

가교기를 함유한 PPTA, Poly(*p*-phenylene terephthalamide), 공중합체의 합성 및 열적성질

박 해 대 · 권 이 영 · 김 지 흥[†]

성균관대학교 공과대학 화학공학과

(1996년 2월 28일 접수)

Synthesis and Thermal Properties of Cross-linkable Copolymers of PPTA, Poly(*p*-phenylene terephthalamide)

Hae Dae Park, Lee Young Kwon, and Ji-Heung Kim[†]

Department of Chemical Engineering, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received February 28, 1996)

요약: 고강도 내열성 고분자인 poly(*p*-phenylene terephthalamide) PPTA의 비교적 약한 압축 물성을 개선하기 위한 분자 개질의 한 방법으로서 고온 가교 그룹을 함유한 PPTA 공중합체를 합성하고 그들의 열적성질을 조사하였다. 가교그룹은 terephthaloyl chloride와 유사한 반응성을 갖는 1,4-bis(1-chloro-2,2-dicyanovinyl)benzene을 PPTA 중합에 공단량체로 사용하여 공중합을 통해 도입되며 약 350 °C 전후에서 열적 가교반응을 유도한다. 서로 다른 함량의 공단량체를 함유한 일련의 공중합체를 합성하여 그들의 열적성질을 DSC와 TGA를 통해 조사하고, 가교반응에 따른 분자구조의 변화를 IR과 용해도의 차이로부터 분석하였다.

ABSTRACT: To improve the relatively low compressive strength of well known poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA or Kevlar) as a high-performance extended-chain polymer, PPTA copolymers containing crosslinkable group were prepared and their thermal properties were examined. Crosslinkable moiety was introduced to aramid backbone by using a comonomer, 1,4-bis(1-chloro-2,2-dicyanovinyl)benzene, possessing a similar reactivity with terephthaloyl chloride, in the typical low-temperature solution polymerization. The resulting polymers undergo crosslinking 'curing' reaction at 300~400 °C (max. at about 350 °C) without generation of volatile small molecules. Copolymers with different comonomer content were prepared and their thermal property was studied using DSC & TGA. Also the change in chemical structure accompanying the reaction was observed qualitatively from IR spectroscopy and solubility test.

Keywords: PPTA, cross-linkable group, copolymer, thermal property.

서 론

본 연구의 목적은 자동차, 복합재료, 우주항공 등 첨단 산업용 핵심 고성능 고분자 섬유로서 여러 산업 분야에 활발히 응용되고 있을 뿐 아니라 그 수요가 점차 신장되고 있는 아라미드, Kevlar의 분자 개질

을 통해 그 물성을 보완하기 위한 기초 연구를 수행하는데 있다.

각종 산업의 경량화, 고성능화의 추세에 따라 1960년대부터 종래의 금속, 무기재료 등을 대체할 수 있는 새로운 구조재료로서 여러 가지 특수 엔지니어링 플라스틱과 함께 초강력 섬유로서 아라미드

(Kevlar), 방향족 헥테로 고리 함유 PBZX, 탄소 섬유 등이 개발되어, 특히 1980년대 이후 자동차, 우주항공, 전기 전자 등 첨단 산업 분야에서의 고성능, 고기능화 추세가 가속화됨에 따라 이들 재료들이 광범위하게 활용되고 있다. PPTA, poly(*p*-phenylene terephthalamide), 아라미드 섬유는 70년대초 미국 DuPont 사에 의해 Kevlar란 상품명으로 개발 상업화되어 가장 오랫동안 사용해 온 대표적인 고성능 고분자 소재로서 그 기계적 물성, 내열성, 내부식성, 난연성 등 제반 물성이 탁월하여 세계적으로 대략 25 million 파운드가(1987년) 소비된 것으로 보고되었으며 크게는 자동차, 복합재료, 우주항공 3개의 분야가 주 시장을 이루고 있다.¹

