

液 晶 紡 糸

趙 義 煥* · 張 錫 圭*

1. 서 론

복합재료등에의 적용을 위한 유기高强度 섬유 개발의 역사는 20여년에 달하고 있다. 군사적인 목적, 산업용, 우주개발용, 가정용품등에 두루 사용될 수 있는 성질이 훌륭한 유기섬유를 개발하기 위하여, 적당한 물성과 경제성이 있는 많은 폴리머가 탈구되어 왔다. 그러나 모노머의 합성이 용이하여야 하며, 高分子량을 얻을 수 있어야 하고, 얻어진 폴리머가 紡糸性(spinnability)을 보여야 하는 등을 생각할 때 적절한 폴리머를 얻기는 매우 어려웠다. 대개의 특수한 용도에 사용할 수 있을 만한 폴리머들은 가공하기가 힘들고, 더구나 적당한 섬유상태를 얻기는 더욱 어려우며 가격도 매우 비싸다.

근래 Du Pont社와 Monsanto社에 의해서 각각 “Kevlar”, “X-500”이라는 이름의 섬유가 개발되었는데, 두 섬유 모두 구성 폴리머의 고유한 剛直性和 섬유축을 따라 많은 정도의 配向이 이루어져 있는 것이 특징이며 결과적으로 高強力, 高彈性率을 나타내고 耐熱性도 매우 좋다고 한다. 이들은 용액중에서 방사되는데 특히 “Kevlar”는 방사원액이 光學的 異方性용액(optically anisotropic solution) 상태로 液晶(liquid crystal)을 이루고 있는 채로 방사가 이루어진다. Du Pont社는 “Kevlar”의 여러 특수한 성질이 이와 같은 紡糸法에 의하였기 때문에 얻어졌다고 말하고 있다. 본고에서는 “Kevlar”와 “X-500”을 중심으로, 液晶을 형성하는 현상을 간단히 살펴본 후, 이들 폴리머의 제법, 용액상태에서의 특성, 방사, 섬유의 성질과 용도 등에 관하여 알아 보고자 한다.

2. 液晶형성에 관하여

고분자들의 液晶에 관한 일반적인 사실들은 참고문헌 1~3에 잘 설명되어 있으므로 생략하기로 하고 여기서는 간단히 몇가지 만을 생각해보기로 한다. 폴리머에 있어 液晶형성에 관한 가장 기본적인 생각은 분자가 매우 asymmetric하여 이들이 서로 포개어질 때의 가장 효율적인 방법은 마치 담배곽 속에 담배가 포개어져 있듯이 질서정연한 상태를 유지하는 것이다.⁴⁾ 이때 이러한 상태를 유지하는 것은 분자의 형태로 부터 기인하는 엔트로피효과에 의한 것이지만 분자간에 존재하는 어떤 종류의 힘등에 의한 것은 아니다.

Flory는 비교적 剛直한(rigid) 고분자물의 液晶형성에 대한 전반을 잘 알려진 그의 格子模型을 이용하여 설명하였는데, n_1 개의 용매 분자와 n_2 개의 폴리머 분자가 서로 섞일 때의 분배함수를 계산하여, 순수한 용매와 완전히 질서가 이루어진 상태의 폴리머가 等方性(isotropic) 용액을 이룰때의 자유에너지를

$$\Delta G_M = RT[n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + x_1 x n_2 v_1 - n_2 \ln x - n_2 \ln (z/2e) - n_2 (x-2) \ln 1 (1-f_{eq})e]$$

로 표시하였다. 여기서 v_1 , v_2 는 용매와 폴리머의 부피분율, x_1 은 相互作用 파라메타, x 는 폴리머 분자중의 구성 segment의 수, z 는 배위수이며, f 는 온도만에 의존하는 柔軟性(flexibility)을 표시하는 값을 각각 표시한다. 柔軟度 f 가 매우 작고, 분자량이 충분히 클 때는, ΔG_M 이 양이 될 수 있으며 이런 경우에 等方性용액은 불안정하여져서 순수한 용매와 순수한 상태의 配向된 폴리머로 相분리가 일어나게 된다. 폴리머용액의 이러한 불안정성은 주어진 분자내에 존재하는 많은 량의 棒狀(rod-like) 부분을 일정

* 한국과학원 화학 및 화학공학과

한 공간내에 채우기가 곤란하기 때문에 생기며 폴리머는 결국 완전히 길게 펼쳐져서 잘 배열된 상태로서 공간을 채우게 된다. 이때 ΔG_M 이 양으로 되는 柔軟度 f 의 臨界值 f^c 는 용매분율 v_1 의 함수로 계산될 수 있다.

한편 순수한 용매와 잘 배열된 상태의 순수한 폴리머가 혼합되어 異方性 용액을 이룰때의 혼합 자유에너지, ΔG_M , 은 평형상태에서의 配向파라메타, y_{eq} , 를 이용하여 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\Delta G_M/RT = n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + 2n_1/y_{eq} - n_2[\ln(xy_{eq})^2 - y_{eq} - 1] + x_1 x n_2 v_1$$

일정한 x 와 v_2 의 조건아래서 위 식을 ΔG_M 과 y 에 대해 도식하면 $y=x$ 에서 최소값이 나오게 되며 이는 等方性 용액이 존재하는 것에 해당하는 값이 된다. 그러나 폴리머 분율 v_2 가 어떤 임계치 v_2^c 보다 큰 경우에는 y 가 x 보다 적은 또다른 최소값이 나타나며 이때의 에너지가 等方性 용액에 해당하는 에너지보다 낮은 준위의 값을 갖는 상태가 얻어진다. 즉 이는 $v_2 > v_2^c$ 인 조건하에서는 異方性 용액이 等方性 용액보다 더 안정하다는 사실을 말해준다. 그러므로 무질서하게 배열된 혼합상태는 저농도 폴리머용액에서나 가능하고, 안정한 이방성 용액이 존재하기 위한 필요조건은 $v_2 > v_2^c$ 가 된다. 이 경우 v_2^c 는 軸比 x 에 대해 다음과 같은 관계식을 유지한다.

$$v_2^c = (8/x)(1-2/x)$$

위 식에서 얻어진 임계농도에서는 等方性 상태로 있던 폴리머 용액이 等方性 相과 異方性 相이 공존하는 두相으로 相분리가 일어난다.

