

Aromatic Copolyamide의 합성 및 특성

이 승 조* · 김 봉 식

영남대학교 공업화학과 · *(주)코오롱 기술연구소
(1990년 11월 20일 접수)

The Synthesis and Properties of Aromatic Copolyamide

Seung Jo Lee* and Bong Shik Kim

Dept. of Industrial Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

* R & D Center, KOLON Industries Inc., Kumi 730-080, Korea

(Received November 20, 1990)

요 약 : Poly(*p*-phenylene terephthalamide)(PPTA)의 용매에 대한 용해도 특성을 개선하기 위하여 새로운 copolyamide를 합성하였는데 이것은 상대적으로 반응성이 낮은 3,4,3',4'-benzophenone-tetracarboxylic dianhydride(BTDA)를 diamine과 먼저 반응시킨 후 terephthaloyl chloride(TPC)를 투입함에 의해 얻어졌고 이것을 가열하여 imide화 시켰다. TPC와 diamine-BTDA의 공중합반응계에서 diamine 성분으로 *m*-phenylene diamine(MPD)을 사용한 경우 중합반응계는 용액상태였으며, *p*-phenylene diamine(PPD)의 경우에는 TPC 50 mole 퍼센트 이상에서는 겔화가 일어났다. 특히 PPD-BTDA/TPC의 몰비가 1-0.05/0.95의 조성에서는 중합반응계가 액정을 형성하여 직접 방사원액으로의 사용가능성을 확인하였다. Diamine-BTDA/TPC를 조성별로 중합하고 각 고분자의 일반적 성질과 이미드화 반응, 조성에 따른 열적 성질과 유변학적 성질을 조사하였다. 유리전이온도는 350°C 이상으로 확인되었으며 그 온도에서도 탄성율이 유지되는 내열성이 우수한 copolyamide의 합성이 가능하였다.

Abstract : In order to improve the solubility of poly(*p*-phenylene terephthalamide)(PPTA), aromatic copolyamides were synthesized by adding terephthaloyl chloride(TPC) in a solution of diamine-3,4,3',4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (diamine-BTDA) which was obtained by the reaction of BTDA with diamine and then this aromatic copolyamide was heated for imidation. The reaction system of polymerization was a solution in case of *m*-phenylenediamine(MPD) as the diamine component, but gel over 50 mole % of TPC in case of *p*-phenylenediamine(PPD). Especially, the liquid crystalline state was found out in the polymer system of the composition of PPD-BTDA/TPC 1-0.05/0.95 and it indicates the possibility of being used directly as the spin dope. The thermal and rheological properties of each polymer obtained from the different compositions of diamine-BTDA/TPC and the imidation reaction of them were investigated. It was verified that the glass transition temperature(Tg) of the copolyamide was over 350°C and its Young's modulus was maintained even over Tg.

서 론

1972년 Du Pont社에 의해 aromatic polyamide (aramid)인 poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA)가 Kevlar[®]란 상품명으로 상품화되면서 고강도·고탄성 섬유재료가 관심을 집중시켜 왔다. 아라미드 섬유는 고강도·고탄성 섬유로써 방탄복에서부터 항공산업에 이르기까지 매우 다양한 용도로 사용되고 있다.¹

아라미드 고분자는 제조과정에서 용매에 대한 용해도 특성이 나쁘기 때문에 100% 황산용액을 사용하는데 이는 안전성, 장치부식등의 문제점을 야기시키고 있다.

이러한 문제를 개선하기 위하여 일본의 帝人社에서는 diamine성분으로 3,4'-diaminodiphenylether (DADPE)를 comonomer로 사용하여 Technora[®]란 상품명으로 생산하고 있으나² DADPE가 고가이고 방사 원액이 등방인 관계로 용고에 장시간이 소요되어 다단식 coagulation bath를 필요로 하는 등 제조공정이 복잡하며 생산에 제한을 받고 있다.