현재 PPTA, Kevlar를 비롯한 고성능의 extended-chain, rigid-rod 고분자들은 극히 높은 탄성율(modulus), 100-350 GPa과 인장강도(tensile strength), 2.0-3.5 GPa를 갖는 강인한 섬유를 만들지만 비교적 약한 압축강도(compressive strength ~인장강도의 약 1/10)를 나타내는 단점을 나타낸다.^{2,3} 이들 비교적 약한 압축강도 특성은 이들 물질이 고성능 구조재료로서 광범위하게 응용되는데 제한성을 주고 있으며, 이것은 강한 수직방향의 분자간 인력(lateral interchain interaction)의 결핍에 의해 개개 분자 또는 microfibrils의 파손(buckling)이 용이한데 기인하는 것으로 추측되고 있다.³ 따라서 배향 고분자 쇄의 수직방향으로 공유결합을 도입함으로써, 이상적으로는, 배향된 섬유의 삼차원적 network 구조 개념으로부터 이들 재료의 압축 물성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

앞에서 언급한 바와 같이 PPTA 아라미드 섬유의 단점인 상대적으로 약한 압축 물성을 향상시키는 방안으로 PPTA의 고분자 주쇄에 일정 고온 이상에서 반응성을 갖는 가교반응 그룹(cross-linkable group)을 도입하고자 한다. 한편 뛰어난 인장강도를 얻는데 요구되는 고분자의 높은 배향을 얻기 위해 액정 용액의 dry-jet wet-spinning과 같은 섬유 가공 방법이 이용되므로 이와 같은 가공방법을 사용하기 위해서는 분자간 가교반응은 섬유 방사후 고상(solid state)에서 일어나야 한다. 그러므로 합성된 고분자는 초기의 섬유 가공 단계에서는 반응성이 없는 상태로 있다가 그 이후 단계에서 활성화되어 반응하는 작

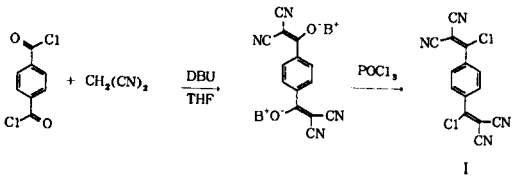
용기를 함유해야 한다. 즉, 방사후 열처리에 의해 가교 반응을 유도하는 분자 설계가 바람직하다. 또한 가교 그룹은 기존의 PPTA 중합 반응 및 공정에 용이하게 도입되어야 하고 고분자의 유방성 액정 성질(lyotropic liquid crystallinity)을 크게 훼손시키지 않고 가교반응이 고온에서 효과적으로 빨리 일어나는 그룹이 되어 바람직할 것이다.

그동안 Kevlar와 PBZT (polybenzobisthiazole) 등 rigid-rod 고분자의 압축물성을 향상시키기 위한 여러 시도가 보고되었으나 현재까지 크게 성공적이지 못하였으며,^{4,5} 최근 Michigan의 Moore 그룹에 의해 가교 그룹으로서 BCB (benzocyclobutene) 구조를 함유한 PPTA 공중합체 제조는 한편 흥미로운 면이 있으나 그 단량체의 합성이 어렵고 많은 단계의 반응을 요하는 단점을 갖고 있겠다.⁶⁻⁸

