 세분야에서 널리 사용되고 있다. 듀폰의 아라미드 섬유는 케블라, 케블라 29, 케블라 49, 케블라 149의 네가지 형태로 구분할 수 있는데, 보통 케블라는 타이어, 호스 벨트의 강화재로 많이 사용되고, 케블라 29는 케이블, 로우프 코팅 직물, 테이프 등에 이용된다. 케블라 49는 케블라 29와 유사하나 이보다 탄성률이 더 높아서 항공기, 우주선, 선박, 스포츠용품, 전기용품 등에 사용된다.

케블라149는 케블라 49보다 물성이 우수하여 고성능 복합재료에 효율적으로 응용되고 있다.

<표 3> 아라미드 섬유의 응용 예

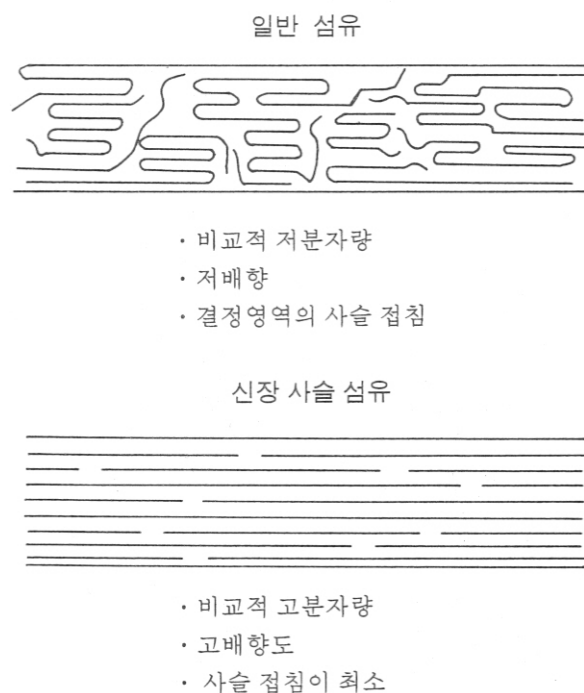
자동차	타이어 자동차 트럭	석면대체물 블레이크 라이닝 클러치 면	아라미드복합재료 모토사이클벨트 경주용 자동차 파넬
복합 구조물	해양 잠수함선체 선박용로우프 카누, 카약 수중음파탐지기용케이블	운동기구 스키 골프클럽 테니스라켓 낚시대	천 타폴린 항공용급유파이프 방탄조끼 보호복

	해저계류선	눈자동차	군용헬멧 낙하산
비행기	외부 기억장치 패널 레이다 돔 헬리콥터 프로펠러	내부 바닥 화물항공기패널 칸막이	스페이스 압력용기 로켓엔진케이스

3.3 고강도 폴리에틸렌 섬유

섬유강화 복합재료에 많이 쓰이고 있는 여러가지의 고강도·고탄성 섬유 중에서도 주목할만한 섬유가 고강도 폴리에틸렌 섬유이다. 이 섬유는 유연한 사슬을 지니고 있는 폴리에틸렌 섬유를 일방향으로 배향시켜주어 사슬을 펴줌으로써 고강도와 더불어 고탄성까지 얻을 수 있게 만든 고성능섬유이다.

일반적인 보통 섬유를 보면, 분자 사슬들이 축 방향으로 배향되어 있지 않고, 축 방향에 대해 많이 접혀 있는 모양을 가지기 때문에 높은 강도를 얻기 어렵다.



<그림 4> 접힌 사슬 구조의 일반 섬유와 펴진 사슬 구조의 폴리에틸렌 섬유
또한 이 사슬들에 힘을 가하면, 어느 정도까지는 사슬이 펴지면서 변형을 일으

키기 때문에 탄성률이 그리 높지 않은 값을 보인다. 이러한 사슬들을 한 방향으로 펴주면 높은 탄성률과 강도를 얻을 수 있지 않을까 하는 아이디어에서 출발하여 얻어낸 섬유는 하나가 고강도 폴리에틸렌 섬유이다.