이들 相의 평형상태에서의 조성은 두 異方性, 等方性 용액의 화학퍼텐셜을 같게 놓아서 계산해 낼 수가 있는데 후자는 $y=x$ 일때의 값에서 구할 수 있다. 파라메타 x_1 에 따른 이들 조성의 변화가 그림 1에 주어져 있는데 이는 Flory의 이론을 軸比가 100 일때에 대하여 얻은 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 x_1 이 음으로 부터 0.05 부근 사이일 경우는 두 相이 공존하는 것은 폴리머 농도가 10% 정도에서의 매우 좁은 영역에서만 가능하다. 이때 두 相의 조성은 거의 비슷하나 異方性 相이 약간 더 농축되어 있으며 두

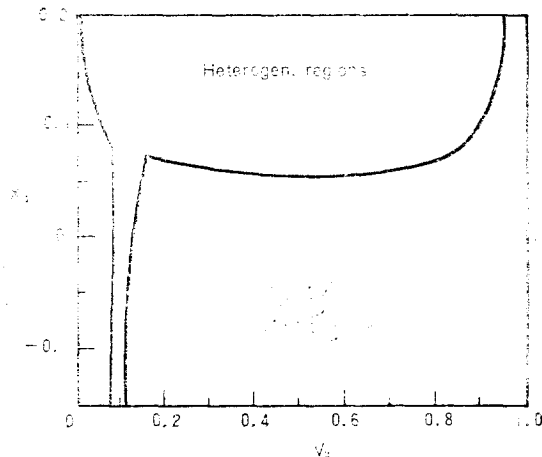


그림 1. Composition of phases at equilibrium for different values of the interaction parameter χ_1 . Calculated from Flory's theory for $x=100$. Anisotropic solutions on the right and isotropic solutions on the left.

相 모두 10% 내외로 비교적 희석되어 있는 상태라고 볼 수 있다. 물론 전체 조성이 약 15% 이상일 경우는 異方性 相만이 존재하게 된다. 파라메타 x_1 이 0.07보다 큰 경우는 endothermal 용액에 준하는 것으로 전 조성범위에서 두 相으로 갑작스런 전이가 일어나는데, 等方性 相쪽은 매우 희석된 상태이며(5%이하), 다른 한쪽 異方性 相은 90%이상의 농축된 상태로 존재한다. 게다가 異方性 相부분은 配向파라메타 y 가 1에 가까운 값을 갖게 되므로 무척 잘 배열된 상태로 존재하게 된다.

이러한 Flory의 이론은 여러 사람들의 연구에 의해 만족할 만하게 입증되어 왔다. Wee⁵ 등은 Poly- γ -benzyl-L-glutamate (PBLG)의 dimethyl formamide (DMF) 용액중에서의 相圖를 작성하였는데 Flory의 이론에 매우 잘 들어 맞았다. Herman은 폴리머 농도의 함수로 m-cresol에 용해된 PBLG 용액의 점도를 낮은 전단응력아래서 측정하였는데 어떤 임계농도 C_p^c 에서 분리를 의미하는 불연속점을 얻었다. 또한 光學현미경으로 depolarization을 측정함으로써 異方性 상태를 확인할 수 있었으며⁶, 이에 의한 실험치들도 Flory 이론에 매우 잘 일치한다.

폴리머에 있어 超高配向을 얻는 데에는 연신에

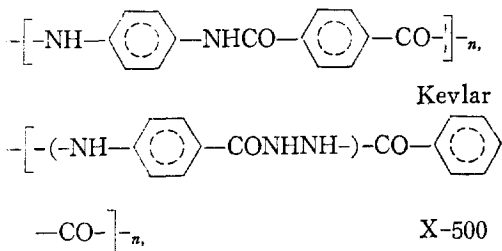
의하거나, hydrostatic extrusion, extensional flow 등을 사용하는 방법이 있으나 용액으로 존재할 때의 고분자 主鎖 고유의 剛直性에 의해서도 高配向상태를 얻을 수 있다. 즉 Collagen, DNA, 또는 몇몇 α -helix 구조를 하는 폴리펩타이드 등에 있어서 이와같은 현상을 볼 수 있는데, 종래의 합성섬유에 사용되어온 폴리머는 semicrystalline 하고 chain fold 된 상태여서 배향된 섬유는 방사와 연신에 의해서만 가능하였는데 반하여 이들 생물학적인 폴리머에서 얻어진 섬유는 완전히 질서가 이루어져 있으며 구성 분자가 fold 되어 있기 보다는 완전히 펼쳐진 상태로 존재하기 때문이다.

이러한 剛直性 棒狀고분자물에 대한 이와같은 사실은 완전히 배향된 섬유의 형성이라는 관점에서 보면 매우 중요하다고 할 수 있다. 즉 평형조건하에서 異方性인 용액으로 부터의 방사에 의하여 섬유가 얻어질 때, 통상의 chain folding 에 의한 결정화가 일어나지 않아 우리는 연신등의 조작이 없이도 섬유축을 따라 배향이 이루어진 섬유를 얻을 수 있게 된다.