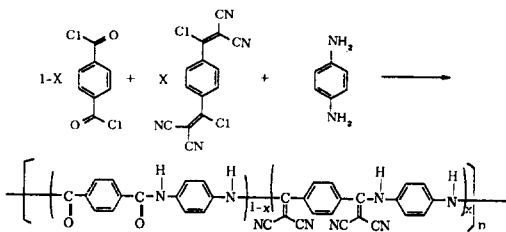
본 연구에서는 nitrile 혹은 cyano 기(-CN)를 함유하고 화학적으로 amide group (-CO-NH-)에 상응하는 dicyanovinyl imino group (-C(=CN)₂-NH-)을 위에서 설명한 PPTA 고분자 주쇄에 도입할 가교 그룹으로 사용할 것이며 이 그룹은 PPTA 중합 시스템에 적절한 공단량체를 합성 사용함으로써 쉽게 PPTA 고분자 쇄에 도입된다. 이 공단량체는 기존 PPTA 중합 또는 공정을 변형시키지 않고 직접 도입이 가능하며, 고분자 쇄의 orientation에는 크게 영향을 주지 않을 것으로 보인다. 그러나 PPTA의 분자 규칙성을 다소 파괴하여 가공시 용액의 액정 안정성에는 어느 정도 영향을 미칠 것으로 사료되나, 가능한 적은 양의 공단량체의 도입으로 그 영향을 최소화하되 충분한 분자간의 가교를 유도할 수 있는 적정 수준의 공단량체 함량이 결정되어야 한다. 본 논문에서는 가교 그룹을 함유한 PPTA 공중합체의 합성과 중합체의 기본적인 열적성질을 조사하였다.

실 험

PPTA의 중합에 도입할 공단량체의 구조와 합성반응을 다음 scheme에 나타내었으며, 공단량체 I은 문헌에 보고된 방법을 개량하여 terephthaloyl chloride (TPC)로부터 두 단계 반응을 거쳐 높은 수율로 합성할 수 있었으며,⁹ TPC와 유사한 반응성을 나타낸다.



위에서 합성된 단량체는 PPTA의 합성 단량체인 TPC와 함께 상대 단량체인 *p*-phenylene diamine (PDA)과 정량적으로 중합에 도입되어 잘 알려진 저온 축합중합 방법으로 NMP, DMAC 등 polar aprotic 용매와 LiCl 등 metal halide 혼합용액에서 중합된다.¹⁰ 단량체 I을 공단량체로 사용한 고분자 합성 반응 scheme을 아래에 나타내었으며, 공단량체의 함량을 변화시켜 일련의 공중합체를 합성하고 공단량체의 함량에 따른 제반 물성 변화와 고온에서의 (> 300 °C) 가교 반응을 IR과 열분석, 그리고 용해도로 부터 조사하였다.



공단량체 합성. 본 연구에서 PPTA 중합 시스템에 도입할 공단량체 I, 즉 1,4-bis(1-chloro-2,2-dicyanovinyl)benzene 화합물을 위에서 나타낸 두 단계 반응으로부터 합성하였다. 먼저 terephthaloyl dichloride와 두 당량의 malononitrile을 THF 용액에서 DBU (1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene)를 염기로 사용하여 축합반응하였으며 이 결과 bisolate-DBU salt를 얻고 메탄올 용액으로부터 재결정하였다(수율 60%). Mp.(DSC) 187 °C, IR (KBr); 2933, 2195(CN), 1649, 1517, 1380 cm⁻¹, ¹H-NMR (DMSO-d₆); 9.65(NH, 2H), 7.52(arom. protons, 4H), 1.5-3.5(protons in DBU, 32H)

다음으로 위의 salt를 POCl₃를 사용하여 CH₂Cl₂ 용액에서 chlorination시킨 다음 flash column chromatography로 분리하고 클로로포름 용액으로부터 재결정하여 무색의 단량체 I을 합성하였다(수

율 75%). Mp.(DSC) 178 °C (Lit. 177-9 °C).

