

고강력성 유기고분자

Ultra-High Modulus/Strength Organic Polymers

윤한식* · 손태원*

1. 서 론

고강력성 유기고분자는 일반 유기고분자와는 다르게 구조적으로 직연쇄배좌(extended chain conformation)의 분자구조와 더불어 고결정성 및 고배향성의 미세구조를 갖고 총체적으로 섬유상구조(fibrillar structure)를 형성하며, 기계적 성질에 있어서는 초고탄성을 또는 초고강도를 나타내는 특성을 지니고 있는 소재이다¹. 일반적으로 유기고분자에서는 주어진 분자집합체 내에 결정영역과 비결정 영역이 함께 존재하며 이 영역들의 구성상태 및 상호관련에 따라서 소재의 기계적 성질이 결정되는 것으로 알려져 있다². 즉, Fig. 1에서 보듯이 폴리에틸렌과 같이 분자쇄의 유연성이 큰 고분자에 있어서는 분자쇄들이 접어걸쳐진 배좌(folded chain conformation)를 이루면서 결정영역을 형성하여 라멜라(lamella)를 구성하고 있으며, 이는 고율연신 등의 외부작용에 의하여 분자쇄가 직연된 섬유상구조를 형성할 수 있다³. 반면, 아라미드(aramid)와 같은 강직쇄 고분자의 경우는 분자쇄가 자발적으로 직연된 배좌를 이루고 있기 때문에 액정방사 또는 저율연신에 의하여 고결정성 및 고배향성을 지닌 섬유상구조를 형성하게 된다⁴⁻⁶. 이와 같은 미세구조의 형성은 바로 강도 및 탄성율의 증가를 가져오게 되고 구조형성이 보다 이상적일 때 고강력성을 나타낸다. Table 1에서 보는 바와 같이 초고탄성을 갖는 폴리파라페닐렌테레프탈아미드 섬유와 고강도 폴리에틸렌 섬유가 직연쇄의 섬유상구조를 형성하고

있다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다.

고강력성 고분자는 소재의 기계적 성질에 있어서 일반 고분자의 그것과는 비교가 안될 정도로 월등히 뛰어난 것을 말하며 파라연쇄된 방향족고분자(para-oriented aromatic polymer)가 여기에 속한다. 예를 들면 폴리파라벤즈아미드, 폴리파라페닐렌테레프탈아미드 등과 같은 방향족폴리아미드계와 폴리파라하이드록

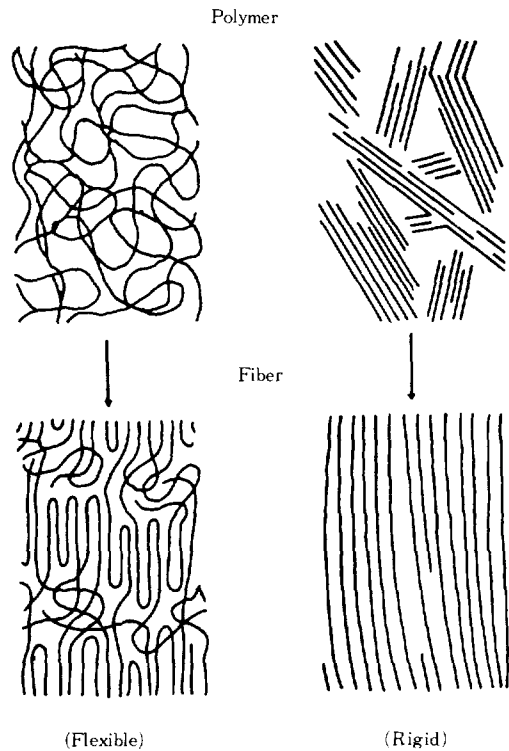


Fig. 1. Chain conformation-crystal formation relationship of macromolecules.

* 한국과학기술원 섬유고분자합성연구실 (Han Sik Yoon and Tae Won Son, Dept. of Polymer Science Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea)

시 벤조에이트, 폴리하이드로퀴논테레프탈레이트 등과 같은 방향족폴리에스테르계 고분자가 대표적인 것이고 그 외에 방향족폴리아조메친, 폴리벤즈치아졸, 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤즈이미다졸, 방향족폴리옥사디아졸 등이 실험적으로 연구되고 있다 (Table 2). 이 방향족고분자들은 직연쇄 특성을 지니고 있으므로 대부분이 용액 또는 용융상태에서 액정을 형성하며 액정거동에 의하여 분자쇄 간의 규칙성을 쉽게 얻을 수 있다. 즉, 섬유 소재를 제조할 경우 액정방사 또는 열연신에 의해 고결정성 및 고배향성의 섬유상구조를 형성시킬 수 있으며 초고탄성율 또는 초고강도의 섬유를 얻을 수 있다⁸. 한편 이와는 달리 일반 유기고분자를 사용하여 고결정성 고분자소재를 얻

고자하는 노력이 계속되고 있으며 고탄성율 폴리에틸렌^{9,10}, 폴리옥시메틸렌 휘스커 (whisker)¹¹ 등이 그 예이다. 이들에 있어서는 초연신¹², 겔방사^{7,13}, 결정화중합¹⁰ 등의 외부작용에 의해 유연한 분자쇄를 직연시키는 것으로서 최근 급진적인 연구성과를 올리고 있으며 각각 1000g/den. 이상의 고탄성율을 나타내는 것으로 보고되고 있다¹⁴. 특히, 고탄성율 폴리에틸렌의 경우 화란의 DMS 사 및 미국의 세라니즈 사가 각각 겔방사 또는 초연신 방법으로 섬유의 개발에 성공하여 시험생산중에 있는 것으로 알려졌다¹⁵. 이들 고분자 소재도 전술한 방향족고분자 소재와 같이 미세구조에 있어서 고결정성 및 고배향성의 섬유상구조를 형성하고 기계적 성질에

