

탄소/탄소 복합재료용 새로운 고분자 매트릭스의 합성에 관한 연구(I)

정진교·김동국·조동환*·윤병일*·김광수**

한양대학교 이과대학 화학과 · *국방과학연구소 고분자/복합재료연구실

**대우중공업/우주항공연구소

(1992년 10월 16일 접수)

Synthesis of New Polymeric Matrix for Carbon/Carbon Composites(I)

Jin-Kyo Jung, Dong Kook Kim, Dong-hwan Cho*, Byung-Il Yoon*, and Kwang-Soo Kim**

Dept. of Chemistry Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

**Polymer/Composite Materials Reserch Team, Agency for Defence Development,*

P. O. Box 35, Taejon 305-600, Korea

***DAEWOO Heavy Industries, Ltd.*

(Received October 16, 1992)

요약: 탄소/탄소 복합재에 사용되는 새로운 polyphenylene계 고분자 매트릭스를 합성하였다. 단량체는 divinylbenzene에 브롬을 첨가시켜 1,3-과 1,4-bis(1,2-dibromoethyl)benzene을 합성한 후 각각 dehydrobromination하여 1,3-과 1,4-diethynylbenzene을 합성하였다. 고분자 매트릭스인 poly(diethynylbenzene)은 1,3-과 1,4-DEB를 열중합으로 제조하였으며, 또한 DEB와 phenylacetylene을 공중합하여 공중합매트릭스를 합성하였다. 한편 합성 과정에서 얻어진 단량체와 중합체의 구조는 IR, NMR spectrum 그리고 원소분석을 사용하여 확인하였으며, 열안정성은 TGA로 관찰하였다.

Abstract: Polyphenylenes as new polymer matrix precursor for carbon/carbon composites materials were synthesized and their thermal stabilities were studied. 1,3- and 1,4-diethynylbenzenes(1,3-DEB and 1,4-DEB) as the monomer were synthesized by dehydrobromination of 1,3- and 1,4-bis(1,2-dibromoethyl)benzenes(1,3-BDEB and 1,4-BDEB) as an intermediate of the monomer, which were prepared by treating divinylbenzene with bromine. Poly(diethynylbenzene) which can play a role as a polymeric matrix of the composite was prepared by thermal polymerization of 1,3- and 1,4-DEB, respectively. Copolymers of phenylacetylene and DEB were also prepared. The structures of monomer and polymer estimated during the synthesis were identified using IR, NMR and elemental analysis(EA) techniques. Their thermal stabilities were estimated using a thermogravimetric analysis.

서 론

탄소/탄소 복합체를 제조하는데 주요한 성분은 탄소섬유와 고분자 매트릭스이다. 탄소/탄소 복합체의 고분자 매트릭스로 사용될 수 있는 수지는 낮은 온도 (<250°C)에서 경화되고 crosslinking이 많이 되어 탄화율이 높아야 하며 1,000°C에서 탄화된 탄소 매트릭스는 2,500°C 근처에서 graphite 구조로 변화되는 것이 좋다.

이러한 물성을 갖는 매트릭스 precursor들로는 열경화성인 페놀, furfuryl알콜, furan수지 등과 열가소성인 pitch가 주로 알려져 있다. 페놀과 포름알데하이드의 중축합으로 합성된 페놀수지는 범용성 고분자로 열안정성, 치수안정성 및 내 creep성이 우수하며, 특히 char 강도가 높고 취급이 용이하기 때문에 탄소/탄소 복합체 제조에 널리 사용되고 있다.

비교적 높은 탄화율을 갖는 furfuryl 알콜은 낮은 점도때문에 페놀수지를 탄화한 후 탄소/탄소 복합체 재합침에 사용되며 furan계 수지는 탄화될 때 균일한 고밀도 결정 구조를 형성하는 장점이 있다. Petroleum과 coal tar pitch는 탄소/탄소 복합체의 매트릭스 precursor로 사용되며 coke oven의 부산물 coal tar pitch는 낮은 연화점과 점도를 갖지만 높은 압력에서 탄화시에만 탄화율이 높아진다. Pitch의 탄화공정은 증발, 중합, 분자의 분열 및 재배열등 여러 단계 반응이 일어나며 일부는 액정과 같은 고배향성을 나타내며 이러한 mesophase는 2,500°C에서 graphite구조로 변한다.