공중합체 합성. 단량체로서 terephthaloyl chloride와 *p*-phenylene diamine은 2회의 sublimation을 통하여 정제하였고, NMP는 CaH₂로 건조시킨 후 진공증류하여 사용하였다. 위에서 합성한 공단량체 I을 PPTA 구조에 도입한 일반적인 공중합체의 합성 반응은 다음과 같다; 질소 inlet, outlet, condenser와 mechanical stirrer을 갖춘 삼구 둥근 플라스크를 flame으로 질소 기류하에서 건조한 후, 미리 정량한 *p*-phenylene diamine과 LiCl를 넣고 정제된 NMP 용매를 가하여 완전히 녹인다. 반응 플라스크를 ice/acetone bath에 장치하고 잠시 후 당량의 terephthaloyl chloride 단량체와 공단량체 I의 일정 조성 혼합물을 직접 반응 플라스크에 정량적으로 주입하여 중합반응을 개시하고(이때 전체 단량체의 농도는 7~8 wt%를 유지하였다.) 중합 혼합물을 서서히 상온으로 승온하여 약 18시간 교반하였다. 중합후 반응물을 과량의 증류수에 침전시키고 glass filter로 여과한 후 메탄올과 증류수로 여러 번 세척하고 진공 오븐(120 °C)에서 24시간 건조하였다(수율 95-99%).

분석. 합성 생성물에 대한 구조 분석을 위해, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)는 UNICAM사의 MATTSON 1000기종을 사용하고, differential scanning calorimeter (DSC)와 thermogravimetric analyzer (TGA)로는 PERKIN ELMER사의 DSC/TGA 7 thermal analysis system을 사용하였다.

합성고분자의 점도 측정은 30 °C에서 Ubbelohde viscometer를 사용하였고 용매는 98% H₂SO₄와 DMF를 사용하였다.

결과 및 고찰

공단량체 I의 서로 다른 함량에 따라 얻어진 공중합체 합성 결과를 중합체의 열분석 결과와 함께 Table 1에 나타내었다. 중합 수율은 95% 이상이었으며, 중합체의 대수 점도치 (inherent viscosity)는 0.55~0.80 dL/g의 범위로 용액 점도로부터 예상되는 중합체의 분자량은 다소 낮은 결과를 얻었다. Fig. 1에 이들 공중합체의 IR 스펙트럼들을 나타내었는데 공단량체의 도입으로 나타나는 2200 cm⁻¹의

Table 1. Characteristics of Copolymers

comonomer content	η_{inh} (H_2SO_4 , 30°C)	5% Wt. decomposition loss temp. (°C)	residual onset temp. (°C)	wt% at 900 °C	ΔH (J/g)
0%	0.80	584	623	37	0
5%	0.57	563	607	43	-18
10%	0.79	590	606	49	-29
15%	0.77	584	604	63	-106
30%	0.66	599	603	63	-116
50%	0.60	571	578	64	-215
100% (1,3-monomer)	0.55*	533	444	81	-471

* Measured at 25 °C, 0.5 g/dL in DMF.

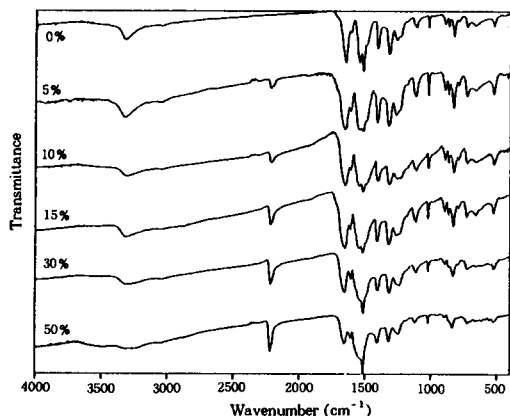


Figure 1. IR spectra of homo and copolymers with different comonomer content.

CN stretching 흡수 밴드로부터 공단량체가 대개 정량적으로 공중합체에 도입되었음을 보여준다. 공단량체의 함량이 증가함에 따라 TGA를 통한 열적 안정성이 약간 감소하는 것을 관찰할 수 있었으나 PPTA 단일중합체와 차이는 거의 무시할 만한 것으로 여겨진다. 한편 900 °C에서 residual weight는 공단량체의 함량이 증가함에 따라 증가하는데 이는 공단량체 구조를 통한 가교반응으로부터 tar yield가 증가하는데 기인할 것이다. Fig. 2에 이들 합성한 단일 및 공중합체의 TGA 곡선을 나타내었다. Fig. 3은 각각 5, 15, 30 mol% 공단량체 함유 공중합체의 350 °C에서 얻은 isothermal TGA 곡선으로 초기의 약 5% 내외의 잔여 용제에 의한 중량 감소 이후에는 거의 수평으로 나타나는 것으로 보아 충분히