Table 1. Typical Properties of Organic Fibers

Polymer	Structural Properties			Mechanical Properties			Density (g/cm ³)	Ref.
	Crystallinity (%)	Orientation Angle (deg.)	Conformation	Tenacity (g/den.)	Modulus (g/den.)	Elongation (%)		
Cellulose(cotton) (high-tenacity viscose rayon)	40-70	20-50	-	2.5-5.0	40-80	5-10	1.55 1.52	8
				6.0	125-165	6-8		
Polyethylene (high-density fiber) (high-modulus fiber)	-	-	folded	4.5-8.0	50-75	10-20	0.95	7
	~80	very small	extended	24.0	720	0.06		
Polyacrylonitrile (acrylic)	-	-	-	2.0-3.5	40-50	25-45	1.14- 1.19	
Poly(ε-caprolactam) (nylon 6) (high-tenacity nylon 6)	30-50	20-60	folded	5.0-9.5	40-70		1.15	
Poly(hexamethylenedipamide) (nylon 66) (high-tenacity nylon 66)	30-50	20-60	folded	-			1.14	
				6.0-9.5	45-80	12-26		
Poly(ethyleneterephthalate) (polyester fiber) (high-tenacity fiber)	30-50	20-60	folded	6.0-8.5	100-125	6-14	1.38	
Poly(m-phenyleneisophthalamide) (Nomex*)	-	18	-	5.5	135-150	14-17	1.38	
Poly(p-phenyleneterephthal- amide) (Kerlar 29) (Kevlar 49)	62	21	extended	22.0	460	3.8	1.44	5
	71	14		22.0	1,000	2.4	1.45	

있어서도 뛰어난 특성을 지니고 있으나, 이 경우에는 분자쇄의 특성에서 오는 자발적인 요인보다는 외부작용에 의한 강제적인 요인이 더 크기 때문에 방향족고분자의 경우와 구별된다. 또한 열적 특성에 있어서도 폴리에틸렌 및 폴리옥

시메틸렌의 용점이 200°C 이하로서 방향족폴리아미드 400°C 이상, 방향족폴리에스테르 300°C 정도의 용점보다 훨씬 낮다. 그러므로 본고에서는 방향족폴리아미드 및 방향족폴리에스테르를 중심으로 초고탄성을 또는 초고강도를 나타

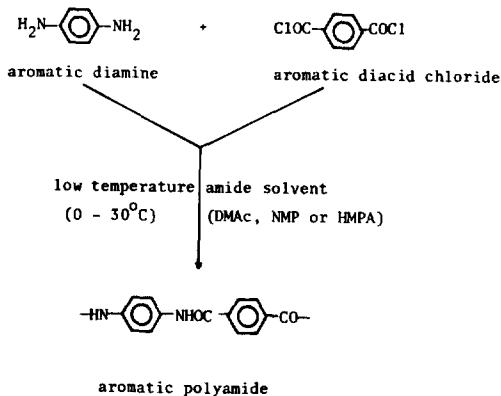
Table 2. High Modulus and High Strength Aromatic Polymers

Polymeric Linkage	Structure	Polymer Liquid (Solvent)	Fiber Properties			Ref.
			Tenacity (g/den.)	Modulus (g/den.)	Elongation (%)	
Polyamide		an-isotropic (H ₂ SO ₄)	18.0	1000	2.0	16 (PRD-49)
		"	23.0	1050	2.5	16 (Kevlar)
		isotropic DMAc + LiCl	16.0	450	4.0	16 (X-500)
		isotropic NMP + CaCl ₂	25.0	600	4.2	16 (HM-50)
Polyester		an-isotropic (melt)				17
		"	32.0	910	4.3	18
		"	20.0	960	2.9	18
Polyazomethine		"	38.0	1010	4.4	19
		"	20.0	900	2.8	19
Polyheterocycle		an-isotropic (Polyphosphoric acid)	20.0	2100	1.5	20
		an-isotropic (methanesulfonic acid)	5.0	520	1.4	20

내는 방향족고분자에 관하여 보다 구체적으로 기술하고자 한다.

2. 방향족 폴리아미드

방향족폴리아미드의 합성은 1940년대에 미국 듀폰사의 Flory²¹Magat²² 등에 의해 시작되었으며 그 후 동사의 Morgan, Kwoleck^{23,24} 등에 의하여 성형가능한 고중합도고분자의 제조법이 개발되었다. 방향족폴리아미드는 지방족폴리아미드인 나일론과 달리 용점이 매우 높고 유기용매에 대한 용해성이 나쁘기 때문에 이염기산을 사용한 용융중합, 고온용액중합 등의 방법에 의해서는 고중합도의 고분자를 얻을 수 없으며, 이염기산 대신에 반응성이 월등히 큰 이염기산 클로리드를 사용 적절한 용매에 용해시켜서 저온에서 중합하여야 한다²⁵. 즉 아래의 반응식에서와 같이 방향족디아민과 방향족디에스터클로리드를 용매에 용해시켜서 상온 또는 그 이하의 낮은 온도에서 급속히 반응을 진행시키는 것이다. 중합용매로서는 N, N- dimethylacetamide (DMAC), N-methylpyrrolidone (NMP), hexamethylphosphoramide (HMPA) 가 주로 사용되고 있으나 그 외 N, N, N', N'- tetramethylurea, N, N-diethylacetamide, N-methylpiperidone 등의 다른 아미드류 용매도 사용가능하다²³. 중합에 있어서 주요인자를 보면 Table 3 과 같으며 이 중에서 농도에 의한 영향이 매우 크다. 예를 들면 Fig. 2



