

불소계 방향족 폴리아미드 필름의 제조 및 그의 고온 락연신

곽미경*, 이종문*, 한성수**, 류원석***, 김병철***, 이철주***

전북대학교 섬유공학과, *고분자공학과, **영남대학교 섬유공학과,

***한국과학기술연구원 고분자연구부

1. 서론

방향족 폴리아미드 -통칭 아라미드(aramid)- 섬유는 분자쇄의 강직성이 가장 큰 파라페닐렌디아민과 테레프탈산클로라이드의 축합 중합체인 폴리파라페닐렌테레프탈아미드로 대표되고 있는데 이는 중합체 주쇄에 아미드기(amide groups)의 강한 수소결합을 가지고 있다.^{1,2} 아라미드 섬유는 이와 같은 그 구조상의 특징으로 인해 높은 인장강도와 인장탄성률, 뛰어난 내열성, 절연성 및 내마모성등 우수한 물리적 성질을 가지고 있어 고성능이 요구되는 첨단 산업분야에서 많이 사용되고 있으며 유망한 소재로 꼽히고 있다.^{3,4} 현재까지 주로 섬유소재로 많이 이용되어 온 아라미드 소재는 향후에도 섬유와 펄프 형태의 사용이 주종을 이룰것으로 여겨지나 최근에는 특수한 용도의 필름소재 개발이 연구되고 있다. 고강도만을 강조하여 직선상 강직쇄의 아라미드를 주요 대상으로 했던 초기의 아라미드 연구에서는 그 성형방법이 액정상태를 거쳐야 하고 용매로 사용한 무기산과 고배향의 분자쇄로 인해 필름의 제조 특히 투명한 필름의 제조가 거의 불가능한 것으로 여겨졌으나, 그 후 분자쇄에 bulky한 단위를 도입하여 안정한 등방성 중합용액을 제조할 수 있게 된 후로는 투명한 필름의 제조가 가능해졌는데 그로 인해 필름에 대한 연구개발이 활발하게 진행되기 시작했으며 현재 자기기록매체의 기저 필름이나 분리막 소재등의 용도에 사용되고 있다.

등방성 아라미드 용액의 제조는 용해성이 좋은 아라미드를 제조하려는 노력과 더 나아가 중합용액 자체가 분리되지 않고 중합용매에 등방성 용액으로 존재하여 그 자체를 직접 방사하거나 성막과정을 거쳐 섬유나 필름으로 제조하는데 목적을 두고 연구가 진행되어 왔다. 이의 대표적인 예로는 일본 Teijin사의 Technora 섬유가 있는데, 이 섬유의 원료 고분자를 제조할 때 분자쇄에 kink를 부여하고 또한 자유로운 회전과 굴곡이 가능한 에테르기를 함께 도입하여 중합용매에 대한 용해성을 크게 향상시켰다. 이 섬유는 중합용액을 직접 방사한 후 연신을 통하여 고강도 및 고탄성률을 보유하도록 제조되고 있다.^{5,6} 또한 진술한 아라미드 필름의 제조방법은 기존의 이방성 용액을 이용하여 필름을 성막한 후 고온에서의 처리를 거쳐 이를 상변화시켜 등방성 필름을 제조하는 것이다. 이러한 예로는 일본 Asahi 화학의 Aramica 필름이 있다.

방향족 폴리아미드의 등방성 중합용액으로부터 제조된 필름은 필름의 두께가 매우 얇고 표면이 균일하도록 하기위해서 열연신이 필수적으로 요구된다. 그러나 열연신을 할 경우 방향족 폴리아미드는 열연신 온도가 매우 높아 필름의 피브릴화가 일어나므로 기계적 물성의 저하를 초래하게 된다.⁷

한편, 락연신은 미연신 시험편에 일정한 하중을 가한 상태에서 락열판을 시험편의 아래에서 위로 일정한 속도로 이동시켜 락열판 내에서만 급격한 변형을 일으키게 하여 연신시키는 것으로 Yamada,⁸ Kunuki⁹⁻¹² 및 Kim^{13,14} 등에 의하여 주로 폴리에틸렌이나 폴리비닐알코올 같은 유연쇄 고분자로 이루어