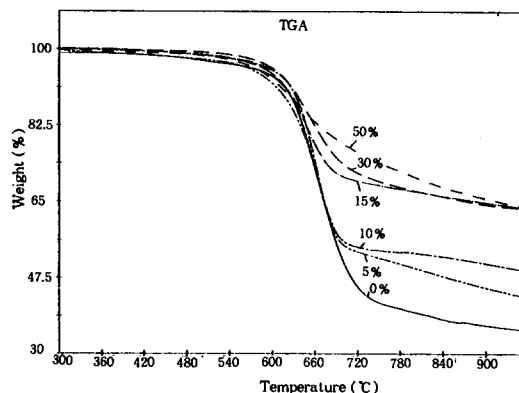


Figure 2. TGA thermograms of homo and copolymers with different comonomer content.

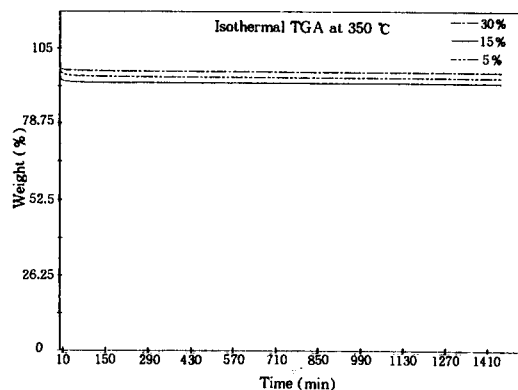


Figure 3. Isothermal TGA thermograms of copolymers with different comonomer content.

열적으로 안정한 것을 볼 수 있다.

서론에서 언급하였듯이 공단량체의 도입으로 고분자 사슬 내에 amide 그룹과 함께 dicyanovinyl imino 그룹이 방향족 벤젠의 결합기로서 형성되는데 이 그룹을 통해 고온에서 고리화를 수반하는 가교반응이 일어나게 된다. 이미 보고된 dicyanovinyl 그룹을 함유한 내열성 고분자에 관한 연구에서 aryl dicyanovinyl imino 그룹은 300 °C 이상의 고온에서 분자내 (intramolecular) 고리화 반응을 통해 amino기와 nitrile기 치환 quinoline 구조로 전환되고 이어서 형성된 amino기 및 아미드 결합의 imino기와 nitrile기 간의 고온에서 연속되는 분자간 (intermolecular) 가교반응으로부터 고분자는 불용, 불용의 network

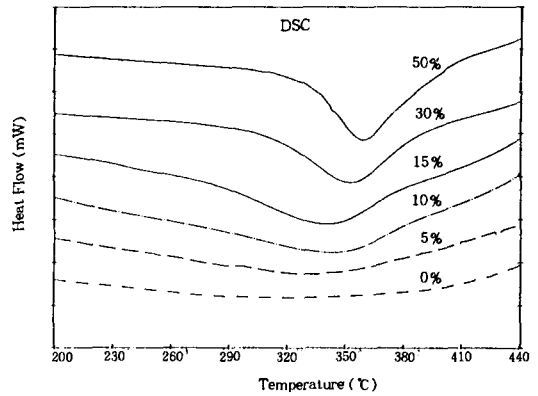
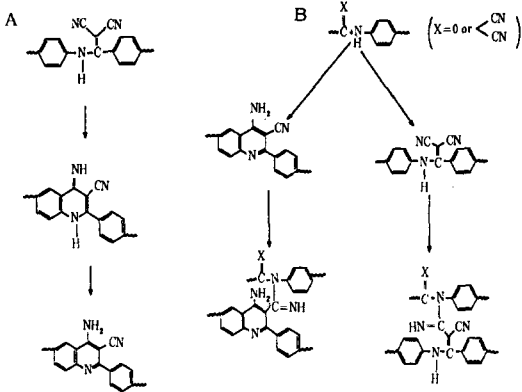


Figure 4. DSC thermograms of homo and copolymers with different comonomer content.

