

내열성, 난연성, 유연성 및 단열성을 겸비한 파라게 아라미드 에어로겔(aerogel) 섬유

1. 서언

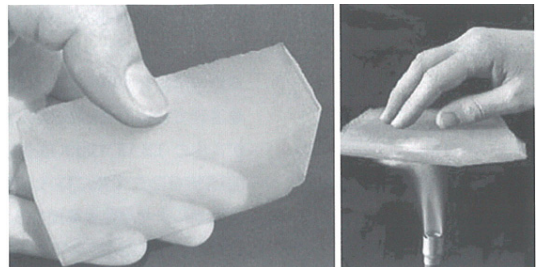
최근 환경문제가 표면화되는 가운데 지속가능사회 실현을 위한 에너지 소비량의 절감이나 우주와 같은 극한 환경에서 견딜 수 있는 경량성이 우수한 단열재가 필요하게 되었으며, 그에 적합한 후보로서 에어로겔(aerogel)이 주목받아 왔다. 에어로겔은 구조적인 특징으로 인하여 매우 가볍고 단열성이 우수한 소재이다. 에너지 소비량 절감과 관련하여 열손실 감소를 위하여 건축물의 벽이나 창문 등에 투명단열재로 이용되고 있으며, 건축이나 산업 인프라, 수송기기 등 다양한 분야에서 에어로겔 이용을 통한 큰 에너지 효율성 향상을 기대하고 있다. 한편 우주와 같은 극한 환경과 관련하여 1997에 화성 탐사를 위해 제작된 「마스 패스파인더(Mars Pathfinder)」: 미국의 화성 무인 탐사선」의 단열재로 에어로겔이 사용된 실적이 있으며, 그 밖에도 우주선의 기체를 지키기 위한 단열 패널, 극저온 액체 연료의 보관, 배송 및 수송을 위한 설비, 차세대 우주복 등으로 응용이 기대되고 있다.

본고에서는 이와 같은 에어로겔의 특징을 갖는 차세대 경량 단열성 섬유 개발을 목표로 슈퍼섬유인 파라게 아라미드 섬유를 원료로 한 에어로겔 섬유 제조와 관련된 연구내용을 소개하고자 한다.

2. 에어로겔

에어로겔은 일반적으로 90 % 이상의 높은 공극률과 $400 \sim 1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 큰 비표면적을 가지며 $0.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이하의 극저밀도 다공체이다. 나노미터 크기의 공극과 골격으로 구성되며, 대표적인 실리카 에어로겔 사진은 <그림 1>과 같다. 에어로겔은 전반적으로 반투명하고 매우 가볍기 때문에 「냉동된 연기」라고 표현되기도

하며, 단열성이 매우 우수하다. <그림 1>과 같이 불꽃 위에 놓인 에어로겔 위에 맨손을 올려도 화상을 입지 않는데, 이와 같은 에어로겔의 뛰어난 단열성은 미세한 구멍과 낮은 밀도 때문이다. 다공체를 통한 열이동은 고체상의 열전도에 의한 열이동, 공기의 대류에 의한 열이동, 열방사에 의한 열이동 이 3가지 현상에 의해서 일어나는데, 극저밀도인 에어로겔 내부는 고체성분이 매우 적고, 고체성분인 골격이 구불구불한 형상을 하고 있기 때문에 열이 모든 방향으로 분산되어 열전도가 억제된다. 그리고 에어로겔 미세공극의 크기는 공기 중의 질소분자나 산소분자의 평균자유행정(Mean Free Path : 기체에서 직선으로 움직이는 분자가 서로 충돌하기까지 이동하는 거리의 평균값)인 약 70 nm 보다 작기 때문에 분자가 미세공 벽과 빈번하게 충돌하여 서로의 충돌(대류)에 의한 열 교환이 막아져서 에어로겔의 열전도율을 저하시키게 된다.