3. "Kevlar", "X-500"에 관하여

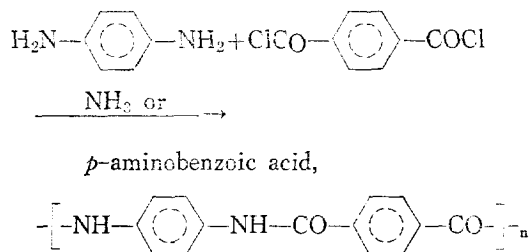
3.1 제법

"Kevlar", "X-500"은 각각 다음과 같은 구조를 갖는 polyamide, polyamide-hydrazide 로서 둘은 서로 diamine 성분만을 달리 한다.



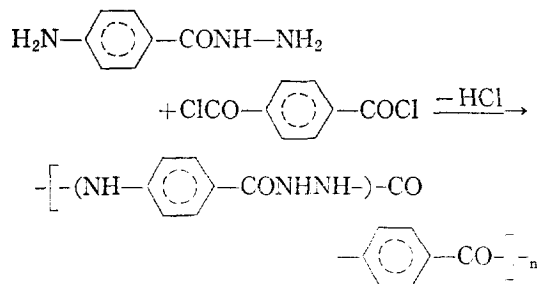
이들은 저온축중합을 행하여 합성하는데, "Kevlar"는 방향족 diamine 과 방향족 diacid-chloride 를 amide 류의 용매중에서 중합시킨다^{7~10}. N,N-dimethylacetamide (DMA)에 소량의 (3%정도) LiCl 를 가한 용매를 사용하며 분자량은 ammonia 나 *p*-aminobenzoic acid 같은 반응 종결제를 반응중에 사용하여 조절하는데 다음과 같은 반응

식으로 표시할 수 있다.



이때 생성된 폴리머는, 생성된 폴리머의 농도에 분자량이 의존한다고 하는데 0.125 부터 1.0 mole/l 의 범위에서는 농도가 증가함에 따라 분자량이 감소한다고 한다.

"X-500" 형의 폴리머도 흡사하게



의 반응식으로 표시할 수 있으며 0°~25°C 를 유지하며 N-methyl pyrrolidone 등 용매중의 *p*-aminobenzoyl hydrazide 에 terephthaloyl chloride 를 침하게 교반하며 가하여 1.5 시간 정도 지나면 용액은 점도가 커지며 반응이 끝나게 된다. 역시 분자량은 폴리머 농도에 의존하는데, 0.25 mol/l, 즉 약 6.6% 폴리머 고체가 존재하는 농도까지만 농도가 증가함에 따라 분자량이 증가하고, 그 이후의 폴리머 농도에서는 분자량이 급격히 감소한다.

이와같은 농도에 따른 폴리머 분자량의 변화는 acid chloride 와 반응할 가능성이 있는 용매 사이를 모노머가 확산되어야 한다는 것과 관계가 있는 듯하다. 결국 가장 높은 분자량을 얻을 수 있는 폴리머 농도의 영역은 비교적 좁게 된다. "Kevlar"를 이루고 있는 poly-*p*-phenylene-terephthalamide (PPT) 또는 poly (*p*-benzamide) (PBA)는 비교적 낮은 중합도밖에 얻지 못해 100 정도라고 하나, 폴리머가 chain 이 fold 된 상태

에 있기 보다 펼쳐진 상태에 있기 위해서는 적당히 낮은 중합도가 더욱 바람직하다고 볼 수 있다.

폴리머 분자량은 특정한 용매를 사용하여서도 조절될 수 있다. 주어진 조건 아래서 가장 고분자량을 갖는 PPT는 hexamethylphosphorictriamide (HPT)/N-methyl-pyrrolidone (NMP) 또는 HPT/DMA 등의 혼합용매를 사용하여 얻을 수 있는데, 이때 얻어진 폴리머는 어떠한 단일 용매를 사용했을 때보다 분자량이 높다. HPT와 NMP의 비는 몰비로 1:3, DMA와 HPT는 3:2가 최적이라고 하는데, HPT의 질소 원자와 DMA, NMP 등의 메틸기 사이에 착물이 존재하는 것으로 생각할 수 있다. 이렇게 혼합된 용매를 사용하므로써 용매가 가장 적당한 염기성을 나타내든지 또는 용매의 acid chloride와의 반응성을 가장 낮도록 유지시켜 준다고도 볼 수 있다.

Amine 기와 acid chloride 기를 반응시켜서 aromatic polyamide를 얻는 종래의 합성 방법 외에도 최근에 pyridine 등의 촉매하에서 aryl phosphite를 amide계 용매중에서 반응시켜 polyamide를 합성하는 방법이 개발되었다. Amide류 용매에 LiCl 등 염을 가하여 반응도중 생성된 폴리머가 침전되지 않은채로 용액중에 존재할 수 있도록 하여 비교적 높은 분자량을 얻을 수 있게 한다. 이와 같은 phosphorylation에 의한 PBA는 η_{inh} 가 1.7까지도 되나 이는 폴리머의棒狀구조에서 기인한 것이므로 실제 분자량은 보통 흔히 접할 수 있는 폴리머에서의 점도로 부터 생각할 수 있을만큼 분자량이 높지는 않을 것이라고 볼 수 있다.

최근에 이들 "Kevlar"와 "X-500"에 유사한 수 많은 폴리머들이 합성되었는데 그들의 방법도 거의 비슷하다^{11~16}.