일반적인 fiber/matrix 복합체에서는 fiber와 고분자 매트릭스간의 강한 접착력이 복합체의 물성을 좌우하나, 탄소섬유와 유기매트릭스가 높은 열이력을 받은 탄소/탄소 복합체에서는 fiber와 고분자 매트릭스간의 접착력이 fiber/matrix 복합체에서 보다는 중요한 인자로 작용하지 않는다. 탄소/탄소 복합체에서 사용되는 고분자 매트릭스가 필요로 하는 주요한 특성은 높은 열적 성질과 높은 탄화율(high char yield)로서 전자는 열분해 전에 발생하는 수지의 분해를 방지함으로써 탄화율과 char의 강도를 증가시키

며, 후자는 탄화 공정 중에 탄소/탄소 복합체의 수축을 감소시켜 이것에 의해서 발생하는 잔류응력을 적게하여 강도와 탄성율을 증가시킨다. 또한 밀도를 높이기 위해서 필요한 함침 및 재탄화 공정의 반복공정을 감소시킴으로서 기계적 물성 감소를 최소화할 수 있으며 생산원가도 낮추어 준다.

현재 일반적으로 많이 사용되고 있는 phenolic계의 고분자 매트릭스의 탄화율은 60~65%로 알려져 있으며 경화제 첨가량에 따라 50~60% 중량감소를 나타내며 또한 55% 정도의 부피수축도 수반되어 복합체의 기계적 물성저하의 원인이 되고 있다.

본 연구에서는 이러한 결점을 보완하기 위해서 divinylbenzene으로부터 diethynylbenzene을 합성하고 열중합 방법으로 polyphenylene 고분자 매트릭스를 얻었다.

실 험

시약 및 기기

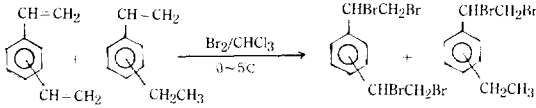
본 실험에서 사용된 시약으로 divinylbenzene과 potassium t-butoxide는 Aldrich사 제품을 사용하였으며 bromine, chloroform, t-butanol, ethylether, n-hexane은 일본 Junsei사 제품을 정제하지 않고 사용하였다. 그리고 ethanol, acetone, 증류수는 1차 증류하여 사용하였다.

¹H NMR spectrometer는 Jeol JNM-PMX 60 SI, IR spectrometer는 Perkin Elmer Model 1430, Thermogravimetric Analysis(TGA)는 General V4, 1C DuPont 2100, 그리고 원소분석은 Carlo Erban EA 1108을 사용하여 측정하였다.

1, 4-Bis(1, 2-dibromoethyl)benzene(1, 4-BDEB)의 합성

Polyphenylene계 고분자 매트릭스에 사용되는 단량체인 diethynyl benzene을 구입할 수 없어서 출발 물질을 divinylbenzene으로 선택하여 DEB 합성에 필요한 중간물질인 BDEB을 다음과 같은 반응에 따라 합성하였다.¹⁻³

55% divinylbenzene mixture 110 ml(d=0.912,



Scheme 1.

divinylbenzene=0.42 mol)를 클로로포름에 희석하여 삼구 플라스크에 넣고 브롬 61 ml($d=3.12, 1.12$ mol)을 넣은 적하 깔대기를 플라스크에 부착하였다. 반응용액을 ice-bath를 사용하여 0~5°C로 유지하면서 브롬의 붉은 색이 한동안 유지될 때까지 6시간에 걸쳐서 천천히 적하하였다. 이때에 생성된 침전물을 여과하고 클로로포름에서 재결정을 하여 녹는점이 155~157°C인 1,4-BDEB(수율 25%)을 얻었다.

원소분석치 :

Calcd. (%) : C, 26.70% : H, 2.24%

Found (%) : C, 27.90% : H, 2.34%

1,3-Bis(1,2-dibromoethyl)benzene(1,3-BDEB)의 합성

침전된 1,4-BDEB를 여과한 여액에서 클로로포름을 rotary evaporator로 완전히 제거하고 남은 용액을 120~130°C에서 진공 증류하여 부산물로 생성된 액상의 (1,2-dibromoethyl)ethylbenzene을 제거하였다. 갈색의 잔유물을 trituration 방법으로 에탄올로 정제하여 녹는점이 62~64°C인 1,3-BDEB(수율 40%)을 얻었다.