진 섬유나 필름에 많이 적용되어 왔는데 이 방법은 시험편 전체에 걸쳐서 열을 받지 않고 시험편의 좁은 범위에서만 열을 받으며 또 가해진 하중은 열을 받아 연화(softening)된 좁은 띠 부분에서만 집중적으로 작용하므로 많은 결정핵의 생성을 억제할 수 있고, 또 분자 사슬의 되접힘(back folding)을 방지하여 완전히 펼쳐진 분자사슬(fully extended chain)을 쉽게 형성할 수 있다. 이렇게 만들어진 시험편은 열적안정성이 크고 섬유뿐만 아니라 그 외 모든 고분자 재료에 적용할 수 있으며 화학 약품을 쓰지 않는다는 장점이 있다.

이 연구에서는 benzidine rearrangement¹⁵⁻¹⁷와 Ullmann 반응¹⁸을 이용하여 para 형태로 벤젠고리가 연결되어 있는 강직한 구조의 4,4'-diamino biphenyl(DABP)과 이와 비교를 위하여 para 형태로 벤젠고리가 연결되어 있지만 인접한 벤젠고리 ortho 위치에 각각 부피가 큰 -CH₃-와 -CF₃-가 있어서로의 입체장애에 의해 벤젠고리의 planar한 배열을 억제할 수 있도록 2,2'-dimethyl benzidine dihydrochloride(DBHC) 및 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine(PFMB)을 디아민 단량체로 합성하여 사용하고, 이들을 불소를 다량 함유하고 있는 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(benzoyl chloride)와 중합시켜 중합체를 얻어내어 이로부터 필름을 제조하였다. 이렇게 제조된 필름은 가능한 한 필름의 피브릴화를 줄이고 균일한 표면 구조를 갖는 얇은 필름을 얻는데 있어서 기존의 고온 열연신법 보다 상대적으로 우수한 방법이라 알려진 고온 띠 연신법을 이용하여 연신 하였다. 고온 띠연신법에 의해 연신된 필름들의 연신 변수들(연신 하중 및 연신 온도)에 대한 띠연신 거동을 고찰하고 그 물리적 성질들을 특성해석 하였다.

2. 실험

중합. 아라미드 단독중합 및 공중합에 있어 일반적인 방법인 알카리 금속염을 적당량 가입한 3급 아민계를 용매로 하는 저온용액 중합법을 채택하였다. 질소를 유입하면서 염화칼슘(2.5g/100ml NMP)을 넣고 교반하면서 50℃까지 승온시켜 완전히 용해시킨 후 상온에서 diamine 단량체를 투입하고 피리딘(3.8ml/0.015mol diamine)을 첨가하였다. 중합용액의 농도는 6%(w/v)를 기준으로 하였다. 중합 온도를 -5℃까지 낮춘 후 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(benzoyl chloride)(HPBC)를 일시에 가하고 거세게 교반시켰다. 중합 장치의 내부 온도가 더 이상 올라가지 않을때 bath를 제거하고 상온에 이르도록 방치하였다.

필름의 제조. 점성도를 가지고 있는 중합액을 유리판에 부어 고르게 펼친 후 doctor-knife로 필름의 모양을 형성시킨 후 진공 하에서 80℃로 6시간 동안 건조하고 5시간 동안 물에 침지하여 잔류 용매와 염을 제거하여 필름을 제조하였다.

띠연신. 건조된 필름을 띠연신 장치를 이용하여 350℃에서 1회 띠연신 하였다.

복굴절 측정. 여러 가지 연신비를 갖는 필름을 편광현미경(Nikon, Optiphot-Pol 104)을 이용하여 546nm 파장의 백색광을 사용하여 얻은 빛의 지연을 다음 식(1)에 대입하여 복굴절을 구하였다.

$$\Delta n = \Gamma/d \quad (1)$$

단, Δn : 복굴절, Γ : 위상지연, d : 시료의 두께.

