고강도, 내열성 방향족 섬유의 열 특성

1. 서 론

고강도 및 내열성을 지닌 방향족 섬유와 실은 초고성능 섬유 및 섬유재료 분야를 선도하고 있다. 생산량은 세계적으로 연간 70,000톤으로 추정되며, 계속 증가하고 있다. 방향족 섬유로 만들어진 재료들은 고하중 및 고온에서 오래 견딜 수 있도록 제작되며, 항공기, 고속회전 로터, 교통 및 위험한 제조공장에서의 보호 및 구조 장비 등으로 제작된다. 또한 이러한 방향족 섬유 재료 및 제품들은 높은 기계적 및 열적 특성뿐만 아니라, 크기 및 형태 안정성, 화염에 대한 차폐성 및 내구성 등도 갖춰야 한다.

러시아를 포함한 많은 나라에서 방향족 섬유와 실을 개발하여 사용해 왔다.

- 고강력 및 고모듈러스 특성을 갖는 heterocyclic para-aramid 섬유는 polyamidobenzimidazole를 기초로 하며, 그 종류에는 SVM(PABI), carboheterocyclic copolymer Armos(CpPABI-1) 및 Rusar(CpPABI-2)가 있다. 기계적 물성이 우수하고, 화염에 대한 열안정성과 내구성도 우수하다.
- 고강력, 고모듈러스 및 내열 특성을 갖는 para-aramid 섬유는 poly-(*p*-phenylene teterophthalamide)를 기초로 하며, 그 종류에는 Twaron(PPTA-1), Kevlar(PPTA-2) 및 Terlon(CpPPTA)이 있다. 이중 Terlon(CpPPTA)는 2차 방향족 공단량체의 함유율이 10 ~ 15%인 PPTA 공중합체를 기초로 한다.
- 내열 특성을 갖는 Carbocyclic 섬유는 *m*-phenylene isophthalamide를 기초로 하며, 그 종류에는 Fenilon, Nomex, Conex(PMPIPA)이 있다. 섬유제품에 필요한 변형성을 갖는다.
- Polyoxadiazole 섬유인 Arselon(POD)와 Arselon-C(POD-C)는 내광성과 열안정성이 우수하다.

- Polyimide 섬유인 Arimid PM(PI-PM)과 Kapton은 화염에 대한 열안정성과 내구성이 우수하며, 고온에 대해 유전체(dielectric) 특성을 갖는다.

방향족 섬유 및 섬유 재료의 사용을 최적화하기 위해서는 고온에서 장시간 노출 되는 조건에서 성능 특성을 비교 분석하는 것이 매우 중요하다. 기존 논문을 살펴보면, 20℃, 250℃ 또는 300℃에서 강력을 검토한 논문이 있으며, 다양한 방향족 섬유의 강력, 열취화 상태에서의 강력변화, 열 특성을 비교한 논문도 있다. 본 연구 과정에서 다양한 방향족 섬유와 실의 열산화 분해에 관한 미발표 논문을 찾아냈다. 방향족 고분자로 만든 각 섬유들의 치수(신장 및 수축)변화에 관한 연구도 확인하였다.

여러 논문들의 방향족 섬유 및 실의 물성 자료는 서로 다른 특정 온도에서 측정되었고, 여러 조사자들이 서로 다른 방법을 사용했으며, 샘플의 특성도 차이가 났다. 이와 같은 문제점들 때문에 실제 사용조건에 근접한 조건에서 성능을 평가하고 이전의 데이터를 재검토하기 위하여 열산화 분해 및 치수(신장 및 수축) 안정성에 대한 비교 연구를 하였다.

본고에서는 <표 1>의 섬유 샘플들에 대해 동적 가열 조건에서 Stentor Redcroft 시험기를 사용하여 시험하였다.

