

불소계 방향족 폴리아미드 필름의 제조 및 그의 고온 띠연신

곽미경 · 이종문* · 한성수** · 류원석*** · 김병철*** · 이철주***†

전북대학교 섬유공학과, *고분자공학과, **영남대학교 섬유학부, ***한국과학기술연구원 고분자 연구부
(1996년 4월 27일 접수)

Properties of Fluoro-Containing Aromatic Polyamide Film and Its High Temperature Zone Drawing

Mi Gyoung Kwag, John Moon Rhee*, Sung Soo Han**, Won Seok Lyoo***, Byoung Chul Kim***, and Chul Joo Lee***†

Dept. of Textile Engineering, Chonbuk National University

*Dept. of Polymer Science and Technology, Chonbuk National University

**Dept. Textile Engineering, Yeungnam University

***Division of Polymer Researches, Korea Institute of Science and Technology

(Received April 27, 1996)

요약: 불소계 방향족 폴리아미드 중합체를 얻기 위하여 디아민 단량체인 4,4'-diamino biphenyl (DABP), 2,2'-dimethyl benzidine dihydrochloride (DBHC) 및 2,2'-bis(trifluoromethyl) benzidine (PFMB)을 합성하였으며 염화이산물인 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(benzoyl chloride) (HPBC)를 합성하였다. 이들 단량체들의 축합중합으로 주사슬에 불소를 함유하는 방향족 폴리아미드 중합체를 합성하였으며 그들로부터 등방성 필름을 제조하였다. 합성된 단량체 및 중합체의 구조를 FT-IR, ¹H-NMR 및 원소분석으로 확인하였으며 열적성질은 DSC 및 TGA로 측정하였다. 이들 중합체들의 용액 점성도는 1.2~1.7 dL/g 였으며 분해온도는 약 450 °C 이상으로 높았다. 제조한 필름들의 분자사슬을 효과적으로 배향시키기 위해 고온 띠연신 방법으로 350 °C에서 1회 띠연신하여, PFMB/HPBC 필름으로부터 연신하중 100 MPa에서 최대연신비 4.2를 얻었다. 연신된 필름들의 복굴절은 0.019~0.036의 값을 나타내었으며, 인장성질은 연신비의 증가에 따라 증가하였고 PFMB/HPBC 필름을 연신함에 의해서 최대 인장강도 0.35 GPa 및 최대 인장탄성률 8 GPa인 연신필름이 얻어졌다. 광각 X-선 회절분석 결과 최대 연신된 필름의 결정배향지수는 0.9 이하였다. 반면에 최대 복굴절 값은 0.035 이상의 큰 값을 나타냄으로써 이 필름들의 배향 거동은 비결정 배향이 우세함을 확인하였다.

ABSTRACT: In order to drive in fluoro-containing aromatic polyamide 4,4'-diamino biphenyl (DABP), 2,2'-dimethyl benzidine dihydrochloride (DBHC), and 2,2'-bis(trifluoromethyl) benzidine (PFMB), respectively, were synthesized as diamine components, and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(benzoyl chloride) (HPBC) was synthesized as diacid chloride. Aromatic polyamides having fluoro moieties in the main chain were prepared by polycondensation reaction of these monomers, and isotropic films were made from them. The structure of these monomers and polymers were determined by FT-IR, ¹H-NMR and elemental analyses. Their thermal properties were characterized by DSC and TGA. The polymers had inherent viscosities of 1.2~1.7 dL/g, and *T_d* was over 450 °C. In order to orient molecular chain of films prepared, high temperature zone drawing method was applied at 350 °C. The draw ratio up to 4.2 was achieved by drawing PFMB/HPBC film with drawing stress of 100 MPa. Birefringence of the drawn film showed the value of 0.019 ~ 0.036. Tensile

properties of the film increased with an increase in the draw ratio. Also, the maximum tensile strength and modulus of film up to 0.35 GPa and 8 GPa, respectively, were achieved by drawing PFMB/HPBC film. Crystal orientation index of the drawing film was below 0.9 as determined by wide angle X-ray diffraction analysis. On the other hand, maximum birefringence of over 0.035 was observed. From these facts, it was identified that the effect of amorphous orientation is more predominant than that of crystal orientation.

Keywords: fluoro-containing aromatic polyamide film, high-temperature zone drawing, amorphous orientation.

서 론

방향족 폴리아미드 - 통칭 아라미드 (aramid) - 섬유는 분자쇄의 강직성이 가장 큰 파라페닐렌디아민 (PPD)과 테레프탈산클로라이드 (TPC)의 축합중합 (polycondensation) 고분자인 폴리아라페닐렌테레프탈아미드 (PPTA)로 대표되고 있는데 이 중합체는 중합체 주쇄에 아미드기 (amide groups)의 강력한 수소결합 (N-H)을 가지고 있다.^{1,2} 아라미드 섬유는 이와 같은 그 구조상의 특징으로 인해 높은 인장강도와 인장탄성률, 뛰어난 내열성, 절연성 및 내마모성 등 우수한 물리적 성질을 가지고 있어 고성능이 요구되는 첨단 산업분야에서 많이 사용되고 있으며 유망한 소재로 꼽히고 있다.^{3,4} 그 응용예를 형태별로 보면 섬유형태가 주로 이용되고 있으며 여러 가지 우수한 물성중에서도 특히 높은 인장강도, 인장탄성률 및 뛰어난 내열성을 주로 이용한다. 현재까지 주로 섬유소재로 많이 이용되어온 아라미드 소재는 향후에도 섬유와 필름 형태의 사용이 주종을 이룰 것으로 여겨지나 최근에는 특수한 용도의 필름소재 개발이 연구되어지고 있다. 고강도만을 강조하여 직선상 강직쇄의 아라미드를 주요 연구대상으로 했던 초기의 아라미드 연구에서는 그 성형방법이 액정상태를 거쳐야 하고 용매로 사용한 무기산과 고매향의 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 기저필름, 분리막 소재, electric capacitor 등의 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 ether linkage를 함께 도입하여 중합용매에 대한 용해성을 크게 향상시켰다. 이 섬유는 중합용액을 직접 방사한 후 고도의 후연신을 통하여 고강도, 고탄성률을 보유하도록 제조되고 있다.^{5,6} 또다른 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 폴리아미드 등방성 중합용액으로부터 제조된 필름은 필름의 두께가 매우 얇고 표면이 균일하도록 하기 위해서 이축 연신이 필수적으로 요구된다. 그러나 이축 연신을 할 경우 방향족 폴리아미드는 열연신 온도가 매우 높아 대부분의 경우 고온 열연신에 의한 필름의 피브릴화가 일어나므로 기계적 물성의 저하를 초래하게 된다.⁷