Synthesis of Aromatic Polyimide

에서와 같이 폴리파라페닐렌테레프탈아미드 (PPTA)를 합성할 경우, DMAC (4 wt% 의 LiCl 포함)를 용매로 사용하였을 때 단량체 농도가 6~8 wt%에서 고중합도를 얻기 위한 최적 상태를 나타내고 그 외의 농도에서는 고중합도의 고분자를 얻기가 매우 어렵다. 이와 같은 농도 의존성을 파라연쇄된 모든 방향족 폴리아미드에서 거의 동일한 경향을 나타내는 것으로 보고되고 있으며²⁶, 폴리파라페닐렌테레프탈아미드(PTAd)와 같이 주쇄의 일부에 지방족쇄가 도입되어도 유사한 경향을 보이고 있다. 다만 유연한 지방족쇄가 도입될 경우에는 농도의존도가 다소 완화되는 경향이 있다. 반면, 다른 인자들에 있어서는 합성고분자의 종류, 사용용매, 반응조건 등에 따라서 그 영향이 다르게 나타나고 있다. 특히, 공업적으로 유용한 고중합도 (inherent viscosity, $\eta_{inh} > 5.0$, 0.5g/dl in 97% H_2SO_4 at 30°C)의 방향족폴리아미드 고분자를 합성하기 위해서는 앞서 언급한 인자들의 최적상태와 함께 많은 경험적인 요인이 합해져야 가능한 것으로 보인다.

파라연쇄된 방향족폴리아미드의 주요특성 중의 하나는 용액상태에서 액정을 형성하는 것이며 이 액정거동을 이용하여 초고탄성을 및 초고강도의 소재를 용이하게 제조할 수 있다²⁶. 즉, Fig. 3에서 보듯이 성형 전의 액정 용액 상태에서 이미 분자쇄 간에 서로 평행 배열한 규칙성을 지니고 있으므로 성형할 때 액정방사 등을 통하여 기존의 규칙성을 보다 증가시키면 쉽게 고결정성 및 고배향성을 지닌 고강도 및 고탄성율의 소재를 제조할 수 있다. 또한 액정 용액에서부터 제조된 소재는 다시 열연신 등의 2차 처리에 의하여 그 특성을 더욱 상승시킬 수 있다²³. 이와같은 액정방사에 의해 제조되는 대표적인 아라미드 섬유는 듀폰사의 케블라 (Kevlar, Kevlar-29, Kevlar-49)이다. 그러나 최근 일본의 데이진 사는 액정방사를 이용하지 않고 비액정 저농도용액 (고분자농도 5~10wt%)을 방사하여 얻어진 섬유를 5~10배로 고온 열연신함으로써 고강도 고탄성율 아라미드

Table 3. Major Factors Affecting Low Temperature Solution Polycondensation

- Concentration
- Temperature
- Mixing
- Equivalence of reactants
- Purity of intermediates and solvents
- Reaction rate
- Solubility of intermediates and polymer

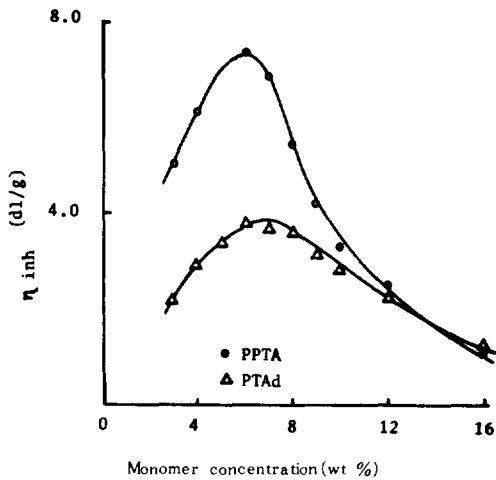


Fig. 2. Effect of monomer concentration on η_{inh} during polycondensation of PPTA and PTAd in (DMAc+4 wt% LiCl).

섬유인 HM-50을 제조할 수 있다고 발표하였다.¹⁶ 또한 미국 몬산토 사의 폴리아미드 하이드라이드계 섬유인 X-500도 비액정방사에 의해 제조되는 것으로 알려져 있으며, 이 경우 정지상태의 고분자용액은 액정을 형성하지 않으나, 전단력이 가해진 유동상태에서는 액정에서 볼 수 있는 분자쇄 간의 규칙성이 나타난다고 보고한 바 있다²⁷. 한편 베이어, 도레이, 롱프랑사 등에서도 강직하고 규칙적인 분자구조를 보

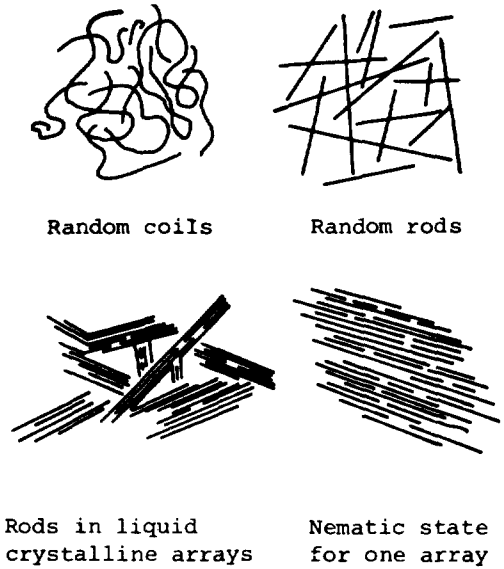


Fig. 3. Schematic representation of polymer states in solution.

