

# 새로운 고성능 방향족 폴리아미드 섬유(I)

## -광학적 이방성 아라미드 도우프 및 상평형도-

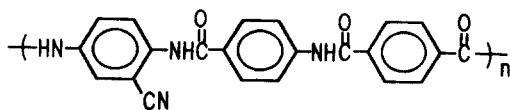
오태진 · 한선주 · 김상규  
경북대학교 공과대학 연색공학과

### 1. 서 론

기존의 고강도 고탄성 아라미드 섬유 제조는 Kevlar 제조사와 같이 황산과 같은 강한 무기산을 사용할 경우 환경문제 및 제조 공정상에서 많은 문제점을 내포하고 있으며, Technora도 단량체인 3,4'-oxy-dianiline의 제조가 어렵고 고가이며 450-500℃에서 후연신 공정을 반드시 거쳐야 하는 경제적 부담 등의 문제를 갖고 있다. 기존의 고강도 고탄성 아라미드 섬유 제조사의 이런 문제점을 해결하기 위한 방안으로 절실히 요구되는 것이 극성유기용매 중에서 안정하고, 방사성이 우수한 용액액정을 형성할 수 있는 아라미드 중합체를 발견하는 일이다.

저자는 위의 치환기를 갖는 방향족 폴리아미드의 치환기가 용해성에 어떠한 영향을 미치는가를 면밀히 시험한 결과, cyano기가 치환된 para로 연결된 방향족 폴리아미드가 무기염을 함유하는 극성유기용매 중에서 고농도로 안정한 용액액정을 형성하며 방사성이 우수한 사실을 발견하였다. 한편 cyano가 치환된 방향족 폴리아미드에 대해서는 그의 제조에 관한 보고가 있으나, 이들은 등방성 용액으로 부터 film을 제조한 예와 중합방법에 관한 것일 뿐, 이방성 용액의 제조 및 상전이라도 그리고 그로부터 액정방사된 섬유의 특성에 대해서는 전혀 언급이 없다. 따라서 본 연구에서는 방향족 폴리아미드 사슬의 아미드기에 대해서 ortho 위치에 cyano(-CN)기로 치환된 방향족 폴리아미드의 무기염을 함유하는 극성유기용매 중에서 광학적 이방성 용액 형성과 이로부터 액정방사에 의해서 제조된 새로운 poly(DACYB/TPC)아라미드 섬유의 물리적 성질에 대해서 검토하고자 한다.

본 보문은 여러 가지의 cyano기가 치환된 방향족 diamine 중에서 4,4'-diamino-2'-cyano-benzanilide(DACYB)와 terephthaloylchloride(TPC)의 극성유기용매 DMAc 및 NMP 중에서의 중합성 및 중합 dope의 상태(phase) 그리고 poly(DACYB/TPC) 아라미드 중합체의 용액액정의 상평형도(phase diagram)에 대해서 검토하고자 한다.

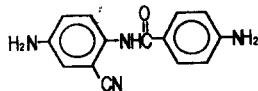


Poly(DACYB/TPC)

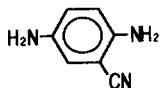
### 2. 실험 및 실험방법

#### 2.1. 방향족 디아민 단량체

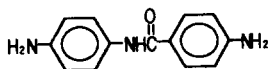
### 2.1.1. 4,4'-diamino-2'-cyanobenzanilide[4-amino-N-(4-amino-2-cyanophenyl) benzamide] (DACYB)



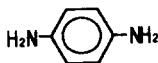
### 2.1.2. 2-cyano-1,4-phenylenediamine (CYPPD)



### 2.1.3. 4,4'-diaminobenzanilide (DAB)



### 2.1.4. p-phenylenediamine (PPD)



## 2.2. 중합

아라미드 단일중합체 및 공중합체는 통상의 방법에 따라 질소 기류하에서 DMAc 또는 NMP 중에 방향족 diamine을 용해하고(무기금속염 LiCl 또는 pyridine을 첨가할 때도 있다.) 내온을 20°C 이하로 냉각시킨 뒤 강하게 교반하면서 분말상의 TPC를 투입하여 제조하였다. 이때 중합물은 중합체의 농도 및 LiCl의 함유량에 따라 등방성 용액 또는 gel상의 고형물이 되었다. 이를 물 중에서 분쇄 및 수세, 건조하여 중합체를 회수하였다.

