



(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0048269 (43) 공개일자 2024년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

 D01F 6/60 (2006.01)
 D01D 1/06 (2006.01)

 D01D 1/10 (2006.01)
 D01D 10/02 (2006.01)

 D01D 10/06 (2006.01)
 D01D 5/06 (2006.01)

 D01F 6/80 (2006.01)
 D02J 13/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D01F 6/605 (2013.01) D01D 1/065 (2013.01)

(21) 출원번호 **10-2022-0127856**

(22) 출원일자 2022년10월06일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

코오롱인더스트리 주식회사

서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동)

(72) 발명자

채유리

서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동)

(74) 대리인

유미특허법인

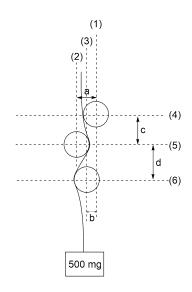
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 파라계 아라미드 섬유 및 이의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 파라계 아라미드 섬유 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 파라계 아라미드 섬유는 불순물이 제거된 반응 원료를 특정 조건 및 방식으로 투입하여 제조된 파라계 아라미드 중합체로부터 형성되며, 특정 조건에서 열처리됨에 따라 우수한 미세 결정 구조, 인장 특성, 내열성 및 내습열성 등을 나타낼 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

DO1D 1/106 (2013.01)

DO1D 10/02 (2013.01)

DO1D 10/06 (2013.01)

D01D 5/06 (2013.01)

D01F 6/805 (2013.01)

D02J 13/005 (2013.01) D10B 2331/021 (2013.01)

D10B 2401/061 (2013.01)

D10B 2401/063 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 모노필라멘트를 포함하는 파라계 아라미드 섬유로서,

상기 모노필라멘트가 파비매트 장비의 위에서부터 아래 방향으로 순차적으로 위치한 직경이 1 내지 2 mm인 제 1, 제 2 및 제 3 금속 가이드 롤을 지날 수 있도록 배치된 상태에서 모노필라멘트 하부에 500 mg의 추를 매달고 모노필라멘트가 3 개의 금속 가이드 롤을 통과하는 동안 걸리는 힘에서 상기 추에 의한 예비 장력 값을 제거하여 규정되는 마찰력이 0.195 cN 이상이고,

상기 제 1 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 수직인 제 1 선 기준 왼쪽 방향으로 떨어진 상기 제 2 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 수직인 제 2 선과의 간격은 0.2 내지 1 mm이며, 상기 제 1 선 기준 왼쪽 방향으로 떨어진 상기 제 3 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 수직인 제 3 선과의 간격은 0.2 내지 1 mm이고.

상기 제 1 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 평행인 제 4 선과 상기 제 2 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 평행인 제 5 선의 간격은 2 내지 10 mm이며, 상기 제 5 선과 상기 제 3 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 평행인 제 6 선의 간격은 2 내지 10 mm이고,

180 ℃에서 100 시간 동안 열처리한 후 꼬임 상수가 1.1인 샘플에 대하여 ASTM D885 표준 시험법에 따라 측정된 인장 강도가 열처리 전 동일 방법으로 측정된 인장 강도의 90 % 이상인, 파라계 아라미드 섬유.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 고유 점도가 4.0 내지 $9.0~\mathrm{dl/g}$ 인 파라계 아라미드 중합체를 포함하는, 파라계 아라미드 섬유.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 고유 점도 편차가 $1.0~\mathrm{dl/g}$ 이하인 파라계 아라미드 중합체를 포함하는, 파라계 아라미드 섬 유.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 중합체 내 무기 불순물의 함량이 50 ppb 이하인 파라계 아라미드 중합체를 포함하는, 파라계 아라미드 섬유.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 탈이온수 40 mL를 채운 압력관에 투입되어 140 ℃로 조절된 열풍 건조기에서 60 시간 동안습열처리한 후 꼬임 상수가 1.1인 샘플에 대하여 ASTM D885 표준 시험법에 따라 측정된 인장 강도가 습열처리전 동일 방법으로 측정된 인장 강도의 85 % 이상인, 파라계 아라미드 섬유.

청구항 6

제 1 항의 파라계 아라미드 섬유의 제조 방법으로서,

반응 원료를 여과하여 불순물을 제거하는 단계;

유기 용매 및 무기염을 포함하는 혼합 용매에 방향족 디아민을 첨가하여 슬러리를 형성하는 단계;

상기 슬러리가 담긴 반응기에 방향족 디에시드 할라이드를 3 회 이상 분할 첨가하고 반응시켜 파라계 아라미드 중합체를 형성하는 단계;

상기 파라계 아라미드 중합체를 포함하는 방사 도프를 방사하는 단계;

방사된 도프를 응고 및 수세하는 단계;

수세한 섬유를 제 1 장력으로 이동시키며 건조하는 단계; 및

건조된 섬유를 상기 제 1 장력 대비 0.1 내지 2.0 % 높은 제 2 장력으로 이동시키며 200 내지 300 ℃에서 1 차 열처리한 후 상기 제 2 장력 대비 0.01 내지 1 % 높은 제 3 장력으로 이동시키며 250 내지 400 ℃에서 2 차 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 중합체를 형성하는 단계에서 상기 방향족 디에시드 할라이드의 추가 첨가 시에 반응기를 냉각시키기 위한 냉각수 투입구 및 배수구에서의 냉각수 온도 차이가 50 ℃ 이내로 제어되는, 파라계 아라미드 섬유의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 반응 원료를 직경이 0.01 내지 1.0 μ m인 필터를 이용하여 여과하는, 파라계 아라미드 섬유의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 반응기에 방향족 디에시드 할라이드 첨가 후 반응기의 냉각수 투입구 및 배수구에서의 냉각수 온도 차이가 50 $^{\circ}$ 를 넘지 않도록 반응기의 교반 속도를 10 내지 1000 $^{\circ}$ 다 범위 내에서 제어하는, 파라 계 아라미드 섬유의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 파라계 아라미드 섬유 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 방향족 디카르복실산 성분과 방향족 디아민 성분으로 구성되는 아라미드 섬유, 특히 폴리파라페닐렌 테레프탈아 미드(PPTA) 섬유 등의 파라계 아라미드 섬유는 강도, 탄성률 및 내열성이 우수하여 산업 용도, 의료 용도 등에 넓게 이용되고 있다. 그렇지만, 섬유의 강도, 탄성률 등의 기계적 물성이 이용되는 용도에 따라 아직 충분하지 않아 보다 우수한 물성의 섬유를 제공하기 위한 노력이 계속 시도되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 파라계 아라미드 섬유 및 이의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0004] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 파라계 아라미드 섬유 및 이의 제조 방법에 대해 설명하기로 한다.
- [0005] 발명의 일 구현예에 따르면, 복수의 모노필라멘트를 포함하는 파라계 아라미드 섬유로서, 상기 모노필라멘트가 파비매트 장비의 위에서부터 아래 방향으로 순차적으로 위치한 직경이 1 내지 2 mm인 제 1, 제 2 및 제 3 금속 가이드 롤을 지날 수 있도록 배치된 상태에서 모노필라멘트 하부에 500 mg의 추를 매달고 모노필라멘트가 3 개

의 금속 가이드 롤을 통과하는 동안 걸리는 힘에서 상기 추에 의한 예비 장력 값을 제거하여 규정되는 마찰력이 0.195 cN 이상이고, 상기 제 1 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 수직인 제 1 선 기준 왼쪽 방향으로 떨어진 상기 제 2 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 수직인 제 2 선과의 간격은 0.2 내지 1 ㎜이며, 상기제 1 선 기준 왼쪽 방향으로 떨어진 상기 제 3 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 수직인 제 3 선과의 간격은 0.2 내지 1 ㎜이고, 상기 제 1 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 평행인 제 4 선과 상기 제 2 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 평행인 제 4 선과 상기 제 2 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 평행인 제 5 선의 간격은 2 내지 10 ㎜이며, 상기 제 5 선과 상기 제 3 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 평행인 제 6 선의 간격은 2 내지 10 ㎜이고, 180 ℃에서 100 시간 동안 열처리한 후 꼬임 상수가 1.1인 샘플에 대하여 ASTM D885 표준 시험법에 따라 측정된 인장 강도가 열처리 전 동일 방법으로 측정된 인장 강도의 90 % 이상인 파라계 아라미드 섬유가 제공된다.