한편, 락트아미드 미연신 시험편에 일정한 하중을 가한 상태에서 락트아미드 시험편의 아래에서 위로 일정한 속도로 이동시켜 락트아미드 내에서 급격한 변형을 일으키게 하여 연신시키는 것으로 Yamada,⁸ Kunkuki⁹⁻¹² 및 Kim^{13,14} 등에 의하여 주로 폴리에틸렌이나 폴리비닐알코올같은 유연체 고분자로 이루어진 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 락 부분에서만 집중적으로 작용하므로 많은 결정핵의 생성을 억제할 수 있고, 또 분자 사슬의 뒤접힘(back folding)을 방지하여 완전히 펼쳐진 분자사슬(fully extended chain)을 쉽게 형성할 수 있다. 이렇게 만들어진 시험편은 열적 안정성이 크고 섬유뿐만 아니라 그 외 모든 고분자 재료에 적용할 수 있으며 화학 약품을 쓰지 않는다는 장점이 있다.

이 연구에서는 benzidine rearrangement와¹⁵⁻¹⁷ Ullmann 반응을¹⁸ 이용하여 para 형태로 벤젠고리가 연결되어 있는 강직한 구조의 4,4'-diamino biphenyl (DABP)과 para 형태로 벤젠고리가 연결되어 있지만 인접한 벤젠고리 ortho 위치에 각각 부피가 큰 -CH₃-와 -CF₃-가 있어 서로의 입체 장애에 의해 벤젠고리의 planar한 배열을 억제할 수 있도록 2,2'-dimethyl benzidine dihydrochloride (DBHC), 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine (PFMB)을 다량 단량체로 합성하여 사용하고 이들을 불소(F)를 다량 함유하고 있는 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) bis(benzoyl chloride) (HPBC)와 중합시켜 중합체를 얻어내어 이로부터 필름을 제조하였다. 이렇게 제조된 필름은 가능한 한 필름의 피브릴화를 줄이고 균일한 표면구조를 갖는 얇은 필름을 얻는데 있어서 기존의 고온 락연신법보다 상대적으로 우수한 방법이라 알려진 고온 락연신법을 이용하여 연신하였다. 고온 락연신법에 의해 연신된 필름들의 연신변수들(연신하중 및 연신온도)에 대한 락연신 거동을 고찰하고 그 물리적 성질 및 배향거동의 특성을 해석하였다.

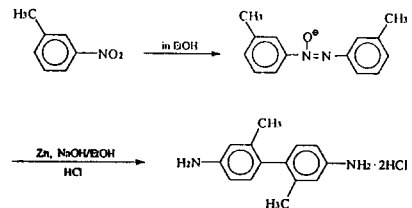
실 험

시 약. 단량체 합성에 있어서 출발 시약인 hydrazobenzene (동경화성), m-nitrotoluene (Aldrich Chem. Co., Ltd.), 2-bromo benzotrifluoride (Aldrich Chem. Co., Ltd.) 및 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(benzoic acid)(Aldrich Chem. Co., Ltd.)는 특급 시약을 정제없이 그대로 사용하였다. N-methyl pyrrolidone (NMP) (Aldrich Chem. Co., Ltd.)은 200 °C에서 24시간 동안 건조시킨 염화칼슘

을 넣고 밤새 교반한 뒤 감압 하 45 °C에서 증류한 후 데시케이터에 보관하여 사용하였고 퍼리딘(약리화학)도 1급 시약을 같은 방법으로 정제, 보관하여 사용하였다. 구리(Aldrich Chem. Co., Ltd.)는 EDTA (Aldrich Chem. Co., Ltd.)로 활성화시켜 사용하였으며 그밖의 시약으로는 시판 1급 및 특급품을 그대로 사용하였다.

4,4'-Diamino biphenyl (DABP). Benzidine rearrangement를¹⁵⁻¹⁷ 이용하여, hydrazobenzene 25 g이 용해된 약 270 mL의 에테르 용액을 5 °C로 냉각된 20% 염산용액 300 mL(1:1)에 서서히 적하시켰다. 적하할 때마다 베이지색의 침전이 형성됨을 확인하였고 적하가 모두 끝난 후에 농염산 190 mL를 더하고 반응 용액을 얼음물에서 2시간 가량 그대로 방치하였다. 반응 혼합물인 benzidine hydrochloride를 여과하여 과량의 희석 염산과 에테르로 수회 세척한 후 끓는물 600 mL에 충분히 용해, 여과하여 불순물을 제거하였다. 10% 수산화나트륨 용액 140 mL에 과량의 얼음을 넣고 교반하면서 상온으로 냉각시킨 여과액을 서서히 부어 침전을 생성시키고 이것을 여과, 수세한 후 60 °C에서 진공 건조하고 에탄올로 재결정하여 DABP를 얻었다(녹는점 127~128 °C, 수율 83.5%).