광각 X선 회절 분석. 필름의 회절강도를 Mac Science사의 X-ray diffractometer MXP-18을 사용하여, 40kV, 200mA의 조건에서 니켈 필터를 통과한 Cu K α 선($\lambda=1.5405\text{\AA}$)을 이용하여 측정하였다. 방

위각 방향으로 필름을 360°C 회전하면서 얻은 회절 피크의 반가폭을 다음 식 (2)에 대입하여 배향지수(orientation index)를 계산하였다.

$$\text{orientation index} = (180^\circ - \text{half width})/180^\circ \quad (2)$$

인장시험. Instron 4201을 이용하여 필름의 인장탄성률을 구하였다. 연신비를 달리하여 제조된 길이 4cm 및 폭 5mm의 필름을 5cm/min의 cross head 속도로 개별 시료당 10회 인장시험을 실시하여 얻은 10개의 응력-변형을 곡선들의 초기 5% 이내의 변형률에서의 기울기들을 평균하여 인장탄성률을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

이 연구에서는 합성한 DABP, DBHC, PFMB 및 HPBC를 Scheme 1과 같은 분자식으로 축합반응시켜 얻어낸 방향족 폴리아미드들을 ¹H-NMR 분석으로 확인하였다. 제조된 중합체들을 성막하여 필름들을 제조하였고, 이 필름들의 분자쇄를 효과적으로 배향시키기 위하여 분해온도 아래 부근인 350°C에서 필름들을 띠연신 하였다.

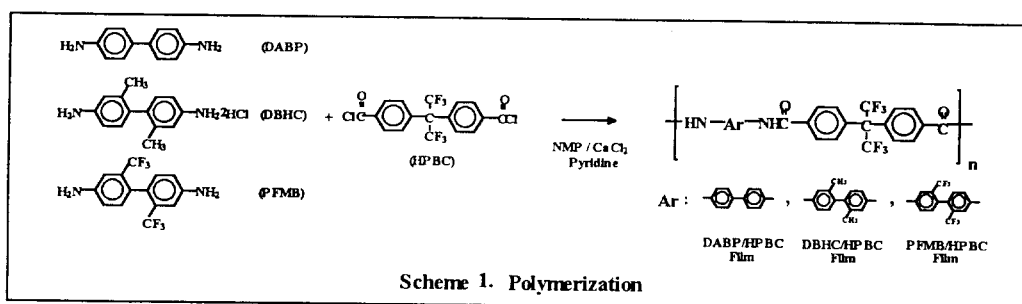


Figure 1은 DABP/HPBC 중합체로 제조한 필름(PFMB/HPBC 필름), DBHC/HPBC 중합체로 제조한 필름(DBHC/HPBC 필름) 및 PFMB/HPBC 중합체로 제조한 필름(PFMB/HPBC 필름)들을 350°C에서 띠연신 하였을 때 연신하중에 따른 연신비를 나타낸 것이다. 연신하중의 증가에 따라 불소를 다량 함유하는 PFMB/HPBC 필름의 연신비의 증가폭이 큰 것을 알 수 있다. 반면에 DABP/HPBC 필름의 경우는 연신하중을 150MPa 정도까지 크게 하였음에도 불구하고 1.9배 정도까지 밖에 연신되지 않았는데 이는 중합체를 구성하는 성분들중 DABP는 강직하고 직선상의 구조를 가짐으로써, 이것으로 구성되는 고분자 사슬은 더이상 펼쳐지기에는 어려움이 있기 때문인 것으로 생각된다. 반면에 DBHC 단위나 PFMB 단위는 DABP 단위에 비해 bulky 하므로 상대적으로 사슬이 펼쳐져 연신비의 증가를 가져올 만한 잠재력을 가지고 있다고 볼 수 있다. DABP 필름의 경우 연신성은 가장 떨어지지만 3가지 필름중 가장 큰 하중에서 파단되는 사실도 위의 결과와 잘 일치한다. Figure 2는 연신비에 따른 3가지 필름들의 분자배향의 변화를 고찰하기 위하여 350°C에서 연신한 필름의 연신비에 대한 복굴절을 보인 것이다. DABP 필름의 경우가 가장 높은 배향도를 보일 뿐만 아니라, 연신비에 따른 증가폭도 컸다. DABP 단위는 강직한 사슬을 이루는 단위이기 때문에 충분한 연신을 시키는데 어려움이 있으나, 비교적 작은 연신으로도 충분한 사슬의 펼침과 급격한 배향이 가능함을 알 수 있는 반면, bulky한 구조인 PFMB 단위가 포함된 필름은 연신을 충분히 해줌으로써 배향도를 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