3.2 용액 특성

폴리머의 경우 液晶현상은 폴리펩타이드, 핵산등의 생물학적인 물질에 한하여 발견되어 왔는데, 이는 이들 물질이 적당한 용매중에서 剛直하게 펼쳐진 상태의 구조를 가질수 있기 때문

이란 것을 알았다. 최근에 몇몇 방향족 polyamide, 특히 PPT 또는 PBA의 용액중에서 mesomorphic 상태가 존재한다는 것이 발견되었는데,⁹ 구조상으로 폴리펩타이드와는 상이한 합성고분자에서 이러한 현상을 발견했다는 데서 매우 흥미로운 사실이 되고 있다. PBA는 DMA 용액중에서 주어진 폴리머 농도, C_p^c 에서 等方性용액으로 부터 異方性용액으로 전이가 일어난다. 이 폴리머용액은 점도의 농도와 온도와의 의존성등 여러 면에서 液晶을 형성하는 저분자들의 용액과 비슷한 양상을 보이나 전이가 비교적 예민하지 못한 편이다.

먼저 "Kevlar"의 용액중에서의 여러 성질을 검토해 보기로 한다. 이 폴리머의 용액은 Flory 이론에 잘 들어맞는 임계농도 C_p^c 의 軸比, 즉 분자량의존성을 보여준다. PBA 분자는 용액중에서 매우 큰 剛直性때문에 길게 펼쳐진 상태로 존재한다고 볼수 있으므로 軸比 x 는 간단하게 $x=0.96\bar{M}/119$ 로 표시할 수 있다. 0.96은 PBA 분자의 길이/직경 比이며, 119는 PBA의 기본 구성단위의 분자량, $\bar{M}$ 은 PBA 폴리머의 분자량이다. 앞에 언급한 Flory의 이론식 $C_p^c = \left(\frac{8}{x}\right)(1-2/x)$ 에 위식을 대입하면

$C_p^c = \frac{990}{\bar{M}} \left(1 - \frac{248}{\bar{M}}\right)$ 으로 되어 PBA의 분자량과 점도측정에 의하여 얻을 수 있는 C_p^c 와의 관계식을 간단히 나타낼 수 있다. 이 식으로 부터 C_p^c 와 $\bar{M}$ 을 서로의 값으로 부터 구할 수 있게 된다.

이 용액의 流動특성을 살펴보면 임계농도 C_p^c 보다 낮은 폴리머 용액에서는 낮은 전단응력을 가해줄 때 일정한 점도, η_0 를 갖는 Newtonian flow를 보여준다. C_p^c 보다 진한 용액에서는 역시 quasi-Newtonian flow가 나타나나 걸보기점도는 전단응력이 감소함에 따라 급격하게 증가하여 異方性용액의 plastic behavior를 나타낸다. 여기서 異方性용액의 配向된 구조는 비교적 높은 응력까지도 보존되나, 너무 큰 응력아래서는 異方性, 等方性용액의 차이가 없어지게 된다. 점도의 폴리머농도 의존성은 폴리머 농도가 C_p^c 까지 증가함에 따라 급격히 증가한후 C_p^c 보다

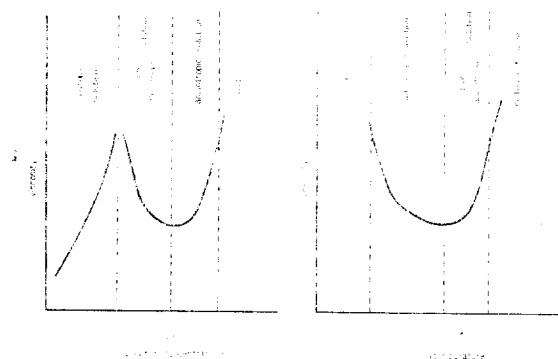


그림 2. Viscosity behaviors of polymeric liquid crystals.

커지면 감소하기 시작하는 데 이는 lyotropic 液晶을 형성하는 棒狀분자들에 있어 특징적으로 나타나는 점도변화이다. 이와같은 점도의 폴리머 농도에 따른 변화와 온도에 따른 변화를 그림으로 나타낸 것이 그림 2에 주어져 있다. 후자의 것은 열에 의한 mesomorphism의 형성으로 일반적인 液晶을 형성하는 고체를 가열해 주면 그 용점서 통상의 물질들이 보여주는 일차전을 나타내지 않고 異方性인 액체를 형성한 후, 더 이상의 온도 상승에 의해 보통의 等方性 용액으로 변화되어 간다.

점도의 분자량 의존성은 $\eta \propto \bar{M}^\alpha$ 로 표시할 수 있는데 여기서 α 의 값은 약 8에 가까워서 유연성이 큰 보통 폴리머 용액의 α 값이 약 3,4 정도인 것에 비하면 2배이상이나 되는 값을 갖는다. Mark-Houwink 점도식의 지수 a 역시 1.51로서 일반의 유연한 폴리머가 0.5~1.0의 값을 갖는데 비하면 훨씬 커서 剛直性 폴리머의 독특한 값을 보여준다.

이러한 폴리머 液晶과 저분자물 液晶과의 차이점은 첫째 분자의 길이가 매우 길다는 것이며 둘째 저온 축중합에 의해 얻어진 폴리머에서 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 은 2정도가 되어 분자량분포가 있다는 것이다. 첫째 이유에 의해 C_p^c 는 軸比 x 에 역비례 하므로 매우 낮은 C_p^c 값을 가지게 되며 두번째에 의해 예민한 전이가 영향을 받게된다.