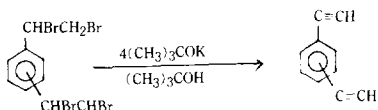
원소분석치 :

Calcd. (%) : C, 26.70% : H, 2.24%

Found (%) : C, 27.78% : H, 2.36%

1,4-Diethynylbenzene(1,4-DEB)의 합성

합성한 1,4-BDEB을 강염기와 반응시켜 HBr을 제거하여 1,4-DEB을 합성하였다.^{1~3}



Scheme 2.

냉각기를 부착한 이구 플라스크에서 t-butanol 200 ml에 potassium t-butoxide 10 g(0.088 mol)을 용해하고 1,4-BDEB 10 g(0.022 mol)을 한번에 첨가하고 1시간 30분 동안 환류하였다. 반응이 끝난 후 반응용액을 ice water 600 ml에 넣어 희석하여 흰 침전물을 얻었다. 이것을 여과하고 n-hexane에서 재결정하여⁴ 녹는점이 92°C인 1,4-DEB(수율 70%)을 얻었다.

원소분석치 :

Calcd. (%) : C, 95.20% : H, 4.80%

Found (%) : C, 94.93% : H, 5.19%

1,3-Diethynylbenzene(1,3-DEB)의 합성

냉각기를 부착한 이구 플라스크에 t-butanol 500 ml와 potassium t-butoxide 41 g(0.36 mol)을 넣고 용해시킨 후 1,3-BDEB 36 g(0.08 mol)을 한번에 넣고 3시간동안 환류시켰다. 반응이 끝난 후 반응용액에서 80% 정도 t-butanol을 증발시키고 이 용액을 ice water 250 ml에 반응물질을 용해시킨 후 분액 깔대기에서 300 ml 에테르로 3회 추출하였다. 에테르와 t-butanol을 증발시키고 남은 용액을 76~82°C에서 분별증류하여 1,3-DEB($n_d^{20}=1.5828$)을 합성하였다.

원소분석치 :

Calcd. (%) : C, 95.20% : H, 4.50%

Found (%) : C, 95.18% : H, 5.15%

1,4-Diethynylbenzene의 중합^{5~7}

냉각기가 부착된 50 ml 이구 플라스크에 1,4-DEB 1 g(8.0 mol)을 아르곤 가스를 통과시켜 산소를 모두 제거하고 아르곤 분위기하의 130°C에서 열중합하였다. 반응온도에 도달한 후 5~10분이 경과하면 반응물이 붉은색을 거쳐서 검은색으로 변하면서 검은색의 불용성 물질을 얻었다.

Phenylacetylene과 1,4-DEB의 공중합

냉각기를 부착한 50 ml 플라스크에 4 : 1 몰비로 PA와 1,4-DEB을 넣고 아르곤 가스를 통과시켜 산소를 제거하고 130과 160°C에서 또한 2 : 1 몰비로 각각 중합을 하여 생성물을 얻었다. 이것을 클로로포름에 용해시킨 후 n-hexane에 천천히 적하하여 침

전시켜서 순수한 copolymer를 얻었다.

1,3-Diethynylbenzene의 중합

냉각기를 부착한 이구 플라스크에 1,3-DEB 0.7 g (5.6 mmol)을 넣고 아르곤 분위기하에서 130과 160 °C에서 중합하였다. 반응중 gel을 형성하기 시작하여 반응을 중지하고, 클로로포름에 용해, 여과하여 가 교된 생성물을 제거하고 n-hexane에 침전시켜서 polyphenylene을 얻었다.

결과 및 고찰

1,4-Bis(1,2-dibromoethyl)benzene

클로로포름에 희석한 divinylbenzene mixture를 0~5°C로 유지하면서 브롬을 첨가할 때 생성된 침전 물을 여과하고 클로로포름에 재결정하였다. 이때 얻 어진 물질의 IR spectrum이 Fig. 1에서 보여주듯이 C-Br의 신축진동 peak가 590 cm⁻¹에, benzene의 para치환체 특성 peak가 840 cm⁻¹에 위치하고 있다.