2,2'-Dimethyl benzidine dihydrochloride (DBHC)¹⁵⁻¹⁷ (Scheme 1). m-Nitrotoluene 200 g을 에탄올 200 mL에 넣고 환류 교반하였다. 열원을 제거하고 교반하면서 아연 분말 150 g을 투입하고 수산화나트륨 에탄올 용액 (30 g/65% EtOH 150 mL)을 조심스럽게 서서히 부가한 후 아연 분말 150 g을 소량씩 여러 번에 걸쳐 투입하고 혼합액을 약 2시간 동안 환류 교반시켰다. 여기에 20% 염산 2400 mL를 한방울씩 조심스럽게 적하시키면서 초과량의 아연



Scheme 1. Synthesis of DBHC.

분말을 완전히 녹이기 위해 가열은 계속 행해주었다. 반응을 충분히 시킨 후 열원열 제거하고 교반을 멈추고 24시간 동안 그대로 방치하였다. 생성된 연노란색의 침전물을 여과하고 다시 과량의 뜨거운 물에 충분히 용해시킨 후 charcoal을 통해 불순물을 제거한 여과액에 과량의 농염산을 부가하여 침전을 얻었다. 이것을 여과하고 60 °C에서 진공 건조하여 DBHC를 얻었다(수율 88.3%).

2-Bromo-5-nitrobenzotrifluoride. 2-Bromobenzo-trifluoride 250 g (1.11 mol) 과 황산 (95 %) 300 mL를 넣고 질산 (60%)/황산 (98%)의 1/1(v/v) 혼산 200 mL를 5-10 °C로 온도를 유지하며 2시간 동안 서서히 가하였다. 반응종료 후 과량의 얼음물에 부어 얻은 생성물을 여과하고 충분히 수세한 후 상온에서 진공건조하여 진한 노란색의 침상결정을 얻었다(녹는점 37-38 °C, 수율 96.2%).

2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-dinitro-1,1'-bi-phenyl¹⁸ (Scheme 2). 황성화시킨 구리 45 g (0.0708 mol), 2-bromo-5-nitrobenzotrifluoride 50 g (0.185 mol) 및 디메틸포름아미드 100 mL를 넣고 5시간 동안 환류 교반시켰다. 반응혼합물을 여과하여 구리를 제거하고 거른액을 상온으로 냉각시키고 과량의 물에 부어 생성물을 얻었다. 생성물을 60 °C에서 진공 건조한 후 석유에테르로 추출하고 재결정시켜 연노란색의 생성물을 얻었다(녹는점 138-140 °C, 수율 71%).

2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine (PFMB) (Scheme 2). 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-dinitro-1,1'-biphenyl 15 g (0.039 mol), 에탄올 50 mL 및 stannous chloride dihydrate 63 g을 넣고 상온에서 교반하면서 염산 (35%) 80 mL을 서서히 적하한 후 밤새 환류, 교반시킨 다음 상온으로 냉각시켰다. 진공감압 하에서 에탄올을 제거한 잔존물에 증류

수를 붓고 20% 수산화나트륨 수용액으로 중화시킨 후 여과, 건조하였다. 얻어진 생성물을 아세톤으로 추출하고 이것을 130-140 °C에서 승화시켜 순수한 PFMB를 얻었다(녹는점 178 °C, 수율 59.4%).

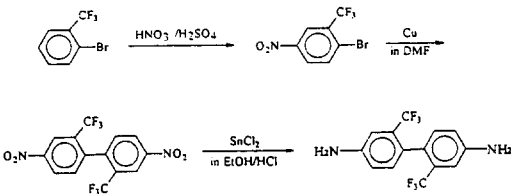
4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)bis(benzoyl chloride) (HPBC). 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)bis(benzoic acid) 10 g을 thionyl chloride 200 mL에 투입하고 80 °C에서 환류교반한 후 상온에서 과량의 thionyl chloride를 휘발시켜 제거하고 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(benzoyl chloride)를 얻었다. 이것을 감압증류로 정제하여 하얀색의 순수한 HPBC 결정을 얻었다(수율 86.1%).

축합중합. 아라미드 단독중합 및 공중합에 있어 일반적인 방법인 알칼리 금속염을 적당량 가입한 3급 아민계를 용매로 하는 저온용액 중합법을 채택하였다. 교반장치를 갖춘 250 mL 용량의 둥근바닥 플라스크에 질소를 유입하며 염화칼슘 (2.5 g/100 mL NMP)을 넣고 교반하면서 50 °C까지 승온시켜 완전히 용해시킨 후 상온에서 diamine 단량체를 투입하고 피리딘 (3.8 mL/0.015 mol diamine)을 첨가하였다. 중합용액의 농도는 6% (w/v)를 기준으로 하였다. 중합 온도를 -5 °C까지 낮춘 후 HPBC를 일시에 가하고 거세게 교반시켰다. 중합 장치의 내부 온도가 더 이상 올라가지 않을 때 bath를 제거하고 상온에 이르도록 방치하여 중합액을 얻었다.

점성도 측정. 중합용액을 메탄올에 침전시켜 여과한 후 60 °C 진공건조기에서 완전 건조시켜 중합체 분말을 얻었다. 얻어진 중합체 0.125 g을 NMP로 용해시켜 총 25 mL가 되게 하였다(0.5 g/dL). 이 용액을 Ubbelohde 점도계를 이용하여 25 ± 0.05 °C에서 통과시간을 측정하였다. 이를 근거로 하여 각 중합체의 대수점성도 (inherent viscosity, η_{inh})를 계산하였다.