Monsanto의 "X-500"은 조금 상이한 경향을 나타내는데 그림 3에 "X-500"이 dimethyl sulfoxide (DMSO)중에 용해되어 있을때 상평형에 미치는 폴리머농도와 LiCl 농도의 영향을 도시하였다. 앞서와 같이 폴리머의 입체구조를 생각하면 축을 따른 모노머 repeat distance를 용이하게 구할 수 있으며, 분자량이 33,000 정도로 알려져 있으므로 식 $C_p^c = (8/x)(1-2/x)$ 에 의해 입체농도는 약 5% 정도가 되리란 것을 알 수가 있다⁴. 그러나 그림에서 볼 수 있듯이 폴리머 농도를 C_p^c 보다 훨씬 높은 15% 이상까지 올려도 異方性 용액이 나타나지 않는다. 용액을 폴리머 농도가 증가되어 포화곡선에 달하였을 때 단지 等方性 용액으로부터 고체를 결정화시킬 뿐이다. 하지만 이 等方性용액으로부터 얻어진 섬

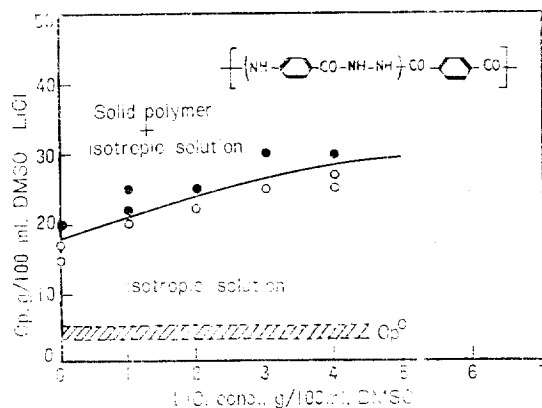
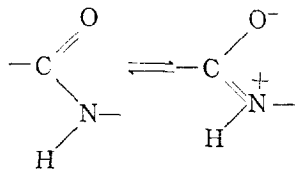


그림 3. Solubility of X-500 in DMSO as a function of LiCl concentration. T=25°C. The repeating unit of X-500(I) is schematized.

유 역시 약 290g/den의 고탄성을 섬유를 형성한다. 軸比가 100 이상이므로 Flory 이론에 의한 C_p^c 값은 거의 정확할 것으로 예상되는데 위와 같은 결과에 대한 가장 적절한 해석은 "X-500" 분자에 있어 실제의 軸比는 계산치보다 작으리라는 것이다. 이는 DMSO 용액중에서 棒狀입체 구조로부터 부분적으로 유연한 성질을 갖기 때문에 초래된 것으로 볼 수 있다. 즉 PBA나 PPT는 phenyl 고리사이에 단지 amide 만을 가지고 있으므로 hydrazide기를 더 가지고 있는 poly-

amide hydrazide 보다 더욱 stiff 하리라는 것을 쉽게 알 수 있다¹⁷⁾. 실제 CNDO 가정에 의해 계산된 conformational 에너지는 amide 경우 평면 trans 와 cis 위치에서 극소치가 존재하며 이들 사이의 에너지 장벽은 20 Kcal/mol 로서 trans 상태에 거의 동결되어 있으나 amide hydrazide 는 서로 이웃한 amide 기가 거의 수직한 배열상태인 $\pm 90^\circ$ 에서 극소치가 나오며 trans-평면구조는 이들 극 소치보다 1~2 Kcal/mol 이 높을 따름이다. (cis 구조는 입체장애 때문에 가능하지 못하다.) 더우기 amide 는 다음과 같은 resonance 에 의해 안정화되나 amidehydrazide 의 NH-NH 결합사이에는 이러한 안정화 효과가 없다.



중지 않은 근사이지만 역시 Mark-Houwink 점도식에서 지수를 용액중에서 분자의 剛直性의 척도로 비교해보면 polyamino 산이 용액중에서 α -helix 구조를 가질 때 그의 지수는 약 2 정도라고 하며, PBA 가 1.5 정도의 값을 갖는데 반하여 "X-500"을 이루는 polyamide hydrazide 는 1 부근의 값을 가져 PBA 에 비해서도 剛直性이 매우 뒤 떨어 진다고 할 수 있다.

그러나 이와같은 준강직성(semirigid) 분자를 생각할 때, 적당한 강직성을 가져 항상 이상적으로 異方性 용액을 이루게 하는 폴리머를 만들기 는 매우 어려운 것이므로 적당한 용매, 온도, 폴리머 농도 등의 조건을 찾아내어, 준강직성 분자의 강직성이 증가되도록하여 그 결과 훌륭한 성질을 가진 섬유를 얻을 수 있도록 하는 것이 바람직하다. 이렇게 물리화학적인 인자들을 변화시켜 폴리머의 강직성을 증가시키는 경우를 살펴보면 우선 DNA 를 들 수 있겠다. DNA 의 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 용액에서의 고유점도의 변화를 보면 DMF 의 양이 증가함에 따라 점도가 감소하는데 이때 DNA 는 나선구조를 유지한채로 변해간다. 즉 폴리머의 mean radius of gyration 단이 변하여 간다는 말이 되어 강직한 나선구조에서 유연

성이 크게 증가 된다. 실제 DNA 가 DMF 용액중에서 침전이 일어나면 분말형으로 되나, 수용액중에서는 강직한 입체구조때문에 섬유狀을 형성하는 것을 알 수 있다. 또 poly-L-proline 경우의 강직성은 적당한 염과 그의 농도에 의해 조절될 수 있다고 한다.

폴리머 농도에 의해 변화가 일어나는 경우는 PBLG 의 dichloroacetic acid 용액중에서 발견되는데 PBLG 가 보통의 random coil 상태로 존재하다가 폴리머 농도가 증가함에 따라 많은 정도의 나선구조가 형성되어 異方性 용액을 이루어 配向된 섬유를 얻을 수 있다.

