

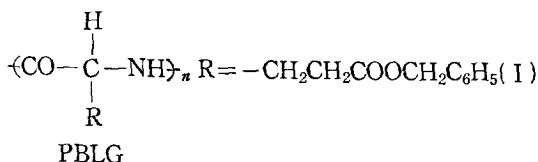
液晶重合體 2. Lyotropic 液晶重合體

(Liquid Crystal Polymers. 2. Lyotropic Liquid Crystal Polymers)

陳 政 一*

머 리 말

적당한 용매에 어느 임계농도 이상으로 용해되어 있을 때 그 용액이 비등방성을 보여주는 중합체를 lyotropic liquid crystal 중합체라고 칭함은 앞글에서 이미 말한바 있다¹. 이 글에는 이와 같은 성질을 갖고 있는 합성중합체의 대표적 예인 Poly(γ -benzyl-L-glutamate) (PBLG, (I)) 및 방향족 폴리아미드의 액정성을 살펴보기로 한다.



PBLG는 homopolypeptide로 α -나사선 형태를 유지할 수 있는 용매에서 액정성을 보여주며, 그 액정성은 나사선 구조를 갖는 폴리펩티드의 액정성을 대변한다고 볼 수 있다. 방향족 폴리아미드 중에는 초강력 섬유를 만들수 있는 조성이 발견되었고, 이 섬유들은 액정용액으로부터 방사하여 만든다. 폴리이소시아네이트들도 lyotropic liquid crystal을 형성함이 최근에 보고 되었으나² 이 글에는 포함시키지 않았다.

액정 폴리펩티드

폴리펩티드 액정용액의 형성 및 이론

α -나사선 구조를 하고 있는 폴리펩티드중 PBLG 용액의 액정성질이 아마도 가장 많이 연구되었으리라 믿어지며, 여기서는 PBLG에 관하여

주로 살펴 보겠다. α -나사선 구조의 폴리펩티드 용액이 액정성을 보여줄지는 axial ratio L/d (L 은 견고한 extended polymer 분자의 길이이고 d 는 지름임)에 가장 크게 영향을 받는다. 중합도 n 과 α -치환기 R 을 알면 L/d 를 계산할 수 있다. 각 펩티드 잔기는 나사선 축으로 $h=1.5\text{\AA}$ 씩 움직여 가게하므로 이상적인 α -나사선의 $L=n \times h(\text{\AA})$ 이다. 그러나 d 값을 옳게 산출하기는 쉽지 않다. 폴리펩티드 골격 나사선 중추부의 지름은 약 $6\text{\AA}$ 이고 결과지 R 은 중추부로부터 바깥쪽으로 향하여 용매분자와 섞이게 된다. d 의 하한값은 고체 폴리펩티드의 밀도 및 L 값으로부터 계산할 수 있고, 때로는 모델을 만들어 d 값을 어림할 수도 있었으나 용매화층(solvation layer)을 고려하여야 하는 문제점이 있다. 이와 같은 d 값의 불확실성에 덧붙여 중합체 시료의 다분산도(polydispersity)때문에 정확한 L/d 값을 얻기는 불가능하다. 따라서 이 불확실성을 염두에 두고 실험결과와 이론을 비교하여야 한다.

폴리펩티드가 용액상태에서 액정성을 가지려면 주사슬이 견고하고 extended conformation을 하고 있어야 하며 소위 막대형(rodlike)이어야 한다. α -나사선 구조는 유연한 결과지가 용매와 섞인 soft outer core를 갖고 있는 원통형 막대로 볼 수 있다.

액정을 만들수 있는 용매에 폴리펩티드를 용해시키면 어느 임계농도에 도달하기 전에는 등방성 용액이 되나, 이임계농도를 넘어서면 혼탁한 비등방성 액정용액층과 투명한 등방성 용액층이 분리되어 평형을 이루게 된다. 농도가 짙어짐에 따라 액정용액층이 많아져 결국은 모두 액정용액으로 변한다. 물론 임계농도는 L/d 와 온도에 크게 의존한다.

*高麗大學校, 化學科(Jung-II Jin, Chemistry Department, Korea University, 1-Anandong, Seoul 132, Korea)



Figure 1. Photomicrograph of the cholesteric phase under cross polarizers; 20% PBLG in dioxane.

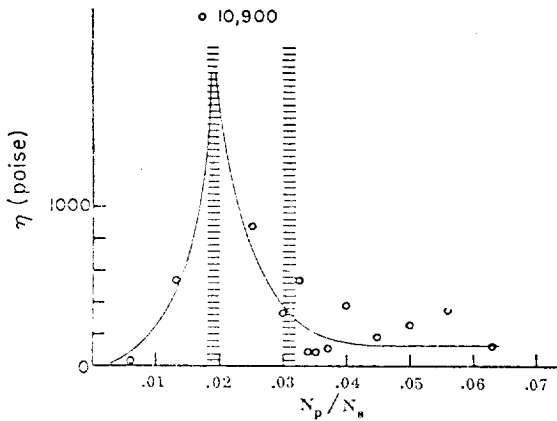


Figure 2. The relative viscosity of PBLG solutions in dichloromethane.

액정용액은 복굴절성(birefrinence) 및 콜레스테르 구조를 보여주는 optical texture(Fig. 1)³로 알 수 있을 뿐 아니라, 등방성용액에서 액정상으로 변할 때 용액 점성도에 큰 변화가 일어난다. (Fig. 2)⁴ Fig. 2에 농도는 펩티드단위수 N_p 와 용매 분자수 N_s 의 비 N_p/N_s 로 표시하였으며 평형선 내의 부분은 액정상과 등방성 용액층이 공존하는 농도 구간을 나타낸다. 합성 폴리펩티가 lyotropic liquid crystal을 만들 수 있음이 발견된 것도 바로 이 점성도의 변화에 비롯하였다⁵. 액정용액의 열안정성은 용매, 농도 및 L/d 에 의존하며, 액정용액이 등방성 용액으로 바뀌는 온도를 흔히 투명화온도(clearing temperature,

T_c)라 부른다. T_c 는 폴리펩티드에 따라 차이는 있으나 대개 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 이다. 액정 용액은 일단 만들어진 온도를 변화시키지 않는 한 영구히 안정하게 존재한다.