- [0007] 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 파라계 아라미드 섬유의 제조 방법으로서, 반응 원료를 여과하여 불순물을 제거하는 단계; 유기 용매 및 무기염을 포함하는 혼합 용매에 방향족 디아민을 첨가하여 슬러리를 형성하는 단계; 상기 슬러리가 담긴 반응기에 방향족 디에시드 할라이드를 3 회 이상 분할 첨가하고 반응시켜 파라계 아라미드 중합체를 형성하는 단계; 상기 파라계 아라미드 중합체를 포함하는 방사 도프를 방사하는 단계; 방사된도프를 응고 및 수세하는 단계; 수세한 섬유를 제 1 장력으로 이동시키며 건조하는 단계; 및 건조된 섬유를 상기 제 1 장력 대비 0.1 내지 2.0 % 높은 제 2 장력으로 이동시키며 200 내지 300 ℃에서 1 차 열처리한 후 상기제 2 장력 대비 0.01 내지 1 % 높은 제 3 장력으로 이동시키며 250 내지 400 ℃에서 2 차 열처리하는 단계를 포함하고, 상기 중합체를 형성하는 단계에서 상기 방향족 디에시드 할라이드의 추가 첨가 시에 반응기를 냉각시키기 위한 냉각수 투입구 및 배수구에서의 냉각수 온도 차이가 50 ℃ 이내로 제어되는 파라계 아라미드 섬유의 제조 방법이 제공된다.
- [0009] 본 명세서에서 특별히 한정하지 않는 한 파라계 아라미드 섬유의 인장 특성이나 미세 구조에 대한 측정 값 등의 물성은 통상의 방사, 응고 및 건조 후 열처리된 섬유에 대하여 측정한 값이다. 또한, 본 명세서에서 용어 「섬유」와 「필라멘트」는 동일한 의미로 서로 혼용되어 사용될 수 있다.
- [0011] 본 발명자는 특정 중합 방법을 통해 제조된 파라계 아라미드 중합체를 이용하여 파라계 아라미드 섬유를 제조하고 특정 조건에서 열처리하는 경우 파라계 아라미드 섬유에 요구되는 제반 물성이 향상되는 것을 실험을 통해확인하고 본 발명을 완성하였다.
- [0013] 이하, 상기 파라계 아라미드 섬유의 제조 방법(이하, 간략히 '제조 방법'으로 호칭)과 이로부터 제조된 파라계 아라미드 섬유에 대해 상세히 설명한다.
- [0014] 상기 제조 방법에서는 반응 원료에서 불순물을 제거하는 단계를 통해 최종 중합체 내의 무기 불순물 잔류량을 최소화하여 제반 물성이 우수한 파라계 아라미드 섬유를 제공할 수 있다.
- [0015] 상기 반응 원료에는 유기 용매, 무기염, 방향족 디아민 및 방향족 디에시드 할라이드가 포함된다. 상기 반응 원료를 여과하여 불순물을 제거하는 단계에서는 나열한 반응 원료 중 적어도 어느 하나의 원료를 여과하여 해당 원료에 포함된 불순물을 제거할 수 있다. 일 예로, 상기 반응 원료를 여과하여 불순물을 제거하는 단계에서는 유기 용매, 무기염, 방향족 디아민 및 방향족 디에시드 할라이드 각각을 여과하여 불순물이 제거된 반응 원료를 준비할 수 있다.
- [0017] 상기 반응 원료를 여과하여 불순물을 제거하는 단계가 수행되는 순서는 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로, 상기 반응 원료를 여과하여 불순물을 제거하는 단계는 상기 슬러리를 형성하는 단계 전에 수행되거나 혹은 슬러 리를 형성하는 단계 중에 수행될 수 있다. 일 예로, 상기 반응 원료를 여과하여 불순물을 제거하는 단계를 슬러

리를 형성하는 단계 중에 수행하는 경우에는 유기 용매 및 무기염을 포함하는 혼합 용매를 제조한 후 이를 여과 하여 혼합 용매를 준비하고, 상기 혼합 용매에 별도로 여과하여 불순물이 제거된 방향족 디아민을 첨가하여 슬 러리를 형성할 수 있다.

- [0018] 한편, 상기 슬러리를 형성하는 단계에서는 파라계 아라미드 중합체의 중합도를 증가시키기 위해 유기 용매에 무기염을 첨가하여 혼합 용매를 제조할 수 있다.
- [0019] 상기 혼합 용매에 포함되는 무기염은 할로겐화 알칼리 금속염 또는 할로겐화 알칼리 토금속염을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 무기염은 CaCl₂, LiCl, NaCl, KCl, LiBr 및 KBr로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있다. 이러한 무기염은 상기 혼합 용매 총 중량을 기준으로 0.01 내지 15 중량%, 0.05 내지 13 중량%, 0.1 내지 11 중량% 또는 1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.
- [0020] 상기 혼합 용매에 포함되는 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스포아미드, N,N,N',N'-테트라메틸 우레아, N,N-디메틸포름아미드 및 디메틸설폭사이드로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있다. 상기 유기 용매는 상기 혼합 용매 총 중량을 기준으로 상기 무기염을 제외한 잔량의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0021] 상기 슬러리를 형성하는 단계에서는 슬러리 내의 방향족 디아민의 함량이 0.5 내지 10 중량%가 되도록 혼합 용 매와 방향족 디아민을 혼합할 수 있다.
- [0022] 상기 방향족 디아민으로는 p-페닐렌디아민, 4,4'-옥시디아닐린, 2,6-나프탈렌디아민, 1,5-나프탈렌디아민 및 4,4'-디아미노벤즈아닐리드 등으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상이 사용될 수 있다.
- [0023] 이어서, 상기 파라계 아라미드 중합체를 형성하는 단계에서는 앞서 제조된 슬러리에 방향족 디에시드 할라이드 를 첨가하고 반응시켜 파라계 아라미드 중합체를 제조할 수 있다.
- [0024] 상기 방향족 디에시드 할라이드로는 테레프탈로일 디클로라이드, [1,1'-비페닐]-4,4'-디카르보닐 디클로라이드, 4,4'-옥시비스(벤조일 클로라이드), 나프탈렌-2,6-디카르보닐 디클로라이드 및 나프탈렌-1,5-디카르보닐 디클로라이드 등으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상이 사용될 수 있다.
- [0025] 상기 방향족 디에시드 할라이드는 상기 방향족 디아민과 1:1의 몰 비로 반응하므로, 상기 방향족 디아민에 대한 상기 방향족 디에시드 할라이드의 몰 비는 약 0.9 내지 1.1 일 수 있다.
- [0026] 상기 방향족 디아민과 상기 방향족 디에시드 할라이드의 중합 반응은 발열과 함께 빠른 속도로 진행된다. 따라서, 종래에는 방향족 디에시드 할라이드의 일부를 먼저 첨가하여 예비 중합을 수행한 후 나머지 방향족 디에시드 할라이드를 첨가하여 최종적으로 얻어지는 중합체들 사이의 중합도 차이를 최소화하였다.
- [0027] 상기 다른 일 구현예에 따른 제조 방법에서는 종래 사용되던 방법에서 더 나아가 불순물이 제거된 반응 원료를 사용하고, 특정 조건 및 방식으로 반응 원료를 투입함에 따라 중합체들 사이의 중합도 차이가 적을 뿐 아니라 제반 물성이 우수한 파라계 아라미드 섬유를 제공할 수 있다.
- [0028] 상기 다른 일 구현예에 따른 제조 방법에서는 상술한 대로 반응 원료의 불순물을 제거한 후, 슬러리를 형성할 수 있다.
- [0029] 상기 슬러리를 형성하는 단계에서 슬러리는 반응기에서 제조되거나 혹은 반응기 외의 다른 용기에서 제조된 후 반응기로 투입될 수 있다.
- [0030] 앞서 설명한 대로 방향족 디아민과 방향족 디에시드 할라이드의 중합 반응은 발열 반응이므로, 상기 중합체를 형성하는 단계에서는 냉각수가 출입할 수 있는 반응기를 사용한다.
- [0031] 상기 중합체를 형성하는 단계에서는 1 차로 방향족 디에시드 할라이드를 첨가하여 중합 반응을 수행할 수 있다.
- [0032] 상기 방향족 디에시드 할라이드는 -10 ℃ 내지 30 ℃로 온도가 제어된 반응기에 첨가되어 급격한 발열 반응에 의한 문제를 방지할 수 있다.
- [0033] 상기 1 차로 투입되는 방향족 디에시드 할라이드의 함량은 전체 투입될 방향족 디에시드 할라이드의 총 함량에 대해 20 내지 40 몰% 또는 25 내지 35 몰%로 조절될 수 있다. 이러한 범위 내에서 적절한 길이의 분자 사슬을 갖는 예비 중합체를 형성할 수 있다.
- [0034] 1 차로 방향족 디에시드 할라이드를 첨가한 후에는 0 ℃ 내지 45 ℃의 온도에서 1 분 내지 30 분 또는 5 분 내

지 15 분 정도 교반하여 예비 중합을 수행할 수 있다.