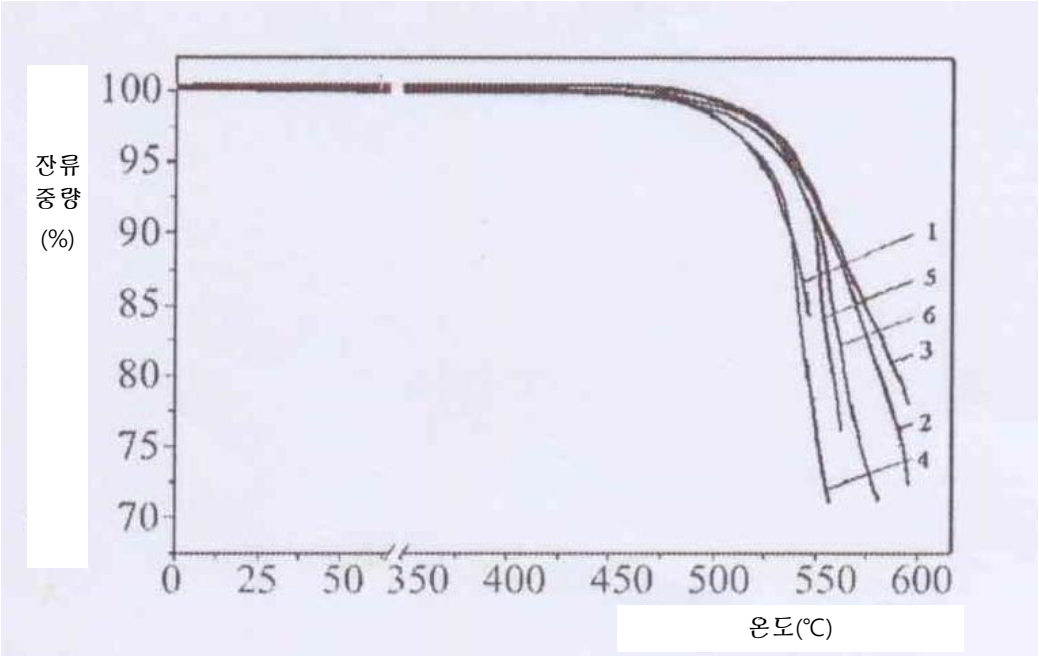
<표 1> 방향족 섬유

샘플번호	고분자	약어
1	Polyamidobenzimidazole	PABI
2	Polyamidobenzimidazole(copolymer-1)	CpPABI-1
3	Polyamidobenzimidazole(copolymer-2)	CpPABI-2
4	Poly(*p*-phenylene terephthalamide-1)	PPTA-1
5	Poly(*p*-phenylene terephthalamide-2)	PPTA-2
6	Poly(*p*-phenylene terephthalamide) (copolymer)	CpPPTA

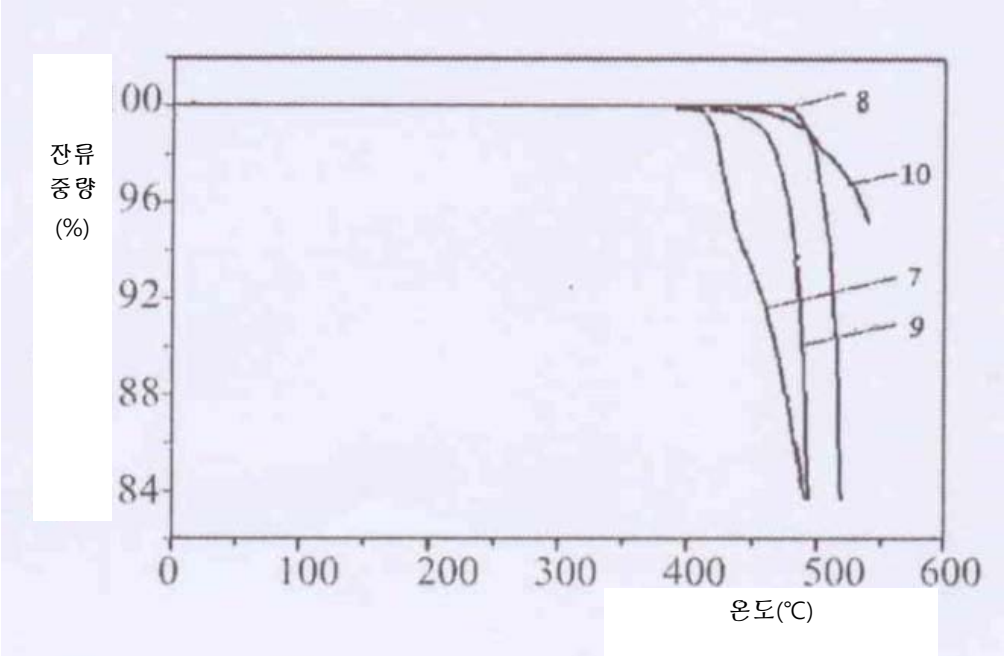
7	Poly(*m*-phenylene) isophthalamide	PMPIPA
8	Polyoxadiazole	POD
9	Polyoxadiazole(light-stabilized)	POD-C
10	Polyimide	PI-PM