막대형 용질 입자 용액이 자발적으로 등방성에서 비등방성 용액으로 전이하는 현상에 관한 이론은 긴 막대형 기체(또는 서스펜션)의 자유 에너지가 밀도에 의존하는 점을 cluster integral과 excluded volume으로 설명한 Onsager의 연구에까지 거슬러 올라갈 수 있겠으나⁶, 고분자 과학자들은 Flory의 격자모델(lattice model)에 더 익숙하다⁷.

Flory는 분자 상호간의 인력은 무시하고 격자모델을 이용한 통계열역학적인 이론을 통하여 견고한 막대형 입자의 상평형그림이 Fig. 3과 같음을 예언하였고, 후에 α -나사선 폴리펩티드나 기타 막대형 중합체(예컨데 후에 언급할 방향족 폴리아미드)가 근사적으로 그의 예측과 같이 행동함이 밝혀졌다⁸. 후에 Flory와 Ronca는 원래의 이론을 개선하기 위하여 orientation-dependent energy를 고려하고 있으나 임체효과가 지배적임을 지적하고 있다. Flory의 이론이 예측한 막대형 중합체의 액정상 용액이 등방성 용액과 평형을 이루기에 필요한 임계 L/d 와 용액중 중합체의 부피분율과의 관계를 PBLG의 실험값과 함께 Fig. 4에 보여주고 있다. Onsager의 이

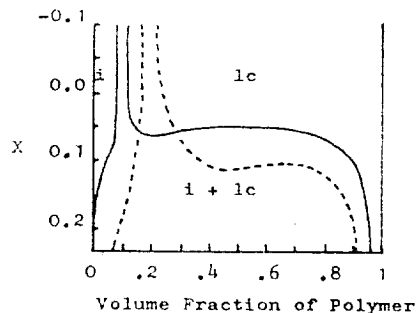


Figure 3. Phase diagram of rodlike polymer solutions; X stands for interaction parameter. *i* and *lc* designate isotropic phase and liquid crystal phase. (—) corresponds to $L/d=100$ and (---) $L/d=50$.

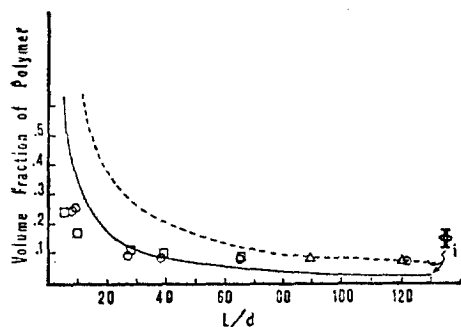


Figure 4. Dependence of the critical volume fraction on the axial ratio, L/d ; $\circ$, various molecular weight fractions of PBLG in dioxane; $\triangle$, in DMF; $\square$, in CH_2Cl_2 , (—) from the Onsager theory; (---) from the Flory theory.

론이 예측하는 값도 함께 실었다⁹.

폴리펩티드 액정의 구조의 외부 영향

앞에서 보여준 현미경 사진(Fig. 1)은 액정 PBLG 용액의 전형적인 optical texture를 보여주고 있으며, 규칙적 간격으로 있는 retardation line (사진의 검은 선들)은 막대형 PBLG 분자가 거시적 배향을 하고 있음을 말해준다. Robinson은 이와 같은 현미경 사진으로부터 PBLG 분자가 Fig. 5와 같이 뒤틀린 초구조(superstructure)

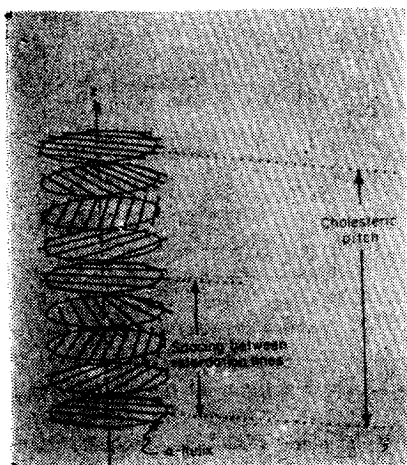


Figure 5. The relative orientations of helical Polypeptide molecules.

를 하고 있으며, 인접막대가 완전 평행배열에서 벗어나 조금씩 뒤틀려 각 ϕ_0 를 이룬다는 것을 밝혔다³. 이와 같은 단일방향 뒤틀림(unidirectional twist)은 주기적인 초구조를 만들고 이 초구조의 핏치 P 는 다음과 같다.

$$P = 2\pi D |\phi_0| \quad (\text{II})$$

여기서 D 는 두 막대사이의 거리(폴리펩티드 용액의 X-선 회절로 결정가능)이다¹⁰. 핏치 P 는 Fig. 1의 평행 retardation line 간의 거리의 2배이며 보통 $10\mu\text{m}$ 정도이다. 막대간 거리 D 는 중합체(막대)농도에 반비례하며 $10\text{\AA}$ 정도이다. 따라서 식(II)로부터 ϕ_0 는 10^{-2} 도 정도임을 알 수 있다. P 는 온도에 의존하며 ($P \propto T$)¹¹, 콜레스테르초구조는 큰 form optical rotation을 보여준다.

더욱한에 20wt% PBLG를 녹인 액정의 핏치 $P=31\mu\text{m}$ 이고 $D=30\text{\AA}$ 이다. 이로부터 $|\phi_0|=0.035$ 도임을 계산할 수 있다. Samulski와 Samulski에 의하면 P 의 크기는 물론, 광회전의 방향 및 크기도 용매의 유전성에 많이 의존한다(Fig. 6)¹².