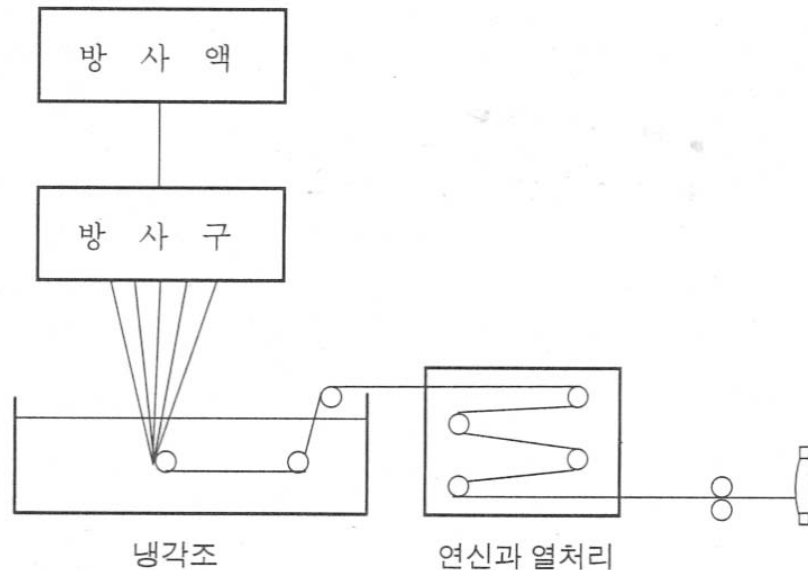
일반적으로 섬유 분자 내에서 사슬하나 하나가 어떠한 성질을 가지고 있는가에 따라서 펼쳐주는 방법이 달라지게 되는데, 강직한 단위들이 연결된 섬유의 경우, 이들을 방사, 응고시키면 일방향으로 배열시키기가 비교적 쉽게 된다.

이러한 것들이 분자구조가 원래 펴진 사슬 모양으로 존재하기 때문에 고탄성, 고강도를 쉽게 얻을 수 있다. 방향족 폴리아미드 섬유가 이러한 종류로서, 이미 개발되어 있는 케블라가 이 범주에 속하며, 현재 개발중인 방향족 폴리에스터섬유도 이러한 종류에 속한다.

이에 비하여 유연한 단위를 가지는 고분자의 경우 이를 배열시키기가 훨씬 어렵게 되는데, 이것들은 방사, 응고를 하더라도 사슬들이 접혀진 구조를 가지게 된다. 이러한 사슬들은 강제적으로 펴주지 않는 한 무질서하게 접혀져 있는 상태를 유지하기 때문에, 다른 특별한 방법을 동원하여 사슬을 펴주어야 한다. 결국 용융 상태, 혹은 용액상태로부터 결정화된 분자구조를 얼마나 잘 펴진 구조로 바꾸어 주느냐와 연신시의 응력이 어떻게 분자구조에 고르게 분포시키느냐가 관건이라 할 수 있다.

수많은 종류의 유연사슬을 지니는 섬유중에서도, 가장 관심을 많이 받는 섬유가 폴리에틸렌 섬유이다. 이 섬유는 그 분자단위가 가장 간단하고, 분자 자체가 차지하는 부피가 가장 작기 때문이다. 사슬들이 완전히 일방향으로 배열되었다고 가정하고 그 사슬의 탄성률을 계산해보면 240GPa에 이르고 있다. 이러한 고탄성률을 얻기 위해서는 일반적인 연신의 수준을 뛰어 넘는 초연신이 필요하게 된다. 여러가지의 방법들 중에서도 가장 실용적인 방법은 젤방사이다. 현재까지 이 방법으로 생산한 섬유의 강도는 4GPa에 달하며, 탄성률은 150GPa에 이르고 있다. 현재 미국의 엘라이드 시그널사, 일본 다이니마(Dyneema)등에 의해서 이 종류의 고성능 섬유가 생산되고 있는데, 엘라이드 시그널사의 상품명인 스펙트라로 통칭하기도 한다.