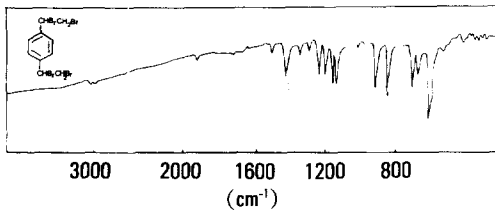


Fig. 1. IR spectrum of 1,4-bis(1,2-dibromoethyl)benzene.

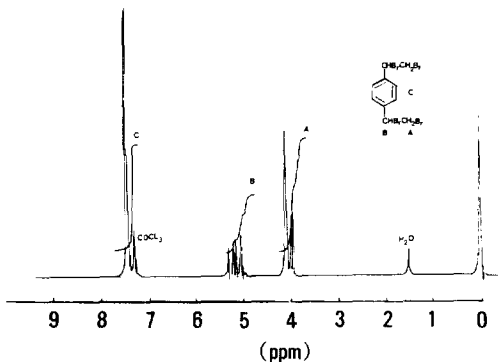


Fig. 2. ¹H NMR spectrum of 1,4-bis(1,2-dibromoethyl)benzene taken in CDCl₃.

Fig. 2에서와 같이 ¹H NMR spectrum에서는 phenyl group이 7.4 ppm에, -CHBr-이 5.1 ppm에, -CH₂Br이 4.0 ppm에 나타났으며, 이들 peak의 면적비가 2 : 1 : 2로 1,4-BDEB의 수소원자비와 잘 일치하였다. 얻어진 물질에 대하여 측정된 녹는점은 156~157°C이었다.

1,3-Bis(1,2-dibromoethyl)benzene

침전한 1,4-bis(1,2-diethynyl)benzene을 여과한 여액에서 클로로포름을 완전히 제거하고 120~130°C에서 부산물로 생성된(1,2-dibromoethyl)ethylbenzene을 진공증류하여 제거하고 남은 잔유물을 에탄올에서 trituration하여 얻은 순수한 물질의 IR-spectrum은 Fig. 3에서 보여주고 있다. 결과와 같이 C-Br의 신축진동 peak가 580 cm⁻¹에, benzene의 meta치환체 특성 peak가 690 cm⁻¹에 위치하여 있다. Fig. 4의 NMR-spectrum에서는 phenyl group이 7.1 ppm에, -CHBr-이 5.3 ppm에, -CH₂Br이 4.1 ppm에 나타났으며, 이들 peak의 면적비가 2 : 1 : 2로 1,3-

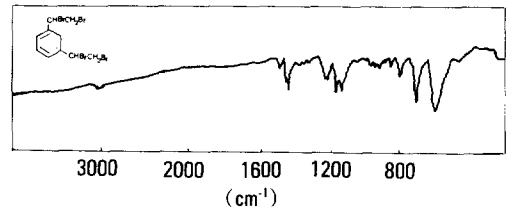


Fig. 3. IR spectrum of 1,3-bis(1,2-dibromoethyl)benzene.

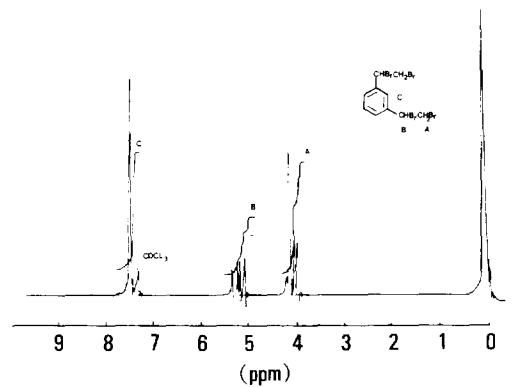


Fig. 4. ¹H NMR spectrum of 1,3-bis(1,2-dibromoethyl)benzene taken in CDCl₃.

BDEB의 수소원자 비와 잘 일치하였다. 측정된 녹는점은 62~64°C이었다.

1,4-Diethynylbenzene

1,4-BDEB를 강한 염기성의 potassium t-butoxide를 처리하여 HBr을 제거하여 벤젠에 acetylenic group을 도입하였다.