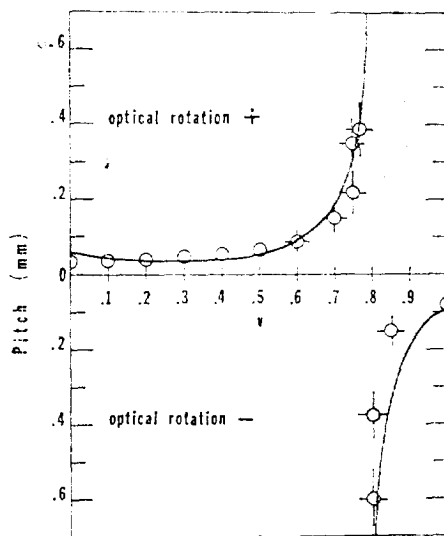


Figure 6. Cholesteric pitch of PBLG liquid crystals prepared in dioxane/ CH_2Cl_2 is shown versus the volume fraction of CH_2Cl_2 , vs. solid line is calculated theoretically¹².

비록 폴리펩티드가 액정용액에서 콜레스테르
쉬틀림(cholesteric twist) 구조를 하고 있으나,
쉬틀림각이 매우 작으므로 분자 척도로는 폴리
펩티드 나사선은 대체로 평행하게 모여 있다고
볼 수 있다. 이와 같은 미시적 배열상의 규칙성
은 앞글에서 말한 S로 표시된다¹. lyotropic
liquid crystal의 질서는 (1)온도의 상승과 (2)
중합체 농도의 희석으로 감소시킬 수 있다. 온
도를 높히면 막대장축의 진동이 심해지고 마침
내 T_c 에 이르면 $S=0$ 인 등방성 용액으로 변한
다. 농도 변화도 같은 영향을 주어 임계농도 이
하로 뚫히면 막대의 운동이 자유스러워져 등방
성 용액이 된다.

Fig. 7은 디옥산에 녹인 PBLG의 부피분율 ϕ
와 S의 관계를 도시하고 있다¹³. 낮은 농도($\phi \approx$
0.06이하)에서는 $S=0$ 로 등방성 용액이며, 0.06
 $< \phi < 0.08$ 구간에는 액정용액과 등방성용액이 공
존한다. ϕ 가 0.08 이상으로 증가하면 전체 용액
이 액정상태로 된다. 두 용액층이 평형을 이루
고 있는 구간에서는 ϕ 를 증가시키면 액정용액
부분이 증가하고 등방성용액 부분이 감소할 뿐
액정용액에 있는 분자들의 S에는 아무런 변화
가 없다. 흥미있는 사실은 전체 용액이 액정상
이 되는 농도에서 $S \approx 0.5$ 이고 전체가 액정이 된
후에는 ϕ 가 증가하여도 S는 대략 0.75로 일정
한 값을 유지하는 점이다. 또한 그림에서 볼수
있듯이 L/d가 140($\odot$)에서 70($\triangle$)으로 변하여

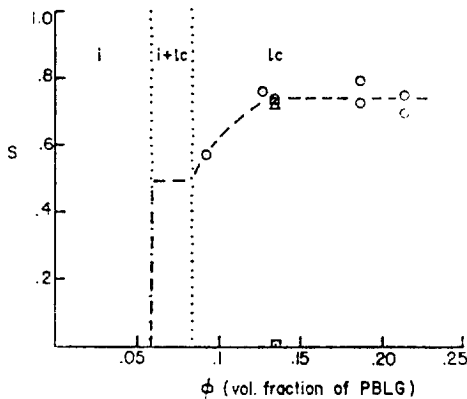


Figure 7. Order parameter as a function of PBLG volume fraction in doxane solutions; for L/d=140 ($\odot$), 70 ($\triangle$), and 13 ($\square$).

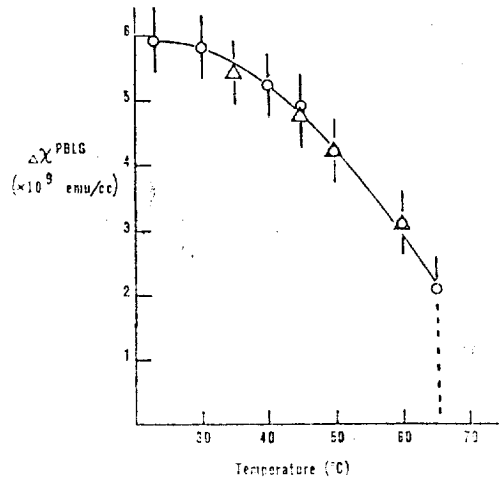


Figure 8. The temperature dependence of the anisotropy of the volume diamagnetic susceptibility of a PBLG-dioxane liquid crystal (20% PBLG).

도 S는 별로 감소하지 않으나 L/d가 13($\square$)이
면 $\phi=0.13$ 에서도 등방성 용액이다.

위에서 말하였듯이 미세구조 질서는 온도에
의존한다. 액정의 diamagnetic susceptibility의
이방성 $\Delta x(T)$ 도 온도에 의존하며 다음과 같은
식으로 표시된다.

$$\Delta x(T) = (x_{\parallel} - x_{\perp})S(T) \quad (\text{III})$$

$x_{\parallel}$ 와 $x_{\perp}$ 는 자기 나사선 주축에 평행, 수직인 잔
기의 molar susceptibility이다. PBLG-디옥산 액
정의 경우 Δx 가 온도가 증가함에 따라 어떻게
감소하는가를 Fig. 8에 보여 주고 있다. 이 그
림에서 등방성 용액으로 변하는 온도(65°C)에서
 Δx 는 2가 조금 넘으며 이때 S는 약 0.27임을
볼 수 있다.