- [0035] 상기 예비 중합 중에는 방향족 디아민과 방향족 디에시드 할라이드의 발열 반응으로 반응기의 온도가 상승하게 된다. 따라서, 방향족 디에시드 할라이드의 추가 첨가 시에는 반응기를 냉각시키 위해 차가운 냉각수를 공급할 필요가 있는데, 이때 냉각수 투입구 및 배수구에서의 냉각수의 온도 차이가 너무 커지면 불균일한 중합도를 갖는 중합체를 형성하게 된다.
- [0036] 따라서, 상기 다른 일 구현예의 제조 방법에서는 냉각수 투입구와 배수구의 냉각수 온도 차이가 크게 벌어지지 않게 하기 위해 1 차로 방향족 디에시드 할라이드를 첨가한 후 예비 중합체의 제조가 완료되는 시점까지 반응기의 교반 속도를 10 내지 1000 rpm 내에서 조절할 수 있다. 이에 따라, 방향족 디에시드 할라이드의 추가 첨가시에 반응기를 냉각시키기 위한 차가운 냉각수가 공급되더라도 냉각수 투입구 및 배수구에서의 냉각수 온도 차이가 50 ℃ 이내로 제어될 수 있다.
- [0037] 보다 구체적으로, 상기 냉각수 투입구 및 배수구에서의 냉각수 온도 차를 상술한 범위 내로 제어하기 위해, 반응기 내 냉각수가 순환되고 있는 상태에서 반응기의 교반 속도를 10 내지 1000 rpm, 10 내지 900 rpm, 10 내지 700 rpm 또는 10 내지 500 rpm 내에서 조절할 수 있다. 이러한 반응기의 교반 속도 제어에 의해, 상기 방향족 디에시드 할라이드의 추가 첨가 시 냉각수 투입구 및 배수구에서의 냉각수의 온도 차이는 0 ℃ 내지 50 ℃, 0 ℃ 내지 40 ℃, 0 ℃ 내지 35 ℃ 또는 0 ℃ 내지 30 ℃로 제어될 수 있다.
- [0038] 이어서, 상기 냉각수 투입구 및 배수구의 냉각수 온도 차가 50 ℃ 이내로 제어된 상태에서 2 차로 방향족 디에 시드 할라이드를 첨가할 수 있다.
- [0039] 상기 2 차로 투입되는 방향족 디에시드 할라이드의 함량은 전체 투입될 방향족 디에시드 할라이드의 총 함량에 대해 20 내지 75 몰%로 조절될 수 있다. 이러한 범위 내에서 중합체들 사이의 중합도 차이를 최소화하면서 제반 물성이 우수한 파라계 아라미드 섬유를 제공할 수 있는 중합체를 형성할 수 있다.
- [0040] 2 차로 방향족 디에시드 할라이드를 첨가한 후에는 0 ℃ 내지 45 ℃의 온도에서 1 분 내지 1 시간 또는 5 분 내지 40 분 정도 교반하여 중합을 수행할 수 있다.
- [0041] 상기 다른 일 구현예의 제조 방법에서는 방향족 디에시드 할라이드가 2 차 첨가된 이후에도 냉각수 투입구와 배수구에서의 냉각수 온도 차이가 크게 벌어지지 않게 하기 위해 예비 중합체의 제조가 완료되는 시점까지 반응기의 교반 속도를 10 내지 1000 rpm 내에서 조절할 수 있다.
- [0042] 보다 구체적으로, 상기 냉각수 투입구 및 배수구에서의 냉각수 온도 차를 상술한 범위 내로 제어하기 위해, 반응기 내 냉각수가 순환되고 있는 상태에서 반응기의 교반 속도를 10 내지 1000 rpm, 10 내지 900 rpm, 10 내지 700 rpm 또는 10 내지 500 rpm 내에서 조절할 수 있다. 이러한 반응기의 교반 속도 제어에 의해, 상기 방향족 디에시드 할라이드의 추가 첨가 시 냉각수 투입구 및 배수구에서의 냉각수의 온도 차이는 0 ℃ 내지 50 ℃, 0 ℃ 내지 40 ℃, 0 ℃ 내지 35 ℃ 또는 0 ℃ 내지 30 ℃로 제어될 수 있다.
- [0043] 이후, 나머지 함량의 방향족 디에시드 할라이드도 상기 냉각수 투입구 및 배수구의 냉각수 온도 차가 50 ℃ 이 내로 제어된 상태에서 1 회 이상 분할 첨가될 수 있다. 그리고, 추가 중합을 수행하여 최종적으로 파라계 아라 미드 중합체를 제조할 수 있다. 상기 추가 중합은 0 ℃ 내지 45 ℃의 온도에서 5 분 내지 1 시간 또는 10 분 내지 40 분 정도 교반하여 수행될 수 있다.
- [0044] 상기 중합체를 형성하는 단계 이후에는, 생성된 중합체를 중합 반응 계로부터 분리하는 단계, 중합체를 세척하는 단계, 중합체를 중화하는 단계 및 중합체를 분쇄하는 단계 중 어느 하나 이상의 단계를 기재된 순서에 상관 없이 수행할 수 있다.
- [0045] 상기 파라계 아라미드 중합체는 고유 점도가 4.0 dl/g 이상, 5.0 dl/g 이상 또는 5.3 dl/g 이상이면서 9.0 dl/g 이하일 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 파라계 아라미드 중합체는 고유 점도 편차가 1.0 dl/g 이하, 0.90 dl/g 이하 또는 0.85 dl/g 이하일 수 있다. 상기 파라계 아라미드 중합체의 고유 점도 편차는 적을수록 유리하므로, 고유 점도 편차의 하한은 0 dl/g 이상 또는 0.2 dl/g 이상일 수 있다.
- [0047] 상기 고유 점도 편차는 수세 및 건조가 완료된 파라계 아라미드 중합체를 눈 크기가 각각 1 mm와 2 mm인 표준체를 이용하여 i) 2 mm 이상, ii) 1 mm 이상 2 mm 미만, 및 iii) 1 mm 미만의 세 그룹으로 나누어 각 그룹의 고유 점도를 측정한 후, 세 그룹의 평균 고유 점도의 최댓값과 최솟값의 차이를 계산하여 구할 수 있다.

- [0048] 상기 파라계 아라미드 중합체는 불순물이 제거된 반응 원료로부터 제조됨에 따라 중합체 내 잔류하는 무기 불순물이 매우 적거나 없을 수 있다. 일 예로, 상기 중합체 내 무기 불순물의 함량은 50 ppb 이하일 수 있다.
- [0049] 상기 파라계 아라미드 중합체는 폴리(파라-페닐렌 테레프탈아미드), 폴리(4,4'-벤즈아닐리드 테레프탈아미드), 폴리(파라페닐렌-4,4'-비페닐렌-디카르보닐 아미드), 폴리(파라페닐렌-2,6-나프탈렌디카르보닐 아미드) 또는 이들의 공중합체일 수 있다. 일 예로, 상기 파라계 아라미드 중합체는 폴리(파라-페닐렌 테레프탈아미드)일 수 있다.
- [0050] 한편, 상기 파라계 아라미드 중합체를 포함하는 방사 도프를 방사하는 단계에서는 상기 중합체를 형성하는 단계에서 제조된 중합체를 포함하는 방사 도프를 준비하고 이를 섬유 형태로 방사한다.
- [0051] 상기 방사 도프의 용매로는 97 내지 102 중량%의 농도를 갖는 황산이 사용될 수 있다. 상기 용매로 황산 대신 클로로 황산 또는 플루오로 황산 등이 사용될 수도 있다.
- [0052] 섬유를 제조하기 위한 방사 도프의 점도는 방사 도프 내의 파라계 아라미드 중합체의 농도가 증가할수록 증가한다. 그러나, 파라계 아라미드 중합체의 농도가 임계 농도를 넘어서면 방사 도프의 점도는 급격히 감소하게된다. 이때, 방사 도프는 고체상을 형성하지 않으면서 광학적 등방성에서 광학적 이방성으로 변화한다. 광학적이방성 도프는 구조적, 기능적 특성으로 인해 별도의 연신 공정 없이도 고강도의 파라계 아라미드 섬유를 제공할 수 있다. 따라서, 상기 방사 도프 내의 파라계 아라미드 중합체의 농도는 임계 농도를 초과하는 것이 바람직하지만, 그 농도가 지나치게 높을 경우 방사 도프의 점도가 지나치게 낮아질 수 있다. 이에 상기 방사 도프는방사 도프 전체 중량에 대하여 10 내지 25 중량%의 함량으로 파라계 아라미드 중합체를 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 방사 도프를 방사하는 단계에서는 기격 습식 방사를 통해 상기 방사 도프를 필라멘트 형태로 방사할 수 있다.
- [0054] 상기 기격 습식 방사(air-gap wet spinning)는 방사 구금과 응고욕 표면 사이에 기격(air-gap)을 두는 방식이다. 이러한 기격 습식 방사 방식에 따라, 상기 방사 도프는 방사 구금을 통해 에어 갭을 거쳐 응고액이 담긴 응고조로 방사될 수 있다.
- [0055] 상기 방사 도프를 방사하는 단계에서는 방사 구금을 통한 방사 도프의 압출 시의 압력 및 방사 속도를 통해 섬 유의 굵기를 제어할 수 있다.
- [0056] 상기 방사 구금은 방사 도프를 방사할 수 있는 다수의 홀을 구비할 수 있다. 구체적으로 상기 방사 구금은 50 내지 3000 개, 100 내지 2000 개, 120 내지 1500 개 또는 500 내지 1200 개의 홀을 구비할 수 있다. 이러한 범위 내에서 제반 물성이 우수한 파라계 아라미드 섬유를 제공할 수 있다.
- [0057] 방사 구금에 형성된 홀의 직경은 적절한 크기로 조절되어야 필라멘트 표면과 내부에서 분자 배향성이 모두 개선 될 수 있다. 이러한 측면에서, 상기 방사 구금의 홀의 직경은 50 μ m 이상이면서 100 μ m 이하로 조절될 수 있다.
- [0058] 상기 방사 도프를 방사하는 단계에서는 상기 방사 도프를 80 m/min 이상이면서 800 m/min 이하의 방사 속도로 방사할 수 있다.
- [0059] 상기 방사 구금을 통해 방사된 도프는 파라계 아라미드 중합체가 균질하게 분포하는 매트릭스 상에 황산이 분포한 미응고 필라멘트로 얻어진다.
- [0060] 상기 방사된 도프를 응고 및 수세하는 단계에서는 이러한 미응고 필라멘트를 에어 갭을 거쳐 응고액이 담긴 응고조를 통과시키며 응고시킬 수 있다.
- [0061] 상기 에어 갭은 공기층이거나 혹은 불활성 기체층일 수 있다. 일 예로, 상기 에어 갭은 드라이 질소(dry №)를 공급한 질소층일 수 있다. 상기 에어 갭의 길이는 0.1 내지 15 cm로 조절될 수 있다.
- [0062] 방사 구금에서 방사되어 에어 갭을 거친 도프는 응고조를 통과하는 과정에서 그 내부의 황산이 제거되면서 필라 멘트를 형성한다. 이때 황산이 필라멘트 표면으로부터 급격히 제거되면 그 내부에 함유된 황산이 미쳐 빠져나가 기 전에 필라멘트 표면이 응고되어 필라멘트 내외부의 균일도가 떨어질 수 있다. 따라서, 상기 응고조에 담기는 응고액은 황산을 포함하는 황산 수용액인 것이 바람직하다.
- [0063] 구체적으로, 상기 응고조에 담기는 응고액은 물에 황산이 첨가된 황산 수용액일 수 있다. 또한, 상기 응고액에는 필요에 따라 메탄올, 에탄올 또는 프로판을 등의 1가 알코올(monol); 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜등의 2가 알코올(diol); 또는 글리세를 등의 3가 알코올(triol)이 추가로 첨가될 수 있다.