구조로 경화되는 것으로 제안되었다.^{11,12}

위의 열적 반응을 DSC로부터 관찰할 수 있으며, Fig. 4에 합성한 공중합체의 DSC 곡선을 조성에 따라 나타내었다. 반응에 수반되는 발열 전이(exothermic transition)가 약 300~380 °C (maximum 350~360 °C)의 온도 범위에서 일어나며, 이 반응 중에 중합체의 중량의 변화가 일어나지 않는 것은 앞에서 TGA의 결과로부터 확인할 수 있다. Table 1의 마지막 칼럼에 DSC 발열 전이의 면적으로부터 계산된 엔탈피 (ΔH , J/g) 값을 나타내었다. 공단량체의 함량에 비례하여 증가하는 양상을 보여주고 있으며 [참고로 공단량체 함량 100%의 경우는 *p*-phenylene diamine과 상대 단량체로서 1,4-bis(1-chloro-2,2-dicyanovinyl) benzene (위에서 공단량체) 대신에 1,3-치환 단량체를 사용하여 얻은 중합체의 결과치를 언급하였는데 이는 1,4-치환 단량체로부터는 상대적으로 분자량이 높은 중합체를 얻을 수 없었기 때문이며 그 결과치는 유사할 것으로 기대된다.] 위에서 얻은 엔탈피 값들을 중합체의 공단량체 함량에 따라 플롯하여 Fig. 5에 나타내었다. 대개 오차 범위 내에서 직선적인 비례 관계를 보여주며 기술기로부터 대략 환산하면 가교 그룹으로서 dicyanovinyl 그룹의 단위 몰당 약 82 KJ (19.5 Kcal)의 열량에 해당한다.

가교반응에 따른 고분자 구조의 변화를 IR과 용해도의 차이로부터 조사하였다. 서로 다른 공단량체 함량을 갖는 공중합체는 모두 98% 진한 황산에 잘 녹았으며, 30% 이상 함유 공중합체는 NMP와 DMAC에 부분적으로 녹는다. 앞서 DSC 결과로부터

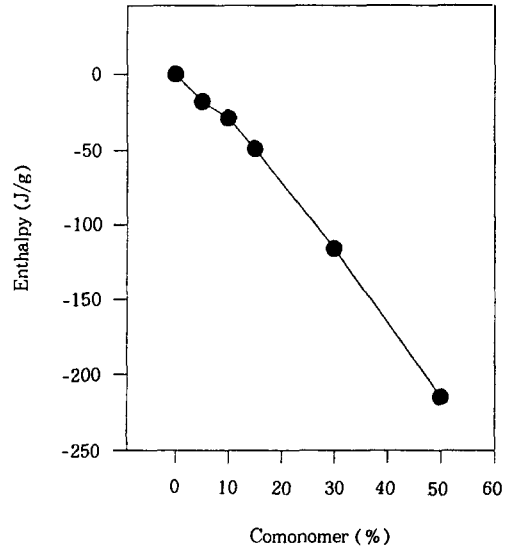


Figure 5. Plot of exothermic reaction enthalpy(ΔH) versus comonomer content.