액정의 초구조는 외부 기계적인 힘, 자장 및
전장에도 영향을 받는다. 폴리펩티드 액정의
magnetic 또는 electric susceptibility는 +의 값을
가지므로 센 자장(또는 전장)중에서는 거시적으
로 배열된 구조를 갖게 된다. 이때 나사선축은
외부장 방향에 평행하게 된다. 이와 같은 재배
열의 결과로 원래의 콜레스테르 구조는 파괴되
고 네마틱상태로 전이된다. NMR,^{15, 16, 17} 적외선

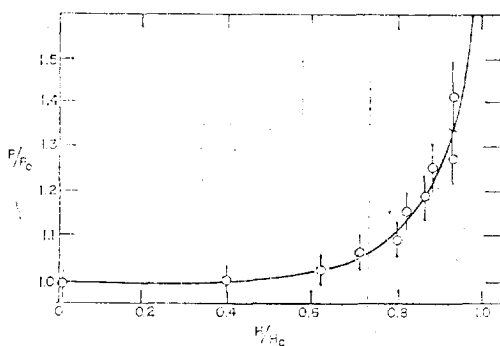


Figure 9. The reduced pitch versus reduced magnetic field strength for 20% PBLG in dioxane

dichroism¹⁸, 자기 susceptibility 측정¹⁹ 등의 방법을 이용하여 이와 같은 외부장에 의한 유도전이 (field-induced transition)를 조사할 수 있다. 물론 현미경으로도 이 전이를 관찰할 수 있으며, 외부자의 세기에 따른 피치의 변화를 측정하여 정이 과정을 쫓을 수도 있다 (Fig. 9)¹¹. Fig. 9에서 P/P_0 는 환산피치를 H/H_c 는 임의의 자장의 세기와 전이를 일으키기에 필요한 임계자장의 세기의 비이다. 이와같은 데이터로부터 폴리펩티드의 twist elastic constant를 구할 수 있으며 PBLG의 경우 대략 10^{-7} dyne 정도의 값을 갖는다^{20,21}.

PBLG 액정 용액의 Rheology

Hermans는 분자량을 85000에서 340000까지 변화시키면서 PBLG-m-크레솔 용액의 점성도 η 를 조사하였다 (Fig. 10)²². 처음에는 용액의 농도가 짙어짐에 따라 점성도가 증가되나 어느 최대 값을 지나면 더 농도를 증가시켜도 오히려 점성도는 감소한다. η 가 최대인 농도 C^* 에서 액정 층이 나타나기 시작하고, Fig. 10에서 보는 바와 같이 C^* 는 분자량에 의존하며 이는 Fory가 예측한 바와 거의 일치한다. Hermans는 또한 shear stress τ 가 액정용액의 점성도에 어떤 영향을 주는가를 조사하였다 (Fig. 11)²². Fig. 11에서 흥미있는 두가지 사실을 발견할 수 있다. 첫째는

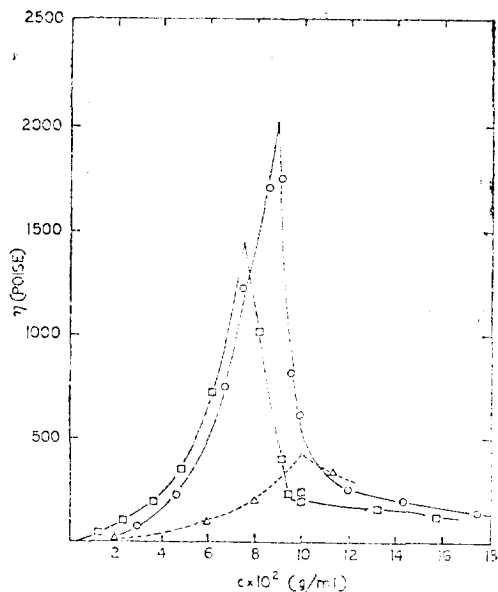


Figure 10. Viscosity at low shear stress ($\tau < 100$ dyne/cm²) versus concentration for fractions of PBLG in *m*-cresol with molecular weights of 342,000 ($\square$); 270,000 ($\circ$); and 220,000 ($\triangle$).

τ 가 증가하면 C^* 가 감소하는 점이며, 둘째는 τ 가 5×10^3 dyne/cm² 이상에서는 두 액층의 점성도에 차이가 없어지는 점이다. Hermans는 이와 같은 현상을 큰 τ 값에서는 비등방성 용액과 등방성 용액간의 구별이 없어지고 분자의 효과적인 쌓임 (packing)보다는 분자의 배향질서가 shear에 더 크게 의존하기 때문이라고 설명하였다.

비등방성 용액의 점성도가 온도에 의존하는 양상은 특이하며 Fig. 12에 보여준 바와 같다. 온도가 상승함에 따라 점성도는 감소하여 최소값을 거친후 다시 증가한다. 이와 같은 행동은 비등방성 액정이 등방성 용액으로 전이하기 때문에 관찰된다. 지금까지 보고된 바에 의하면 PBLG의 DMF나 *m*-크레솔 용액은 낮은 shear rate($\dot{\gamma}$)에서는 newtonian이고 $\dot{\gamma} > 100$ sec⁻¹에서는 non-newtonian이다^{22,23}.

폴리펩티드 용액의 흐름행동 (flow behavior)을 설명하기 위하여 제안된 메카니즘은 여러가지가 있다^{22~24}. 낮은 $\dot{\gamma}$ 에서는 막대형 분자가 흐름방

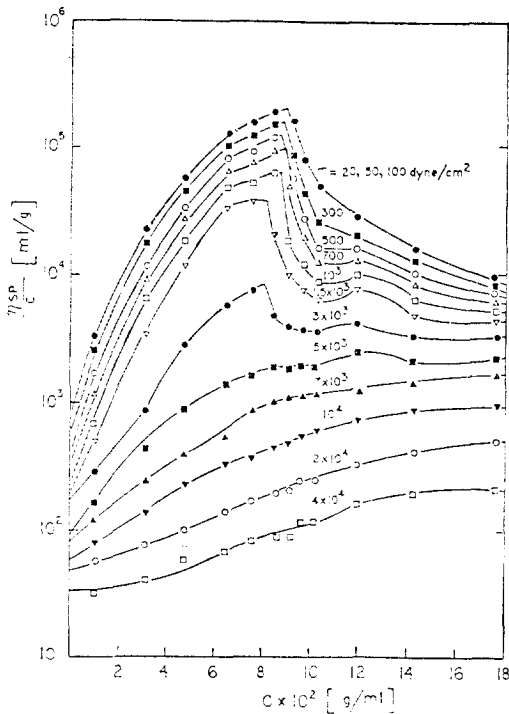


Figure 11. Reduced viscosity (η_{sp}/c) versus concentration (c) at various shear stress levels for solutions of PBLG in *m*-cresol.