TGA(thermogravimetric analysis)와 DSC(differential scanning calorimetry)를 이용하여 600℃ 까지 열산화 분해를 조사하였다. 샘플 중량은 5 ~ 10 mg으로 하였으며, 기준물질로 알루미늄 산화물을 사용하였다. 10℃, 20℃/min의 온도상승비로 측정하였으며, 샘플과 기준물질의 온도차를 열유속(mcal/sec) 단위로 변환시켰다.

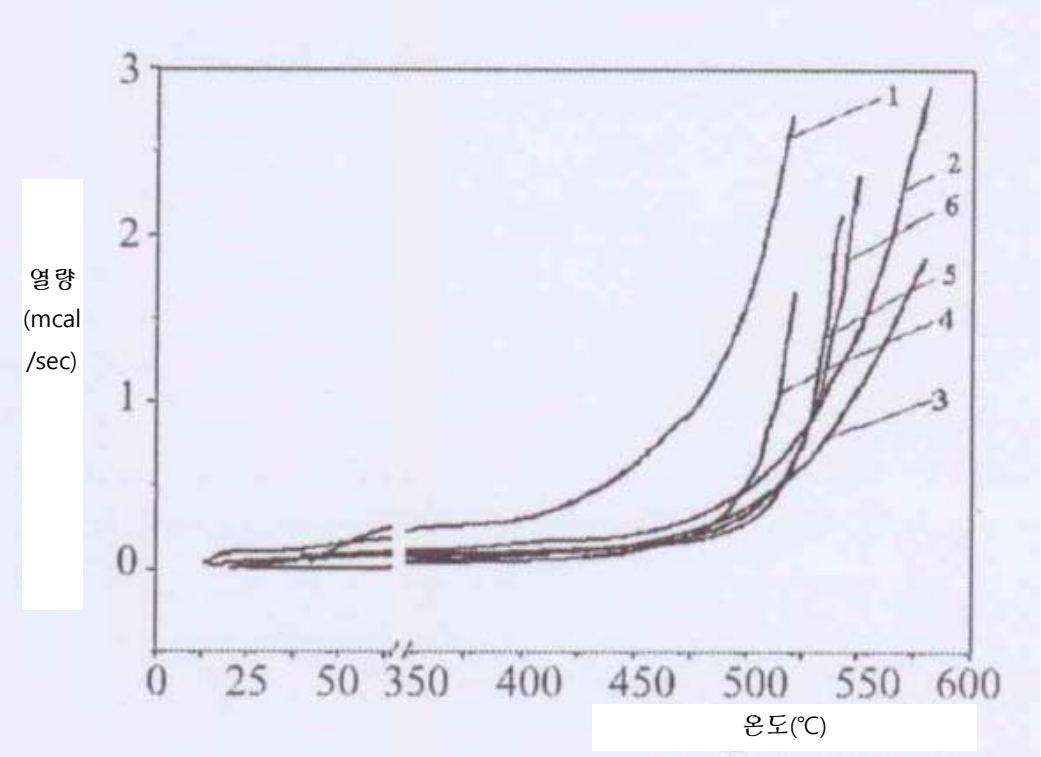
TMA(thermomechanical analysis)를 이용하여 상온에서 600℃까지 10 ℃/min의 온도상승비로 가열하여 섬유의 치수변화를 측정하였다. 수직 하중은 0.1cN/tex으로 하였다.