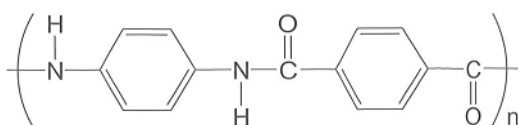


<그림 1> 실리카 에어로겔

에어로겔은 1931년에 Kistler에 의해 최초로 보고 되었으며, 그 후 연구개발에 의해 $15 \text{ mW}/\text{m}^2/\text{K}$ 를 하회하는 저열전도율이 실현되었다. 이후에도 실리카 에어로겔이 주로 연구되었지만, 실리카 에어로겔은 수 nm의 실리카 입자가 연결된 약한 구조로 인하여

기계적 강도가 낮은 문제점 때문에 응용 범위가 제한적이었다. 한편 최근에는 유연하여 변형이 가능한 에어로겔을 만들기 위해서 골격 소재로 유기고분자를 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 셀룰로스를 이용한 에어로겔은 망상구조의 구성요소가 고분자쇄의 미세 결정이기 때문에 비교적 유연하고 고강도인 겔을 만들 수 있다. 이 에어로겔은 투명하고 접어서 구부리는 것도 가능하다. 그리고 열전도율도 18 mW/m/K로 실리카 에어로겔에 필적하는 낮은 값을 나타내었다. 그렇지만 셀룰로스 에어로겔은 골격재료인 셀룰로스의 한계산소 지수(LOI, Limiting Oxygen Index)가 18.0 ~ 18.5로 쉽게 연소되고, 내열성이 낮기 때문에 연소되기 쉬운 환경이나 고온조건 하에서의 사용이 제한된다. 에어로겔이 광범위한 영역에서 사용되기 위해서는 저비중·고단열성을 갖추어야 하며, 기존 에어로겔에는 없는 고강도, 유연성 등 기계적 특성과 내열성, 난연성 등이 요구된다.

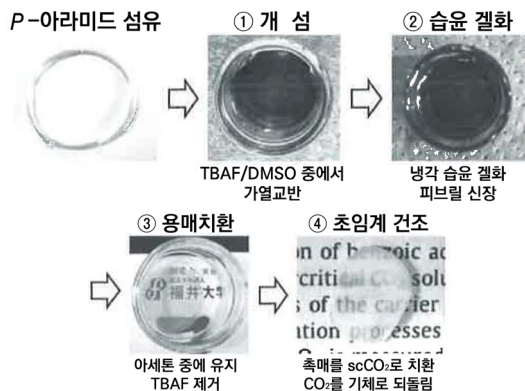
본 연구에서는 에어로겔의 골격재료로서 파라계 아라미드인 PPTA(Polyparaphenylene teraphthalamid)를 주목해 왔다. PPTA의 분자구조는 <그림 2>와 같이 강직하고 안정적인 분자구조를 갖고 있다. 분자쇄 간의 수소결합과 π - π 상호작용에 의한 강한 분자간력으로 인해 고결정성이기 때문에 고강도 및 고탄성률 특성을 갖는다. 또한 분해온도는 500 °C에 달하여 LOI 값은 29로 난연성이다. 이것을 원료로 하면 기존 에어로겔의 단점을 극복하고, 단단하고 유연하며 내열성과 난연성을 동시에 갖는 에어로겔을 기대할 수 있다. 또한 에어로겔의 형태에도 주목하여 에어로겔을 섬유화하는 것을 진행하였다. 섬유화하면 보다 우수한 유연성이 얻을 수 있기 때문에 직·편물 및 부직포의 제조가 가능하고, 섬유 집합체의 구조나 물성 설계가 가능하여 다양한 용도에 따라 형상 및 성능 부여가 가능하게 된다.



<그림 2> PPTA 분자구조

3. 파라계 아라미드 에어로겔의 제조

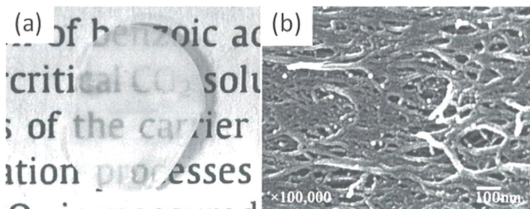
PPTA 에어로겔의 제조방법은 <그림 3>과 같다.