향으로 배향하여 비등방성 용액의 점성도가 낮으나, 등방성 용액에서는 이웃분자의 배향간에 상관관계가 있기때문에 점성도가 높다²². PBLG 액정 용액의 점성도가 낮기 때문에 쉽게 섬유를 방사하여 얻을 수 있었으나^{25,26} 섬유의 인장강도가 그리 좋지 못하여 이 섬유의 상품화가 이루어지지 못하였다.

방향족 폴리아미드

소위 나일론후(post-nylon) 세대의 폴리아미드로 세계의 관심을 모으고 있는 예로 폴리(m-페닐렌이소프탈아미드)(*nomex*), 폴리(p-페닐렌프탈아미드)(Kevlar), 및 폴리(1,4-벤즈아미드)(Fiber B)등 미국 듀폰사가 개발한 방향족 폴리아미드(aramid)류가 가장 중요하다²⁷. 몬산토사도 이와 유사한 구조를 갖고 있는 M3P와 X-500 등의 섬유를 개발하였다.

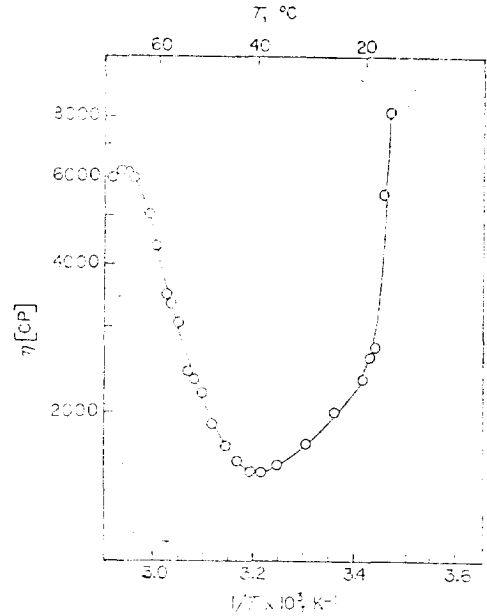


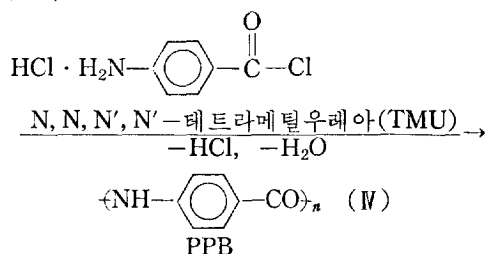
Figure 12. Temperature dependence of viscosity at $\dot{\gamma}=19.4\text{sec}^{-1}$ for a PBLG (MW=310,000) DMF solution.

이들중 Kevlar 나 Fiber B 등과 같이 막대형 구조를 갖고 있는 방향족 폴리아미드는 비등방성 액정으로부터 방사하여 초강력(ultrahigh strength/high modulus) 섬유를 얻을 수 있는 특성을 갖고 있으며^{28a), b)} 앞글에서 언급하였드시 바로 이점이 고분자 과학 및 공학도들의 관심을 끌고 있다¹. 그러나 모든 막대형 중합체를 액정 용액으로부터 방사할 수 있는 것은 아니다. 때로는 용액도가 너무 낮을 수도 있고, 때로는 액정을 형성하는 용매에 녹았을 때 중합체의 안정성이 충분치 못할 때도 있다. 물론 막대형 중합체를 등방성 용액에서 방사하여도 초강력 섬유를 얻을 수 있겠지만 이와 같은 중합체를 액정으로부터 방사한다면 더 좋은 섬유를 얻을 수 있을 것이다. 앞에서 다룬 PBLG 액정의 성질은 여러모로 lyotropic liquid crystal의 성질을 대표하므로 방향족 폴리아미드의 액정성은 덜 깊이 다루기로 한다.

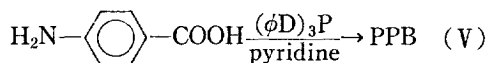
방향족 폴리아미드의 합성

저온에서 Schotten-Baumann 반응을 이용하여 방향족 폴리아미드를 합성하려면 혼합 용매를 사용하여야 고분자량 중합체가 얻어진다. 예컨대 폴리(p-페닐렌테레프탈아미드)는 물비로 1:3 헥사메틸포스포르아미드(HMPA)와 N-메틸피롤리돈(NMP)의 혼합용액 혹은 2:3의 디메틸아세트아미드(DMAc) 혼합용매체에서 합성한다²⁹. 또한 고형분이 6~7% 정도 되게 반응물의 농도를 조절하여야 고분자량이 얻어진다^{30,31}. 이 농도에서는 중합이 끝나면 용액 전체가 액정성을 보여 준다.

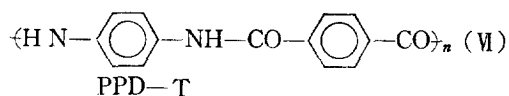
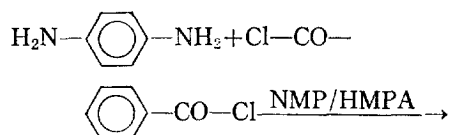
고분자량의 폴리(1,4-벤즈아미드) (PPB)는 산염화물-아민염화수소화물을 사용하여 만든다(식 V)³².



이렇게 하여 만든 중합체는 반응 용액에서 직접 방사할 수 있다. 포스포릴화법(식 V)으로는 중간 정도의 분자량을 얻으며³³ 이 때는 얻은 중합체를 분리·건조시킨 후 LiCl을 포함하고 있는 DMAc 나 NMP 등과 같은 유기용매 혹은 황산 등에 용해시킨 후 방사하여야 한다.