고농도 중합체의 용액액정 중합 dope는 위의 방법으로 중합하여 얻은 gel상의 고형물에 중합반응 중에 생성된 HCl을 분말상의 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하여 중화, 교반하여 얻었다.

## 2.3. 광학적 이방성 상변화 측정

광학적 이방성 상변화는 직교 편광하에서 편광현미경(Meiji Co.)을 사용하여 실온에서 확인하였고, 등방성에서 이방성 및 등방성-이방성의 이중상에서 단일상의 이방성으로의 상변화가 일어나는 영역에서는 확실한 구분을 위해 1차 적색판(first-order red plate)을 사용하였다. 적색 보라빛이 나는 등방성 상태에서 이방성을 의미하는 푸른빛이 나타날 때를 등방성과 이방성이 혼재하는 중합체의 농도로 하였으며 고체와의 혼재상태는 편광현미경만으로 구분이 어렵고, dope의 점도상태, 고형물의 존재여부 등으로 판단하였다.

## 3. 결과 및 고찰

극성유기용매중에서 광학적 이방성 dope를 형성하는 용액액정을 방사원액으로 건식분사 습식방사(dry-jet wet spinning)로 고강도 고탄성 방향족 폴리아미드 섬유를 제조하기 위한 적절한 방사조건을 설정하기 위하여, poly(DACYB/TPC)의 중합성 및 중합물의 상태 그리고 광학적 이방성 아라미드 도우프(optically anisotropic aramid dope)의 형성에 영향을 주는 여러 인자들에 대해서 살펴보았다.

Fig. 1은 poly(DACYB/TPC) 얇은 막의 FT-IR Spectrum으로써  $2230\text{cm}^{-1}$ 에서 cyano기의 흡수특성 peak를 보이고 있다.

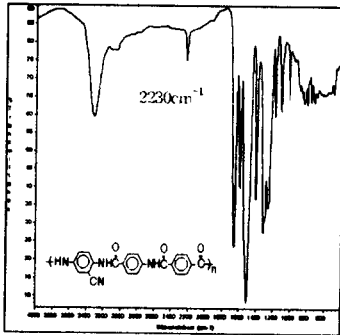


Fig. 1. FT-IR spectrum of poly (DACYB/TPC).

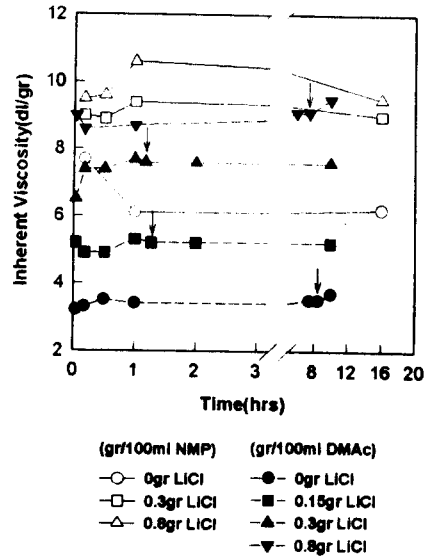


Fig. 2. Inherent viscosity of poly (DACYB/TPC) as a function of time during polymerization in DMAc or NMP containing LiCl and influence of addition of acid acceptor  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  on inherent viscosity; arrow indicates time after addition of acid acceptor  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  during polymerization; monomer concentration; 18.6wt%.

### 3.1. poly(4,4'-diamino-2-cyanobenzanilide-terephthalamide)[poly(DACYB/TPC)] 방향족 폴리아미드의 중합성 및 중합물의 상태

#### 3.1.1. 중합시간이 중합도에 미치는 영향

DACYB 와 TPC의 용액중합시 중합시간이 중합도에 미치는 영향을 알아보기 위해 TPC 투입 이후 시간별로 시료를 채취하여 고유점도(IV)를 측정하였다. 이때 단량체의 농도는 18.6wt%이었으며, DMAc 또는 NMP내의 LiCl양을 달리 하였다. 또 중합 후 중합반응에서 생성된 HCl을 중화하기 위하여 첨가된  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 중합도에 미치는 영향도 살펴보았다.(Fig. 2)

#### 3.1.2. 단량체 투입속도에 따른 중합도의 변화

중합시간에 따른 중합도의 변화에서 보았듯이 방향족 폴리아미드의 중합은 순간반응으로 중합초기에 중합도가 결정됨으로 중합이 시작되는 TPC의 투입이 중합도에 어느 정도의 영향을 주는가를 알아보기 위해 TPC 투입속도를 조절하여 중합도의 변화를 살펴보았다.(Fig. 3)