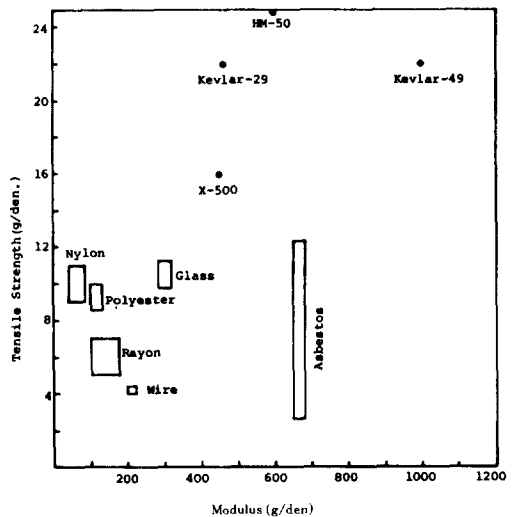


Fig. 4. Tensile strength-modulus relationships for high tenacity fibers.

다 유연하고 불규칙한 분자구조로 변화시킴으로써 비액정방사에 의하여 고강도 고탄성올아라미드 섬유를 제조한 연구결과를 보고하고 있다. HM-50, X-500 등에 속하는 아라미드 섬유는 제조방법에 있어서 중합용액을 그대로 방

사에까지 연결시키는 경제적 이점이 있으며 섬유물성에 있어서도 신도를 증가시킬 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 이러한 아라미드의 경우 적절한 단량체 선정의 문제점과 탄성율이 상대적으로 낮은 단점이 있다.

아라미드 섬유의 특성은 Table 2 에서와 같이 인장강도 20g/den 정도, 초고탄성율 500~1,000 g/den의 초고강도 및 초고탄성율을 나타내며 미세구조에 있어서 고결정성 및 고배향성을 갖고 있을 뿐 아니라 섬유상구조를 형성하고 있다²⁷. 대표적인 아라미드 섬유의 인장강도 및 탄성율을 다른 섬유들과 비교하면 Fig. 4 에서와 같이 아라미드 섬유의 우수성을 명확히 알 수 있다. 특히, 금속이나 무기섬유의 기계적 성질을 중량기준으로 비교하면 아라미드 섬유가 월등한 고강력성을 나타낸다. 이는 고강력-경량 소재로서 이용될 수 있는 장점을 의미하는 것이다. 한편 아라미드 섬유의 구조적 특성과 기계적 성질과의 연관성을 보면 Fig. 5 에서와 같이 배향

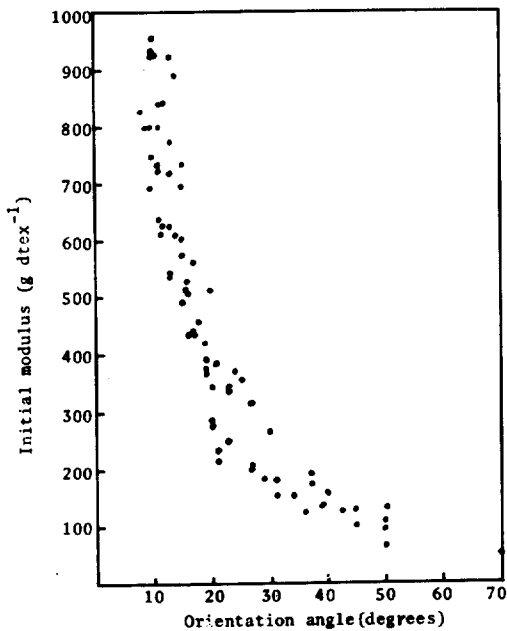


Fig. 5. Plot of initial modulus vs. orientation angle for poly (p-benzamide) and poly (p-phenylene terephthalamide) fibres¹.

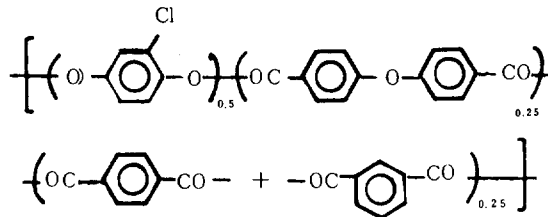
성이 증가할수록 탄성율이 크게 증가하는 것을 알 수 있다⁸.

3. 방향족폴리에스테르

방향족폴리아미드가 용액상태에서 친액 액정 (lyotropic liquid crystal)을 형성하는 것에 비하여 방향족폴리에스테르는 용융상태에서 친열액정 (thermotropic liquid crystal)을 형성하므로 용융액정방사를 통하여 초고탄성율 또는 초고강도를 갖는 섬유소재를 제조할 수 있다. 제조된 소재의 구조적 특성은 아라미드 섬유와 유사하게 고결정성 및 고배향성을 나타내며 섬유상구조를 형성하고 있다¹⁷. 앞서서도 언급하였듯이 파라연쇄된 방향족폴리에스테르의 분자쇄는 강직한 특성을 갖고 있으므로 Fig. 1 에서와 같이 소재 내에서 직연쇄 배좌의 분자집합체를 구성하고 있다¹⁸.