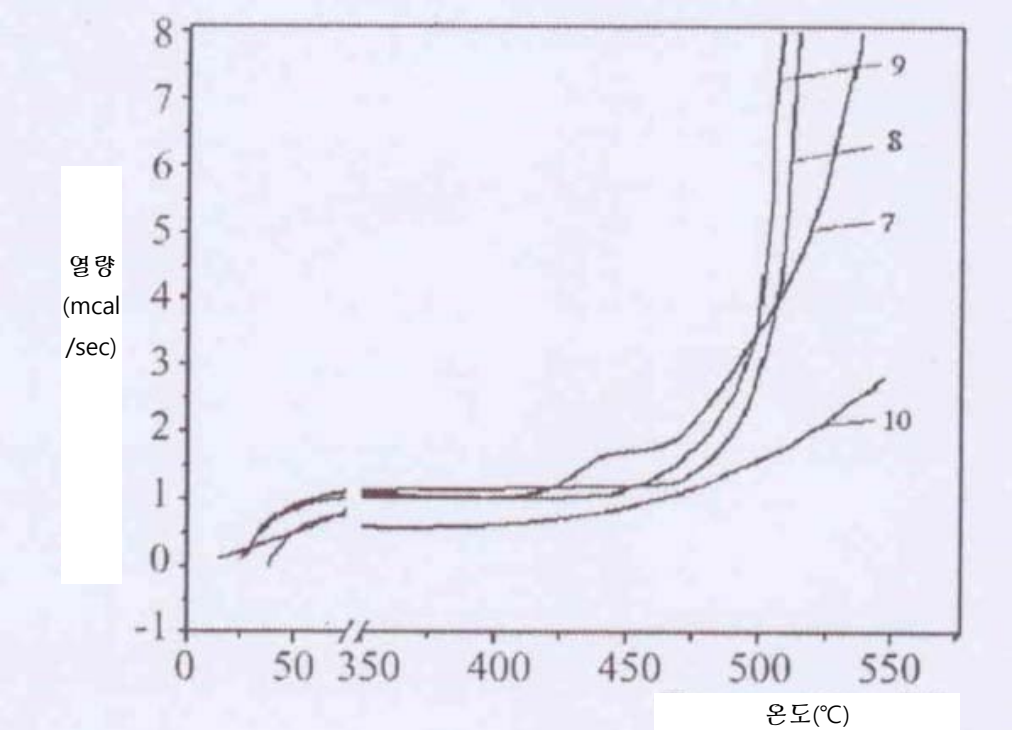
<그림 1> Para-aramid 섬유의 TGA 곡선



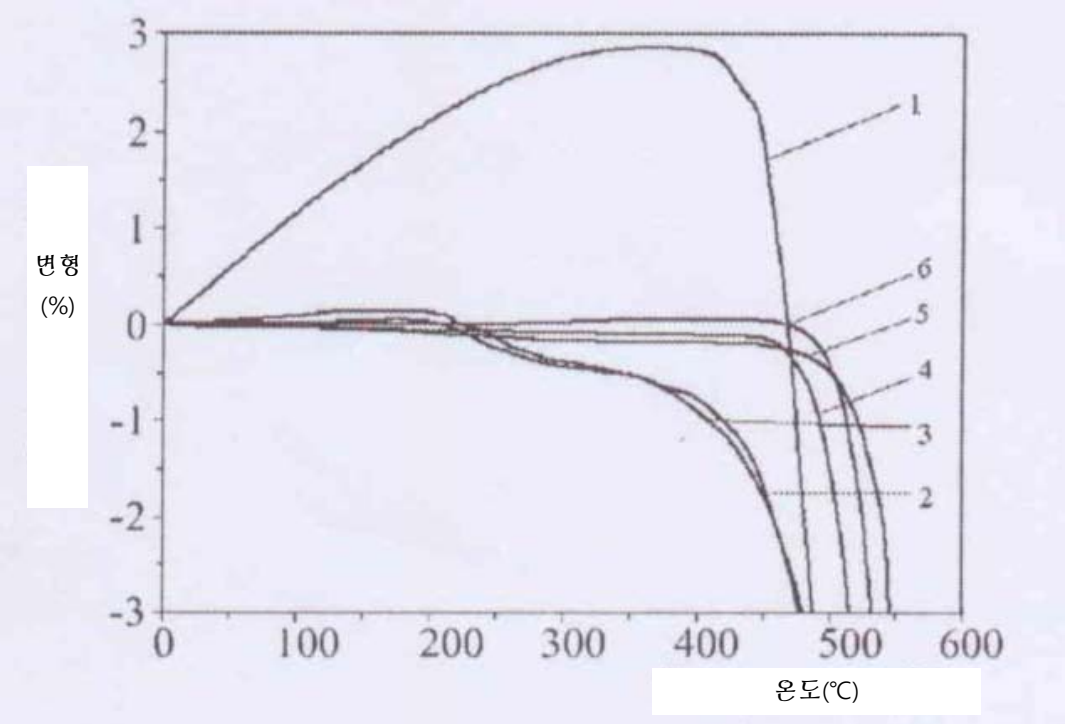
<그림 2> Polyoxazole, Meta-aramid 및 Polyimide 섬유의 TGA