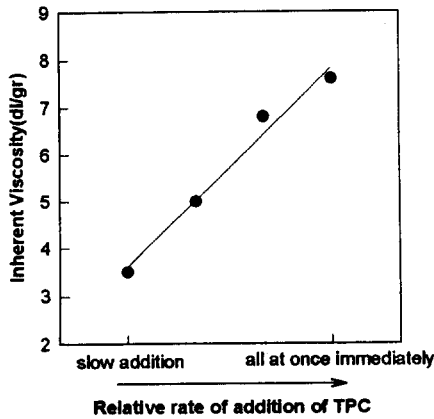


Fig. 3. Inherent viscosity of poly (DACBYB/TPC) as a function of relative rate of addition of TPC; monomer conc.(20wt%), polymer conc.(16.8wt%), 0gr LiCl/100ml NMP.

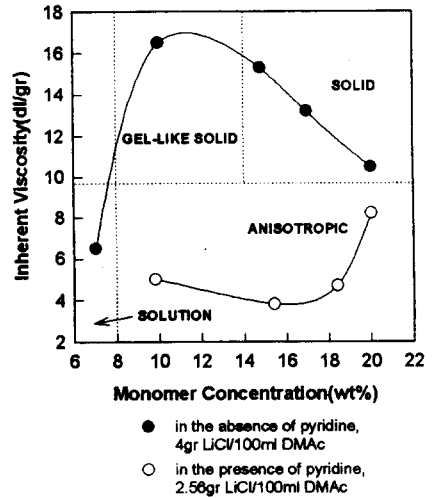


Fig. 4. Effect of concentration of LiCl(gr/100ml DMAc or NMP) on the inherent viscosity of poly (DACBYB/TPC) in the absence and in the presence of acid acceptor pyridine(times equivalent amount) during polymerization.

### 3.1.3. 단량체 농도에 따른 중합도의 변화

단량체 농도가 중합도에 미치는 영향을 알아보기 위해 중합시 동일한 교반기와 플라스크를 사용하였고, 일정한 양의 LiCl을 사용하여, 산수용체(acid acceptor)로 pyridine을 사용한 경우와 사용하지 않은 경우로 나누어 그 변화를 살펴보았다.(Fig. 4)

### 3.1.4. LiCl 농도에 따른 중합도의 변화

LiCl 농도에 따른 중합도의 변화를 알아보기 위해 중합시 같은 크기의 교반기와 플라스크를 사용하고 단량체농도를 고정시켰다.(Fig. 5)

## 3.2. 광학적 이방성 아라미드 도우프

### 3.2.1. cyano기 치환 방향족 폴리아미드의 용해성

(Table 1.)

### 3.2.2. poly(DACYB/TPC) 중합체 농도가 dope점도에 미치는 영향

광학적 이방성을 나타내는 poly(DACYB/TPC) dope의 특이한 점도변화를 살펴보기 위해 중합dope를 회수하여 용매에 다시 녹인 후 Brookfield viscometer를 사용하여 농도에 따라 온도별로 점도변화를 알아보았다.(Fig. 6)

### 3.2.3. 방향족 poly(4,4'-diamino-2-cyanobenzanilide-terephthalamide) [poly(DACYB/TPC)]의 상평형도

극성유기용매 중에서 광학적 이방성 dope를 형성하는 액정 중합체의 액정방사 조건의 설정을 위해 염을 포함한 극성유기용매들과 중합체의 고유점도에 따른 상평형도를 중합체의 용매에 대한 용해도와 더불어 살펴보았다.

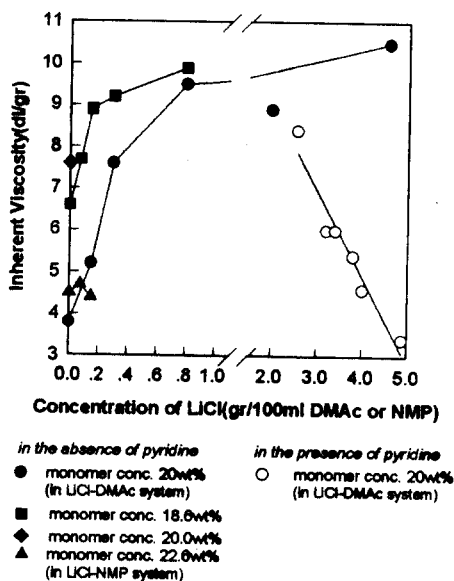


Fig. 5. Effect of concentration of LiCl(gr/100ml DMAc or NMP) on the inherent viscosity of poly(DACYB/TPC) in the absence and in the presence of acid acceptor pyridine(1.64times equivalent amount) during polymerization.