- [0064] 상기 응고액의 온도는 1 내지 10 ℃인 것이 바람직하다. 상기 응고액의 온도가 너무 낮을 경우 필라멘트로부터 황산이 빠져나가는 것이 어려울 수 있다. 상기 응고액의 온도가 너무 높을 경우 필라멘트에서 황산이 급격히 빠져나가 필라멘트의 균일도가 저하할 수 있다.
- [0065] 상기 응고조 하부에는 응고 튜브가 형성되어 있을 수 있다. 상기 응고 튜브는 응고조와 연결되어 있으며, 상기 응고 튜브에는 다수의 분사구가 형성될 수 있다. 이 경우, 상기 분사구는 소정의 분사 장치(jet device)와 연결되어 있어, 상기 분사 장치에서 분사된 응고액은 상기 분사구를 통해 상기 응고 튜브를 통과하는 필라멘트에 분사되게 된다. 상기 다수의 분사구는 응고액이 필라멘트에 대하여 대칭으로 분사될 수 있도록 정렬되는 것이 바람직하다. 응고액의 분사 각도는 필라멘트의 축방향에 대하여 0 내지 85°가 바람직하며, 특히 상업적 생산 공정에 있어서는 20 내지 40°의 분사 각도가 적당하다.
- [0066] 상기 방사된 도프를 응고 및 수세하는 단계에서는 상기 응고 공정에 이어, 응고된 필라멘트에 잔존하는 황산을 제거하기 위한 수세 공정이 수행된다.
- [0067] 상기 수세 공정은 물, 또는 물과 알칼리 용액의 혼합 용액을 상기 응고된 필라멘트에 분사하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0068] 상기 수세 공정은 다단계로 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 응고된 필라멘트를 0.1 내지 1.5 중량%의 가성 수용액(aqueous caustic solution)으로 1 차 수세하고, 이어서 더 묽은 가성 수용액으로 2 차 수세할 수 있다.
- [0069] 상기 수세 공정을 거쳐 수세된 섬유는 건조하는 단계에서 건조되어 필라멘트에 잔류하는 수분 함량이 조절될 수 있다.
- [0070] 상기 건조 공정은 가열된 건조 롤에 상기 필라멘트가 닿는 시간을 조절하거나, 상기 건조 롤의 온도를 조절하는 방법으로 수행될 수 있다. 일 예로, 상기 건조 롤의 온도는 약 100 내지 200 ℃로 조절될 수 있다.
- [0071] 상기 다른 일 구현예에 따른 제조 방법에서는 건조된 섬유를 열처리하여 분자쇄의 배향을 유발함으로써 고탄성 률을 나타내는 파라계 아라미드 섬유를 제공할 수 있다.
- [0072] 상기 건조된 섬유를 열처리하는 단계는 가열된 열처리 롤에 상기 건조된 섬유가 닿는 시간을 조절하거나, 상기 열처리 롤의 온도를 조절하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0073] 특히, 상기 다른 일 구현예에 다른 제조 방법에서는 열처리 공정을 다단계로 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 건조된 섬유를 섬유의 건조 공정에서 적용된 제 1 장력 대비 0.1 내지 2.0 % 높은 제 2 장력으로 이동시키며 200 내지 300 ℃에서 1 차 열처리한 후 상기 제 2 장력 대비 0.01 내지 1 % 높은 제 3 장력으로 이동시키며 250 내지 400 ℃에서 2 차 열처리할 수 있다.
- [0074] 이와 같이 건조 공정 대비 1 차 열처리 공정에서 더 높은 장력을 부여하고, 1 차 열처리 공정 대비 2 차 열처리 공정에서 더 높은 장력을 부여함에 따라 더욱 고성능의 파라계 아라미드 섬유를 제공할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 제 2 장력은 제 1 장력 대비 0.1 % 이상, 0.3 % 이상, 0.5 % 이상 또는 0.8 % 이상이면서 2.0 % 이하 또는 1.5 % 이하의 범위로 더 높게 제어될 수 있다. 또한, 상기 제 3 장력은 제 2 장력 대비 0.01 % 이상, 0.05 % 이상, 0.1 % 이상, 0.2 % 이상, 0.3 % 이상 또는 0.4 % 이상이면서 1.0 % 이하 또는 0.8 % 이하의 범위로 더 높게 제어될 수 있다.
- [0075] 상기 2 차 열처리 공정은 1 차 열처리 공정 대비 높은 온도에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 1 차 열처리 공정은 200 ℃ 이상이면서 300 ℃ 이하, 290 ℃ 이하, 280 ℃ 이하 또는 270 ℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 2 차 열처리 공정은 250 ℃ 이상, 260 ℃ 이상, 270 ℃ 이상, 280 ℃ 이상, 290 ℃ 이상 또는 300 ℃ 이상이면서 400 ℃ 이하 또는 350 ℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 공정의 온도는 열처리 롤표면의 온도를 의미할 수 있다.
- [0076] 최종적으로 얻어지는 상기 파라계 아라미드 섬유를 구성하는 모노필라멘트는 1.0 내지 2.5 de (denier)의 섬도를 가질 수 있다.
- [0077] 그리고, 상기 파라계 아라미드 섬유는 복수의 상기 모노필라멘트를 포함하고, 200 내지 10,000 de, 200 내지 5,000 de, 200 내지 3,000 de, 200 내지 2,000 de 또는 200 내지 1,600 de의 총 섬도를 가질 수 있다.
- [0078] 이러한 제조 방법에 따라 제조된 파라계 아라미드 섬유는 우수한 제반 물성을 가질 수 있다.
- [0079] 상기 파라계 아라미드 섬유는 상술한 중합도가 균일하며 불순물이 최소화된 파라계 아라미드 중합체로부터 제조