방향족폴리에스테르의 합성에 있어서 주요목표는 용융방사 가능한 저융점을 부여하는 것과 고중합도를 얻는 것이다. 일반 유기고분자에서도 유사한 경향이 나타나지만 고중합도를 얻는 것은 소재의 고강력성과 직결되기 때문에 다방면으로 이에 대한 연구가 행해지고 있다. 반면, 고중합도의 고분자일수록 열적성질의 향상과 함께 융점이 상승하므로 성형에 있어서 어려운 점이 있다. 그러므로 용융상태에서 성형 가공을 수행해야 하는 방향족폴리에스테르에 있어서는 고중합도와 함께 저융점의 조건을 만족시켜야 하는 기술적인 문제점을 해결해야 한다. 이러한 노력으로서 분자쇄 자체의 강직성을 감소시키는 연구와 함께 규칙적인 분자구조를 보다 불규칙한 형태로 개조시키는 연구가 행해지고 있다²⁸. 그 예로서는 Table 4 에서와 같이 방향족폴리에스테르 주쇄에 유연성이 있는 에테르기 (-O-), 메틸렌기 (-CH₂-), 메타페닐렌기 (⊖) 등을 도입시키거나, 몇가지 방향족 단량체를 조합한 공중합체를 제조하는 연구결과가 보고되고 있다. 실제로, 분자쇄의 강직성 및 규칙성이 큰 폴리파라하이드록시벤조에이트 같은 고분자는 융점이 325~360°C로서 분해

와 더불어 용해되기 때문에 용융상태에서는 성형이 불가능하다. 반면 아래의 분자구조를 갖는 방향족폴리에스테르³⁰의 경우 Fig. 6에서보듯이 용점이 200~250°C로 상당히 낮아졌으며,



테레프탈산(TA)과 이소프탈산(IA)의 비율을 적절히 조절함으로써 성형가능한 용융액정을 형성할 수 있다. 즉, 세 종류의 이염기산중에서 4,4'-oxybenzoic acid의 양은 몰비 0.25로 고정시키고 테레프탈산과 이소프탈산 서로간의 비율을 0~100%까지 변화시키면서 클로르하이드로퀴논과 반응시켜 공중합체를 제조하였을 때, 결정과 액정간의 전이온도 (T_{CN} , crystal-nematic transition temperature)가 200~250°C 사이에 분포하게 되며 특정비율에서 T_{CN} 이 최소가 된다. 또한 액정과 등방성간의 전이온도 (T_{NI} , nematic-isotropic transition temperature)도 일정비율에서 분해온도 이전에 나타남을 알 수 있다. 이러한 방향족폴리에스테르의 경우 성형가공이 용이한 온도범위에서 용융액정의 형성이 가능하지만 분자구조의 불규칙성에 기인한 물성저하가 우려된다. 한편, 성형가공에서 고려되어야 하는 또 다른 요소는 고분자용융체의 점성거동 즉 용융점도(melt viscosity)이다. 일반적으로 고분자 용액 또는 용융체의 점성거동에 있어서는 유체내의 분자쇄들이 서로 평행배열한 규칙성을 가지면 유체의 점도가 낮아지는 것으로 알려져 있다. 방향족폴리에스테르의 경우 Fig. 7과 같이 용융상태에서 액정형성이 용이한 분자구조를 가질수록 용융점도가 낮아지며 전단력 등의 외력에 의해 분자쇄간의 규칙성이 증가하면 용융점도는 더욱 감소하게 된다. 이와같은 현상은 방향족폴리아조메친 용융체에서도 동일하게

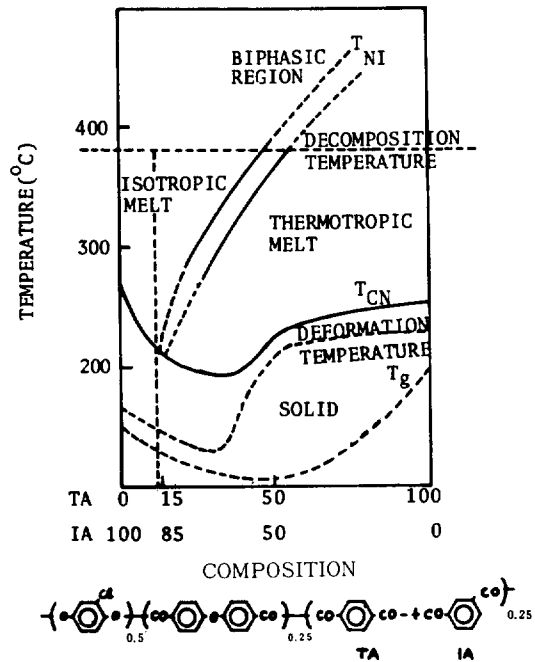


Fig. 6. Transition temperature versus composition for the TA:IA series (From Griffin and Cox, 1980)³⁰.

나타나며, 친액액정을 형성하는 폴리파라벤즈아미드, 폴리파라페닐렌테레프탈아미드, 등 방향족폴리아미드계 및 폴리파라페닐렌벤조비스치아졸, 폴리파라페닐렌벤조비스옥사졸 등 방향족 헤테로사이클계 용액의 점성거동에서도 유사하게 나타난다. 즉, 폴리파라벤즈아미드용액의 경우 Fig. 8과 같이 임계농도 이상에서 액정을 형성하기 시작하면 이에 의해 농도가 증가할수록 용액의 점도가 급격히 감소하는 경향을 나타낸다²⁵. 이액정형성에 따른 용액 또는 용융점도의 감소현상은 모든 액정성 고분자에 있어서 공통적인 특성으로 알려져 있다.