<그림 3> PPTA 에어로겔의 제조방법

PPTA 섬유를 TBAF(Tetra-n-butylammonium fluoride)/DMSO(Dimethyl sulfoxide) 용액에 넣고 가열하면, TBAF로부터 나오는 플루오르 화합물 이온에 의해서 PPTA 분자 간의 수소결합 저해가 일어나고, 가열에 의한 분자운동의 활성화로 직경 수십 nm 정도의 피브릴로 개섀된 PPTA 피브릴 분산액을 얻을 수 있다. 이 분산액을 실온까지 냉각시켜 분자간의 열운동을 저하시키면, 피브릴들이 PPTA 분자 간의 상호작용으로 접착되어, 피브릴이 신장된다. 피브릴이 신장되면, 서로 얽혀 크기가 커져서 자유롭게 움직일 수 없게 되면서 네트워크 구조가 형성되어 습윤겔이 만들어 진다. 이 습윤겔은 TBAF를 함유하고 있으며, 피브릴 사이를 접착하는 아라미드 분자들의 수소결합을 저해하며, 이후에 초임계 건조 과정에서 구조의 변화 및 파괴를 유발하기 때문에 습윤겔 안의 TBAF/DMSO를 아세톤으로 치환하여 TBAF를 제거한다. 습윤겔을 이산화탄소로 초임계 건조하여 에어로겔을 얻는데, 습윤겔을 가열하는 등 일반적인 방법으로 건조시키면 용매가 증발하는 과정에서 겔 내의 피브릴 네트워크 구조에 기체와 액체의 계면이 생성되어 네트워크 구조가 파괴되고, 겔은 수축하여 미세공 구조를 잃게 된다.

초임계 이산화탄소(scCO₂)는 표면장력이 없어서 기체로 변화될 때도 기체와 액체의 계면을 생성하지 않는다. 따라서 초임계 이산화탄소 조건에서 습윤겔 내부의 아세톤을 치환시킨 후에 압력을 낮추면 겔의 힘을 떨어트리지 않고 건조할 수 있으며, 습윤겔의 미세공 구조를 유지한 건조겔을 얻을 수 있다. PPTA 에어로겔 사진 및 주사전자현미경(SEM) 이미지는 <그림 4>와 같다. 밀도 측정 및 질소가스 흡착법으로 구한 미세공 구조와 관련된 값들은 <표 1>과 같다. PPTA 에어로겔은 반투명한 황색이며, 망상으로 연결된 20 nm 정도의 분자 다발로 구성되어있다.



<그림 4> PPTA 에어로겔의 사진과 SEM 이미지

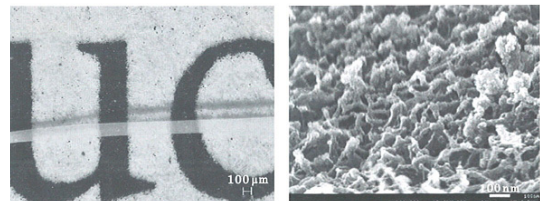
<표 1> PPTA 에어로겔의 다공 구조

density (g/cm ³)	porosity (%)	specific surface area (m ² /g)	average pore diameter (nm)
0.083	94	510	11.4

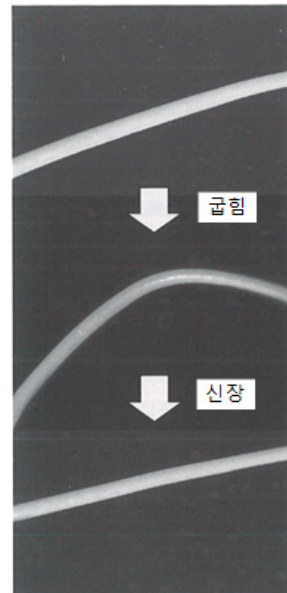
이와 같이 제작된 PPTA 에어로겔은 94 %의 높은 공극률과 공기의 평균자유공정을 충분히 밀도는 11.4 nm의 미세공들로 인하여 저열전도율을 나타낼 것으로 예상되며, 0.083 g/cm³의 저밀도 특성으로 인해 경량·고성능 단열재가 될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 파라계 아라미드 에어로겔의 섬유화