Fig. 5의 IR-spectrum을 보면 benzene의 para 치환체 특성 peak가 840 cm⁻¹에, acetylenic 수소의 ≡C-H peak가 3250 cm⁻¹에 있으며 C≡C의 peak는 2080 cm⁻¹에서 매우 작게 나타났으며 이것은 분자구조가 대칭이기 때문이다. Fig. 6의 ¹H NMR spectrum에서는 phenyl group이 7.5 ppm에, acetylenic 수소가 3.2 ppm에 나타났으며 peak의 면적비도 2 : 1로, 1,4-DEB의 수소 원자비와 잘 일치하였으며, 이 물질의 녹는점은 92°C였다.

1,3-Diethynylbenzene

1,3-BDEB을 강염기로 처리하고 78~82°C에서 진공 증류하여 액상의 1,3-DEB을 얻었다. 이 화합물의 IR spectrum을 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Acetylenic 수소의 ≡C-H peak가 3250 cm⁻¹

에, C≡C의 peak가 para compound와는 달리 분자구조가 비대칭이므로 2100 cm⁻¹에 크게 나타났다. Fig. 8의 ¹H NMR spectrum에서 phenyl group이 7.5 ppm에서, acetylenic 수소가 4.2 ppm에 나타났으며 peak의 면적비가 거의 2 : 1로 1,3-DEB의 수소 원자비와 일치하였다.

1,4-Diethynylbenzene의 중합

1,4-DEB은 160°C에서 열중합을 할 때 5분 경과 후 반응물에서 증기가 생성되고 검은색으로 변하면서 검은색 불용성 물질을 얻었다. 이것은 중합온도가 높아서 반응속도가 빨라지면서 점도가 상승하면서 국부적으로 고온 현상이 일어나 생성물이 열분해되었기 때문이라 사료되었다. 중합온도를 낮추어 130°C에서 열중합할 경우 반응 속도가 느려져 이러한 현상이 좀 더 늦게 나타났으나 유사한 결과를 얻었다. 그러나 더 낮은 반응온도 110°C에서 열중합이 일어나지 않아서 좋은 상태의 polymer를 얻지 못하였다.

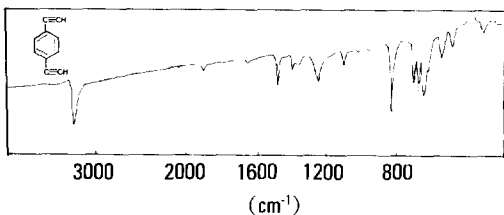


Fig. 5. IR spectrum of 1,4-Diethynylbenzene.

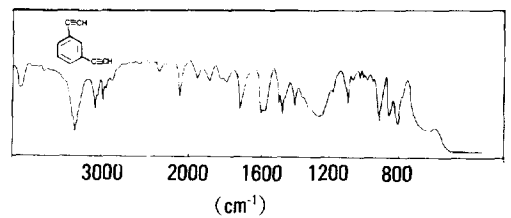


Fig. 7. IR spectrum of 1,3-Diethynylbenzene.

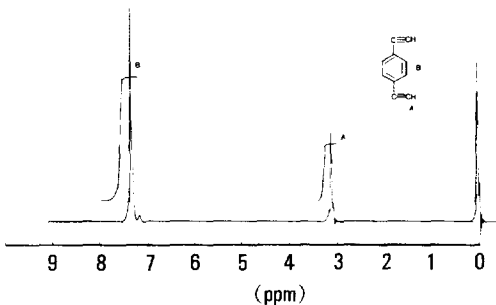


Fig. 6. ¹H NMR spectrum of 1,4-Diethynylbenzene taken in CDCl₃.

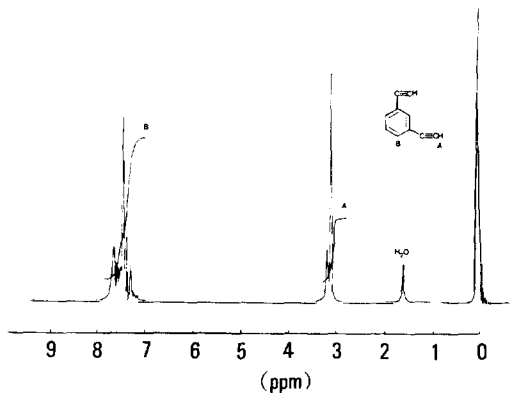


Fig. 8. ¹H NMR spectrum of 1,3-Diethynylbenzene taken in CDCl₃.