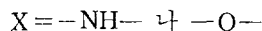
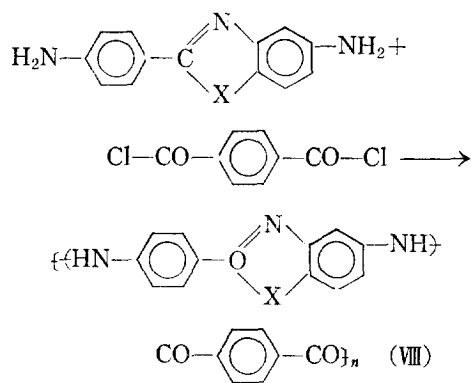
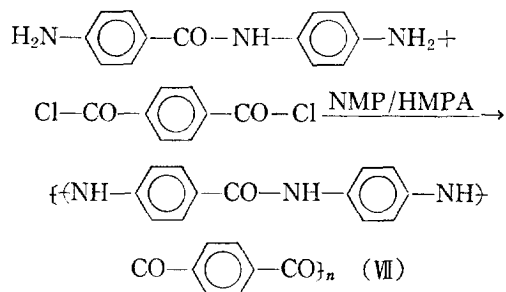


폴리(P-페닐렌테레프탈아미드) (PPD-T) 를 합성할 때는 단위체는 용매에 녹으나 어느정도 분자량이 높아지면 중합체가 침전으로 떨어지며 결국은 gel을 만든다. 따라서 세게 저어 주어야 고분자량을 얻을 수 있다(식 VI)^{34,35}. 기타 더 자세한 내용은

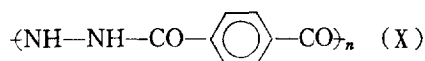
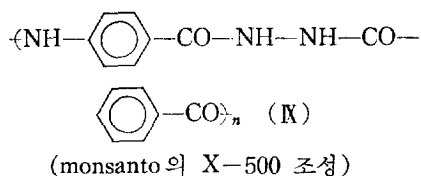


Bair 등이 발표한 논문에서 찾아 볼 수 있다³⁶.

막대형 중합체를 합성하기 위하여는 아래(식 VII 및 VIII)에서 보는 바와 같이 이미 아미드기를 갖고 있는 단위체나 헤테로고리를 갖고 있는 단위체를 사용하기도 한다³⁵.



이 밖에 폴리아미드-히드라지드(K)³⁰, 폴리히드라지드(X)³⁷ 등도 막대형 중합체로 적당한 용매에 녹였을 때 액정성을 보여줄 뿐 아니라 강력한 섬유를 만들 수 있다. 기타 폴리아미드에 관하여는 Lenk의 review article을 참조하기 바란다²⁷.



방향족 폴리아미드 액정용액의 성질

PPB, PPD-T 및 위에서 말한 기타 중합체들은 그 구조로 보아 rigid rod 형의 중합체임을 알 수 있고 Flory 가 예측한대로 비등방성 액정 용액을 만든다. Mark-Houwink 식 $[\eta] = KM^a$ 에서 a 값이 1.8~2.0 이면 그 중합체는 거의 완전한 rigid rod 로 존재한다는 것이 알려져 있다. PPB 나 PPD-T 의 경우 $\bar{M}_w < 12000$ 일때 실제로 a 값이 1.7임이 발표된 바 있다. 그러나 황산중에서 방사하기 알맞은 분자량 범위에서 a 는 0.1 정도이다. 사슬이 유연한 중합체는 a 값이 0.8 보다 낮다. 폴리아미드-히드라지드(IX)의 a 는 1.06임이 보고되었으나³⁹ 아직 섬유를 방사하기에 적합한 용매가 발표되지 않았다. 액정 용액의 형성은 사슬의 견고성 외에도 분자의 길이에 크게 의존하므로 (Table I) 중합체 IX의 액정 용액이 발견되지 않은 다른 중합체의 경우도 마찬가지이다—이유를 성급히 말할 수는 없다. Table I 은 Papkov 가 Flory 의 결과를 정리한 내용이며 축비는 앞에서 말한 L/d , ϕ^* 및 ϕ^{**} 는 각기 비등방성 액정용액이 형성되기 시작하는 임계농도, 전체 용액이 액정으로 변하는 농도를 부피 분율로 나타낸 값이며, C^* 는 액정이 형성되기 시작하는 임계농도를 무게 %로 나타낸 값이다⁴⁰. 이 계산에서 중합체의 밀도는 1.45 (이 값은 여러 폴리아미드의 전형적인 값이다), 용매의 밀도는 1.0으로 잡았다. 이 결과를 보아도 액정 용액의 형성이 분자량이 얼마나 크게 의존하는지 짐작할 수 있다.

액정상태에서 이 중합체들은 네마틱형의 분자 질서를 갖고 있으며^{32, 41, 42} spinneret 에서 shear

Table I. Dependence of the Critical Concentration for Mesomorphic Transition

t/d	ϕ^*	ϕ^{**}	ϕ^{**}/ϕ^*	C^* , %
6.7	1.000	1.000	1.000	100
10	0.706	0.936	1.093	78
20	0.379	0.541	1.426	47
50	0.160	0.240	1.539	21.5
100	0.0806	0.1248	1.551	11.4
200	0.0404	0.0630	1.557	5.7

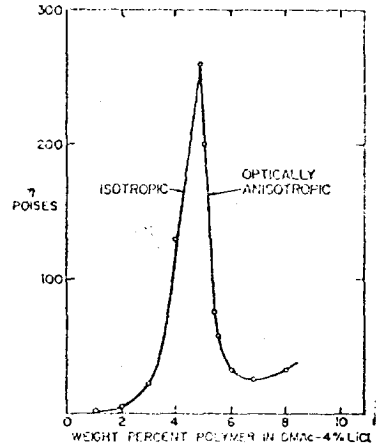


Figure 13. Critical concentration curve for poly (1,4-benzamide), $\eta_{inh} = 2.41$.

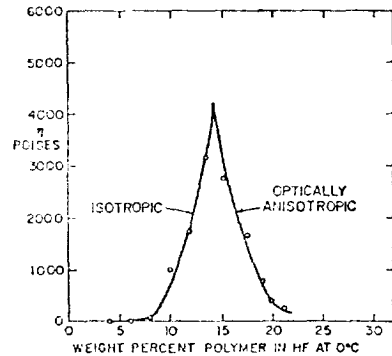


Figure 14. Critical concentration curve for poly (1,4-benzamide), $\eta_{inh} = 3.9$.

를 받음으로서 쉽게 더 orientation 될 수 있다. 방사후에도 이 orientation 은 유지되며 고온연신 (hot-drawing)을 하지 않아도 좋은 섬유가 얻어진다.