PPTA 에어로겔을 제작한 후에 그 다음 순서로 에어로겔의 섬유화를 진행하였다. 우선 처음에는 PPTA 습윤겔과 같은 방법으로 피브릴 분산액을 얻은 후에 글래스 캐피러리(glass capillary)를 사용하여 섬유 형태로 습윤겔을 성형하고, 이것을 초임계 건조하여 섬유 형태의 에어로겔을 얻었다. 섬유 형태의 에어로겔의 사진 및 표면 SEM 이미지는 <그림 5>와 같다. 섬유 형태의 에어로겔을 굽히고 신장시키는 실험은 <그림 6>과 같다. 섬유 형태의 에어로겔은 매우 높은 유연성을 나타내며, 끊어짐이나 힘 없이 자유롭게 구부릴 수 있다.



<그림 5> 섬유 형태의 PPTA 에어로겔 사진(좌)과 섬유표면의 SEM 이미지(우)



<그림 6> 섬유 형태의 PPTA 에어로겔의 굽힘과 신장 실험

연속된 에어로겔 섬유를 얻기 위해서 피브릴 분산액을 가열한 압출기로 압출시키고, 에어 갭(Air gap)을 통해서 응고욕 중의 아세톤에 방사하는 에어 갭 방사법으로 습윤겔 섬유를 얻었다. 이 방법에서는 가열된 피브릴 분산액이 압출기로부터 압출될 때, 압출기 부속인 니들(needle)과 에어 갭에 의해서 냉각된다. 이 때 피브릴 신장에 의해 습윤겔화가 유발되며 섬유 형태의 습윤겔을 연속적으로 얻을 수 있다. 이 습윤겔 섬유 내의 TBAF/DMSO를 응고욕에 있는 아세톤으로 치환시켜 TBAF를 제거 한 후, 초임계 건조하여 에어로겔 섬유를 제조한다. 에어로겔 섬유는 표면뿐만 아니라 내부에도 <그림 5>과 같이 섬유 형태의 에어로겔과 동일한 형태로 피브릴이 가교된 다공 구조가 보였다. 에어로겔 섬유의 미세공 구조와 관련된 값들은 <표 2>와 같으며, 습윤 상태의 에어로겔과 동일한 형태의 미세공 구조를 갖고 있었다. 그리고 제조된 에어로겔 섬유는 유연성이 있고 자유롭게 굽혀지고 신장될 수 있다.

<표 2> 에어 갭 방사로 제조한 PPTA 에어로겔의 다공 구조

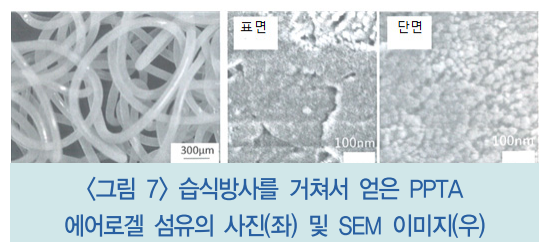
density (g/cm ³)	porosity (%)	specific surface area (m ² /g)	average pore diameter (nm)
0.067	95	473	7.4

에어 갭 방사법에 의한 PPTA 에어로겔 섬유 제조 시에 방사속도를 빠르게 하면 에어로겔화 과정에서 섬유 내부 다공구조의 파괴가 억제되는 경향을 나타낸다. 그리고 노즐 내부와 에어 갭에 의한 냉각과 전단 효과를 통해 피브릴 분산액을 습윤겔화 하기 때문에 방사속도를 일정 이상 빠르게 하면 분산액 냉각에 의해 겔화되며, 노즐 내부로부터 압출될 때 섬유를 형성할 수 있게 된다. 이에 근거하여 에어로겔화 과정에서 다공구조의 파괴를 억제하기 위해 습식방사법에 의한 습윤겔 섬유의 방사를 시도하였다. 습식방사는 응고욕 중에 습윤겔 섬유를 직접 방사하여 피브릴 분산액의 냉각에 의한 겔화와 TBAF의 제거에 의한 피브릴 간의 접착 강화가 동시에 일어나기 때문에 에어 갭 방사와 비교해서 습윤겔 섬유의 방사속도를 높이는 것이 가능해진다. 따라서 습윤겔