- 되며, 특정 조건에서 열처리되어 우수한 제반 물성을 나타낼 수 있다.
- [0080] 일 예로, 상기 파라계 아라미드 섬유는 인장 강도가 22 g/d 이상, 22.5 g/d 이상, 23 g/d 이상, 23.5 g/d 이상 또는 24 g/d 이상이면서 30 g/d 이하 또는 28 g/d 이하일 수 있다. 본 명세서에서 「인장 강도」는 간략히 강도 (tenacity)로도 호칭될 수 있다.
- [0081] 상기 파라계 아라미드 섬유는 영 탄성률이 900 g/d 이상, 930 g/d 이상, 950 g/d 이상, 955 g/d 이상 또는 960 g/d 이상이면서 1500 g/d 이하, 1300 g/d 이하 또는 1100 g/d 이하일 수 있다.
- [0082] 상기 파라계 아라미드 섬유는 신도가 1.5 % 이상, 1.7 % 이상, 2.0 % 이상, 2.2 % 이상, 2.3 % 이상 또는 2.4 % 이상이면서 3.0 % 이하 또는 2.8 % 이하일 수 있다.
- [0083] 상기 파라계 아라미드 섬유는 0.3 % 신장 시의 하중 (LASE 0.3 %)이 4 kgf 이상, 4.1 kgf 이상 또는 4.2 kgf 이상이면서 10 kgf 이하, 8 kgf 이하 또는 6 kgf 이하일 수 있다.
- [0084] 상기 파라계 아라미드 섬유는 0.5 % 신장 시의 하중 (LASE 0.5 %)이 6 kgf 이상, 6.2 kgf 이상 또는 6.5 kgf 이상이면서 15 kgf 이하, 12 kgf 이하 또는 10 kgf 이하일 수 있다.
- [0085] 상기 파라계 아라미드 섬유는 1.0 % 신장 시의 하중 (LASE 1.0 %)이 10 kgf 이상, 11 kgf 이상, 12 kgf 이상 또는 12.5 kgf 이상이면서 20 kgf 이하, 18 kgf 이하 또는 16 kgf 이하일 수 있다.
- [0086] 상기 파라계 아라미드 섬유는 2.0 % 신장 시의 하중 (LASE 2.0 %)이 22 kgf 이상, 23 kgf 이상, 24 kgf 이상, 25 kgf 이상 또는 26 kgf 이상이면서 30 kgf 이하, 29 kgf 이하 또는 28 kgf 이하일 수 있다.
- [0087] 상기 LASE는 Load At Specific Elongation의 줄임말로 특정 신장 하에서 걸리는 하중을 의미한다. 상기 인장 특성은 꼬임 상수 (twist multiplier; TM)가 1.1인 샘플에 대하여 ASTM D885 표준 시험법에 따라 측정된 것이다.
- [0088] 상기 파라계 아라미드 섬유는 상기 제조 방법에 따라 제조됨에 따라 우수한 내열성을 나타내 고온에서 에이징한 후에도 우수한 물성 유지율을 나타낼 수 있다.
- [0089] 일 예로, 상기 파라계 아라미드 섬유는 180 ℃에서 100 시간 동안 열처리한 후 측정된 인장 강도가 열처리 전 동일 방법으로 측정된 인장 강도의 90 % 이상일 수 있다.
- [0090] 구체적으로, 상기 파라계 아라미드 섬유는 180 ℃에서 100 시간 동안 열처리된 후에도, 열처리 전 동일 방법으로 측정된 인장 강도의 90 % 이상, 91 % 이상, 92 % 이상, 93 % 이상, 94 % 이상 또는 95 % 이상의 강도를 유지할 수 있다. 상기 열처리 후 강도 유지율의 상한은 특별히 한정되지 않으며, 100 % 이하일 수 있다.
- [0091] 상기 파라계 아라미드 섬유는 상기 제조 방법에 따라 제조됨에 따라 우수한 내습열성을 나타내 고온의 물 속에서 에이징한 후에도 우수한 물성 유지율을 나타낼 수 있다.
- [0092] 일 예로, 상기 파라계 아라미드 섬유는 탈이온수 40 mL를 채운 압력관에 투입되어 140 ℃로 조절된 열풍 건조기에서 60 시간 동안 습열처리한 후 측정된 인장 강도가 습열처리 전 동일 방법으로 측정된 인장 강도의 85 % 이상일 수 있다.
- [0093] 구체적으로, 상기 파라계 아라미드 섬유는 탈이온수 40 mL를 채운 압력관에 투입되어 140 ℃로 조절된 열풍 건조기에서 60 시간 동안 습열처리된 후에도, 습열처리 전 동일 방법으로 측정된 인장 강도의 85 % 이상, 86 % 이상, 87 % 이상, 88 % 이상, 89 % 이상 또는 90 % 이상의 강도를 유지할 수 있다. 상기 습열처리 후 강도 유지율의 상한은 특별히 한정되지 않으며, 100 % 이하일 수 있다.
- [0094] 상기 파라계 아라미드 섬유는 상기 제조 방법에 따라 제조됨에 따라 증가된 결정 크기를 가질 수 있다.
- [0095] 일 예로, 상기 파라계 아라미드 섬유는 (110)면의 결정 크기가 60 Å 이상, 61 Å 이상, 62 Å 이상, 63 Å 이상, 64 Å 이상, 65 Å 이상, 66 Å 이상, 67 Å 이상, 68 Å 이상 또는 69 Å 이상이면서 100 Å 이하, 90 Å 이하 또는 80 Å 이하일 수 있다. 또한, 상기 파라계 아라미드 섬유는 (200)면의 결정 크기가 50 Å 이상, 51 Å 이상, 52 Å 이상 또는 53 Å 이상이면서 80 Å 이하 또는 70 Å 이하일 수 있다.
- [0096] 상기 파라계 아라미드 섬유는 상기 제조 방법에 따라 제조됨에 따라 높은 배향도를 나타낼 수 있다. 즉, 상기 파라계 아라미드 섬유는 높은 배향도로 작은 배향각을 가질 수 있다.
- [0097] 일 예로, 상기 파라계 아라미드 섬유는 (200)면의 배향각이 2 ° 이상, 3 ° 이상 또는 5 ° 이상이면서 12 ° 이하, 11 ° 이하, 10 ° 이하, 9 ° 이하, 9.5 ° 이하 또는 9.3 ° 이하일 수 있다.

- [0098] 또한, 상기 파라계 아라미드 섬유는 상기 제조 방법에 따라 제조됨에 따라 높은 결정화도를 가질 수 있다.
- [0099] 구체적으로, 상기 파라계 아라미드 섬유는 결정화도가 70 % 이상, 72 % 이상, 75 % 이상, 77 % 이상, 78 % 이상, 79 % 이상 또는 79.2 % 이상이면서 90 % 이하 또는 85 % 이하일 수 있다.
- [0100] 상기 파라계 아라미드 섬유는 상기 제조 방법에 따라 제조됨에 따라 결정 결함(Paracrystalline parameter)을 최소화할 수 있다.
- [0101] 일 예로, 상기 파라계 아라미드 섬유는 결정 결함이 0.5 % 이상 또는 1.0 % 이상이면서 2.0 % 이하, 1.9 % 이하, 1.8 % 이하, 1.7 % 이하, 1.66 % 이하 또는 1.65 % 이하일 수 있다.
- [0102] 상기 파라계 아라미드 섬유는 상기 제조 방법으로 제조됨에 따라 모노필라멘트가 금속과 높은 마찰력을 나타낼 수 있다. Fiber-to-metal fiction force라고도 불리는 마찰력은 섬유의 기계적 특성이 우수해야 높은 값을 나타낼 수 있다.
- [0103] 구체적으로, 상기 마찰력은 모노필라멘트가 파비매트 장비의 위에서부터 아래 방향으로 순차적으로 위치한 제 1, 제 2 및 제 3 금속 가이드 롤을 지날 수 있도록 배치된 상태에서 모노필라멘트 하부에 500 mg의 추를 매달고 모노필라멘트가 3 개의 금속 가이드 롤을 통과하는 동안 걸리는 힘에서 상기 추에 의한 예비 장력 값을 제거하여 계산될 수 있다.
- [0104] 이때, 상기 3 개의 금속 가이드 롤의 직경은 각각 1 내지 2 mm 일 수 있다. 상기 3 개의 금속 가이드 롤은 직경이 모두 같은 것일 수 있다.
- [0105] 상기 3 개의 금속 가이드 롤은 위에서부터 아래 방향으로 동일 선상에 놓일 수 있지만, 동일 선상에 놓이지 않을 수도 있다. 구체적으로, 도 1을 참조하면, 상기 제 1 금속 가이드 롤(가장 위에 위치한 롤)의 중심을 지나는 지면과 수직인 제 1 선(1) 기준 왼쪽 방향으로 떨어진 상기 제 2 금속 가이드 롤(가운데 위치한 롤)의 중심을 지나는 지면과 수직인 제 2 선(2)과의 간격(a)은 0.2 내지 1 ㎜이며, 상기 제 1 선(1) 기준 왼쪽 방향으로 떨어진 상기 제 3 금속 가이드 롤(가장 아래 위치한 롤)의 중심을 지나는 지면과 수직인 제 3 선(3)과의 간격(b)은 0.2 내지 1 ㎜일 수 있다. 상기 「왼쪽 방향으로 떨어진」이란 표현은, 제 1 금속 가이드 롤 기준 제 2 및 제 3 금속 가이드롤이 왼쪽에 위치하는 경우에는 간격이 양(+)의 값으로 기재되고 오른쪽에 위치하는 경우에는 음 (-)의 값으로 기재되는 것을 의미한다. 제 1 금속 가이드 롤을 기준으로 제 2 및 제 3 금속 가이드 롤이 같은 간격으로 이격된 것이라면 모두 왼쪽에 있든 모두 오른쪽에 있든 측정 값은 이론적으로 동일하다.
- [0106] 상기 3 개의 금속 가이드 롤은 상하 간격은 동일하거나 상이할 수 있다. 구체적으로 상기 제 1 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 평행인 제 4 선(4)과 상기 제 2 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 평행인 제 5 선(5)의 간격(c)은 2 내지 10 mm이며, 상기 제 5 선(5)과 상기 제 3 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 평행인 제 6 선(6)의 간격(d)은 2 내지 10 mm일 수 있다.
- [0107] 일 예로, 상기 파라계 아라미드 섬유의 모노필라멘트는 금속과 마찰력이 0.195 cN 이상, 0.200 cN 이상, 0.210 cN 이상, 0.215 cN 이상, 0.220 cN 이상 또는 0.222 cN 이상일 수 있다. 상기 마찰력의 상한은 특별히 한정되지 않으나, 마찰력이 과도하게 높을 경우 섬유의 유연성이 저하되므로 0.400 cN 이하로 제어될 수 있다.
- [0108] 상기 파라계 아라미드 섬유는 상기 제조 방법에 따라 제조됨에 따라 LASE 0.3 %, LASE 0.5 %, LASE 1.0 % 및 LASE 2.0 % 값으로부터 도출된 변형률에 따른 하중 변화 그래프의 선형 추세선 기울기가 높은 값을 나타낼 수 있다. 즉, 상기 기울기는 측정 대상이 되는 섬유를 0.3 %, 0.5 %, 1.0 % 및 2.0 %로 신장하였을 때의 하중을 이용하여 도출된 변형률에 따른 하중 변화 그래프의 선형 추세선 기울기를 의미한다. 따라서, 본 명세서에서는 「LASE 0.3 %, LASE 0.5 %, LASE 1.0 % 및 LASE 2.0 % 값으로부터 도출된 변형률에 따른 하중 변화 그래프의 선형 추세선 기울기」를 간략하게 LASE 기울기로 호칭한다.
- [0109] 일 예로, 상기 파라계 아라미드 섬유는 LASE 기울기가 10.5 이상, 11.0 이상, 11.5 이상, 12.0 이상, 12.5 이상 또는 12.8 이상일 수 있다. 상기 LASE 기울기의 상한은 특별히 한정되지 않으나, LASE 기울기이 과도하게 높을 경우 섬유의 유연성이 저하되므로 20.0 이하로 제어될 수 있다.
- [0110] 상기 파라계 아라미드 섬유는 균일한 중합도를 가지며 불순물이 최소화된 파라계 아라미드 중합체로부터 제조됨 에 따라 높은 투과도 및 낮은 헤이즈 값을 가질 수 있다.
- [0111] 일 예로, 상기 파라계 아라미드 섬유는 98 중량%의 황산에 투입하여 준비한 샘플에 대하여 JIS K 7361에 따라 측정된 전광선 투과율이 90 % 이상, 90.5 % 이상 또는 91 % 이상일 수 있다. 상기 전광선 투과율의 상한은 특별