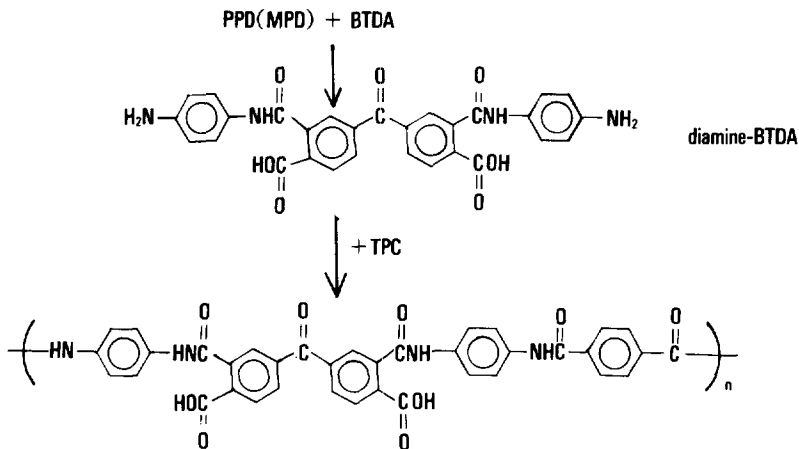
한편 가장 우수한 내열성을 가졌다고 평가되고 있는 폴리이미드 수지는 縮合型과 付加型으로 나눌 수 있으며 근래에는 용해도개선과 더불어 물성을 개선하는데 많은 연구가 진행되고 있으며,^{3,4} 우주항공산

업, 전기전자산업, 자동차산업, 의학분야에 이르기까지 그 용도가 광범위하게 증가되고 있다.⁵

한편 Frost등⁶의 PMDA와 diamine의 합성물에 대한 점도거동연구, 생성된 polyamic acid를 열적인 방법에 의해 탈수 고리화시켜 폴리이미드로 전환시키는 방법에 관한 연구,^{7~10} 방향족 폴리이미드의 제조와 성질등에 관한 많은 연구가 있다.^{11~13}

본 연구에서는 아라미드의 용매에 대한 용해도 특성을 개선하기 위해 BTDA系 폴리이미드가 내열성이 우수하면서도 아라미드의 중합용매인 amide류, 즉 N-methylpyrrolidone(NMP), dimethylacetamide(DMAC)등에 용해하는 것에 주목하여 BTDA를 산성분의 comonomer로 사용하여 아라미드 성분에 소량의 이미드 구조를 공중합시켜 아라미드의 성질을 크게 손상시키지 않으면서 용매에 대한 용해도를 증대시켜 황산과 같은 용매를 사용하지 않고도 제조가 가능한 아라미드계 copolymer의 제조와 수소결합에 의한 용해도 증진과 동시에 최종제품의 물리적 특성 향상에 목적을 두고 본 연구에 착수하였다. 합성의 용이성을 고려하여 diamine성분으로는 MPD와 PPD의 2 series로 하여 합성하였다.

Aromatic copolyamide의 합성에 있어서 MPD나 PPD에 BTDA와 TPC를 동시에 투입하여 반응시킬 경우 BTDA보다 반응성이 훨씬 큰 TPC가 MPD나



Scheme 1. Reaction process for aromatic copolyamide.

PPD와 먼저 반응하여 침전물이 생겨 반응을 더 진행시킬 수 없으므로 Scheme 1과 같이 MPD나 PPD에 BTDA를 먼저 투입, 반응시킨 후 TPC를 투입하여 random copolyamide를 만들고 이것을 가열하여 탈수 고리화하여 이미드화 시키는 방법을 선택하였다.

본 연구에서는 diamine-BTDA/TPC를 조성별로 중합하고 각 고분자의 일반적 성질과 이미드화 반응, 조성에 따른 열적 성질과 유연학적 성질 및 최종 필름상 제품의 물성을 조사하였다.

실 험

원료의 정제

본 실험에 사용된 MPD, PPD, TPC의 정제는 온도계, vacuum line, 질소 purge line, 교반기가 설치된 4구 플라스크를 질소로 1시간 purge한 후, 원료를 투입하여 진공상태에서 승온시켜 증류 정제하였으며, 특히 BTDA는 230°C, 1 torr에서 승화에 의해 정제하였다.

합 성

4구 플라스크를 장치한 후 N₂ 가스를 purging시키고, molecular sieve로 탈수한 N-methyl pyrrolidone(NMP) 180 ml를 가하면서 교반하였다. 이때 NMP는 CaCl₂ 8%를 함유하고 있으며, 여기에 MPD나 PPD 일정량을 가하고, 가열하여 모두 용해한 후 BTDA 일정량을 가하여 diamine-BTDA로 만들고 여기에 TPC 일정량을 가하여 공중합체를 얻었다.