발열 전이의 maximum이 약 350~360 °C에서 관찰되므로 우선 350 °C를 반응온도로 정하고 합성한 공중합체 시료를 질소하에서 일정 시간 열처리한 후 결과 시료의 98% 황산에 대한 용해도를 조사하였다. Table 2에 이 결과를 나타내었는데 공단량체의 함량이 15% 이상의 경우는 열처리 후 용제에 전혀 녹지 않았다. 10%의 경우는 1시간의 열처리 후 시료가 용제에 녹는 것이 관찰되었는데 이는 가교반응이 이 조건에서 충분히 일어나지 못한 것으로 사료되고, 다

Table 2. Solubility of Copolymers in 98% H₂SO₄

comonomer content(%)	pristine	heat treatment (350 °C)				
		10min	30min	1hr	2hrs	3hrs
0	○	○	○	○		
5	○	○	○(△)	○(△)		
10	○	○	○(×)	○(×)	×	×
15	○		×	×		
30	○		×	×		
50	○		×	×		

○: Soluble, ×: Insoluble, (×): at 375 °C.
(△): at 400 °C, Partially soluble.

시 열처리 시간을 2시간 이상 주었을 때는 시료는 용체에 녹지 않았다. 가교반응의 효율성은 고분자 연쇄의 rigidity 또는 유리전이온도에 의존하게 될 것이며 반응의 진행에 따른 분자의 rigidity 증가가 고려되어야 하므로 어느 정도 충분한 분자쇄 간의 가교반응을 유도하기 위하여는 반응온도와 시간이 서로 상관 관계를 갖게 될 것이다. 즉 10% 공중합체를 375 °C에서 열처리할 경우 10분의 짧은 시간내에 가교가 가능하여 결과의 시료는 황산에 불용성을 나타내었다. 참고로 아라미드 Kevlar의 유리전이온도는 약 375 °C로 알려져 있으므로 공단량체의 함량이 낮은 10% 이하의 경우는 보다 높은 열처리 온도가 요구될 것으로 사료된다. IR을 통하여 위 가교반응 정도를 정성적으로 관찰할 수 있었는데 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 350와 375 °C에서 10% 공중합체의 열처리 시간에 따른 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 공중합체가 함유한 nitrile 기의 특성 흡수 밴드가 2200 cm⁻¹ 부근에 나타나는데 가교반응이 진행되면 그 intensity가 1/2 이하로 감소함을 관찰할 수 있으며 앞서 언급한 바 대로 일정시간 열처리된 시료는 용체에 녹지 않았다. 5% 공중합체의 경우, 보다 높은 온도인 400 °C에서 10분 열처리한 시료는 황산에 잘 녹지 않고 입자가 투명한 겔의 형태로 팽윤하는 상태를 관찰할 수 있었다.

앞에서 설명한 바와 같이 고온 반응성의 가교기를 함유한 PPTA 공중합체는 함량에 따라 효과적인 가교를 얻기 위해 그 열처리 조건이 서로 달라지며, 궁극적으로 이들에 따라 중합체의 기계적 물성이 영향을 받게 됨으로 향후 섬유방사가 가능한 고분자량의 중합체의 합성과 열처리 조건 및 물성 변화에 대한 계속적인 연구가 필요하다.

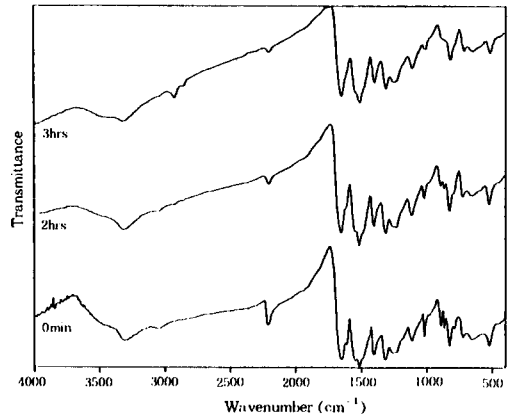


Figure 6. IR spectral change after heat treatment at 350 °C (10%-copolymer).