- 히 한정되지 않으며, 100 % 이하 또는 98 % 이하일 수 있다.
- [0112] 상기 파라계 아라미드 섬유는 98 중량%의 황산에 투입하여 준비한 샘플에 대하여 JIS K 7136에 따라 측정된 헤이즈가 5 % 이하 또는 4.5 % 이하일 수 있다. 상기 헤이즈의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 0 % 이상 또는 1 % 이상일 수 있다.
- [0113] 상기 파라계 아라미드 섬유의 물성 측정 방법은 후술하는 시험예에 구체적으로 기재되어 있으므로 여기에서는 자세한 설명을 생략한다.

발명의 효과

[0114] 발명의 일 구현예에 따른 파라계 아라미드 섬유는 불순물이 제거된 반응 원료를 특정 조건 및 방식으로 투입하여 제조된 파라계 아라미드 중합체로부터 형성되며, 특정 조건에서 열처리됨에 따라 우수한 미세 결정 구조, 인장 특성, 내열성 및 내습열성 등을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0115] 도 1은 Fiber-to-metal fiction force를 측정하기 위한 장비를 모식적으로 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0116] 이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로든 한정되는 것은 아니다.
- [0118] 시험예 1: 파라계 아라미드 중합체의 물성 평가
- [0119] 하기 합성예에서 얻어진 파라계 아라미드 중합체의 물성을 하기 기재된 방법에 따라 측정하였다.
- [0121] (1) 고유 점도 측정
- [0122] 중합체의 고유 점도는 하기 식 1에 따라 측정되었다.
- [0123] [식 1]
- [0124] I.V. = $\ln(n_{rel})/C$
- [0125] 상기 식 1에서, ln은 자연 대수 함수이고, C는 중합체 용액의 농도(98 중량%의 농황산 100 mL에 중합체 0.5 g을 용해시킨 용액)이고, 상대 점도(η_{rel})는 30 ℃에서 모세관 점도계로 측정한 중합체 용액과 용매 사이의 유동 시 간의 비이다.
- [0127] (2) 고유 점도 편차 측정
- [0128] 수세 및 건조가 완료된 중합체를 눈 크기가 각각 1 mm와 2 mm인 표준체를 이용하여 i) 2 mm 이상, ii) 1 mm 이상 2 mm 미만, 및 iii) 1 mm 미만의 세 그룹으로 나누었다.
- [0129] 이후, 각 그룹의 고유 점도를 측정한 후, 세 그룹의 평균 고유 점도의 최댓값과 최솟값의 차이를 계산하여 중합 체의 고유 점도 편차를 구하였다.
- [0131] (3) 무기 불순물 함량
- [0132] 파라계 아라미드 중합체 내 무기 불순물 함량은 다음의 방법으로 측정하였다. 1 g의 시료를 산처리하여 완전히 분해시킨 후, 유도결합 플라즈마 원자방출 분광광도계(Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer)를 사용하여 시료 내에 이온화되어 잔류하는 무기 불순물의 농도를 측정하였다.

- [0134] 합성예 1: 파라계 아라미드 중합체(PPTA-1)의 제조
- [0135] 반응 원료로서, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), CaCl₂, p-페닐렌디아민(PPD) 및 테레프탈로일 클로라이드(TPC)를 0.1 如의 직경을 가지는 필터를 통과시켜 반응 원료 내 불순물을 제거하였다.
- [0136] 질소 분위기 하에서 반응기 내에 유기 용매로서 NMP 및 무기염으로서 CaCl₂을 92:8의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 넣고, 슬러리 내의 PPD의 농도가 5 중량%가 되도록 PPD를 첨가하여 슬러리를 제조하였다.
- [0137] 이어서, 0 ℃로 냉각된 반응기에 PPD의 몰 수의 30 몰%에 해당하는 TPC를 첨가한 후 10 분간 반응시켰다. 이때, 반응기의 교반 속도를 약 200 ± 50 rpm 사이로 조절하여 냉각수 투입구 및 배수구에서의 냉각수 온도 차이가 크게 벌어지지 않도록 제어하였다.
- [0138] 이후, 반응기의 온도를 다시 0 ℃로 냉각하기 위해 냉각수를 공급하였다. 이때, 냉각수 투입구 및 배수구에서의 냉각수 온도 차이는 약 20 ℃ 내로 제어되었다.
- [0139] 냉각된 반응기에 PPD의 몰 수의 60 몰%에 해당하는 TPC를 첨가한 후 30 분간 반응시켰다. 이때, 반응기의 교반 속도를 약 200 ± 50 rpm 사이로 조절하여 냉각수 투입구 및 배수구에서의 냉각수 온도 차이가 크게 벌어지지 않도록 제어하였다.
- [0140] 이어서, 반응기의 온도를 다시 0 ℃로 냉각하기 위해 냉각수를 공급하였다. 이때도 냉각수 투입구 및 배수구에 서의 냉각수 온도 차이는 약 20 ℃ 내로 제어되었다.
- [0141] 냉각된 반응기에 PPD의 몰 수의 10 몰%에 해당하는 TPC를 첨가한 후 30 분간 반응시켜 파라계 아라미드 중합체를 제조하였다.
- [0142] 상기 파라계 아라미드 중합체를 포함한 용액에 물과 NaOH를 첨가하여 산을 중화시켰다. 이어서 파라계 아라미드 중합체를 분쇄한 후 물을 사용하여 파라계 아라미드 중합체가 포함된 용액에서 무기물 등을 추출하고, 탈수 및 건조하여 최종적으로 PPTA-1를 얻었다.
- [0143] 이렇게 제조된 PPTA-1의 고유 점도는 5.4 dl/g이고, 중합체 내의 무기 불순물 함량은 48 ppb이었다. 또한, 눈 크기가 각각 1 mm와 2 mm인 표준체를 이용하여 i) 2 mm 이상, ii) 1 mm 이상 2 mm 미만, 및 iii) 1 mm 미만의 세 그룹으로 분급하여 각 그룹의 고유 점도를 측정한 후, 세 그룹의 평균 고유 점도의 최댓값과 최솟값의 차이를 계산한 고유 점도 편차는 0.85 dl/g였다.
- [0145] <u>합성예 2: 파라계 아라미드 중합체(PPTA-2)의 제조</u>
- [0146] 질소 분위기 하에서 반응기 내에 유기 용매로서 NMP 및 무기염으로서 CaCl₂을 92:8의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 넣고, 슬러리 내의 PPD의 농도가 5 중량%가 되도록 PPD를 첨가하여 슬러리를 제조하였다.
- [0147] 이어서, 0 ℃로 냉각된 반응기에 PPD의 몰 수의 30 몰%에 해당하는 TPC를 첨가한 후 10 분간 반응시켰다.
- [0148] 이후, 반응기의 온도를 다시 0 ℃로 냉각하기 위해 냉각수를 공급하였다. 이때, 냉각수 투입구 및 배수구에서의 냉각수 온도 차이는 약 65 ℃이었다. 냉각된 반응기에 PPD의 몰 수의 60 몰%에 해당하는 TPC를 첨가한 후 30 분 간 반응시켰다.
- [0149] 이어서, 다시 반응기의 온도를 0 ℃로 냉각하기 위해 냉각수를 공급하였다. 이때도, 냉각수 투입구와 배수구에 서의 냉각수 온도 차이는 약 65 ℃ 이상으로 큰 차이를 보였다.
- [0150] 냉각된 반응기에 PPD의 몰 수의 10 몰%에 해당하는 TPC를 첨가한 후 계속해서 30 분간 반응시켜 파라계 아라미드 중합체를 제조하였다.
- [0151] 상기 파라계 아라미드 중합체를 포함한 용액에 물과 NaOH를 첨가하여 산을 중화시켰다. 이어서 파라계 아라미드 중합체를 분쇄한 후 물을 사용하여 파라계 아라미드 중합체가 포함된 용액에서 무기물 등을 추출하고, 탈수 및 건조하여 최종적으로 PPTA-2를 얻었다.
- [0152] 이렇게 제조된 PPTA-2의 고유 점도는 5.4 dl/g이고, 중합체 내의 무기 불순물 함량은 3150 ppb이었다. 또한, 눈크기가 각각 1 mm와 2 mm인 표준체를 이용하여 i) 2 mm 이상, ii) 1 mm 이상 2 mm 미만, 및 iii) 1 mm 미만의 세 그룹으로 분급하여 각 그룹의 고유 점도를 측정한 후, 세 그룹의 평균 고유 점도의 최댓값과 최솟값의 차이