PPB 액정용액의 점성도가 용매 및 분자량에 따라 어떻게 변하는가를 Fig. 13~15에 보여주고 있다³². DMAc-4% LiCl 용매를 사용할 때에는 중합체 농도가 5%일때 임계농도에 도달하나 HF 나 TMU-LiCl 용매에서는 임계농도가 15%나 된다. 비등방성 액정 용액과 등방성 액정용액이 공존할 때 액정 용액층에 녹아 있는 중합체의 농도 및 분자량이 더 크며, 점성도는 더 낮

Table II³⁵ Ultrahigh-Strength/High-Modulus Fibers from Aromatic Polyamides

No.	Structure	η_{inh}^b	Denier ^c	$T/E/M_i^d$	$W-T-B^e$
1		3.7	1.0	19/04/570	0.41
2		4.8	1.3	24/5.0/484	—
3		3.6	2.0	17/4.9/470	0.40
4		3.7	1.9	21/4.8/640	0.54
5		5.3	3.5	18/5.8/470	0.57
6		3.1	2.1	16/2.5/780	0.22
7		3.1	3.9	18/6.5/370	0.61
8		4.3	5.6	17/3.9/620	0.39

^aAll of the fibers were spun from anisotropic solutions in sulfuric acid by means of the dry jet-wet spinning method. The tensile properties are for *as-spun* fibers.

^bDetermined at 30°C on 0.5g of fiber dissolved in 100ml of sulfuric acid.

^cDenier per filament.

^d T =tenacity (g/den); E =elongation-to-break (%); M_i =initial modulus (g/den).

^e $W-T-B$ =work-to-break (g cm/den cm).

못하다. orientation이 많이 이루어지기전에 결정화가 일어나기 때문인 것 같다. 따라서 습식 방사후 건식 분사(dry jet)하는 방법이 추천되고 있다^{35,43}. 이와 같은 막대 구조를 갖고 있는 중합체는 방사후 가열 연신하면 오히려 메짐성 (brittleness)이 증가하고 강도가 떨어진다. PPB나 PPD-T 섬유를 방사후 annealing 하면 tenacity는 조금 증가하지만 초기 modulus는 크게 증가한다⁴⁴. 이와 같은 현상으로부터 이 섬유들이 extended chain 결정 형태를 하고 있음을 추측할 수 있다. 이와 반대로 사슬이 꼬여있는 중합체는 annealing 하면 일반적으로 완화되어 elongation-to-break는 증가하나 강도와 modulus는 감소한다.

초강력 섬유의 또 한가지 특성은 필라멘트당 6 denier보다도 직경이 작으며 이 점은 우수한 기계적 성질을 갖기 위하여는 단면적이 매우 작아야하는 유리섬유와 비슷하다. 최적 조건이 아닌 여건하에서 방사하여 매우 좋은 초기 modulus를 얻으면 이는 일반적으로 초강력 섬유를 얻을

가능성이 큼을 뜻하나, 옳은 용매의 선택, 응고 조건의 선별등이 중요하다.

막대형 중합체에서 얻은 섬유의 녹는 점은 높아서 보통 녹기전에 열분해하며 유리전이온도 (T_g)도 300~400°C나 된다. 그러나 고온에서는 메짐성이 커 내열성 섬유로 사용하기는 문제가 있다. 밀도도 꽤 높아 1.4~1.5g/cm³이며 small angle X-선 회절 연구 결과에 의하면 chain-folding을 하고 있지 않은 것 같다⁴⁵. 이 섬유들은 난연성이 좋아 극한 산소 지수(limiting oxygen index, LOI)가 28 이상이며 인을 포함하고 있는 유기 첨가물을 넣어 인의 함량을 1% 되게 하면 LOI 값은 40~42로 높아진다.

Table II에서 보여 주는 바와 같이 이 섬유들은 연신하지 않아도 tenacity가 20에 가깝다. Blades는 PPD-T를 황산에서 방사하여 37gpd의 인장강도를 얻었다고 보고하고 있으며³⁵, Alfonso 등은 유기 용매에서 PPB를 방사하여 1700×10⁹ dyne/cm²나 되는 초기 modulus를 얻은바 있으며⁴⁶ 이 값들은 지금까지 보고된 중가

Table III. Comparison of PABH-T Fibers Spun from Organic Solvent with PPD-T Spun from H₂SO₄^a

	X-500 (PABH-T) 1.5 (den/fil)	Kevlar (PPD-T) 1.4 (den/fil)	Kevlar-49 (PPD-T) 1.3 (den/fil)
η_{inh}			
DMAc-5% LiCl	12.3	Insoluble	Insoluble
Conc. sulfuric	Decomposed	5.5	6.1
Yarn			
T (g/den)	18.3	16.8 ^b -21.5	—
E (%)	2.9	3.5 ^b	2.1
M_i (g/den)	849	—	—
Single filament			
T (g/den)	21.8(24.2)	24.9 ^b -27.2(31.2) ^c	29.8
E (%)	3.7	5.1 ^b -6.3	3.0
M_i (g/den)	691	437 ^b -517	1,014

^aData taken from reference 47.

^bData from a sample which showed relatively low tensile properties; thus the range is shown for a number of specimens sampled over a 2-year period.

^cData in parentheses indicate individual high values for a given series of breaks.

장 높다.

기타 폴리아미드로부터 초기 modulus가 큰 섬유를 얻을 수 있으나 강도가 그리 좋지 못하다. P-아미노벤즈히드라지드의 폴리테레프탈아미드 (IX)가 폴리아미드-히드라지드중 가장 많이 연구되었으며, 이 섬유는 강도는 좋으나 elongation-to-break와 modulus는 Kevlar와 Kevlar-49의 중간정도이다. 인장강도는 비교적 낮다(Table III)⁴⁷. 폴리히드라지드 섬유로는 폴리테레프탈히드라지드가 가장 관심을 끌고 있으나 위에서 말한 섬유들에 비하여 tenacity와 초기 modulus에서 떨어진다.