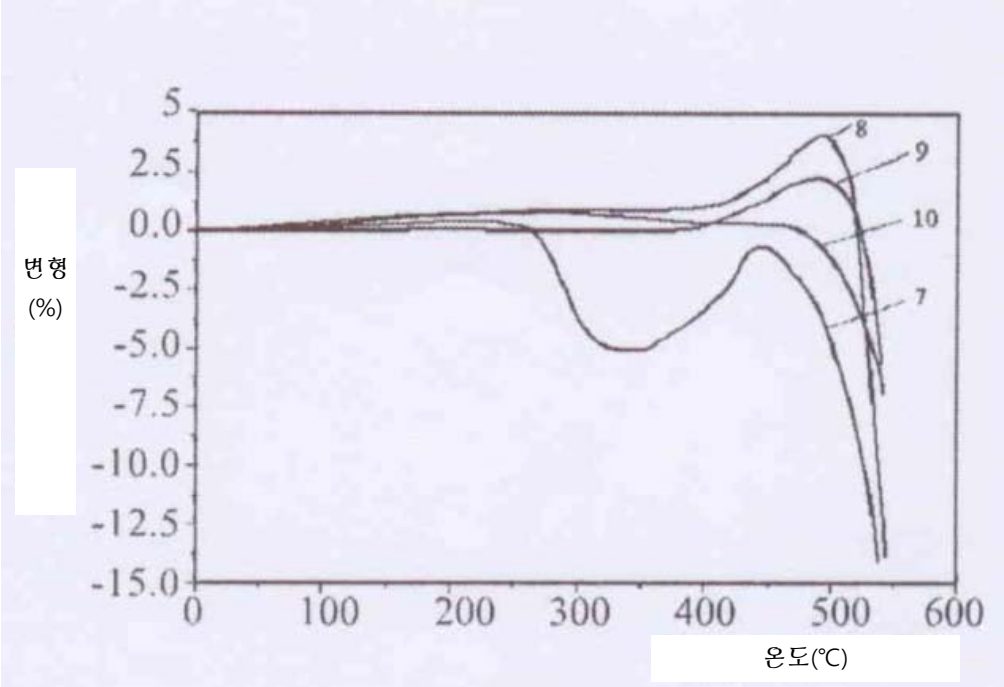
<그림 3> Para-aramid 섬유의 DSC 곡선



<그림 4> Polyoxazole, Meta-aramid 및 Polyimide 섬유의 DSC 곡선



<그림 5> Para-aramid 섬유의 TMA 곡선



<그림 6> Polyoxazole, Meta-aramid 및 Polyimide 섬유의 TMA 곡선

2. TGA 및 DSC를 이용한 열산화 분석

샘플 섬유의 TGA 및 DSC 곡선의 일반적인 형태는 <그림 1> ~ <그림 4>와 같다. TGA 곡선에 따르면 425 ~ 480℃ 구간에서 중량 손실의 시작점이 관찰되며, 450 ~ 540℃ 구간에서 격렬한 분해가 시작된다. DSC 곡선에 따르면 400 ~ 450℃에서 산화의 시작점이 관찰된다. TGA 및 DSC 곡선에 분명히 나타나듯이 격렬한 산화는 470 ~ 520℃ 구간에서 시작된다.