필름의 제조

유리판위에 필름 만드는 종이(release paper)를 만들고자하는 크기로 하여 유리 테이프에 붙이고 중합된 용액을 유리판 위에 부은 후 유리 막대로 얇게 편다. 그리고, 물에 담구어 용매를 제거시킨 후 냉장고에 보관, 건조시켜 습식 필름을 제조하였고, 건식 필름은 열풍 오븐에 넣고 120°C까지 승온시켜 용매를 제거하여 제조하였다.

H₂SO₄중 η_{inh} 측정법

Ostwald viscometer에서 97% 황산의 낙류시간을 측정하여 t_1 이라하고, 고분자 0.5g을 97% 황산에 녹인 용액의 낙류시간을 측정하여 t_2 라 하여 $\eta_{rel} = t_2/t_1$ 의 식으로부터 상대점도를 구하고, 다시 $\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/c$ (c: 용액의 농도)의 식으로부터 η_{inh} (inherent viscosity)를 구하였다.

원소분석, 분광분석 및 열분석

원소분석: Copolymer 조성확인을 위하여 CA-RLO-ERBA 1106을 이용하여 C, H, N, O원소의 무게퍼센트를 측정하였다.

분광분석: 합성된 고분자 물질의 화학구조와 이미드화를 밝히기 위하여 FT-IR(FTS-20, Digilab)을 사용하였다.

열분석: 열분석은 DSC-2(Perkin-Elmer DSC-II) 기기를 사용하였으며, 승온속도는 20°C/min.로 하였으며, 용해열과 온도는 Indium을 표준시료로 사용하여 calibration하였으며, 모든 시험은 건조 질소 기류하에서 시행하였다.

열안정성은 TGA(Perkin-Elmer TGS-2)기기로 승온속도 20°C/min.로 질소기류하에서 측정하였다.

점도의 측정

합성된 용액의 점도(apparent viscosity)측정은 25°C에서 Instron capillary rheometer(Model 4201/3210 MCR)를 사용하였으며, 캐필러리는 L/D=33(L=1 in., D=0.03 in.)의 것을 사용하였으며, 크로스 헤드 속도(cross head speed)는 100~300 mm/min. (전단속도: 2734~8202 sec⁻¹)로 하여 실험하였다.

필름의 점탄성 측정

필름의 점탄성과 탄성율 및 온도에 따른 탄성율의 변화, 유리전이온도 등을 평가하기 위하여 Automatic Dynamic Viscoelasticity Meter-Rheovibron (DDV-II-EP)기기를 사용하였으며, 승온속도 3°C/min., 주파수 110Hz, 진폭 16 μ m(L Type), 상온에서 400°C 범위까지 측정하였다.

결과 및 고찰

합성

순수한 NMP(탈수 수분함량 500ppm이하)에서는 고분자가 침전되어 고분자량을 얻을 수 없었으나 NMP에 CaCl₂를 8% 용해시킨 용액중에서 중합시킨 결과 중합시 용해도가 양호하여 중합이 가능하게 되었다.

Copolymer합성시 MPD나 PPD에 BTDA와 TPC를 동시에 투입하여 중합시킨 경우 침전물이 생성되어 중합시킬 수 없었다. 이는 BTDA보다 반응성이 큰 TPC가 MPD나 PPD와 먼저 반응하여 긴 block copolymer가 생성되어 침전되는 것으로 생각된다. 그래서 copolymer합성시 MPD나 PPD에 BTDA를 먼저 투입하여 40°C에서 1시간 반응시켜 MPD나 PPD와 BTDA를 완전히 반응시킨 후 TPC를 첨가하여 중합반응을 완료하였다. 특히 PPD : BTDA : TPC의 합성시 몰비가 1 : 0.5 : 0.5인 것보다 적은 양의 TPC를 사용하여 얻은 copolymer는 용액상태에서 3시간 이상 안정하였으며 그 이상(몰비 0.5이상)의 TPC가 사용된 경우에는 긴 PPTA block에 의

해 역시 겔화 내지 침전이 생겼다.

원소분석 결과 N함량이 BTDA가 없는 경우 11.4% (이론치 11.8%)에서 BTDA 1.0 mole에서 6.41% (이론치 6.51%)로 감소하는 것으로 보아 이론치와 잘 일치하였고 이것으로부터 단량체들의 합성을 확인하였다.