방향족폴리에스테르 섬유의 제조에 있어서는 용융액정방사 이후 연신, 열처리 및 후중합에 의해 중합도증가 및 기계적 성질의 향상을 기대할 수 있다. 즉 성형가공이 용이한 저중합도 고분자를 저온 및 저점도의 용융액정으로 방사하여 섬유를 얻고 섬유상태에서 고상중합 및 열연신 과정을 거쳐 원하는 물성의 섬유를 제조

Table 4. Limitedly Ordered/Partially Flexible Aromatic Polyesters

Structure	Fiber Properties			Ref.
	Tenacity (g/den.)	Modulus (g/den.)	Elonga- tion(%)	
$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]$	10.0	170	4.5	29
$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-\text{O}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]$	17.0	330	3.3	29
$\left[\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-\text{O} \right)_{0.5} \left(\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right)_{0.35} \left(\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right)_{0.15} \right]$	18.0	440	5.6	29
$\left[\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-\text{O} \right)_{0.5} \left(\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right)_{0.35} \left(\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right)_{0.15} \right]$	31.0	540	4.7	29
$\left[\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2-\text{O} \right)_{0.5} \left(\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right)_{0.35} \left(\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right)_{0.15} \right]$	17.0	500	3.4	29
$\left[\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CO} \right), \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right) \right]$	--	--	--	33
$\left[\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right), \left(\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right), \left(\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right), \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right) \right]$	--	--	--	33
$\left[\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right)_{0.3}, \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right)_{0.65}, \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right)_{0.05} \right]$	--	--	--	34
$\left[\left(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right), \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right) \right]$	--	--	--	1
$\left[\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right), \left(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right) \right]$	--	--	--	32
$\left[\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-\text{O} \right)_{0.45} \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right)_{0.05} \left(\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right)_{0.5} \right]$	14.0	110	11.0	29

하는 방법이 알려져 있다. 예를 들면, Table 5에서 보듯이 방사후 제조된 섬유의 고온 열처리에 의하여 현저한 기계적 성질의 향상이 있음을 알 수 있다. 또한 폴리페닐하이드로 퀴논 테레프탈레이트의 경우 분자량 5,000 ($\eta_{inh} = 2.0$)인 미처리 섬유가 열처리에 의한 고상중합

후 분자량이 40,000 ($\eta_{inh} \approx 12$)에 도달할 수 있었다고 보고하고 있다. 그러나 이러한 후중합 방법은 대량생산을 염두에 둘 경우, 많은 기술적인 문제점을 안고 있음을 고려해야 한다. 그러므로 초고탄성을 및 초고강도를 갖는 섬유의 제조에 있어서는 중합과정에서 충분한 물성을

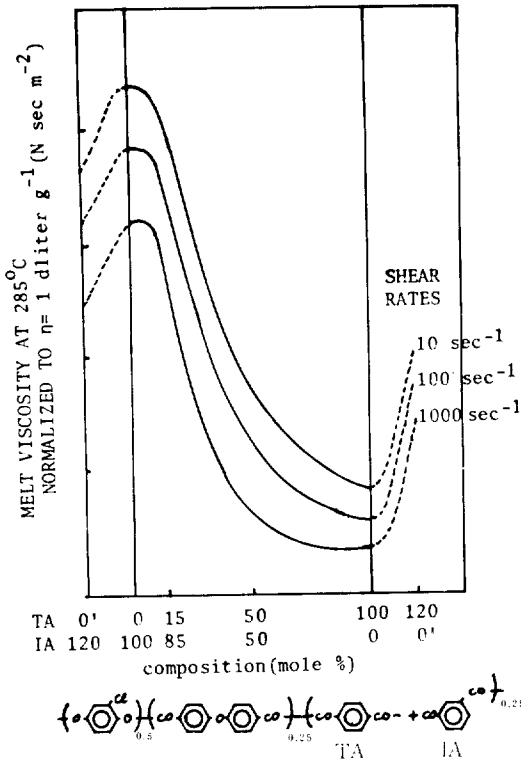


Fig. 7. Melt viscosity versus composition at various shear rates for the TA:IA series. Composition as in Fig. 6 (From Griffin and Cox, 1980)³⁰.

지닌 고분자를 얻는 것이 요구되며 이를 위해서는 전술한 바와 같이 용점이 낮은 고중합도 방향족폴리에스테르를 합성하는 것이 기본적인 과제이다. 방향족폴리에스테르 섬유의 특성은 Table 1, Table 4, 및 Table 5에 나타난 것과 같으며 분자구조와 제조과정에 따라 다양한 기계적 성질을 갖는다.

4. 방향족폴리아조메친 및 방향족폴리테트로사이클

방향족폴리아조메친은 듀폰 사의 Morgan 에 의해 획기적으로 진전되어왔다¹⁹. 실험실적 결과 피기는 하지만 폴리니트리로메칠파라케닐렌 니트리로메칠리딘파라케닐렌메칠리딘의 섬유일 경우 인장강도 44 g/den, 탄성률 1118g/den, 의 경이적인 기계적 성질을 보여주기도 한다. 반

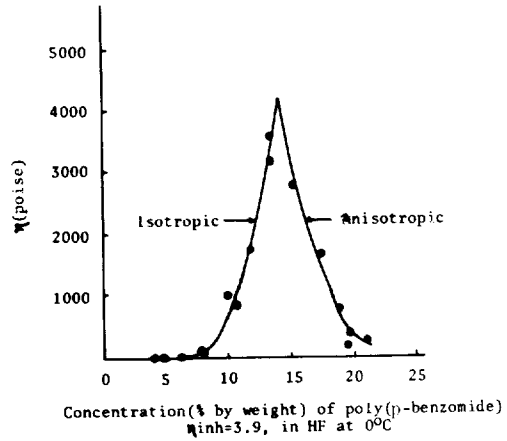


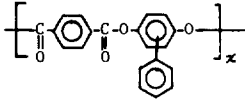
Fig. 8. Effect of anisotropy on the relationship between viscosity η and concentration for poly (p-benzamide) in HF at 0°C.

면, 이를 위해서는 방사후 얻어진 섬유에 장시간에 걸친 여러 단계의 열처리 과정을 부여해야 하는 비생산적인 결점이 있다. 그러나 앞으로의 연구결과에 따라 고강력성 유기고분자 소재로서의 가능성은 충분하다. 방향족폴리아조메친의 특성 및 제조방법은 방향족폴리에스테르의 그것과 유사한 것으로 알려져 있다. 즉 용융상태에서 친염액정을 형성할 뿐 아니라 용융액정방사에 의해 섬유의 제조가 가능하다.