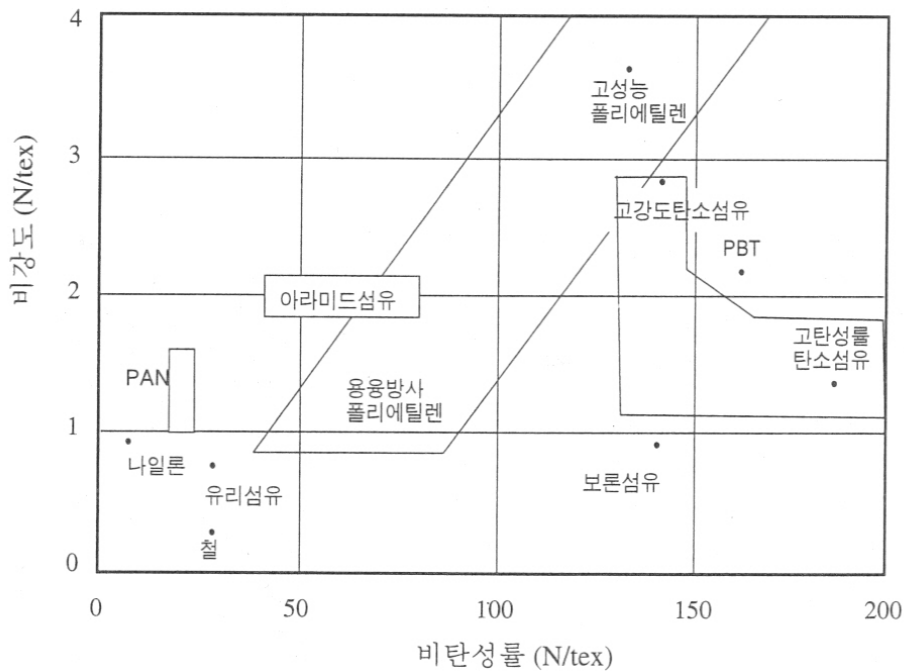
고탄성을 PE를 얻는 방법에는 초연신법, 섬유상 결정법, 젤방사법, 단결정 매트 초연신법, 밴드 연신/열처리법, 띠(zone) 연신법등의 여러가지가 있으나, 그 중 가장 실용화에 성공한 방법이 <그림 5>에서 보이는 젤 방사법이다.



<그림 5> 젤 방사법의 모식도

고분자를 용액상태에서 방사하여 급냉하면 마치 젤과 같은 상태의 물질을 얻을 수 있다. 이런 상태에서 연신을 하게 되면 분자사슬 상호간의 영향이 아주 작은 상태에서 연신을 하는 것이 되므로, 일반적인 연신비를 뛰어 넘는 초연신이 가능해진다. 젤방사시 연신비는 용액의 농도의 제곱근에 반비례하며 또한 분자량이 높은 PE를 사용할수록 분자말단의 농도가 낮아짐으로써 물성이 좋은 제품을 얻을 수 있다. 하지만, 너무 낮은 용액의 농도는 경제성의 문제로, 분자량이 너무 높으면 가공성의 어려움 때문에 적절한 수준으로 분자량을 조정해야 한다.

고강도 PE섬유는 여러가지의 우수한 물성을 지니고 있다. 가장 특징적인 것은 현재 개발된 어떤 섬유보다도 비강도가 가장 우수하다.



<그림 6> 여러가지 섬유의 비강도, 비탄성률 비교

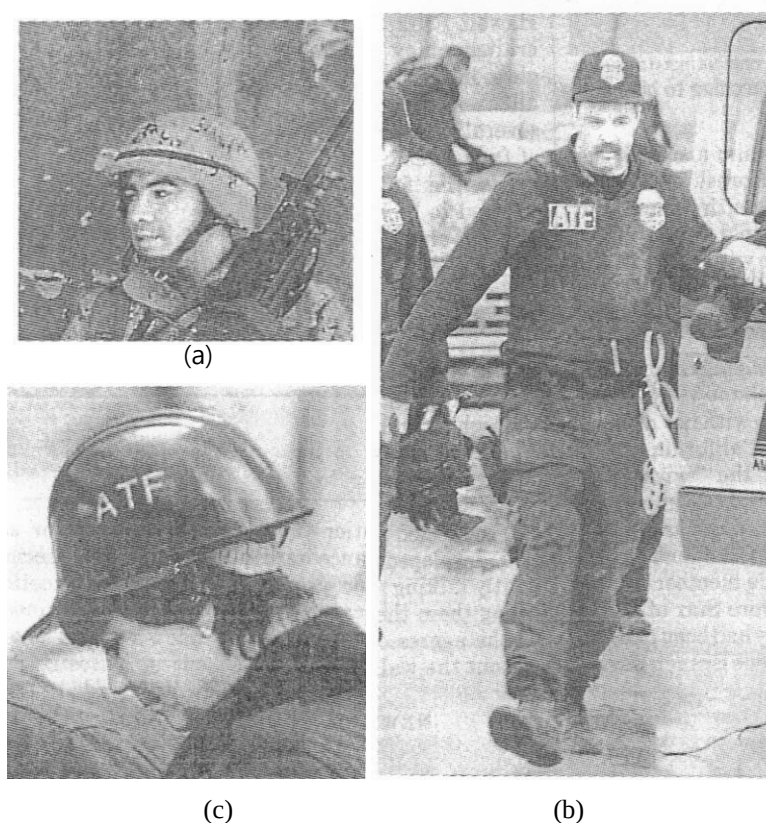
종류에 따라 다르기는 하지만, 요즈음에 많이 쓰이고 있는 고강도 섬유인 아라미드와 비교를 하면 강도는 1.5배까지, 탄성률은 약 2배의 수치를 나타내며, 고탄성 섬유와 비교를 하여도 강도면에서는 1.5배, 탄성률 면에서는 거의 비슷한 정도까지의 물성도 얻어낼 수 있다.