일반적 성질

MPD나 PPD와 BTDA/TPC의 몰비별 copolymer의 일반적 성질은 Table 1에 표시되어 있으며, inherent viscosity에서는 BTDA가 없는 homopolymer의 경우 높은 값을 나타내며 BTDA의 양이 증가할 수록 수분등의 영향으로 점차 낮아짐을 보여주고 있다. 한편, DSC에 의한 열적 성질에서는 220°C부근에서 흡열반응이 일어나는데 이는 이미드화(imidation)에 의한 것으로 판단되며, 365°C부근에서의 흡열반응은 유리전이온도(Tg)로 생각되고, 2nd Run에서는 이미드화의 영향으로 다소 상승된 온도에서 흡열반응을 일으켰다. 이러한 열적 거동을 보이는 전형적인 DSC thermogram을 MPD : BTDA : TPC의 몰비가 1 : 0.6 : 0.4인 경우에 대하여 Fig. 1에 표시하였다. PPD의 경우 흡열반응은 거의 일어나지 않고 있다.

Table 1. General Properties of Copolyamides

Composition(MPD or PPD-BTDA/TPC) ¹	MPD Series						PPD Series						
	1-0.1/ 1.0	1-0.2/ 0.8	1-0.4/ 0.6	1-0.6/ 0.4	1-0.8/ 0.2	1-1.0/ 0.0	1-0.0/ 1.0	1-0.3/ 0.7	1-0.5/ 0.5	1-0.6/ 0.4	1-0.8/ 0.2	1-1.0/ 0.0	
Inherent viscosity(dl/g) ²	1.03	0.38	0.21	0.18	0.14	0.12	2.00	0.48	0.23	0.25	0.14	0.15	
1st Run Ti(°C) ³			226.8 (13.9)	227.2 (18.6)	223.5 (22.4)	185.7 (30.9)		240.6 (3.58)	217.9 (8.04)	200.5 (14.5)	208.5 (22.5)	177.8 (26.6)	
Thermal properties	Tg(°C) ⁴	364.3 (0.07)	366.8 (0.22)	374.1 (1.24)	372.9 (2.91)	362.9 (5.22)	397.9 (0.08)	324.2 (0.75)	409.7 (0.04)		378.5 (3.37)	365.2 (7.73)	
	2nd Run Tg(°C) ⁴	416.5 (0.74)	424.4 (0.58)	426.9 (1.28)	414.6 (2.1)	none	none	none	none	none	none	none	
	Td(°C) ⁵	550	580	600	600	600	600	600	560	580	600	640	620

() : Endotherm(cal/g) by DSC.

¹ : Mole ratio of MPD(or PPD) : BTDA : TPC in copolymerization.

² : Inherent viscosity measured in 97% H₂SO₄.

³ : Imidation occurring temperature(endotherm peak) in 1st Run by DSC.

⁴ : Endotherm peak temperature to be thought Tg in 1st Run or 2nd Run by DSC.

⁵ : Maximum temperature of the decomposition ratio by TGA.

그리고 중합체의 열적 안정성은 열중량 분석곡선에 의하여 평가할 수 있는데,¹⁴ TGA에 의한 최대 분해 온도도는 MPD와 TPC만으로 된 polymer의 경우 550°C부근이고 BTDA가 첨가된 copolymer에서는 이미드화의 영향으로 다소 상승된 600°C부근에서 나타남을 알 수 있으며, PPD계의 경우 TGA에 의한 최대분해온도도는 600°C부근에서 나타남을 알 수 있으며, 그에 대한 thermogram은 Fig. 2에 표시되어 있다. 모든 조성에서 char의 양이 PPTA polymer와 PPD-BTDA polymer의 양보다 많으며 이미드화에 의한 물의 영향을 제외하면 copolyamide의 열안정성이 이들보다 우수함을 알 수 있다.