적외선 분광분석. 적외선 분광분석을 위해 Midac FT-IR spectrophotometer를 사용하였고 단량체들은 KBr 펠렛법으로, 고분자는 필름법으로 측정하였다. 주사회수는 32회, 분해능은 4 cm⁻¹로 하였다.

양성자 핵자기공명 분광분석. 핵자기 공명 분광분석은 Varian UNITY 200을 사용하였다. 용매로는 단량체에 대해서는 acetone-d₆를 고분자에 대해서는 DMSO-d₆를 공히 사용하였다.



Scheme 2. Synthesis of PFMB.

원소분석. Elemental Analyzer Carlo Erba 1106을 사용하여 단량체와 고분자내의 C, H, N 함량을 분석하였다.

열분석. 각각의 중합체를 4~8 mg 취하여 시차주사열량계 (Perkin-Elmer사, DSC-7)로 질소기류 하에서 승온속도를 20 °C/min으로 하여 550 °C까지 측정하였으며, 열중량 분석계 (DuPont사, TGA 2950)로 질소기류 하에서 승온속도 10 °C/min으로 하여 측정하였다.

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

띠연신. 완전히 건조된 필름을 길이 5 cm, 폭 2 cm, 두께 95 μm로 준비하여 350 °C에서 1회 띠연신 하였다.

복굴절 측정. 여러 가지 연신비를 갖는 필름을 편광현미경 (Nikon, Optiphot-Pol104)을 이용하여 546 nm 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, 40 kV, 200 mA의 조건에서 니켈 필터를 통과한 Cu K α 선 ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$)을 이용하여 측정하였다. 방위각 방향으로 필름을 360° 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 인장탄성율을 구하였다. 연신비를 달리하여 제조된 길이 4 cm, 폭 5 mm의 필름을 5 cm/min의 cross head 속도로 개별 시료당 10회 인장시험을 실시하여 얻은 10개의 응력-변형률 곡선들의 초기 5% 이내의 변형률에서의 기울기들을 평균하여 인장탄성율을 구하였다.

였다.

결과 및 고찰

이 연구에서 합성한 단량체 DABP, DBHC, PFMB 및 HPBC의 합성여부를 FT-IR, ¹H-NMR, 원소분석 및 녹는점 측정으로 확인하였다.

DABP와 DBHC는 각각 hydrazobenzene과 m-nitrotoluene을 출발물질로 하여 benzidine rearrangement 반응을 통해¹⁵⁻¹⁷ 얻었으며, PFMB는 출발물질인 2-bromobenzotrifluoride를 니트로화시켜 2-bromo-5-nitrobenzotrifluoride를 얻고 이를 coupling시켜 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-dinitro-1,1'-biphenyl을 합성한 후 이 화합물을 다시 환원시켜 얻었다.¹⁸ HPBC는 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(benzoic acid)를 염화티오닐로 염소화시켜¹⁹ 합성하였다.

이들 단량체들의 합성단계별 수율은 60~88% 정도로 비교적 양호했으며 녹는점도 문헌치와 근사했다. 또 원소분석 결과 (Table 1) 실험값이 이론적인 값과 적정 오차범위내에서 일치하고 있으며 IR 분석 [Fig. 1(a) DABP FT-IR(KBr pellet, cm⁻¹): 3346, 3415(N-H Str.); 1610(N-H ben.); 1262, 1345(C-N); 3043, 3194(C-H aromatic); 1494, 1610(C=C aromatic). (b) DBHC FT-IR(KBr pellet, cm⁻¹): 2778~3050(N-H Str., C-H aromatic); 1606(N-H ben.); 3050(C-H Str. methyl); 1493, 1561(C=C aromatic). (c) PFMB FT-IR(KBr pellet, cm⁻¹): 3340, 3446 (N-H Str.); 1635(N-H ben.); 1261, 1340(C-N); 3050, 3226(C-H aromatic); 1061, 1118, 1171(CF₃ Str.); 1446, 1494(C=C aromatic) 및 Fig. 2(a) 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(benzoic acid) FT-IR(KBr pellet, cm⁻¹): 2800~3400(O-H); 1704(C=O carboxylic acid). (b) HPBC FT-IR(KBr pellet, cm⁻¹): 1759, 1778(C=O acid chloride); 974, 1180, 1247(CF₃).] 및 ¹H-NMR 분석 [Fig. 3(a) DABP ¹H-NMR(acetone-d₆, ppm): 4.55(m, 4H, NH₂); 6.67~7.28(s, 8H, aromatic H). (b) DBHC ¹H-NMR(acetone-d₆, ppm): 7.14~7.29(m, 6H, aromatic H); 1.98(s, 6H, CH₃). (c) PFMB ¹H-NMR(acetone-d₆, ppm)

Table 1. Elemental Analysis of Monomers Synthesized

monomer	C	H	N
DABP	78.30(F)	6.56(F)	15.10(F)
	78.26(C)	6.52(C)	15.23(C)
DBHC	58.61(F)	6.37(F)	9.75(F)
	58.95(C)	6.32(C)	9.83(C)
PFMB	52.72(F)	2.93(F)	8.71(F)
	52.50(C)	3.13(C)	8.75(C)
HPBC	47.73(F)	1.79(F)	—
	47.55(C)	1.87(C)	—

* (F) : Found(%), (C) : Calculated(%).