3. 샘플 섬유들의 선형 치수변화(신장 및 수축)

TMA 곡선은 <그림 5 ~ 6>과 같다.

Para-aramid 섬유들(샘플 1~6)의 미세한 신장이 관찰되었다. CpPABI-1과 CpPABI-2의 경우 170℃에서 0.2%까지, PABI의 경우 400℃에서 2.5%까지 신장하는데, 이는 열처리시 추가적인 배향에 의해 para-aromatic 섬유의 결합이

단단해지기 때문이다. 수축은 온도 증가에 따라 1%를 넘지 않았지만, TGA 및 DSC 곡선에서 나타나듯이 500 ~ 520℃에서 열산화 발생과 함께 증가하였다.

샘플 7 ~ 10의 경우 넓은 온도 범위에서 제한적으로 치수의 변화가 발생하는데, PMPIPA meta-aramid 섬유인 샘플 7은 250 ~ 440℃의 온도 범위에서 5%에 달하는 수축이 발생한다. 또한 <그림 1 ~ 4>의 TGA 및 DSC 곡선에서 확인 되듯이 450 ~ 470℃ 이상에서는 열산화 과정 때문에 섬유의 수축이 많이 발생한다.

<표 2> TGA 및 DSC 데이터로 본 방향족 섬유들의 열분해 특성*

샘플번호	섬유	온도(℃)				
		TGA			DSC	
		중량손실 시작온도	격렬한 분해 시작온도	4% 중량손실	산화 시작온도	격렬한 산화 시작온도
1	PABI	450	510	515	390	515
2	CpPABI-1	470	530	530	410	505
3	CpPABI-2	470	525	535	400	515
4	PPTA-1	475	530	515	405	480
5	PPTA-2	470	540	490	400	495
6	CpPPTA	430	525	525	390	500
7	PMPIPA	425	450	-	400	470
8	POD	485	505	-	470	510
9	POD-C	470	505	-	445	500
10	PI-PM**	>480	>520	540	460	>500

* 평균값

** PI-PM 섬유의 경우 곡선의 기울기가 너무 작기 때문에 굴곡 지점이 명확하지 않음

4. 열산화 분해 데이터의 **비교**

샘플 섬유들의 열산화 분해 데이터는 <표 2>와 같다. 다음 항목들은 TGA 및 DSC 결과를 기초로 열적 특성을 평가하기 위한 것들이다.

- TGA에서의 중량손실 시작점(직선수평 구간에서 벗어나는 곡선의 변동 지점)
- TGA에서의 4% 중량 손실 지점
- TGA에서의 격렬한 분해 시작점(굴곡 전후 곡선의 변환지점)
- DSC에서의 산화 지점(수평선형 구간에서 벗어나는 곡선의 변동 지점)
- DSC에서의 격렬한 산화 시작점(굴곡 전후 곡선의 변환지점)

<그림 1 ~ 4>의 TGA 및 DSC의 결과에서 나타나듯이 방향족 섬유는 400 ~ 450℃ 구간에서 열산화가 일어나지 않았으며, 450℃ 이상에서 열산화가 일어났다. 이러한 온도는 <그림 5 ~ 6>의 TMA 데이터와 거의 일치하며, 방향족 섬유 제품의 사용 한계 온도가 된다. <그림 1 ~ 4>에 나타나듯이 polyimide 섬유가 가장 적게 분해된다.