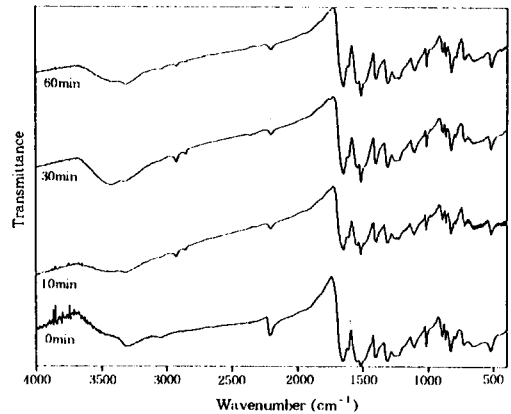


Figure 7. IR spectral change after heat treatment at 375 °C (10%-copolymer).

결 론

Poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA) 중합체에 가교 그룹을 도입하기 위하여 1,4-bis(1-chloro-2,2-dicyanovinyl)benzene을 공단량체로 사용하여 저온 용액중합을 통해 각각 5, 10, 15, 30, 50 mol% 함량의 공중합체를 합성하였다. 중합체의 대수점도 (inherent viscosity) 값은 0.55~0.8 dL/g 이었다. TGA를 통한 분해 온도로부터 공중합체의 열적 안정성은 PPTA와 유사하며, 한편 공단량체의 함량이 증가함에 따라 900 °C에서 residual

weight (tar yield)는 증가한다. 고온에서의 가교반응은 약 350~400 °C 온도 범위에서 효과적으로 일어나며, DSC의 발열 전이 피크로부터 대략 82 KJ/mol의 엔탈피 값을 나타내었다. 공중합체를 각각 350 °C 혹은 그 이상의 일정한 온도에서 일정 시간 열처리하여 얻은 시료의 황산에 대한 용해도를 조사한 결과로부터 15% 이상의 공중합체의 경우 350 °C에서 10분 내에 불용의 구조로 전환되고, 10% 공중합체는 350 °C에서 1시간 이상 열처리한 시료가 불용성을 나타내었다. 그러나 열처리 온도를 375 °C로 올렸을 경우에는 10분간 두더라도 황산에 녹지 않았다. 5% 공중합체의 경우는 보다 높은 400 °C에서 10분간 열처리한 시료가 황산에 팽윤하는 것이 관찰되었다. 열적반응에 의한 분자 구조의 변화는 IR 스펙트럼의 $-C\equiv N$ stretching band (2200 cm^{-1})가 반응시간에 따라 줄어드는 것으로부터 정성적으로 확인되었다.

감사의 글: 본 연구는 1994년도 한국학술진흥재단 공모과제 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. H. Yang, "Kevlar Aramid Fiber", John Wiley & Sons, New York, 1992.
2. S. R. Allen, *J. Mat. Sci.*, **22**, 853 (1987).
3. D. C. Martin and E. L. Thomas, *J. Mat. Sci.*, **26**, 5171 (1991).
4. W. J. Sweeny, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **30**, 1111 (1992).
5. M. Dotrong, M. H. Dotrong, and R. C. Evers, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **65**, 38 (1991).
6. L. J. Markoski, K. A. Walker, G. A. Deeter, G. E. Spilman, D. C. Martin, and J. S. Moore, *Chem. Mater.*, **5**, 248 (1993).
7. K. A. Walker, L. J. Markoski, and J. S. Moore, *Synthesis*, 1265 (1992).
8. T. D. Dang, C. S. Wang, W. E. Click, D. C. Martin, K. A. Deeter, J. S. Moore, D. M. Husband, and F. E. Arnold, *Polym. Prepr.*, **36**(1), 455 (1995).
9. J. A. Moore and D. R. Robello, *Macromolecules*, **22**, 1084 (1989).
10. T. I. Bair, P. W. Morgan, and F. L. Killian, *Macromolecules*, **10**, 1396 (1977).
11. S. Y. Kim, Ph.D. Thesis, Rensselaer Polytechnic Institute (USA), 1989.
12. J. A. Moore and S. Kaur, *Polym. Prepr.*, **33**(1), 1026 (1992).