이미드화에 대한 고찰

Evans등은 pyromellitic acid dianhydride

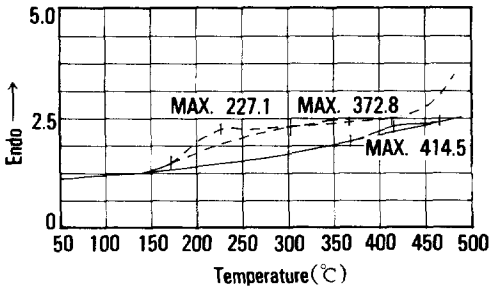


Fig. 1. Typical DSC thermogram of MPD series. Sample MPD-BTDA/TPC : 1-0.6/0.4 ; (---) 1st Run, (—) 2nd Run.

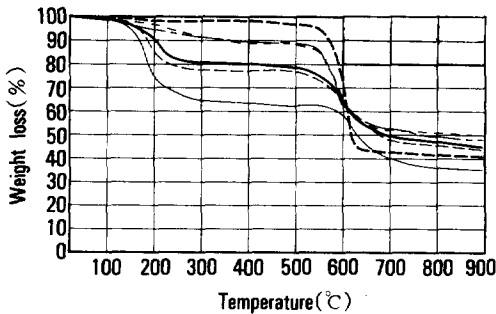


Fig. 2. TGA thermograms of the copolyamides(PPD series). Heating rate : 20°C/min ; (---) PPD-TPC, (— · —) 1-0.3/0.7, (· · ·) 1-0.5/0.5, (—) 1-0.6/0.4, (— — —) 1-0.8/0.2, (— · —) PPD-BTDA.

(PMDA)와 diamine과 합성시켜 250~300°C에서 10~20분간 처리함으로써 이미드화 시켰으며,¹⁵ 이미드화의 확인이후 I.R. spectrum을 이용한 많은 연구가 진행되었다.^{16,17}

DSC thermogram에서 220°C부근에서 일어난 흡열 반응의 원인이 단량체에 의한 것인가를 알기 위하여 MPD : BTDA : TPC의 몰비가 1 : 0.6 : 0.4인 시료를 DSC에서 300°C까지 가열한 후 2nd Run을 해 본 결과 피크가 관찰되지 않아 단량체에 의한 것은 아님이 밝혀 졌고, 그래서 이러한 흡열반응은 이미드화에 따른 물의 생성에 의한 것이라고 판단되며, 이는 BTDA의 함량이 많을 수록 물의 생성이 많아짐으로 그에 대한 열량도 많아진다.

Fig. 3에는 BTDA의 함량에 따른 220°C 부근에서의 열량을 도시화한 것인데 BTDA의 양이 증가할 수록 증가하는 경향을 보이고 있으며, 이론치보다 높은 열량을 나타내는 것은 이미 존재해 있는 수분 등의 영향에 의한 것으로 생각되며 homopolymer인 경우는 상당히 큰 열량을 나타내고 있다. 이러한 결과는 TGA의 결과에서도 유사하며 DSC에서의 흡열 반응구간에서의 TGA에서 측정된 무게감량 퍼센트가 BTDA의 양이 증가할 수록 증가함을 나타내고 있는데 이것은 Fig. 4에 표시되어 있으며, 이러한 결과는 PPD계에서도 유사한 결과를 보였다.

한편, Fig. 5에 시료를 200°C 진공하에서 10분간 aging시키기 전과 후의 I.R. spectrum에서 1608

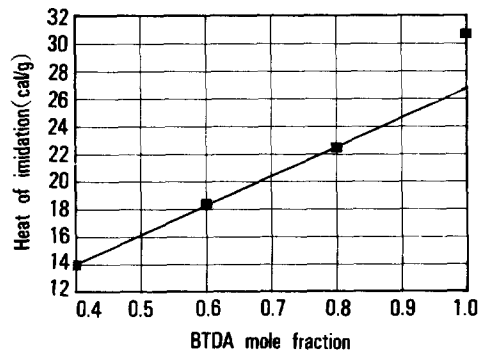


Fig. 3. Heat of imidation by DSC v.s. the composition of copolyamides(MPD series).

cm^{-1} 에서의 amide peak와 1778 cm^{-1} 에서의 imide peak를 나타낸 것인데 200°C 에서 aging한 것이 이미드화된 것으로 보아 DSC에서 220°C 부근에서의 흡열 반응은 이미드화에 따른 물의 생성에 의한 것으로 판단된다.