<표 3> TMA 결과

샘플번호	섬유	최대 지점/min		굴곡 지점	
		온도(℃)	변형(%)	온도(℃)	변형(%)
1	PABI	-	-	400	+2.5
2	CpPABI-1	170	+0.16	460	-1.32
3	CpPABI-2	170	+0.11	460	-1.55
4	PPTA-1	-	-	425	-0.05
5	PPTA-2	-	-	435	-0.2
6	CpPPTA	-	-	420	+0.1

7	PMPIPA	347	-5	447	-1.8
8	POD	495	+4	-	-
9	POD-C	480	+2	-	-
10	PI-PM	-	-	485	-0.22

5. 치수 보존/변화 데이터

TMA 데이터에 따르면, heterocyclic para-aramid 섬유(CpPABI-1, CpPABI-2)는 400℃까지 최대 0.2% 미세한 길이 변화가 발생한다<표 3>. Carbocyclic 섬유인 PPTA-1, PPTA-2 및 CpPPTA는 400 ~ 450℃ 구간까지 큰 변형이 없으며, polyimide 섬유는 450℃ 까지 큰 변형이 없다.

6. 방향족 섬유의 열 특성 비교

Para-aramid, meta-aramid, polyoxadiazole 및 polyimide 섬유의 TGA 및 DSC 열 특성 분석결과, 400 ~ 450℃까지 열산화에 대한 안정성이 우수한 것으로 나타났으며, 열분해는 450 ~ 500℃ 이상에서 관찰되었다.

TMA 비교 측정결과, 방향족 섬유는 온도 변화에 따른 선형 치수 안정성이 높은 것으로 나타났다. CpPABI para-aramid 섬유, PPTA 섬유, polyoxadiazole 및 polyimide 섬유는 400 ~ 450℃까지 치수 안정성이 있다. 신장 및 수축은 0.5 ~ 1.0%를 넘지 않았다. 단 PMPIPA meta-aramid 섬유는 5% 이하로 수축 변형이 있었다. TGA 및 DSC 결과를 TMA 데이터와 비교한 결과, 열산화 분해는 450 ~ 500℃ 구간에서 미세한 선형 변형과 함께 일어난다.

열안정성은 polyimide > heterocyclic para-aramid 및 polyoxadiazole > carbocyclic para-aramid > meta-aramid 순이다. 방향족 섬유의 우수한 열안정성과 치수안정성 특히 수축이 적은 점은 수축 현상이 없어야 하는 방염보호복에 있어서

매우 중요하다.

Polyimide 및 aramid 섬유는 열에 안정할 뿐만 아니라 화염에 대해 내구성도 있다. 화염에 대한 내구성이 있는 polyimide 및 heterocyclic para-aramid 섬유의 LOI(한계산소지수)는 43 ~ 46%이며, PPTA 및 PMPIPA 섬유의 경우 28 ~ 29%이고, polyoxadiazole 섬유의 경우는 26 ~ 27%이다. 이러한 데이터들은 고온에 단시간 또는 장시간 노출되는 극한 조건에서 사용하는 섬유 및 실을 선택할 때 매우 중요하다. 내열성 섬유 및 실의 선택은 최종 제품의 생산비용과 관련되므로 가격 역시 중요하다. 가격은 polyoxadiazole < PMPIPA aramid < PPTA aramid < PABI 및 CpPABI aramid < polyimide 순이다.

고온 노출과 함께 고하중이 걸리는 경우에는 CpPABI와 PPTA 섬유가 적합하다. PPTA 섬유의 경우 heterocyclic para-aramid에 비해 1.5 ~ 2배 저렴하다.

Polyoxadiazole, meta-aramid 섬유와 실은 내열성 필터 재료 및 방염복에 적합하며, 큰 하중이 걸리지는 않지만 내마찰성이 필요한 내열성 고분자 복합체에도 사용된다. 가격은 polyoxadiazole이 가장 저렴하다.

Polyimide 섬유 및 실은 모든 샘플 섬유 중에 열 특성이 가장 우수하다. 열안정성 및 화염에 대한 내구성이 우수하며, 항공기, 선박, 기타 운송기 등에 사용된다. 가격이 비싸지만, 고온 노출시 유전체로서의 안정성은 다른 것이 대체할 수 없다.