방향족폴리테트로사이클은 치아졸계, 옥사졸계, 이미다졸계, 옥사디아졸계, 트리아졸계, 퀴놀살린계 등 유기화합물에서 나타나는 헥테로사이클 들이 고분자쇄의 연결단위로 응용되고 있으나 지금까지 고강력성 고분자로서 이용가능한 것은 치아졸계, 옥사졸계 및 이미다졸계를 꼽을 수 있다. 대표적인 예로서는 폴리파라페닐렌벤조비스치아졸 (PBT)²⁰, 폴리파라페닐렌벤조비스옥사졸 (PBO)²⁰, 폴리벤조비스이미다조페난드롤린디온 (BBL)³⁷, 등이 알려져 있다. 이들 각각의 합성방법을 보면 다음과 같은 반응에 의하여 폴리인산과 같은 강력한 무기 용매를 사용하여 100~200°C의 온도에서 중합이 이루어진다. 이들 중에서 PBT 및 PBO는 각각 폴리인산 또는 메탄술포닉에시드의 용액에서

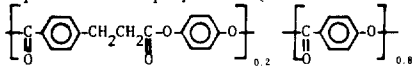
Table 5. Heat-Treatment of As-spun Aromatic Polyester Fibers

Fibre Properties of Phenylhydroquinone Homopolyester (Heat-treated at 340°C)



	Heat-treatment time, min		
	AS-spun	30	60
Denier/filament	1.5	1.4	1.4
Tenacity, g/den	5.8	27	32
Elongation, %	0.9	4.2	4.3
Elastic modulus, g/den	440	830	910

Fibre Properties of 4-Carboxybenzene-Propionic Acid Copolyesters (Heat-treated for 30min.)



	Heat-treatment temp. °C				
	AS-spun	290	300	310	320
Tenacity, g/den	6.9	12.6	16.8	19.2	20.3
Elongation, %	1.7	2.2	2.7	2.6	2.9
Elastic modulus, g/den	470	760	880	960	960

에 의해 기계적 성질이 크게 향상될 수 있다. 이러한 제조방법은 강직성을 지닌 분자쇄의 거동을 적절히 이용하여 소재의 물성을 향상시키는데 기여할 수 있는 공정이다. 탄소섬유의 경우도 그 제조공정은 이와 동일한 성격을 띠고 있으며 섬유의 구조적 특성도 아라미드, 방향족폴리에스테르 등의 섬유와 유사한 형태를 갖추고 있다. 또한, 별개의 공정으로 제조되는 고강력 폴리에틸렌 섬유에 있어서도 직연된 분자쇄에 의한 섬유상구조의 형성은 동일한 구조적 특성이다. 그러므로 고강력성 고분자 소재

Table 6. Mechanical Properties of Special Fibers

Fiber	Tenacity (g/den)	Modulus (g/den.)	Elongation (%)	Density (g/cm ³)
PBT	20	2,100	1.5	1.5
PBO	5	520	1.4	-
Aramid	20-30	500-1,000	2.5-4.5	1.45
Graphite	6-25	600-4,000	0.6-1.6	1.8-2.1
Glass	9	260	4.0	2.55
Steel	3-5	280-300	2.0-3.0	7.9

Table 7. Processes for the Production of Ultra-High Modulus/Strength Fibers

Examples of Chemical Composition	Process Description
Aromatic Polyamides, Polyheterocycles, etc.	Spinning from anisotropic solutions, followed by heat treatment Spinning from isotropic solutions, followed by drawing and heat treatment
Aromatic Polyesters, Polyazomethines, etc.	Spinning from anisotropic melt, followed by heat treatment. Spinning from anisotropic melt of low molecular weight polymer, followed by solid state polymerization in fiber form
Graphite	Spinning and stretching of flexible polymeric precursor, such as PAN, followed by subsequent conversion to graphite structure Melt spinning of isotropic or mesophase pitches, followed by subsequent conversion to graphite structure
Polyethylene, Polypropylene, Polyoxymethylene, etc.	Solid state extrusion or Hydrostatic extrusion Ultradrawing or Zone drawing Shear induced or Polymerization crystallization Gel spinning

의 제조는 서로 다른 특성을 지닌 고분자들을 사용하여 동일한 특성의 미세구조를 형성시키는 작업이라고 할 수 있다. 그러나 개개의 고분자들은 주어진 조건에서 그 거동이 매우 다르므로 특정한 하나의 공정으로서는 모든 소재의 제조가 불가능하며 사용목적이 각각 다르기 때문에 이에 맞게 각각의 공정을 고안하는 것이 필수적이다. 현재까지 고강력성 고분자 섬유로서 대표되는 섬유들의 제조공정을 간략하게 분류하여 정리하면 Table 7 과 같다.