유변학적 성질

Baird 등은 분자쇄가 stiff한 PPT와 flexible한 Nylon 66의 용액점도에 대하여 연구하였는데, 점도 (apparent viscosity)에 있어서 stiff한 PPT가 flexible한 Nylon 66보다 one order가 낮고, shear thinning도 one order 낮은 전단속도에서 일어남을 주장

하였는데,¹⁸ 본 연구에서 중합한 방향족 코폴리아미드의 용액점도(apparent viscosity)를 살펴보면, BTDA의 양이 증가할 수록 inherent viscosity는 감소하나 Fig. 6에서 알 수 있듯이 점도는 증가하는 결과를 보이고 있는데 이는 chain stiffness가 증가하고 BTDA내 COOH의 electrolytes의 증가로 인한 것으로 판단된다. MPD, TPC의 homopolymer에서의 점도는 다소 높게 나타났는데 이는 분자량의 영향으로 사료된다. 한편, 전단속도가 증가할 수록 점도가 낮아지는 shear thinning정도를 나타내는 power law index가 낮아져 shear thinning 정도가 강하게 됨을 알 수 있으며 이는 BTDA의 양이 증가할 수록 chain이 rigid해짐을 알 수 있다.

점탄성적 성질

PPD계의 경우, 습식 필름의 점탄성 성질을 Rheovibron기기에서 측정된 결과를 Fig. 7에 표시하였는데, 유리전이온도(T_g)가 350°C 이상으로 DSC의 결과와 비슷하며, 그 온도에서도 탄성율이 유지되는 내열성이 우수한 방향족 코폴리아미드가 제조되었음이 확인되었으며, PPD의 경우도 유리전이온도(T_g)가 370°C 이상으로 DSC의 결과와 비슷하며, 그 온도에서도 탄성율이 유지되는 내열성이 우수한 방향족 코폴리아미드가 제조되었음이 확인되었다.

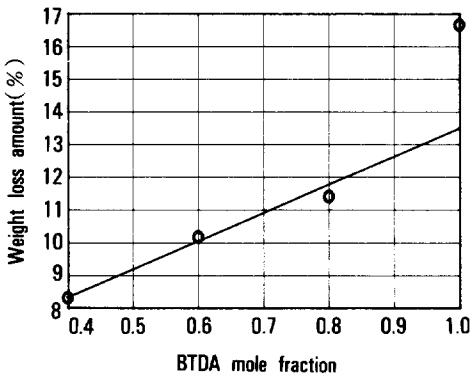


Fig. 4. Weight loss by TGA in the endothermic region ($150\sim 300^\circ\text{C}$) v.s. the composition of the copolyamide (MPD series).

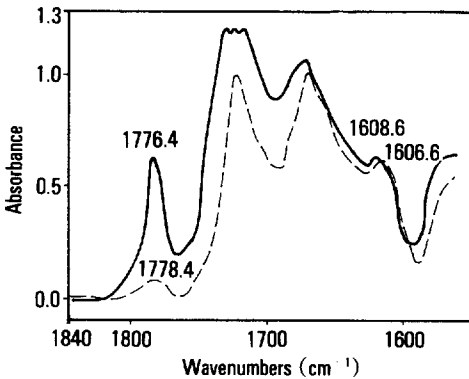


Fig. 5. I.R. spectrum of PPD-BTDA/TPC(1-0.8/0.2) before and after aging : (---) before aging, (—) after aging.

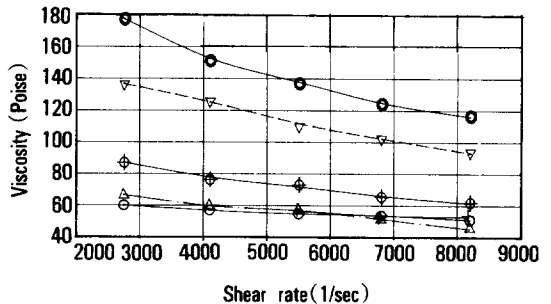


Fig. 6. Dependence of viscosity on shear rate for the copolyamide solutions (MPD series) in ratio of BTDA/TPC : (⊙) 1.0/0.0, (⊕) 0.8/0.2, (○) 0.6/0.4, (▽) 0.0/1.0, (+) 0.2/0.8, (△) 0.4/0.6. Temp. : 25°C , diameter of capillary : 0.03inch, length of capillary : 1.0 inch.