Phenylacetylene과 1,4-diethynylbenzene의 공중합

1,4-DEB 단독으로 열중합을 하면 벤젠고리에 두 개의 작용기를 갖고 있기 때문에 가교반응이 생기면서 점도가 갑자기 높아져 gel이 생성되며 반응열이 축적되어 반응속도가 빨라져서 불용성 고분자를 얻게 된다. 이러한 가교반응이 적게 일어나도록 mono-function인 PA를 comonomer로 사용하여 중합하였다. PA와 1,4-DEB을 4 : 1 몰비로 130, 160°C에서 열중합하여 얻은 copolymer의 IR spectrum으로부터 반응하지 않은 3250와 2080에서 acetylene group이 아직 존재하는 것을 알 수 있다. ¹H NMR spectrum결과로부터도 phenyl proton이 7~8 ppm = C-H가 6~7 ppm에서 나타났으며, 또한 3.0 ppm에서 잔존 acetylenic proton이 확인되었다. 이들 IR과 NMR spectra 결과는 Fig. 9와 Fig. 10에 각각 잘 나타나 있다. 그러나 더이상 반응을 시키면 불용성 물질이 생성되었다.

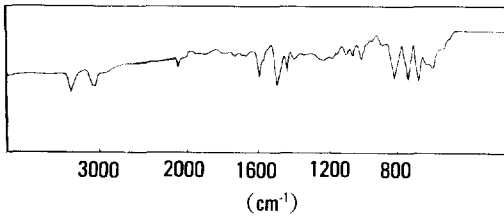


Fig. 9. IR spectrum of copolymer of 1,4-DEB and phenylacetylene synthesized at 130°C for 7 hours. The ratio is 1 : 4.

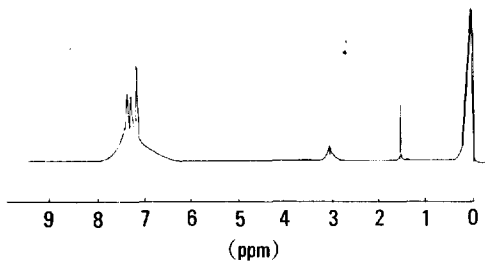


Fig. 10. ¹H NMR spectrum of copolymer of 1,4-DEB and phenylacetylene synthesized at 130°C for 7 hours taken in CDCl₃. The ratio is 1 : 4.

1,3-Diethynylbenzene의 중합

1,3-DEB의 열중합은 1,4-DEB에 비해서 반응속도가 느려서 반응을 제어하기가 용이하였다. 130과 160°C에서 반응시켰으며 반응도중에 갑자기 gel이 형성되어서 gel 형성 전단계에서 반응을 정지하고 반응물을 n-hexane에 침전시켜 20%의 polyphenylene을 얻었다. IR spectrum(Fig. 11)와 ¹H NMR spectrum(Fig. 12)을 보면 아직 acetylene group이 남아 있는 것을 알 수 있다.

TGA data의 해석

Polyphenylene과 이것의 copolymer의 열안정성을 조사하기 위하여 TGA를 측정하였다. Fig. 13과 Fig. 14의 TGA thermogram 결과로부터 알 수 있듯이 중합온도가 높을 수록 생성물의 열안정성이 증가하였으며 poly(1,3-DEB)가 공중합체보다 열안정성이 좋은 것은 공중합체보다 가교도가 크게 때문이다. 이러한 현상은 일작용기인 phenylacetylene의 양이 증가된 공중합체의 열안정성이 저하되는 것으로 설명할 수 있다. 1,4-DEB와 phenylacetylene의 몰비 1 : 2로 중합한 공중합체의 char yield는 950°C

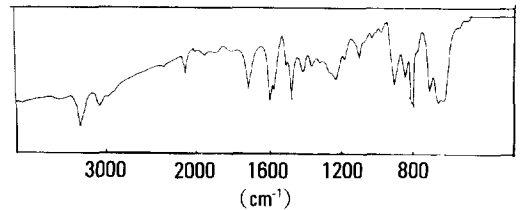


Fig. 11. IR spectrum of poly(1,3-DEB) synthesized at 130°C for 2 hours.