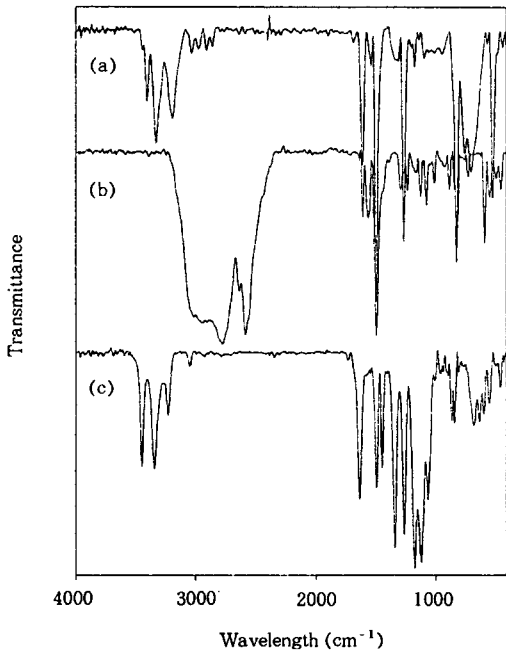


Figure 1. IR spectra of DABP (a), DBHC (b), and PFMB (c).

: 5.12(m, 4H, NH₂); 6.84~7.08(m, 6H, aromatic H.)]의 결과도 특성 피크가 잘 나타남으로써 단량체가 제대로 합성되었음을 확인하였다.

DABP, DBHC, PFMB 및 HPBC를 Scheme 3과 같은 분자식으로 축합반응시켜 방향족 폴리아미드 중합체를 합성하였다. 저온용액중합법은 diamine과 diacid chloride의 구핵치환반응이 급격히 진행되는 발열반응으로서 반응속도가 빠른 경우에는 상대적으로 중합도가 감소하는 경향이 있는 것으로 보고되고

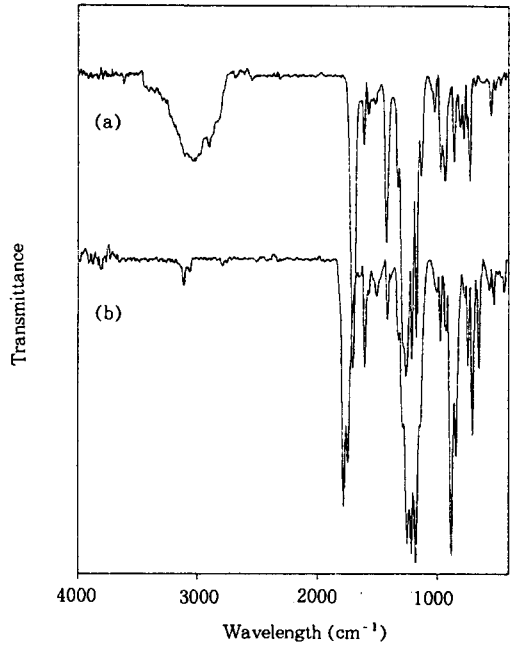
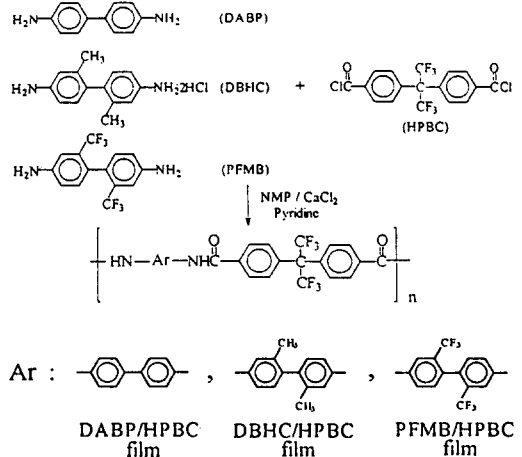


Figure 2. IR spectra of 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(benzoic acid) (a) and HPBC (b).



Scheme 3. Polycondensation.

있으며,²⁰ 고분자량의 중합을 위해 사용하는 알칼리 금속염은 성장하는 고분자쇄를 용액중에서 안정하도록 하여 중합도의 상승을 가능케 하는데 이는 고분자 침전시 사용하는 비용매인 메탄올에 용해된다. 중합 농도는 일반적으로 2.0~3.0 wt%가 적당한 것으로

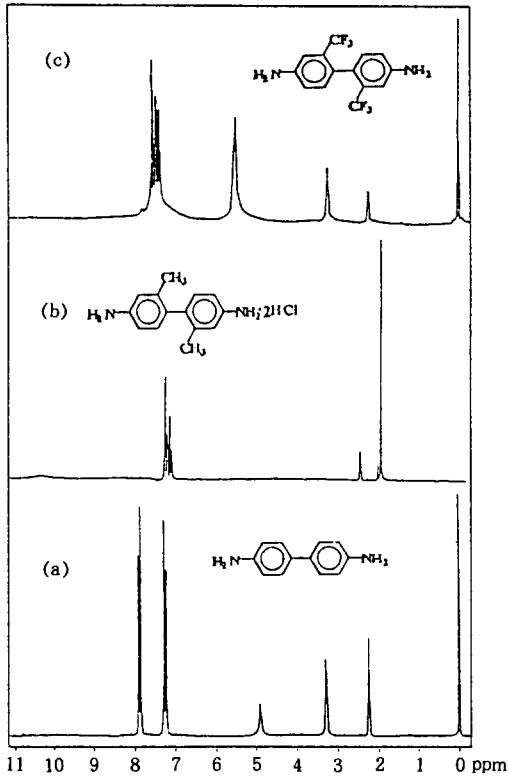


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra of DABP (a), DBHC (b), and PFMB (c).

알려져 있으나²⁰ 이 연구에서 사용한 diamine 및 diacid chloride의 중합체는 pendant group 및 불소를 함유하고 있어 상대적으로 중합용매내에서 안정하리라 판단되어 6.0 wt% 까지 중합농도를 증가시켰다.