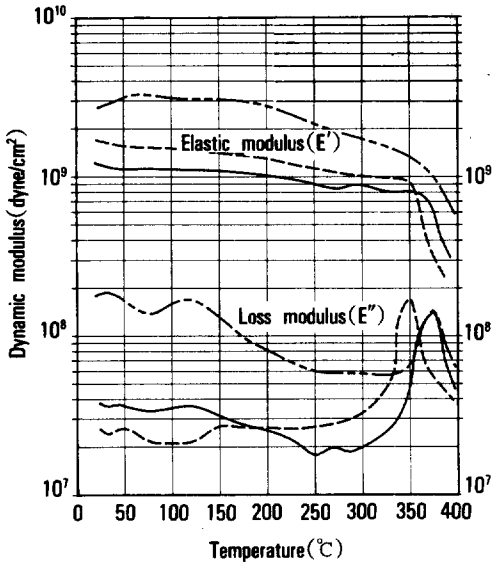


Fig. 7. Dependence of dynamic modulus of the copolyamide(MPD series) films on temperature in different compositions of MPD-BTDA/TPC : (---) 1-0.5/0.5, (—) 1-0.8/0.2, (-·-) 1-1.0/0.0.

용해특성

중합된 코폴리머들의 용해도 특성을 조사한 결과 MPD series는 전부 용액상태였으며 PPD series의 경우는 TPC가 몰비로 0.5이상에서만 겔화가 일어났다. 이것은 TPC 몰비 0.5미만의 전 조성에서 중합 용매인 NMP에 대해 용해성이 있으면서도 상기 각 항목에서 고찰된 바와 같이 내열특성이 우수한 코폴리아마이드의 제조 가능성을 나타내었다.

결 론

1) PPD나 MPD의 단량체에 BTDA와 TPC를 한꺼번에 반응시킬 경우 침전이 일어나 중합이 불가능하나, BTDA를 먼저 반응시킨 후 TPC를 가하여 반응시킴으로써 중합이 가능하였고, MPD series는 전부 용액상태였으며, PPD series는 TPC가 몰비 0.5 이상에서는 겔화가 일어났다.

2) 이미드화 반응은 150~300°C에서 일어나고, I. R. spectrum에서 이미드를 나타내는 특성 peak의

증가로 확인되었다.

3) BTDA의 양이 증가할 수록 inherent viscosity는 감소하지만, apparent viscosity는 증가하고 shear thinning정도를 표시하는 power law index는 감소하였다.

4) 유리전이온도(Tg)가 350°C이상으로 확인되었으며, 그 온도에서도 탄성율이 유지되는 내열성이 우수한 방향족 코폴리아마이드의 합성이 가능하였다.

참 고 문 헌

1. L. Penn and F. Larsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 59 (1979).
2. 日本特開昭 59-144, 610.
3. C. W. McGregor, J. Karkoskai and J. D. Shurboff, U. S. Pat. 4,290,929 (1982).
4. K. Schmitt, F. Gude and S. Brundt, U. S. Pat. 3,882,085 (1975).
5. M. Fujisawa, *Plastics*, **36**, 34 (1985).
6. L. W. Frost and I. Kesse, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1039 (1964).
7. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay and C. E. Sroog, *J. Polym. Sci.*, A-1, **4**, 2607 (1966).
8. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards and K. L. Olivier, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1373 (1965).
9. K. L. Mittal, "Polyimides", Vol. 1, P. 429, Plenum Press, New York, 1984.
10. I. K. Varma, R. N. Goel and D. S. Varma, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 703 (1979).
11. L. W. Frost and G. M. Bower, *J. Polym. Sci.*, **A1**, 3135 (1963).
12. J. I. Jones, F. W. Ochynski and F. A. Rackley, *Chem. Ind. (London)*, 1962 (1986).
13. W. M. Edwards and A. L. Endrey, Brit. Pat., 903,271 (1962).
14. R. Takatsuka, K. Uno, F. Yoda and Y. Iwakura, *J.*

- Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1905 (1977).
15. J. R. Evans, R. A. Orwoll and S. S. Tang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 971 (1985).
16. Y. Saegusa, T. Niwa and S. Nakamura, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 337 (1985).
17. R. A. Dine-Hart and W. W. Wright, *Makromol. Chem.*, **143**, 189 (1971).
18. D. G. Baird and R. L. Ballman, *J. Rheol.*, **23**, 505 (1979).