"X-500"은 보통 液晶을 이루지 못한다고 말했지만 최근에 몇몇 특정한 수용성 유기 base 중에서도 液晶이 형성되어 이 용액의 방사에 의해서 高强度 섬유를 얻을 수 있었다고 한다¹⁸⁾. 이는 hydrazide 부분이 유기 base 와 작용하여 용액중에서 펼쳐진 상태로 존재함에 기인한 것이어서, 이러한 경우와 같이 많은 적당한 용매에 의해 이와같은 液晶상태를 얻을 수 있는 가능성이 있다고 볼 수 있다. 즉 100 %에 가까운 황산이나 fluorosulfonic acid 과 혼합된 황산중에서 液晶狀을 나타낸다고 하는데, 물론 이런 용매중에서는 폴리머가 분해되지만 온도를 25°C 이하로 유지함으로 분해속도를 크게 감소시킬 수 있어 큰 문제는 없다. 실제 100 % 황산중에서 21 % 용액일 때 異方性 용액을 형성하는데, 이와 비슷한 poly (oxalic-chloro-terephthaic hydrazide)에 대한 결과를 보면 100 % 황산용매 중에서 10°C 정도로 온도를 유지한 후 30°C 를 넘지 않도록 교반을 해서 water bath 중으로 1°C 근처에서 방사를 행한 섬유는 11g/denier의 tenacity 와 5.3 %의 파괴신도, 346 g/denier의 초기 탄성율을 갖는다고 전해진다.

온도, 농도등을 변화시키는 방법외에도 준강직성 폴리머에서 異方性 용액을 얻는 방법으로 초기 결정화가 일어나지 않는 조건아래서 조작을 행하는 방법이 있다. 이것이 가능한 경우 폴리머의 농도는 주어진 계에 있어 C_p^c 값에 도달할 때까지 임의로 용이하게 결정화를 피하여 증가시킬 수 있게 된다. "X-500"의 경우 앞서 말

한바와 같이 異方性 용액을 형성하지 못한 채로 25°C 에서 결정화하기 시작하여, 20 g/100 cc 정도인 폴리머 농도에서 DMSO 에서 포화용액을 이루어 等方性 용액과 소량의 고체 폴리머가 공존하게 된다. 이 용액을 80°C 정도로 가열하면 다량의 침전물이 갑자기 형성되는데, 이때 폴리머 농도가 약 1% 정도로 매우 희석된 용액과 평형을 이루어 존재한다. 이 조작은 가역적이며 Flory 이론에 의한다면 endothermal 용액에 있어 相분리에 대한 이론적인 예측과 잘 일치하는 것처럼 보이나, 이에 대한 상도는 매우 복잡하여 아직 잘 묘사되지 못하고 있다. 폴리머의 각 상태에 대한 용액중에서의 안정성 범위는 저온에서는 포화곡선에 의해 결정되는데, 포화곡선에 있어 온도가 낮거나 LiCl 농도가 낮거나 하면 폴리머의 결정상태가 용해된 상태보다 더욱 안정하게 된다. 이런 생각에 따른다면 용액에서 분리되는 폴리머에 있어서 완전한 배향이 이루어져야 하나, 실제로는 생성된 섬유는 침전물이 異方性 용액에서 직접 떨어질 때까지 等方性 coil 상태에서 異方性 rod 상태로 변화되어 감에 따라 증가한다고 볼 수 있다. 물론 후자에 있어 섬유로 방사되기 이전에 벌써 부분적인 배향이 이루어 지기 때문이다.

3.3 紡糸

앞서 언급한 바와 같이 Du Pont 社의 "Kevlar" 는 Flory 의 이론에 매우 잘 일치되며, PBA 의 DMA/LiCl 용액에서 폴리머 농도가 무게비로 10% 정도일 때 異方性 dope 를 형성한다. Du Pont 社는 그들의 초고강도 섬유의 성정이 이와 같은 異方性 dope 의 형성에 기인한다고 주장하고 있는데, 동일한 폴리머 용액중에서 서로 같이 존재하고 있는 異方性 相과 等方性 相에서 얻어진 섬유의 성질을 각각 비교해 놓은 표 1 에서 볼 수 있듯이 매우 우수한 물성을 나타낸다.

방사가 異方性 相으로 부터 이루어졌을 때는 특히 초기탄성율과 배향이 크게 증가되었음을 알 수가 있다. 인장강도 역시 1.2g/denier 서 7.2 g/denier 로 크게 증가하나 파괴신장도는 약간 감소한다. 異方性 용액으로 부터 얻어진 섬유의 우

표 I. Properties of Spun Poly(p-benzamide) Fibers

Source	Initial modulus (M _i), g/denier	Tensile strength (T), g/denier	Elongation to break (E), percent	Orientation angle, deg
Isotropic layer	64	1.2	9.0	~40
Anisotropic layer	283	7.2	8.1	~25

수한 성질은 異方性 dope 중에 이미 배향이 많이 이루어져 있는 것과 관계된다는 것은 의심할 여지가 없다.

"X-500"은 중합원액을 그대로 방사원액으로 사용하고 있으나 "Kevlar"는 중합 과정에서 중합용매에 녹지 않기 때문에 달리 용매인 황산에 재용해시켜서 방사원액을 만든다. "X-500"을 얻기 위한 polyamidehydrazide 의 방사원액은 光學異方性을 볼 수 없지만 PBA 는 光學異方性을 나타내는 방사원액을 얻을 수 있다.