합성된 중합체들의 구조는 FT-IR [Fig. 4 (a) DABP/HPBC aramid FT-IR(film, cm^{-1}): 3318, 3443(N-H Str.); 1665(C=O amide); 1405, 1513 (C=C aromatic). (b) DBHC/HPBC aramid FT-IR(film, cm^{-1}): 3043, 3315(N-H Str.); 1666(C=O amide); 1508, 1600(C=C aromatic). (c) PFMB/HPBC aramid FT-IR(film, cm^{-1}): 3307, 3457(N-H Str.); 1671(C=O amide); 1507, 1604 (C=C aromatic).], $^1\text{H-NMR}$ [Fig. 5 (a) DABP/HPBC aramid $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): 7.51~8.08(m, 16H, aromatic H); 10.52(m, 2H, N-H). (b) DBHC/HPBC aramid $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): 7.03~8.07(m, 14H, aromatic H); 2.02(s,

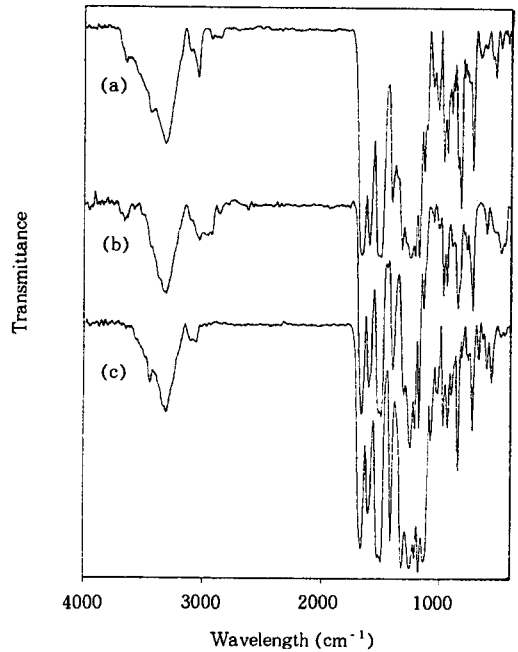


Figure 4. IR spectra of DABP/HPBC aramid (a), DBHC/HPBC aramid (b), and PFMB/HPBC aramid (c).

6H, CH_3); 10.43(m, 2H, N-H). (c) PFMB/HPBC aramid $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): 7.36~8.35(m, 14H, aromatic H); 10.84(m, 2H, N-H).] 및 원소 분석(Table 2)으로 확인하였다. 이들 중합체들의 합성결과를 요약하여 Table 3에 나타내었는데, 중합반응에서의 수율은 89~95%로 양호했으며 용액 점성도는 약 1.2~1.7 dL/g으로 비교적 높은 중합도를 보였다. 용액 점성도 값을 방향족 디아민 단량체를 기준으로 비교하면 DABP>PFMB>DBHC의 순이었다.

DSC(Fig. 6) 및 TGA(Fig. 7)에 의한 열분석 결과 유리전이온도와 결정용융온도는 나타나지 않았으나 약 450 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 분해가 시작되는 것으로 보아 초기분해온도(IDT)값을 기준으로 하여 열안정성을 평가할 때 상당히 높은 열안정성을 나타냄을 알 수 있었다. 합성된 중합체들은 NMP를 용매로 하여 필름 캐스팅하고 이를 건조하여 필름을 제조하였다.

따라서 이 연구에서는 합성한 중합체들로부터 제조한 등방성 방향족 폴리아미드 필름들의 분자쇄를 효

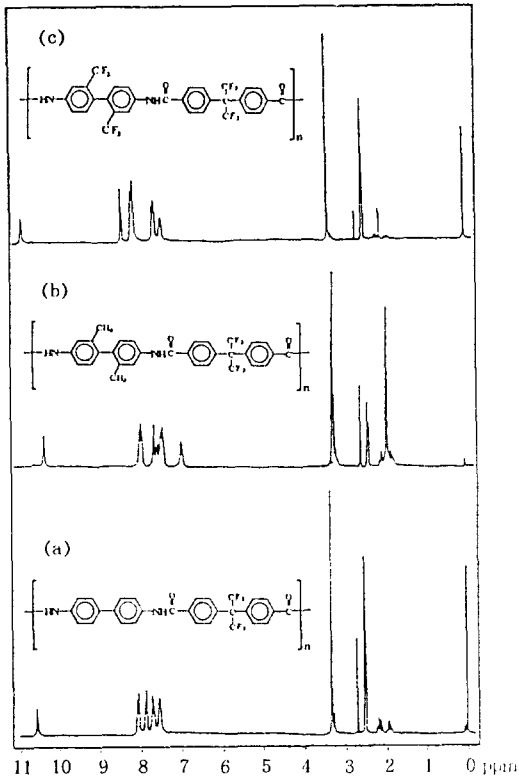


Figure 5. ¹H-NMR spectra of DABP/HPBC amide (a), DBHC/HPBC amide (b), and PFMB/HPBC amide (c).

Table 2. Elemental Analysis of Polymers Synthesized

polymers	C	H	N
DABP/HPBC	62.41(F)	3.71(F)	5.51(F)
HPBC	64.45(C)	3.33(C)	5.19(C)
DBHC/HPBC	64.62(F)	3.29(F)	5.33(F)
HPBC	65.49(C)	3.87(C)	4.93(C)
PFMB/HPBC	53.68(F)	2.31(F)	3.99(F)
HPBC	55.03(C)	2.37(C)	4.14(C)

* (F) : Found (%), (C) : Calculated (%).