를 계산한 고유 점도 편차는 1.3 dl/g이었다.

- [0154] 실시예 1: 파라계 아라미드 섬유의 제조
- [0155] 99.8 중량% 황산에 상기 합성예 1에서 얻은 PPTA-1을 방사 도프 전체 중량 대비 20 중량%로 용해시켜 방사 도프 를 준비하였다.
- [0156] 상기 방사 도프를 홀(hole) 개수가 1000 개인 방사 구금을 통해 600 m/min의 속도로 방사하고 에어 갭을 거쳐 응고조 내에서 응고시킴으로써 필라멘트를 제조하였다.
- [0157] 상기 응고된 필라멘트들을 물로 수세하여 상기 필라멘트 상에 잔존하는 황산 등을 제거하였다.
- [0158] 이후, 수세한 필라멘트를 제 1 장력으로 약 150 ℃의 가열 스팀 롤을 통과시켜 건조하였다.
- [0159] 이어서, 건조된 필라멘트를 상기 제 1 장력 대비 1 % 높은 제 2 장력으로 약 200 ℃의 고온 롤을 통과시켜 1 차 열처리한 후, 상기 제 2 장력 대비 0.5 % 높은 제 3 장력으로 약 300 ℃의 고온 롤을 통과시켜 2 차 열처리하였다
- [0160] 열처리된 필라멘트를 권취하여 모노필라멘트의 섬도가 1.42 de이며, 총 섬도가 1420 de인 파라계 아라미드 섬유를 얻었다.
- [0162] 비교예 1: 파라계 아라미드 섬유의 제조
- [0163] 99.8 중량% 황산에 상기 합성예 2에서 얻은 PPTA-2를 방사 도프 전체 중량 대비 20 중량%로 용해시켜 방사 도프 를 준비하였다.
- [0164] 상기 방사 도프를 홀(hole) 개수가 1000 개인 방사 구금을 통해 600 m/min의 속도로 방사하고 에어 갭을 거쳐 응고조 내에서 응고시킴으로써 필라멘트를 제조하였다.
- [0165] 상기 응고된 필라멘트들을 물로 수세하여 상기 필라멘트 상에 잔존하는 황산 등을 제거하였다.
- [0166] 이후, 수세한 필라멘트를 제 1 장력으로 약 150 ℃의 가열 스팀 롤을 통과시켜 건조하였다.
- [0167] 이어서, 건조된 필라멘트를 상기 제 1 장력 대비 1 % 높은 제 2 장력으로 약 180 ℃의 고온 롤을 통과시켜 1 차 열처리한 후, 상기 제 2 장력 대비 0.5 % 높은 제 3 장력으로 약 220 ℃의 고온 롤을 통과시켜 2 차 열처리하였다.
- [0168] 열처리된 필라멘트를 권취하여 모노필라멘트의 섬도가 1.42 de이며, 총 섬도가 1420 de인 파라계 아라미드 섬유를 얻었다.
- [0170] 시험예 2: 파라계 아라미드 섬유의 물성 평가
- [0171] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 파라계 아라미드 섬유의 물성을 하기 기재된 방법에 따라 측정하고 그 결과 를 표 1에 기재하였다.
- [0173] (1) 섬도 (denier, de)
- [0174] 섬도는 9000 m 사의 중량 (g)으로 표시되는 denier (de)로서 ASTM D 1577에 따라 측정되었다.
- [0176] (2) 전광선 투과율(Total Transmittance) 및 헤이즈(Haze)
- [0177] 실시예 및 비교예를 통해 제조된 파라계 아라미드 섬유 1 g을 98 중량%의 황산 200 mL에 녹여 시료를 준비하였다. HAZE METER(니혼덴쇼쿠고교사제「NDH-5000」)를 사용하여 시료의 전광선 투과율을 JIS K 7361에 의거하여 측정하고, 시료의 헤이즈를 JIS K 7136에 의거하여 측정하였다.

- [0179] (3) 인장 특성
- [0180] 실시예 및 비교예를 통해 제조된 파라계 아라미드 섬유를 250 mm의 길이로 잘라 꼬임 상수 (twist multiplier; TM)가 1.1인 샘플을 준비하고, 상기 샘플을 55 %의 상대 습도 및 23 ℃의 온도에서 14 시간 동안 보관하였다.
- [0181] 이어서, ASTM D885 표준 시험법에 따라 상기 샘플을 INSTRON사의 시험기(Instron Engineering Corp, Canton, Mass)에 장착한 후 섬유의 한 쪽은 고정하고 초하중을 섬도의 1/30 g (섬도 X 1/30 g)으로 설정한 후 다른 한쪽을 25 mm/min의 속도로 인장시켜 섬유가 끊어질 때의 인장 하중(g)과 신도(strain)를 측정하였다.
- [0182] 상기 측정된 인장 하중을 섬도로 나누어 강도(g/d)를 구하였으며, 상기 인장 하중 측정 조건에서 얻어지는 파라계 아라미드 섬유의 응력-변형 곡선의 기울기로부터 영 탄성률을 구하였다.
- [0183] 또한, 상기 파라계 아라미드 섬유의 응력-변형 곡선을 이용하여 변형률이 0.3 %, 0.5 %, 1.0 % 및 2.0 %일 때의 하중(load)를 구함으로써 LASE (Load At Specific Elongation) 0.3 %, LASE 0.5 %, LASE 1.0 % 및 LASE 2.0 % (kgf)를 각각 구하였다.
- [0185] (4) LASE 기울기
- [0186] 앞서 구한 파라계 아라미드 섬유의 변형률이 0.3 %, 0.5 %, 1.0 % 및 2.0 %일 때의 하중(load)의 그래프를 얻고, 상기 그래프의 선형 추세선을 그렸다. 상기 선형 추세선은 Microsoft excel을 통해 얻었으며, 선형 추세선의 수식 항목을 체크하여 선형 추세선의 기울기를 확인하였다.
- [0188] (5) 에이징(aging) 후 물성 유지율
- [0189] 실시예 및 비교예를 통해 제조된 파라계 아라미드 섬유를 열처리 또는 습열처리하여 에이징한 후 측정한 강도를 상기 (3) 인장 특성 항목에서 측정한 초기 강도와 비교하여 에이징 후 물성 유지율을 평가하였다.
- [0190] 구체적으로, 상기 (3) 인장 특성 항목과 같이 실시예 및 비교예를 통해 제조된 파라계 아라미드 섬유를 250 mm 의 길이로 잘라 꼬임 상수 (twist multiplier; TM)가 1.1인 샘플을 준비하고, 상기 샘플을 55 %의 상대 습도 및 23 ℃의 온도에서 14 시간 동안 보관하였다.
- [0191] 그리고, 열처리 후 강도 유지율을 측정하기 위한 샘플은 180 ℃에서 100 시간 동안 열처리하고, 습열처리 후 강도 유지율을 측정하기 위한 샘플은 탈이온수 40 mL를 채운 압력관에 가지런히 넣고, 140 ℃로 조절된 열풍 건조기에 60 시간 동안 보관하여 습열처리하였다.
- [0192] 상기와 같이 열처리 또는 습열처리하여 에이징한 샘플의 강도를 상기 (3) 인장 특성 항목에 기재된 바와 같이 측정하고, 하기 식 2에 대입하여 에이징 후의 물성 유지율을 계산하였다.
- [0193] [식 2]
- [0194] 에이징 후의 물성 유지율(%) = A1 / A0 X 100
- [0195] 상기 식 2에서, A0는 에이징 전의 샘플의 강도이고, A1는 에이징 후의 샘플의 강도이다.
- [0197] (6) 마찰력(friction)
- [0198] 실시예 및 비교예를 통해 제조된 파라계 아라미드 섬유로부터 모노필라멘트를 추출하였다. 추출한 모노필라멘트 가 하기 도 1과 같이 파비매트(FAVIMAT)+ 장비(Textechno社)의 3 개의 금속 가이드 롤을 지날 수 있도록 배치하였다.
- [0199] 제 1, 제 2 및 제 3 금속 가이드 롤은 위에서부터 아래 방향으로 순차적으로 위치한다. 제 1, 제 2 및 제 3 금속 가이드 롤의 직경은 모두 1.5 mm이다.
- [0200] 상기 제 1 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 수직인 제 1 선 기준 왼쪽 방향으로 떨어진 상기 제 2 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 수직인 제 2 선과의 간격(a)은 약 0.5 mm이며, 상기 제 1 선 기준 왼쪽 방향으로 떨어진 상기 제 3 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 수직인 제 3 선과의 간격(b)은 약 0.5 mm 이고, 상기 제 1 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 평행인 제 4 선과 상기 제 2 금속 가이드 롤의 중심을 지나