또한 탄소 섬유의 밀도가 1.7g/cm^3 이고, 케블라가 1.45g/cm^3 인데 비해 폴리에틸렌은 0.98g/cm^3 이므로, 구조물의 경량화에 크게 기여할 수 있다. 이러한 물보다도 가벼운 낮은 밀도 때문에 경량화가 필요한 항공, 군수 산업에 이용되며, 물에 뜨는 성질을 이용하여 선박용 로프로 이용되기도 한다.

PE섬유는 아라미드나 다른 섬유들에 비교하여 내화학성, 내후성 등이 크게 좋다. 이는 폴리에틸렌 자체가 간단한 구조로 이루어져 있고, 분자사슬내에 반응기가 거의 없다는 사실을 생각해 보면 쉽게 이해할 수 있다. 이러한 화학적인 안정성때문에 산, 염기에 장시간 노출되어도 물성이 크게 저하하지 않는 성질을 지니고 있다. 내후성에 있어서도 나일론이나 아라미드 섬유에 비하여 훨씬 안정된 성질을 보여주고 있다. 화학적으로 매우 안정하고 반응성 기를 가지고 있지 않기

때문에, 흡습률 또한 매우 낮다. 이러한 성질을 이용하여 해저 건축용재료로도 쓰이고 있다.

또한 폴리에틸렌 섬유는 충격에너지 흡수 특성이 뛰어나다. 이전까지의 섬유 중에서는 아라미드 섬유(케블라)의 충격특성이 양호하기 때문에 방탄재료분야에 많이 쓰여 왔으나, 폴리에틸렌 섬유의 방탄 특성이 더 양호하고 가볍기 때문에 요즘은 아라미드를 대체해 나가고 있는 경향이다. 상온에서의 경우, 폴리에틸렌 섬유의 방호능력은 아라미드보다 20~35%까지도 향상된 성능을 보여주고 있다. 이러한 장점을 이용하여 방탄용 헬멧, 조끼, 시위 진압용 방패, 차량 방탄재, 헬기나 항공기의 방탄재료로 쓰인다. <그림 7>은 이러한 예를 보여 주고 있다.



PE를 사용한 미육군의 헬멧(a)과 반테러 진압부대(ATF)의 방탄용 조끼(b)와 헬멧(c)

<그림 7> 고강도 PE로 만든 헬멧, 방탄조끼

또한 폴리에틸렌은 유전특성이 우수하다. 유전상수와 손실 탄젠트(loss tangent)가 다른 섬유와 비교하여 낮기 때문에 전파 신호를 거의 왜곡시키지 않아서, 레이더

을 보호하는 도움등에 효율적으로 쓰인다.

이 외에도 내마모성, 내부식성, 내진성 등의 성질을 이용하여 스포츠 용품, 건축용 장비 등에 쓰이며, 낙하산 줄, 선박용 돛에도 쓰이고 있다. 이렇게 여러가지 우수한 물성과 응용분야를 가지고 있으나, 단점 또한 없지 않다. 대표적인 단점은 화학적인 안정성과 내열성의 문제이다. 화학적으로 너무 인정하기 때문에 섬유/수지간의 계면의 접착력에 문제가 발생하기 쉽고, 다른 재료와의 접착이나 착색등도 어렵다.

이러한 단점을 해결하기 위해서 표면을 플라즈마 처리, 혹은 실란 같은 결합제(coupling agent)로 처리하여 주기도 한다. 또한 내열성의 문제 때문에 고온에 쓰이는 용도로는 고성능 PE 섬유의 사용이 불가능하다. 폴리에틸렌의 용융점은 140℃ 정도로 매우 낮고 상온보다 높은 온도에서는 강력의 감소가 심하기 때문에 이로 인해 공정상에서, 혹은 사용시에 강력 저하의 문제점이 발생하기도 하기 때문에, 상온의 범위를 벗어나는 온도에서는 고성능 PE의 사용이 거의 불가능하다. 이러한 단점에도 불구하고, 우수한 물성 때문에, 고성능 PE 섬유는 그 사용 분야를 더욱 늘려 나갈 것으로 보인다.