섬유 방사 시에 보다 큰 전단 효과를 통해 에어로겔화 과정에서 미세공 구조의 파괴를 좀 더 억제하는 것이 가능하다.

습윤겔 섬유를 습식방사법으로 방사하고, 초임계 건조하여 얻은 PPTA 에어로겔 섬유의 표면 및 단면 SEM 이미지를 <그림 7>에 나타내었다. 에어로겔 섬유의 표면 이미지와 섬유표면 피브릴의 응집구조가 관찰되었고, 전단속도가 커짐에 따라 보다 조밀하고 평활한 표면을 나타내었다. 이는 습윤겔 섬유 방사 시 니들과의 마찰 그리고 응고욕 투입 시의 급격한 용매 치환에 의한 피브릴의 응집 때문이다. 에어로겔 섬유의 피브릴 단면 관찰 결과, 피브릴의 평균 직경은 24 nm였다. 에어로겔 섬유는 표면에 피브릴이 응집되어 스킨(skin) 구조를 나타내며, 내부에 피브릴이 섬유축 방향으로 고도로 배향되고 얽혀진 연속 다공 구조를 가지고 있다.

PPTA 에어로겔 섬유의 사진은 <그림 7>과 같다. 습식방사를 거쳐 얻은 에어로겔 섬유는 직경 139 μ m로 반투명한 노란색 외관을 갖고 있으며, 에어 갭 방사를 거쳐 얻은 것과 마찬가지로 끊어짐이나 힘 없이 반복해서 자유롭게 구부릴 수 있었다. 에어로겔 섬유의 다공구조와 관련된 값들은 <표 3>과 같으며, 물성은 <표 4>와 같다. 에어로겔 섬유는 평균 미세공 11.2 nm, 90 %가 넘는 높은 공극률, 일반 섬유의 10분의 1 이하의 저밀도, 1000 m²/g을 넘는 활성탄에 필적하는 높은 비표면적을 가진 다공체이다. 또한 파라게 아라미드임에도 불구하고 150 %가 넘는 높은 신도를 보이고, 인장강도가 3.35 cN/dtex로 일반적인 의류용 폴리에스터 섬유(3.8 ~ 7.9 cN/dtex)에 근접하는 값을 나타내었다.



<그림 7> 습식방사를 거쳐서 얻은 PPTA 에어로겔 섬유의 사진(좌) 및 SEM 이미지(우)

〈표 3〉 습식방사로 제조한 PPTA 에어로겔 섬유의 다공 구조

density (g/cm ³)	porosity (%)	specific surface area (m ² /g)	average pore diameter (nm)
0.106	93	1112	11.1

〈표 4〉 습식방사로 제조한 PPTA 에어로겔 섬유의 물성

break elongation (%)	break strength (cN/dtex)	tensile modulus (cN/dtex)
154	3.35	11.2

5. 결론

본고에서는 내열성·난연성을 겸비하고 유연한 고기능 단열성 섬유의 개발을 목표로 파라계 아라미드 에어로겔 섬유 제조에 관해서 설명하였다. 이제까지 밝혀진 특이한 미세공 구조로 인하여 매우 가볍고 높은 단열성을 가질 것으로 기대된다. 단열성 섬유 개발의 역사는 18세기 후반 합성섬유의 등장으로 중공섬유, 극세섬유로 발전해 왔으며, 차세대에는 에어로겔 섬유가 될 것으로 기대해 본다.

♣ 가공기술 [Vol.54, No.11, 2019]