과적으로 배향시키기 위하여 분해온도 아래 부근인 350 °C에서 필름들을 띠연신 하였다. Fig. 8은 DABP/HPBC 중합체로 제조한 필름 (DABP/HPBC 필름), DBHC/HPBC 중합체로 제조한 필름 (DBHC/HPBC 필름) 및 PFMB/HPBC 중합체로 제조한 필름 (PFMB/HPBC 필름)들을 350 °C에서

Table 3. Polymerization Condition, Yields, and Inherent Viscosities(IVs) of Polyamides

polymers	monomer concentration (wt %)	yields (%)	IV* (dL/g)
DABP/HPBC	6	95	1.62
DBHC/HPBC	6	89	1.26
PFMB/HPBC	6	93	1.48

* Measured at concentration of 0.5 g/dL in NMP at 25°C.

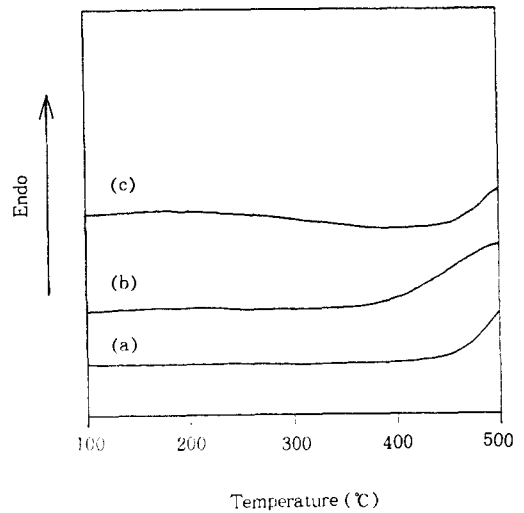


Figure 6. DSC thermograms of DABP/HPBC amide (a), DBHC/HPBC amide (b), and PFMB/HPBC amide (c).

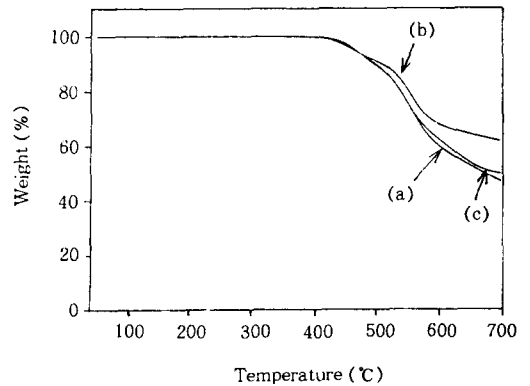


Figure 7. TGA thermograms of DABP/HPBC amide (a), DBHC/HPBC amide (b), and PFMB/HPBC amide (c).

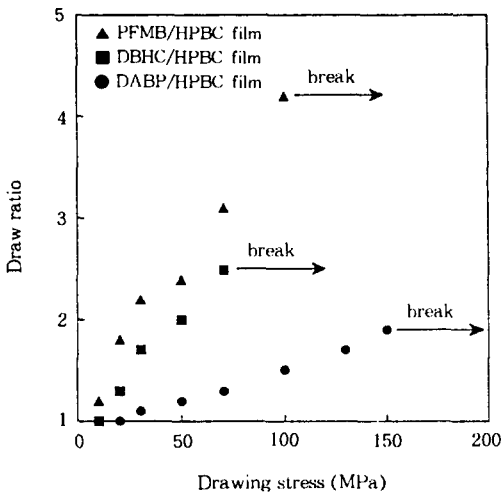


Figure 8. Drawing stress dependence on the draw ratio of aramid film drawn at 350°C.

띠연신하였을 때 연신하중에 따른 연신비를 나타낸 것이다. 연신하중의 증가에 불소를 다량 함유하는 PFMB/HPBC 필름의 연신비의 증가폭이 큰 것을 알 수 있다. 반면에 DABP/HPBC 필름의 경우는 연신하중을 150 MPa 정도까지 크게 하였음에도 불구하고 1.9배 정도까지 밖에 연신되지 않았는데 이는 중합체를 구성하는 성분들중 DABP는 강직하고 직선상의 구조를 가짐으로써, 이것으로 구성되는 고분자 사슬은 더 이상 펼쳐지기에 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.

Fig. 9는 연신비에 따른 3가지 필름들의 분자배향의 변화를 고찰하기 위하여 350°C에서 연신한 필름의 연신비에 대한 복굴절률 보인 것이다. DABP 필름의 경우가 0.035 이상의 가장 높은 복굴절률 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 그의

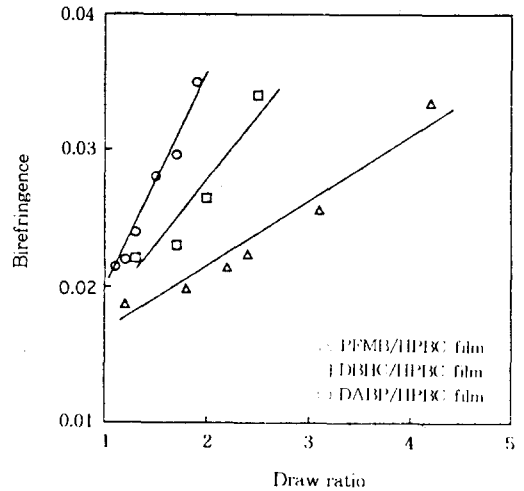


Figure 9. Plots of birefringence of aramid film drawn at 350°C vs. draw ratios.

분자배향을 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

연신비에 따른 인장강도의 변화를 고찰한 것이 Fig. 10인데, 동일 연신비에서는 DABP 단위를 가지고 있는 필름의 경우가 가장 컸으나 최대 강도는 상대적으로 큰 연신비(4배 이상)를 얻은 PFMB/HPBC 필름의 경우가 0.34 GPa으로서 가장 컸다.

