

메타아라미드/인산칼슘 복합섬유의 제조 및 특성

정민호, 정용식, 박병기, 김선규*, 김범준*

전북대학교 공과대학 섬유소재시스템공학과(공업기술연구소), *(주)효성

Preparation of *m*-Aramid/Calcium Phosphate Composite Fibers.

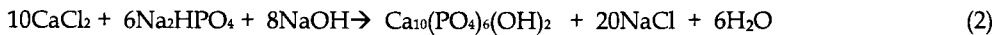
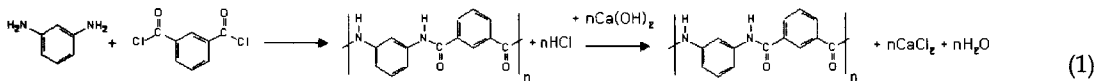
Min-ho Jeong, Yong-sik Chung, Pyong-ki Pak, Sun-gyu Kim, Bum-jun Kim

Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Jeonju, Korea(RICT)

* R&D Business Labs, Production R&D center, Hyosung co. Anyang, Korea

1. 서론

메타아라미드(*m*-aramid)는 유기계 섬유 중에서 고도의 난연성을 지니고 있어 유독 가스나 연기의 발생이 적은 것이 특징이다. 또한 절연성이 우수하여 단섬유, 장섬유, 제지와 부직포, 소방관의 의복, 고무 보강재, 전선 피복 및 비행기 바닥재 등 다양한 산업분야에서 사용되고 사용량이 점차 증가하는 추세이다. *m*-aramid는 *m*-phenylene diamine(MPD)와 Iso-phthaloyl chloride를 사용하여 DMAc를 용매로 식 (1)과 같이 중합된다. 이때 부산물로 발생한 HCl은 Ca(OH)₂로 중화하면 CaCl₂가 생성된다. CaCl₂는 방사과정 또는 중합 후 정제과정에서 제거해야할 물질이지만 인산염과 결합하면 난연성이 우수한 불용성 인산칼슘 화합물을 얻을 수 있다. CaCl₂는 pH 조건에 따라 hydroxyapatite(HAP)와 calcium hydrogen phosphate(CHP)로 합성될 수 있고 반응식은 식 (2)와 (3)과 같다. 본 연구에서는 CaCl₂를 제거하지 않고 방사과정 중에 *m*-aramid의 고화와 동시에 섬유내부에서 HAP 및 CHP를 형성시켜 난연성이 향상된 *m*-aramid/인산칼슘 복합섬유를 제조하고자 한다.



2. 실험

2.1 시료 및 시약

18 wt.%의 *m*-aramid, 방사원액은 7.74 wt.%의 CaCl₂가 함유된 방사원액을 (주)효성에서 제공받아 사용하였다. NaOH, HCl, DMAc, Na₂HPO₄ 등의 1급 시약은 별도의 정제 없이 사용하였다.

2.2 복합 섬유의 제조

m-aramid 섬유 내부에서 HAP, CHP가 균일하게 형성되도록 습식방사를 통하여 *m*-aramid/인산칼슘 복합섬유를 제조하였다. 중량비 30/70의 DMAc/물 혼합용액을 용고욕으로 사용하였으며, HAP의 경우에는 5%의 Na₂HPO₄와 1%의 NaOH를, CHP의 경우에는 5%의 Na₂HPO₄와 0.5%의 HCl을 용고욕에 각각 첨가하였다. 방사원액을 21G 니들을 이용하여 최대 8Kg/cm²의 공기압으로 각각의 용고욕에 토출시키고 권취한 후, 용고욕 조건에 24시간 침지시키고 세척 후 건조하였다.