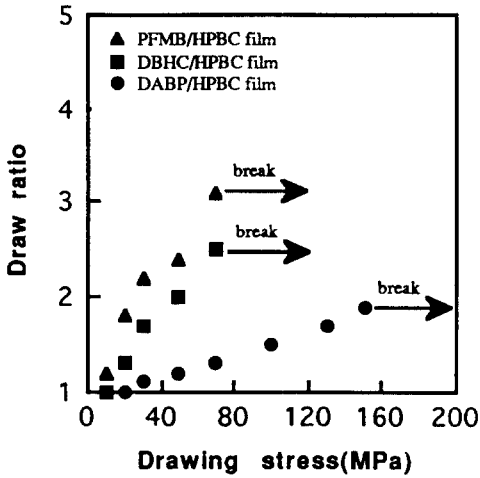


Figure 1. Drawing stress dependence on the draw ratio of aramid film drawn at 350 ° C.

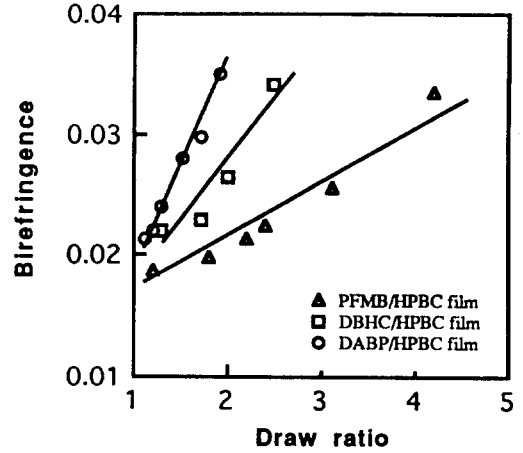


Figure 2. Birefringence of aramid film drawn at 350 ° C with draw ratio.

연신비에 따른 인장강도의 변화를 고찰한 것이 Figure 3인데, 동일 연신비에서는 DABP 단위를 가지고 있는 필름의 경우가 가장 컸으나 최대 강도는 상대적으로 큰 연신비(4배이상)를 얻은 PFMB/HPBC 필름의 경우가 0.34GPa 이상으로서 가장 컸다. Figure 4는 연신비에 따른 인장탄성률의 변화를 고찰한 것으로서 Figure 2 및 Figure 3과 유사한 경향을 보이고 있다. 분자배향이 필름의 물리적 성질, 즉 인장강도나 인장탄성률에 직접적인 영향을 주는 것은 이미 알려진 사실로서 강직한 DABP 단위를 가지고 있어서 필름의 연신비에 따른 배향성의 상승이 큰 필름의 경우가 상대적으로 그렇지 못한 경우보다 인장탄성률의 큰 증가를 보인 반면 최대 인장탄성률은 bulky한 단위를 가지고 있어서 큰 연신비를 낼 수 있었던 PFMB 필름의 경우가 약 8GPa 정도로서 가장 컸다.

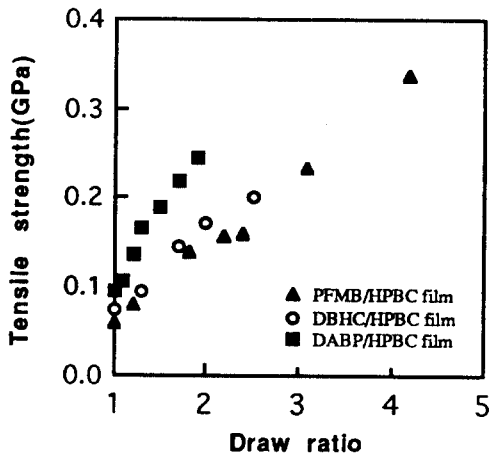


Figure 3. Tensile strength of aramid film drawn at 350 ° C with draw ratio.