초강력 섬유의 stress-strain 곡선은 유리나 강철 섬유의 행동과 비슷하지만, 비중이 낮은 것을 고려하면 유리나 강철 섬유보다 강하고 강성이 좋다고 할 수 있다. 따라서 이들은 경질 및 연질 복합재료의 강화 용도에 좋고 실제로 유리 섬유나 강철 belt를 대신하여 타이어 cord로 Kevlar 섬유를 사용할 수 있다. Kevlar-49은 경질 복합재료에서 탄소 섬유와 대적할만함이 증명되었다. 이 밖에도 컨베이어 벨트, 케이블, 항공기의 구조 부분, 서킷트 보오드, 스포츠 용구등에 쓰인다. 난연성을 요구하는 소방복, 공

장의 특수 작업복, 경주용 자동차의 운전복등에 이 섬유들의 이용도는 점증하고 있다⁴⁸.

REFERENCES

1. J. I. Jin, *Polymer (Korea)*, **5**(2), 81 (1981).
2. S. M. Aharoni and E. K. Walsh, *J. Polym. Sci. : Polym. Lett. Ed.*, **17**, 321 (1979).
3. C. Robinson, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 57 (1956); *Tetrahedron*, **13**, 219 (1961); *Mol. Cryst.*, **1**, 467 (1966).
4. W. A. Hines and E. T. Samulski, *Macromolecules*, **6**, 794 (1973).
5. A. Elliot and E. J. Ambrose *Discuss. Faraday Soc.*, **9**, 246 (1950).
6. L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1947).
7. P. J. Flory, *Proc. R. Soc.*, **A234**, 73 (1956).
8. A. Okamoto, K. Kubo, and K. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1504 (1974).
9. J. P. Straley, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **22**, 333 (1973).
10. C. Robinson, J. C. Ward, and R. B. Beevers, *Discuss. Faraday Soc.*, **25**, 29 (1958).
11. D. B. Dupré and R. W. Duke, *J. Chem. Phys.*,

- 63, 143 (1975).
12. T.V. Samulski and E.T. Samulski, *J. chem. Phys.*, **67**, 824 (1977).
13. N.S. Murthy, J.R. Knox and E.T. Samulski, *J. chem. Phys.*, **65**, 4835 (1976).
14. R.W. Duke, D.B. Dupré and E.T. Samulski, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2748 (1977).
15. S. Sobajima, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **23**, 1070 (1967).
16. E.T. Samulski and A.V. Tobolsky, *Macromolecules*, **1**, 555 (1968).
17. R.D. Orwoll and R.L. Vold, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 5335 (1971).
18. E. Iizuka, *Adv. Polym. Soc.*, **20**, 79 (1976).
19. C. Guha-Sridhar, W.A. Hines and E.T. Samulski, *J. Chem. Phys.*, **61**, 947 (1974).
20. R.B. Meyer, *Appl. Phys. Lett.*, **14**, 208 (1968).
21. P.G. deGenaes, *Solid State. Comm.*, **6**, 163 (1968).
22. J. Hermans, Jr., *J. Colloid. Sci.*, **17**, 638 (1962).
23. W.G. Miller et al., *Pure Appl. chem.*, **38**, 25 (1974).
24. E. Iizuka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **25**, 287 (1974).
25. D.G.H. Ballard, U.S. Pat., No. 3089749 (assigned to Courtaulds, Ltd.) (1963).
26. D.G.H. Ballard and J.D. Griffiths, U.S. Pat., No. 3121766 (assigned to Courtaulds, Ltd) (1964).
27. R.S. Lenk, *J. Polym. Sci. : Macromol. Rev.*, **13**, 355 (1978).
28. a) W.B. Black, In "Wholly Aromatic High-modulus Fibers" (C.E.H. Bawn, ed.), MTP Int. Rev. Sci., Phys. Chem. Ser. 2, macromol. Sci., ch. 2, pp. 34~122, Butterworth, London, 1975 ;
b) G.B. Carter and V.T.J. Schenk, In "ultra-High modulus Organic Fibers," (I.M. Ward, ed.) ch. 13, Halsted Press and Wiley, New York, 1975.
29. A.A. Federov et al., *Vysokomol. Soedin.*, **B15**, 1 (1973).
30. J. Preston, *Polym. Eng. Sci.*, **15**(3), 199 (1975).
31. T.I. Bair, P.W. Morgan, and F.L. Killian, *Polym. Prepr., Am. chem. Soc., Div. Polym. chem.*, **17**(1), 59 (1976).
32. S.L. Kwolek, P.W. Morgan, J.R. Schaeffgen; and L.W. Gulrich, *macromolecules*, **10**(6), 1390 (1977).
33. N. Yamazaki, M. Matsumoto, and F. Higashi, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1373 (1975).
34. S.L. Kwolek, U.S. Pat., No. 3671542 (assigned to du Pont Co.) (1972).
35. H. Blades, U.S. Pat., No. 3767756 (assigned to du Pont Co.) (1973).
36. T.I. Bair, P.W. Morgan, and F.L. Killian, *Macromolecules*, **10**(6), 1396 (1977).
37. J.D. Hartzler, U.S. Pat., No. 3966565 (assigned to du Pont Co.) (1976)
38. J.R. Schaeffgen et al., *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. chem.*, **17**(1), 69 (1976).
39. J.J. Burke, *J. macromol. Sci. Chem.*, **A7**(1), 187 (1973).
40. S.P. Papkov, *Vysokomol. Soyed.*, **A19**(1), 3 (1977).
41. P.W. Morgan, *Macromolecules*, **10**(6), 1381 (1977).
42. M. Panar and L.F. Beste, *Macromolecules*, **10**(6), 1401 (1977).
43. H.S. Morgan, U.S. Pat., No. 3642706 (assigned to Monsanto Co.) (1972).
44. J.R. Schaeffgen, T.C. Pletcher, J.J. Kleinschuster, Belg. Pat., No. 828935 and 828936 (1975)
45. I.W. Ballou, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **17**(1), 75 (1976).
46. C.C. Alfonso et al, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **18**(1), 179 (1977).
47. J. Preston and W.B. Black, *Witco Award Symp. Honoring P.W. Morgan, Am. Chem. Soc. Meet., New York*, 1976.
48. R.E. Wilfong and J. Zimmerman, *Appl. Polym. Symp.*, **31**, 1 (1977).