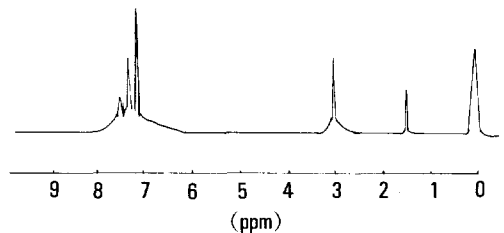


Fig. 12. ¹H NMR spectrum of poly(1,3-DEB) synthesized at 130°C for 2 hours taken in CDCl₃.

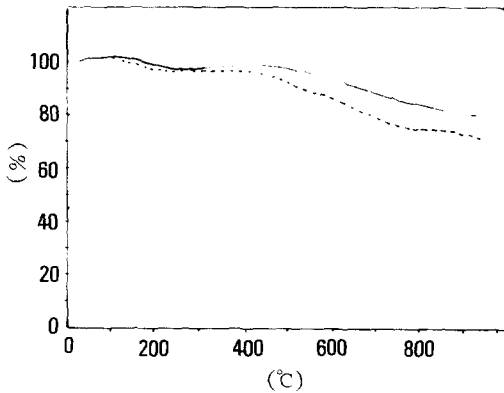


Fig. 13. TGA diagram of poly(1,3-diethynylbenzene) solid line : at 160°C, dashed line : at 130°C.

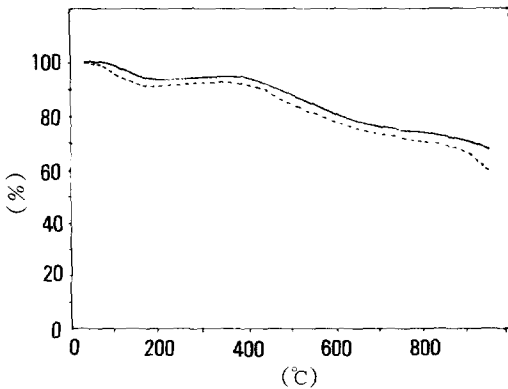


Fig. 14. TGA diagram of copolymer of 1,4-diethynylbenzene and phenylacetylene(rate 1 : 2). solid line : at 160°C, dashed line : at 130°C.

에서 60~74%, homopolymer인 poly(1,3-DEB)는 73~80%로 매우 높았다.

Polyphenylene을 경화시킨 후 TGA를 측정하면 더 높은 char yield를 얻을 것으로 예상하고 있으며, 이 고분자의 경화 mechanism은 epoxy수지나 phenolic수지 경우와는 상이하므로 여러가지 선행 연구가 요구되어 진다.

결 론

Divinylbenzene mixture에 브롬을 첨가반응시켜서 DEB의 합성에 필요한 반응물질인 녹는점이 155~157°C인 1,4-BDEB과, 녹는점이 62~64°C인 1,3-BDEB을 합성하였다. 1,4-BDEB을 potassium t-butoxide와 반응시켜서 녹는점이 92°C인 1,4-DEB를 얻었고, 1,3-BDEB로 부터 유사한 방법으로 1,3-DEB를 합성하였다.

1,4-DEB을 열중합하면 반응속도가 빠르고 가교도가 높아서 용해되지 않는 검은색의 생성물을 얻었지만, 1,3-DEB인 경우 반응속도가 약간 느려서 클로로포름에 용해되는 polyphenylene을 얻을 수 있었다. 1,4-DEB과 PA을 공중합시켜서 공중합체를 얻었다.

공중합체보다는 가교도가 높은 poly(1,3-DEB)의 열안정성이 좋았고 중합온도가 높을수록 열안정성이 증가하였으며 950°C에서 char yield가 60~80%로 매우 높았다.

참 고 문 헌

1. A. S. Hay, *J. Org. Chem.*, **25**, 637 (1960).
2. N. Bilow, A. L. Landis, W. B. Austin, D. D. Woolley, *SAMPE Journal*, 1982.
3. Deiuchat, *Annales der chimie*, **11**(1), 247-9 (1934).
4. S. S. Grazhulene, V. I. Chaplygin, and L. A. Musikhin, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **48**, 1121 (1975).
5. F. I. Hurwitz, L. H. Hyatt and L. D. Amore, *Polymer*, **29**, 184 (1988).
6. L. M. Levites, *Khim, Volokna*, **5**, 18 (1981).
7. Yu. K. Kirilenko, *Vysokomol. Soedin., Ser., B*, **24** (1), 45-7 (1982).