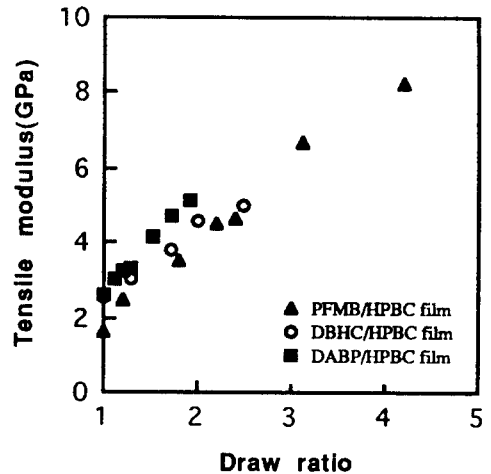


Figure 4. Tensile modulus of aramid film drawn at 350 ° C with draw ratio.

4. 결론

DABP, DBHC, PFMB 및 HPBC를 원료로 하여 합성한 중합체들로 부터 등방성의 투명한 방향족 폴리아미드 필름을 제조하였다.

제조된 필름들은 연신온도 350℃에서 1회 띠연신 되었는데, 연신비는 PFMB/HPBC 필름의 경우가 가장 컸으며 최대 연신비는 연신하중 100MPa에서 4.2배로 나타났다. 분자의 배향성을 알아보기 위해 복굴절을 측정된 결과 DABP/HPBC 필름이 비교적 작은 연신으로 가장 좋은 배향도를 나타내었으며, 반면에 PFMB/HPBC 필름은 연신은 많이 되었으나 배향도의 증가폭은 DABP/HPBC 필름의 경우보다 상대적으로 낮았다. 인장강도와 인장탄성을 역시 복굴절과 비슷한 경향을 나타내었고, PFMB/HPBC 필름의 경우 최대 인장강도 0.35GPa 및 최대 인장탄성을 8GPa 정도의 값을 보였다.

5. 참고문헌

1. H. H. Yang, "Kevlar Aramid Fiber", pp. 1-4, John Wiley & Sons, New York, 1992.
2. H. R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer Synthesis", Part. A, pp. 807-915, Marcel Dekker, Inc., 1992.
3. G. Tesoro, *Polym. News*, **10**, 202 (1985).
4. M. G. Northolt, *Eur. Polym. J.*, **10**, 799 (1974).
5. S. Ozawa et al., U. S. Pat. 4,075,172.
6. Teijin Technical Information on HM-50.
7. C. J. Lee, S. K. Park, S. Y. Kim, Y. J. Lee, B. G. Min, T. W. Son, and B. C. Kim, *Polym. Inter.*, **36**, 203 (1995).
8. K. Yamada and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2091(1981).
9. T. Kunugi and I. Akiyama, *Polymer*, **23**, 1199 (1982).
10. T. Kunugi and A. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1951 (1981).
11. T. Kunugi and S. Tikuta, *Polymer*, **23**, 1983 (1982).
12. T. Kunugi and S. Ohmori, *Polymer*, **29**, 814 (1988).
13. S. Y. Kim, S. S. Han, and K. S. Choi, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **26**, 12 (1986).
14. S. Y. Kim, B. C. Ji, and W. S. Yoon, *J. Korean Fib. Soc.*, **30**, 379 (1993).
15. H. D. Weiss, "Guide to Organic Reactions", pp. 214-215, Burgess, 1969.
16. H. J. Shine, H. Zmuda, and K. H. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 955 (1981).
17. H. J. Shine, H. Zmuda, K. H. Park, H. Kwart, A. G. Horgan, and M. Brechbiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2501 (1982).
18. H. G. Rogers and R. A. Gaudiana, *Macromolecules*, **18**, 1058 (1985).