그림 4 는 PBA/황산 계의 상도이며, 표 II 는 PBA/황산계의 방사원액을 사용하여 얻은 Du Pont 社의 실험 예이다. 처음의 저분자량을 가진 폴리머로 이루어진 저농도 원액의 濕式방사의 경우에도 異方性 용액상태에서는 높은 配向을 가진 filament 가 얻어짐을 알 수 있다. 표 II 에서 볼 수 있듯이 일반적으로 高強力化는 폴리머의 고분자량화와 방사원액의 고농도화로 이루어

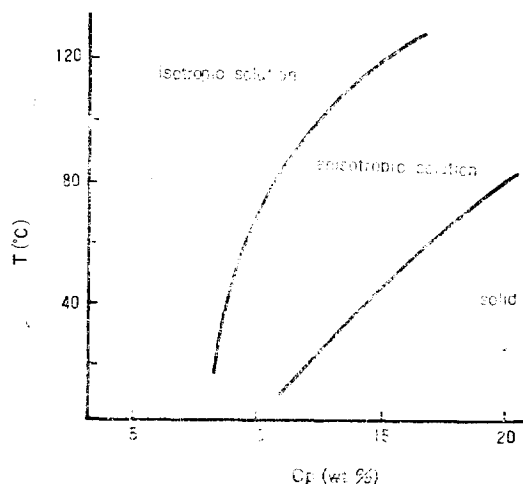


그림 4. Phase diagram of poly (p-phenylene terephthalamide) - H₂SO₄

표 II. Solution Characteristics and Fiber Properties

Solution Properties				Spinning method	Fiber Properties*								
η_{inh}	Solvent	conc. (%)	optical property		spun fiber				heat treated fiber				LCO
					T	E	Mi	OA	T	E	Mi	OA	
2.64	Sulfuric acid	7.5	isotropic	wet	3.1	20.8	106	50	5.3	1.4	401	19	1.6~1.7 3.0~4.3 high
2.64	"	12	anisotropic	"	5.3	10.4	171	35	12.8	1.9	867	15	
3.8	"	10	"	"	7.0	9.1	173	31	13.7	1.6	888	11	
4.4	"	10.2	"	dry-wet	10								
5.4	"	20	"	"	26	3.7	750	11.2	21	2.2	950	9	

* T; tenacity (g/d), E; elongation (%), Mi; initial elastic modulus (g/d), OA; orientation angle(°), LCO: lateral crystallite order

질 수 있으며, 비교적 고온의 온도범위에서만 光學的 異方性을 나타내는 원액으로 된다. 그래서 저온 응고욕을 얻는 것은 습식 방사법을 사용하여서는 사실상 곤란하고 건습식 방사법을 사용하여야 한다.

일 예를 들면, 황산을 용매로 하여 무게비로 20 % 농도는 약 46 g/100ml 황산에 상당한 고농도 원액인데 일계농도 보다 높은 농도이므로 아주 저농도 용액과 고농도의 異方性 液晶으로 相분리가 일어나는 것을 생각하면 고농도 편에서의 실질적인 폴리머 농도는 극히 높다. 건습식 방사법을 위한 저온 응고욕과 높은 드래프트는 dope 형성과정에서 원액이 용접이하에 유지되기 위한 급속한 고화, 이것에 동반한 배향된 液晶에서 microfibril 형성을 진행시키는 동안에 황산이 응고욕에서 우선적으로 잘 확산되고 탈용매가되어 고배향상태의 섬유구조 형성을 가능하게 한다.

그림 5는 PBA 섬유의 배향각과 伸度를 나타낸것으로 고농도 원액, 高드래프트를 사용한 건습식법에 의한 방출섬은 습식법 방출섬의 열처리후에 얻은 섬유에 필적할 만큼 배향도가 높고 그 결과 低伸度를 갖는다. 그림중 ○는 습식방출섬 ●는 그의 열처리섬, △는 건습식 방출섬, ▲는 그의 열처리섬을 각각 표시한다. 건습식법 방사에 의해 얻어진 filament의 단면을 편광 아래서 관찰하면 뚜렷한 暗黑十字線이 나타난다. 표 II에 있는 LCO 값들에 비해 고농도 원액의 건습식

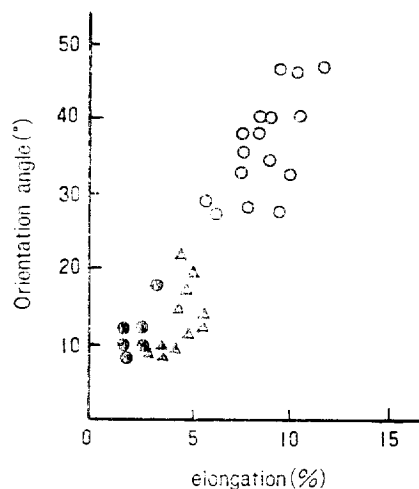


그림 5. Orientation angle and elongation

방출사는 10 이상의 값을 갖는다고 한다. LCO 값은 filament의 아주 얇은 절편에 대하여 전자선 回折像으로 부터 구하는데 filament의 반경방향으로부터 선택성 배향성을 나타내는 척도로 볼 수 있지만 잘 설명이 되어 있지는 않다. 이와같은 filament의 단면에서 볼 수 있는 暗黑十字線은 이전부터 絹섬유같은 것에서 나타났는데, PBA 방출섬에서 이것들의 구조가 나타나는 정도로부터 배향도, 밀도의 증대, 강도, 탄성율, 등등을 생각할 수 있다. “Kevlar”와 같이 高強力, 高彈性率을 나타내는 “X-500”서는 이러한 특이한 배향은 보이지 않는다.