REFERENCES

1. D. C. Prevorsek, *Polymer Liquid Crystals*, ed. by A. Ciferri et. al., Academic Press, 1982, 329-376.
2. H. F. Mark, *J. Polym. Sci., Part C*, **9**, 1 (1965).
3. A. E. Zachariades, W. T. Mead and R. S. Porter, *Ultra-High Modulus Polymers*, ed. by I. M. Ward et. al., Applied Science Pub., 1979, 77-136.
4. J. R. Schaefgen, et. al., *Ultra-High Modulus Polymers*, ed. by I. M. Ward et. al., Applied Science Pub., 1979, 173-202.
5. S. Manabe, S. Kajita, and K. Kamide, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 54 (1980).
6. K. Tashiro, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, *Macromol.*, **10**, 413 (1977).
7. P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Mater. Sci.*, **15**, 505 (1980).
8. G. B. Carter and V. T. J. Schenk, *Structure and Properties of Oriented Polymers*, ed. by I. M. Ward, Applied Science Pub., 1975, 454-492.
9. P. Smith and P. J. Lemstra, *Makromol. Chem.*, **183**, 2983 (1979).
P. Smith and P. J. Lemstra, *Polymer*, **21**, 1341 (1980).
P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1007 (1981).
10. J. C. M. Torts and A. J. Pennings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 77 (1983).
11. M. Iguchi, et. al., *Makromol. Chem.*, **176**, 2113 (1975).
M. Iguchi, et. al., *Br. Polym. J.*, **5**, 195 (1973).
M. Iguchi, et. al., *Polymer*, **18**, 265 (1977).
M. Iguchi, et. al., *J. Mater. Sci.*, **17**, 1632 (1982).
M. Iguchi, et. al., *Polymer*, **24**, 915 (1983).
M. Iguchi, et. al., *Polym. Comm.*, **24**, 38 (1983).
12. P. Smith, P. J. Lemstra, et. al., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 877 (1981); *Colloid & Polym. Sci.*, **259**, 1070 (1981).
13. B. Kalb and A. J. Pennings, *J. Mater. Sci.*, **15**, 2584 (1980).
14. T. Ohta, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 697 (1983).
15. *Chem. Eng.*, Aug. 20, 37 (1984).
16. K. Shimada and H. Mera, *Sen-I Gakkaishi*, **37**, P-125 (1981).
S. L. Kwolek, U. S. Pat. 3671542 (1972).
S. Ozawa, et. al., U. S. Pat. 4075172 (1978).
H. Blades, U. S. Pat. 3869430 (1975).
17. J. Economy, et. al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2207 (1976).
18. W. J. Jackson, Jr., *Br. Polym. J.*, **12**, 154 (1980).
19. P. W. Morgan, Ger. Offen., 2620351 (1976).
U. S. Pat., 4048148 (1977).
U. S. Pat., 4122070 (1978).
20. J. F. Wolf, B. H. Loo, and F. E. Arnold, *Macromol.*, **14**, 915 (1981).
S. R. Allen, et. al., *Macromol.*, **14**, 1135 (1981).
S. G. Chu, S. Venkatraman, et. al., *Macromol.*, **14**, 939 (1981).
W. J. Welsh, D. Bhaumik and J. E. Mark, *Macromol.*, **14**, 947 (1981).
D. Bhaumik, W. J. Welsh, et. al., *Macromol.*, **14**, 951 (1981).
D. Bhaumik, H. H. Jaffe and J. E. Mark, *Macromol.*, **14**, 1125 (1981).
J. F. Wolf and F. E. Arnold, *Macromol.*, **14**, 909 (1981).
E. W. Choe and S. N. Kim, *Macromol.*,

- 14, 920 (1981).
S. R. Allen, et. al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 291 (1981).
21. P. J. Flory, U. S. Pat., 2244192 (1941).
22. E. E. Magat, U. S. Pat., 2831834 (1958).
23. P. W. Morgand, S. L. Kwolek, et. al., U. S. Pat., 3006899 (1961).
P. W. Morgand, S. L. Kwolek, et. al., U. S. Pat., 3063966 (1962).
T. I. Bair and P. W. Morgan, U. S. Pat., 3817941 (1974).
24. S. L. Kwolek, U. S. Pat., 3600350 (1971).
S. L. Kwolek, Brit. Pat., 1283065 (1972).
25. P. W. Morgan, CHEMTECH, May, 316 (1979).
P. W. Morgan, *Macromol.*, **10**, 1381 (1977).
26. S. L. Kwolek, P. W. Morgan, et. al., *Macromol.*, **10**, 1390 (1977).
T. I. Bair, P. W. Morgan and F. L. Killian, *Macromol.*, **10**, 1396 (1977).
M. Panar and L. F. Beste, *Macromol.*, **10**, 1401 (1977).
27. M. G. Dobb, et. al., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **58**, 237 (1977).
M. G. Dobb, et. al., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 2201 (1977).
L. Konopasek and J. W. S. Hearle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2791 (1977).
28. J. Preston, Ultra-High Modulus Polymers, ed. by I. M. Ward, et. al., Applied Science Pub., 1979, 155-171.
29. J. J. Kleinschuster, U. S. Pat. 3991014 (1976).
J. R. Schaeffgen, J. J. Kleinschuster and T. C. Pletcher, Belg. Pat., 828935 (1975);
T. C. Pletcher, U. S. Pat., 3991013 (1976).
30. B. P. Griffin and M. K. Cox, *Br. Polym. J.*, **12**, 147 (1980).
31. F. E. Arnold and R. L. Van Deusen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2035 (1971).
E. W. Neuse and M. S. Loonat, *Macromol.*, **16**, 128 (1983).
32. W. J. Jackson, Jr. and H. F. Kuhfuss, U. S. Pat., 4140846 (1979).
W. J. Jackson, Jr. and J. C. Morris, U. S. Pat., 4181792 (1980).
R. S. Irwin, U. S. Pat., 4188476 (1980).
M. F. Froix, U. S. Pat., 4267289 (1981).
G. W. Calundann, U. S. Pat., 4184996 (1980).
J. R. Costanza and G. L. Collins, U. S. Pat., 4101399 (1978).
33. J. J. Jin, S. Antoun, C. Ober and R. W. Lenz, *Br. Polym. J.*, **12**, 132 (1980).
34. W. J. Jackson, Jr., *Macromol.*, **16**, 1027 (1983).