Fig. 11은 연신비에 따른 인장탄성율의 변화를 고찰한 것으로서 Fig. 9 및 Fig. 10과 유사한 경향을 보이고 있다. 분자배향이 필름의 기계적 성질, 즉 인장강도나 인장탄성율에 직접적인 영향을 주는 것은 이미 알려진 사실로서 강직한 DABP 단위를 가지고 있어서 필름의 연신비에 따른 배향성의 상승이 큰 필름의 경우가 상대적으로 그렇지 못한 경우보다 인장탄성율의 큰 증가를 보인 반면 최대 인장탄성율은 bulky한 단위를 가지고 있어서 큰 연신비를 낼 수 있었던 PFMB 필름의 경우가 약 8 GPa 정도로서 가장 컸다.

또한 이 연구에서는 띠연신 및 350°C에서 최대 연신된 필름들의 결정배향지수를 구하고자 광각 X선 회절분석을 행하였는데 분석결과 모든 시료에서 결정면의 피이크가 거의 검출되지 않았다. 그러나 복굴절 값은 0.035 이상의 비교적 큰 값을 나타내었고 인장성질도 높은 값을 나타낸 사실로부터 제조된 필름들의 배향거동은 결정배향보다는 주로 비결정배향이 우세함을 예측할 수 있었다.

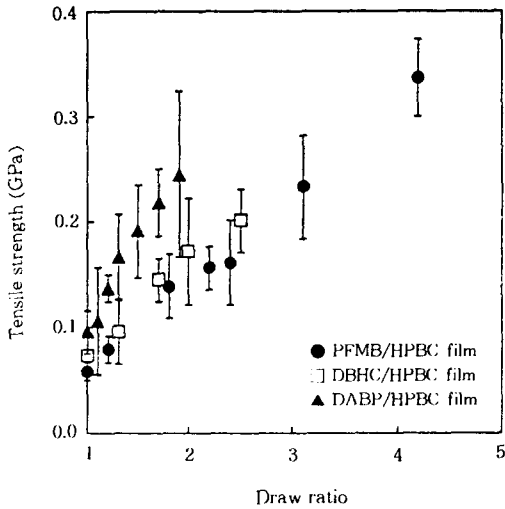


Figure 10. Tensile strength of aramid film drawn at 350°C with draw ratio.

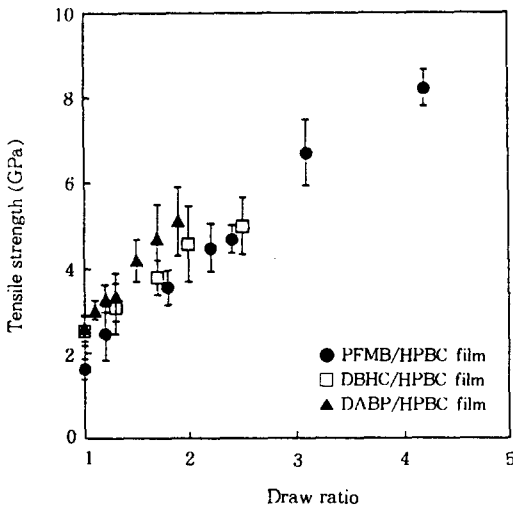


Figure 11. Tensile modulus of aramid film drawn at 350°C with draw ratio.

결론

유기용매에 용해가 가능하고 안정한 등방성 방향족 폴리아미드 중합액을 얻기 위하여 단량체로 DABP, DBHC, PFMB 및 HPBC를 합성하였고, 이들의 저온용액중합에 의해 불소를 다량 함유하고 있는 방향

족 폴리아미드를 89~95%의 수율로 합성하였다. 합성된 중합체들의 용액 점성도는 1.2~1.7 dL/g였으며 DSC와 TGA를 통한 열분석 결과 유리전이온도와 결정용융온도는 나타나지 않았으나 IDT는 400~450°C 및 700°C에서의 잔존질량은 45~64%로 열안정성이 비교적 우수하였다. 이들 중합체들로부터 등방성의 투명한 방향족 폴리아미드 필름을 제조하였다.

제조된 필름들은 연신온도 350°C에서 1회 띠연신되었는데, 연신비는 PFMB/HPBC 필름의 경우가 가장 컸으며 최대 연신비는 연신하중 100 MPa에서 약 4.2배 정도로 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 0.34 GPa 및 최대 인장탄성을 8 GPa 정도의 값을 보였다. 광각 X선 회절분석 결과 필름들은 결정면의 피이크가 거의 검출되지 않았으나 0.035 이상의 비교적 큰 복굴절 값을 가지는 것으로 보아 이 연구에서 사용한 필름들의 배향거동은 비결정배향에 의존함이 예측되었다.

참고 문헌

1. H. H. Yang, "Kevlar Aramid Fiber", p. 1-4, John Wiley & Sons, New York, 1992.
2. H. R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer Synthesis", part A, p. 807-915, Marcel Dekker, Inc., Hamburg, 1992.
3. G. Tesoro, *Polym. News*, **10**, 202 (1985).
4. M. G. Northolt, *Eur. Polym. J.*, **10**, 799 (1974).
5. S. O. Hachioji, Y. N. Hino, K. M. Hino, T. N. Hino, and H. Y. Hino, U. S. Pat. 4,075,172 (1978).
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", p. 214-215, Burgess, Minneapolis, 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).
 19. N. D. Ghatge and S. S. Mohite, *Polyhedron*, **6**(3), 435 (1987).
 20. P. W. Morgan, *Chemtech.*, 316 (1979).