3.4 섬유유의 성질과 용도²⁰

전습식법 방사에 의해 얻어진 이들 섬유는 각각 다음 표Ⅲ과 같은 성질을 갖는다. “Kevlar”

표 Ⅲ. Fiber Properties of Kevlar and X-500

	tenacity (g/d)	elongation (%)	initial elastic modulus (g/d)
Kevlar (Kevlar 29)	22~25	4	450~500
Kevlar 49	22~25	2	1000~1100
X-500E	5~6	20~24	90~150
X-500T	8~9	15~20	250~300
X-500G	15~17	3~4	650~800

는 glass 전이온도가 300 °C 이상이고, 분해되거나 용융되지 않고 500 °C 이상까지 가열될 수가 있다. 치수안정성도 훌륭하여 200 °C 정도까지 거의 아무런 수축이나 creep도 나타나지 않는다.

“Kevlar”는 현재 타이어, 벨트등에 많이 사용되고 있는 여러 유기섬유나 유리, 강철재의 섬유를 대체할 수 있다. 이들 여러 강화재의 강도를 그림 6에 도시하였는데, 표에서 볼수 있듯이 강도면으로 볼때 “Kevlar” 한 단위는 두 단위의 유리, 나이론, 폴리에스터등을, 다섯 단위의 강철재를 대신할 수 있다. 종류는 “Kevlar”는 “Kevlar”, “Kevlar 29”, “Kevlar 49”의 세 종류

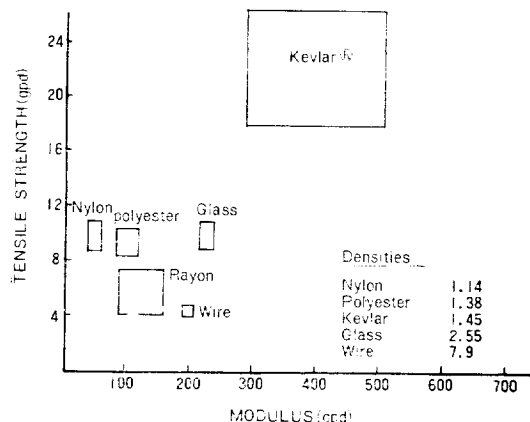


그림 6. Tensile strength-modulus relations for tire fibers.

가 있는데 “Kevlar”는 타이어·코드, 벨트, 콘베이어·벨트등으로 주로 고무제품 강화용으로, 테니이어 구성이 다른 뿐인 “Kevlar 29”는 특수 산업용 섬유로, 열처리를 가한 “Kevlar 49”는 수지나 플라스틱 강화용으로 사용하고 있다. 이외에도 산업용 안전복등 보호외피용과 항공기의 내부틀, 카누, 골프용구등의 운동기구에 많은 용도를 가지고 있다. “X-500”은 방출糸, 연신糸, 열처리糸를 각각 “X-500 E”, “X-500 T”, “X-500 G”라고 이름짓고 있는데 후자쪽으로 갈수록 高强度, 低伸度, 高彈性率등의 성질이 차츰 좋아진다.

4. 결 론

液晶紡糸는 高度화된 高分子溶液의 性質에 대한 理解와 또한 發達된 紡糸技術의 結晶이라고 생각되며 高强度의 纖維가 要求되는 오늘 날의 科學技術分野에 크게 이바지 할 것이 틀림없다.

이러한 紡糸技術은 앞으로 더욱 研究發展될 것이며 理論的으로 推定되는 高强度의 섬유의 製造에 기여할 것이고 強度 200 g/d²¹의 나이론이라든가 폴리에스테르 섬유가 우리앞에 등장할 날이 멀지 않을 것이다.

인 용 문 헌

1. A. V. Tobolsky and H. F. Mark, Ed., “Polymer Science and Materials”, p. 123, Wiley-Interscience, (1971).
2. S. Iwayanagi, 高分子, **19**, 668 (1970)
3. I. Uematsu and Y. Uematsu, 高分子 **25**, 175 (1976)
4. A. Ciferri, *Polymer Eng. Sci.*, **15**, 191 (1975)
5. E. L. Wee, W. G. Miller, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1446 (1971)
6. C. Robinson, J. C. Ward and R. B. Beevers, *Disc. Farad. Soc.*, **25**, 29 (1958)
7. J. Preston, *Polymer Eng. Sci.*, **15**, 199 (1975)
8. J. Preston, *Polymer Eng. Sci.*, **16**, 298 (1976)

9. S. P. Papkov, V. G. Kulichikin and V. D. Kalmykova, *J. Polymer Sci. Phys. ed.*, **12**, 1753 (1974)
10. B. M. Culbertson, R. Murphy, *J. Polymer Sci.*, **B5**, 807 (1967)
11. A. H. Frazer and F. T. Wallenberger *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1147 (1964)
12. W. B. Black, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A7(1)**, 3 (1973)
13. R. W. Morrison, J. Preston, J. C. Randall and W. B. Black, *J. Macromol. Sci., -Chem.*, **A7(1)**, 99 (1973)
14. J. Preston, W. B. Black and W. L. Hofferbert, JR., *J. Macromol. Sci., -Chem.*, **A7(1)**, 67 (1973)
15. J. Preston, W. B. Black and W. L. Hoff-
erbert, JR., *J. Macromol. Sci., -Chem.*, **A7(1)**, 47 (1973)
16. J. Preston, J. Economy, ed., *Applied Polymer Symposia*, No. 21, "High-Temperature and Flame Resistant Fibers", John Wiley and Sons, 1973.
17. G. Allegra, *Polymer Eng. Sci.*, **15**, 207 (1975)
18. P. W. Morgan, *Polymer Preprints*, **18(1)**, 131 (1977)
19. T. Kikuchi, 高分子, **25**, 182 (1976)
20. E. E. Magat and R. E. Morrison, *J. Polymer Sci.*, Symp. No. 51, 203 (1975)
21. E. E. Magat, R. E. Morrison, *Chemtech*, **6**, 702 (1976).