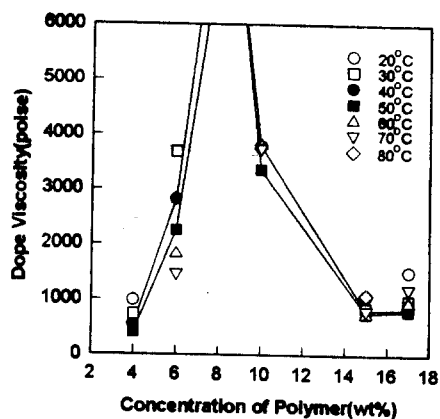


Fig. 6. Bulk viscosity vs. concentration of isolated poly(DACYB/TPC) dissolved in 4.3gr LiCl/100ml NMP; IV 6.6; Brookfield viscometer RV; spindle NO.7; 10rpm.

Table 1. Solubility of isolated aromatic homopolyamides(DACYB/TPC and CYPPD/TPC) and aromatic copolyamides(DACYB/DAB/TPC, DACYB/PPD/TPC,CYPPD/DAB/TPC and CYPPD/PPD/TPC) in DMAc containing 4wt% LiCl obtained by polymerization of several aromatic diamines with terephthaloyl chloride(TPC).

aromatic diamines	DAB						PPD						CYPPD				
	0	25	40	50	75	100	0	25	40	50	75	100	0	25	50	75	100
DACYB	○	○	○	○	△	X	○	X	X	X	X	X	○	○	○	○	○
CYPPD	○	X	X	X	X	X	○	○	○	△	X	X					

\*) ○; soluble, △; partially soluble, X; insoluble.

### 3.2.3.1. 용매에 따른 상평형도 변화

염을 포함한 용매 내에서 poly(DACYB/TPC)의 상변화를 알아보기 위하여 DMAc내에서는 LiCl양을 0.5-6%(gr LiCl/100ml DMAc)로 변화시켜 고유점도 6.6(97% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30℃)의 중합체를 대상으로 살펴보고, NMP내에서는 LiCl양을 0.5-6%(gr LiCl/100ml NMP)로 하여 고유점도 6.0(97% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30℃)의 중합체를 대상으로 상변화를 관찰하였다.(Fig. 7)

### 3.2.3.2. 고유점도에 따른 상변화

중합체의 분자량이 상변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 4gr LiCl/100ml DMAc와 5gr LiCl/100ml NMP계를 대상으로 각 고유점도(2.9-11.6, 97% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30℃)에 대한 상변화를 살펴보았다.(Fig. 8)

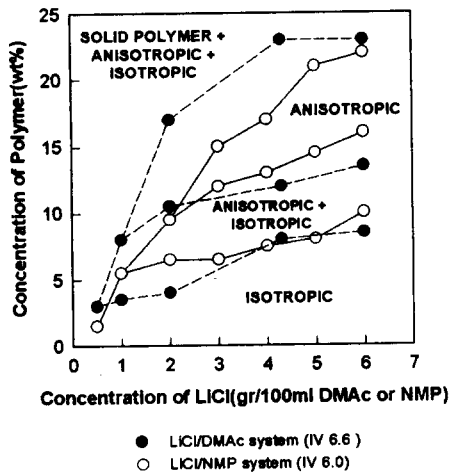


Fig. 7. Phase diagram of poly (DACYB /TPC) prepared for the system of LiCl-DMAc and LiCl-NMP.

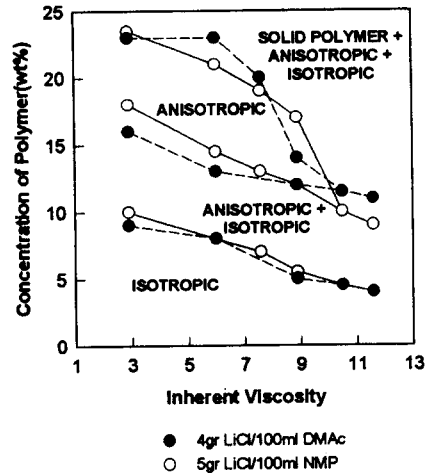


Fig. 8. Phase diagram of poly(DACYB /TPC) as a function of inherent viscosity in 4gr LiCl/100ml DMAc and 5gr LiCl/100ml NMP.