2.3 분석

X선 회절 분석은 XRD(PW 1700, Philips)를 사용하여 5°C~55°C 범위에서 측정하였고, TGA(Q500 V5.3 Build 171) 분석은 질소기류하에서 10°C/min의 승온 속도로 1000°C까지 측정하였다. *m*-aramid를 스피코터를 이용하여 제조한 필름을 LOI(Limited Oxygen Index)값 측정에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

도프에 함유되어있는 CaCl_2 가 모두 HAP 및 CHP로 형성된다고 가정하면, 섬유내에 존재하는 이론적인 HAP와 CHP 함량은 섬유중량대비 각각 28%와 34%이지만 실제로는 일부 칼슘이 용출될 것으로 예상된다. Figure 1과 Figure 2에서는 *m*-aramid/HAP와 *m*-aramid/CHP의 X-선 회절패턴을 나타내었다. *m*-aramid/HAP와 *m*-aramid/CHP 복합섬유에서는 *m*-aramid에서 존재하지 않는 HAP 및 CHP의 특성 피크가 뚜렷하게 나타난 것을 확인할 수 있다. 따라서 섬유의 고화와 동시에 HAP 및 CHP의 침전 및 합성이 섬유 매트릭스 내부에서 이루어진 것을 확인할 수 있었다. *m*-aramid 섬유의 경우 연신과정을 거치지 않았기 때문에 섬유의 배향과 결정화가 이루어지지 않아 *m*-aramid 고유의 특성피크를 확인할 수 없었다. TGA 분석 결과 인산칼슘을 함유한 경우에 열분해 개시온도 및 최종 잔존량이 예상과 달리 *m*-aramid 보다 낮은 것을 알 수 있다.(Figure 3) 이는 섬유내부에서 형성된 HAP 및 CHP가 불완전한 구조로 형성되어 고온의 열에 의해 붕괴되기 때문이라고 생각된다. Table 1에서와 같이 인산칼슘을 함유한 경우가 *m*-aramid 단독의 경우 보다 높은 LOI 값을 나타내었다. 따라서 *m*-aramid 섬유 내부에 인산칼슘 화합물의 일종인 HAP 또는 CHP를 형성시키는 동시침전방사방법이 *m*-aramid 섬유의 난연성을 향상시킬 수 있는 새로운 방법으로 제시될 수 있을 것으로 판단된다.

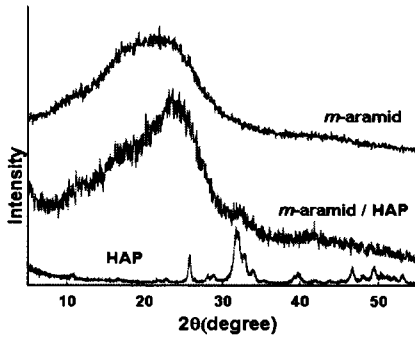


Figure 1. XRD patterns of *m*-aramid, *m*-aramid/HAP fibers and HAP powder.

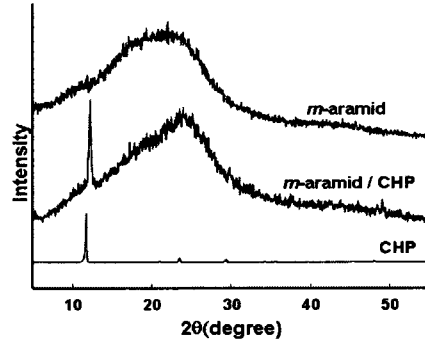


Figure 2. XRD patterns of *m*-aramid, *m*-aramid/CHP fibers and CHP powder.

Table 1. LOI Values of *m*-aramid, *m*-aramid/HAP, *m*-aramid/CHP fibers

Substance	LOI
<i>m</i> -aramid	25
<i>m</i> -aramid/HAP	27
<i>m</i> -aramid/CHP	28

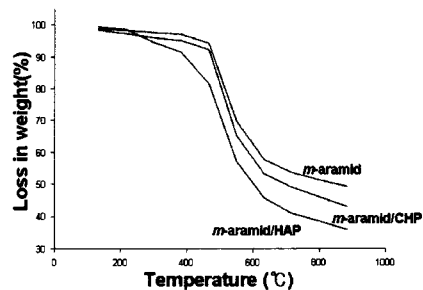


Figure 3. TGA curves of *m*-aramid, *m*-aramid/CHP composite fibers.

5. 참고문헌

1. H. H. Yang, 'Kevlar Aramid Fiber', Wiley-Interscience, New York, 120-153(1993).
2. M. Rath, S. Kreuzberger and G. Hinrichsen, Applied Science and Manufacturing, 1998, 29(8), 933-938.