는 지면과 평행인 제 5 선의 간격(c)은 약 4 mm이며, 상기 제 5 선과 상기 제 3 금속 가이드 롤의 중심을 지나는 지면과 평행인 제 6 선의 간격(d)은 약 4 mm이다.

- [0201] 모노필라멘트를 배치한 후, 모노필라멘트의 끝에 500 mg의 추를 매달았다. 그리고, 상기 모노필라멘트가 3 개의 금속 가이드 롤을 통과하는 동안 걸리는 힘(단위: cN)을 측정하였다. 측정된 값에서 모노필라멘트의 하부에 매달린 500 mg의 추에 의한 예비 장력(pretension)이 제거된 계산값을 구하여 이를 모노필라멘트와 금속 가이드 롤 간의 마찰력(fiber-to-metal fiction force)으로 규정하였다. 각 샘플마다 50 개의 모노필라멘트를 이용해 50 회 반복 측정하여 평균 값을 구하였다.
- [0203] (7) X-ray 회절(XRD) 분석
- [0204] 실시예 및 비교예를 통해 제조된 파라계 아라미드 섬유의 미세 구조를 X-ray 회절 패턴을 통해 분석하였다.
- [0205] 실시예 및 비교예를 통해 제조된 파라계 아라미드 섬유를 20 내지 30 mm의 길이로 잘라 최대한 가지런하게 배열한 후 홀더에 붙여 샘플을 준비하였다. 준비된 샘플을 sample attachment에 걸어 β-position이 0°에 오게 하였다. Warming-up을 마친 XRD 측정 기기의 전압 및 전류를 측정 조건인 50 kV 및 180 mA로 서서히 올리고, 적도의 패턴(Equatorial pattern)을 측정하였다. 그리고, 주요 측정 조건을 아래와 같이 설정하였다.
- [0206] 각도계(Goniometer), 연속적인 스캔 모드(Continuous scan mode), 스캔 각도 범위(Scan angle range): 10 내지 40°, 스캔 스피드(Scan speed): 2.
- [0207] 스캐닝을 수행한 프로파일(Profile)에서 20 내지 21° 및 22 내지 23° 사이에서 나타나는 두 개 피크(Peak)의 2 Θ 위치(Position)을 측정하였다. 측정된 프로파일(Profile)을 가지고 멀티피크 세퍼레이션 방식 프로그램 (Multi peak separation method program)으로 처리하였다.
- [0208] 20 15 내지 35°까지 일직선으로 백 그라운드(Back ground)를 지정한 후, 2 개의 결정 피크(Peak)를 분리하여 X-ray 회절 패턴을 얻었다.
- [0209] i) 결정 크기(Apparent crystal size; ACS)
- [0210] 상기 X-ray 회절 패턴을 사용하여 팩터[2θ Position, 강도(Intensity) 반가폭(Full Width at Half Maximum; FWHM)]를 가지고 Scherrer equation에 의해 각각의 결정면의 K가 1 일 때 미결정 사이즈(apparent crystal size; ACS)를 구하였다.
- [0211] ii) 결정화도(Crystallinity; Xc)
- [0212] 상기 X-ray 회절 패턴을 사용하여 결정 피크와 무정형 피크의 비를 통해 결정화도를 구하였다.
- [0213] iii) 배향각(Orientation angle; OA)
- [0214] 상기 X-ray 회절 패턴의 각면의 위치에서 Azimutal scan(방위각의 스캔)을 한 후 각 피크의 반가폭(Full Width at Half Maximum; FWHM)]을 구하여 배향각을 구하였다.
- [0215] iv) 결정 결함(Paracrystalline parameter; gu)
- [0216] 실시예 및 비교예를 통해 제조된 파라계 아라미드 섬유를 20 내지 30 mm의 길이로 잘라 최대한 가지런하게 배열한 후 홀더에 붙여 샘플을 준비하였다. 준비된 샘플을 sample attachment에 걸어 β-position이 0°에 오게 하였다. Warming-up을 마친 XRD 측정 기기의 전압 및 전류를 측정 조건인 50 kV 및 180 mA로 서서히 올리고, 경선의 패턴(Meridional pattern)을 측정하였다. 그리고, 주요 측정 조건을 아래와 같이 설정하였다.
- [0217] 각도계(Goniometer), 연속적인 스캔 모드(Continuous scan mode), 스캔 각도 범위(Scan angle range): 10 내지 40°, 스캔 스피드(Scan speed): 0.5 [스텝/스캔 시간은 피크의 강도가 미미함으로, 2,000 CPS가 나올 수 있도록 충분한 빔(Beam) 노출 시간을 준다].
- [0218] 스캐닝을 수행한 프로파일(Profile)에서 10 내지 15° 사이에서 나타나는 피크(002 plane)의 2Θ 위치 (Position)을 측정하였다. 측정된 프로파일(Profile)을 가지고 하기 식 3의 HOSEMANN 방정식에 대입하여 paracrystalline parameter를 도출하였다.

[0219] [식 3]

$$(\delta_S)_0^2 = (\delta_S)_c^2 + (\delta_S)_{II}^2 = \frac{1}{L_{wd}^2} + \frac{(\pi g_{II})^4 m^4}{d_{wd}^2}$$

[0220] [0221]

상기 식 3에서, δs 회절피크(Diffraction peak)의 분산도이고, L은 결정크기(Crystal size)이고, d는 격자면 의 공간(Spacing)이고, m은 회절피크의 차수(order)이다.

丑 1

[0223]

		실시예 1	비교예 1
전광선 투과율 (%)		91.04	73.55
헤이즈 (%)		4.53	10.15
LASE 기울기		12.963	10.199
마찰력 (cN)		0.224	0.193
인장 특성	· 강도 (g/d)	24.16	22.7
	영 탄성률 (g/d)	963.19	761
	신도 (%)	2.6	3.13
	LASE 0.3 % (kgf)	4.23	4.4
	LASE 0.5 % (kgf)	6.72	6.3
	LASE 1.0 % (kgf)	12.95	11.1
	LASE 2.0 % (kgf)	26.24	21.7
XRD*	결정크기 (Å)	69 (110)	57 (110)
		53 (200)	56 (200)
	결정화도 (%)	79.4	70
	배향각 (°)	9.2 (200)	11.7 (200)
	결정 결함 (%)	1.65	1.66
Aging	열처리 후 강도 유지율(%)	95.5	89
	습열처리 후 강도 유지율(%)	90	90

- [0224] * 상기 표 1의 결정 크기는 (110), (200)면의 결정 크기를 의미하며, 배향각은 (200)면의 배향각을 의미한다.
- [0226] 상기 표 1을 참조하면, 발명의 일 구현에에 따른 파라계 아라미드 섬유는 불순물이 제거된 반응 원료를 특정 조건 및 방식으로 투입하여 제조된 파라계 아라미드 중합체로부터 형성되며, 특정 조건에서 열처리됨에 따라 우수한 미세 결정 구조, 인장 특성, 내열성 및 내습열성 등을 나타낼 수 있다.

도면

도면1