### 3.2.3.3. 염 함유에 따른 용매의 용해력 변화

용매에 대한 무기염 함유 농도가 중합체의 용해력에 어떠한 영향을 미치는 가를 알아보기 위해서 LiCl-DMAc, LiCl-NMP 및 CaCl<sub>2</sub>-NMP계에 대해 무기염의 함유량을 달리하여 극한점도를 구하여 검토하였다.(Fig. 9)

## 4. 결 론

1. DACYB와 TPC를 극성유기용매인 NMP 또는 DMAc 중에서 용액 중합할 때 중합시간에 따른 중합도는 용매, LiCl의 양 및 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 투입 여부에 관계 없이 TPC 투입 직후 순간적인 반응을 일으켜 중합물의 겔화가 되기 전까지 급격히 상승하다가, 겔화가 이루어지는 시점으로부터는 거의 변화를 나타내지 않는다.

TPC 투입속도에 따른 중합도는 순간반응에 참여한 TPC의 양에 따라 크게 변화되며, 순간화학반응량이 크게 영향을 미친다.

단량체의 농도에 따른 중합도는 농도의 증가에 따라 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였다.

LiCl의 농도에 따른 중합도는 0.8% LiCl농도(gr LiCl/100ml 용매)까지는 급격히 증가하다가 그 이후에는 완만한 증가 추세를 보였다.

2. 단량체 농도가 10wt%이상의 고농도 용액중합시에 생성된 gel상의 중합물에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 첨가하여 용해시키면 광학적 이방성의 아라미드 용액액정 dope가 얻어졌다. 이때 중합체의 IV가 9-10이상인 경우는 가열 용해 하더라도 용액액정을 형성하지 않고 점성이 아주 높은 겔상을 유지하였다.

3. poly(DACYB/TPC)중합체 농도에 따른 dope 점도의 변화는 농도가 증가함에 따라 점도가 증가하다가 다시 감소하는 전형적인 광학적 이방성 용액의 특성을 보였다.

4. NMP 또는 DMAc 중에 함유되어 있는 LiCl 농도에 따른 상평형도는 등방성, 등방성-이방성의 이중상, 순수한 이방성, 이방성-등방성-고체(또는 등방성-고체)의 혼재로 4가지 영역으로 되어 있으며 액정형성 임계농도는 LiCl의 농도가 증가함에 따라서 증가하였다.

액정형성 중합체의 임계농도에서의 분자축비는 무기염의 증가에 따라 감소하였는데, 이는 증가한 LiCl에 의해 고분자 사슬간의 배열에 의한 회합 때문으로 생각된다.

고유점도의 증가에 따른 액정형성 임계농도는 고유점도가 증가함에 따라 감소하였는데 이는 분자량의 증가로 분자축비가 증가하여 중합체의 부피분율이 감소하였기 때문이다.

5. 무기염 함유에 따른 용매의 poly(DACYB/TPC) 중합체에 대한 용해력은 극한점도 측정으로부터 5% 내외의 무기염 농도에서 최대치를 보였다.

감사의 글 : 본 연구의 일부는 1994년도 교육부 신소재 분야 학술연구조성비 지원에 의해서, 일부는 1996년도 코오롱과의 연구계약에 의해서 수행되었음.

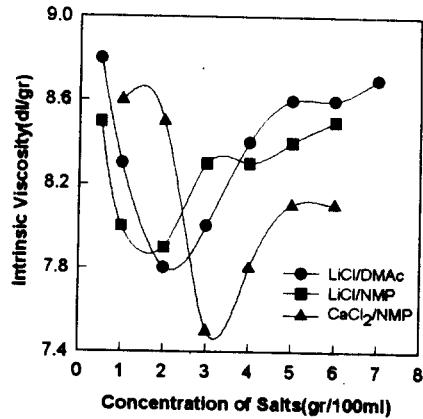


Fig. 9. Intrinsic viscosity of poly (DACYB/TPC) as a function of concentration of salts(gr/100ml solvent); IV 6.0 in 97%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .