

새로운 고성능 방향족 폴리아미드 섬유(II)

-광학적 이방성 방향족 poly(4,4'-diamino-2'-cyanobenzanilide terephthalamide) 중합방사액의 성질 및 액정 방사에 의한 고강도 고탄성 아라미드 섬유의 제조-

오태진 · 황선영 · 장용석
경북대학교 공과대학 염색공학과

1. 서론

전보[1]에서는 무기염을 함유하는 극성유기용매 dimethylacetamide(DMAc) 또는 N-methylpyrrolidone(NMP) 용액 중에서 시아노기로 치환된 단일 및 공중합 방향족 폴리아미드의 용해성 및 액정 형성에 대해서 조사하고, 그 중에서도 4,4'-diamino-2'-cyanobenzanilide(DACYB)와 terephthaloylchloride(TPC)로부터 얻어진 아라미드 중합체 poly(4,4'-diamino-2'-cyanobenzanilide-terephthalamide)(poly(DACYB/TPC))의 중합성 및 액정의 상평형도에 대해서 검토하였다.

본 논문은 극성유기용매(NMP)중에서 DACYB와 TPC를 저온용액중합시켜 얻은 poly(DACYB/TPC)이방성 액정중합도우프를 그대로 건식분사 습식방사(dry jet wet spinning)를 통하여 새로운 아라미드 섬유 poly(DACYB/TPC)섬유를 제조할때의 최적 방사조건 즉, 중합체의 분자량, 농도 및 방사온도를 이방성 액정 도우프의 상평형도와 유변학적 성질로부터 예측하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2.1 Poly(DACYB/TPC)의 합성

Poly(DACYB/TPC)는 먼저 중간체인 DACYB를 합성하고, 이와 TPC를 저온 중축합법에 의해 반응시켜 제조하였다.

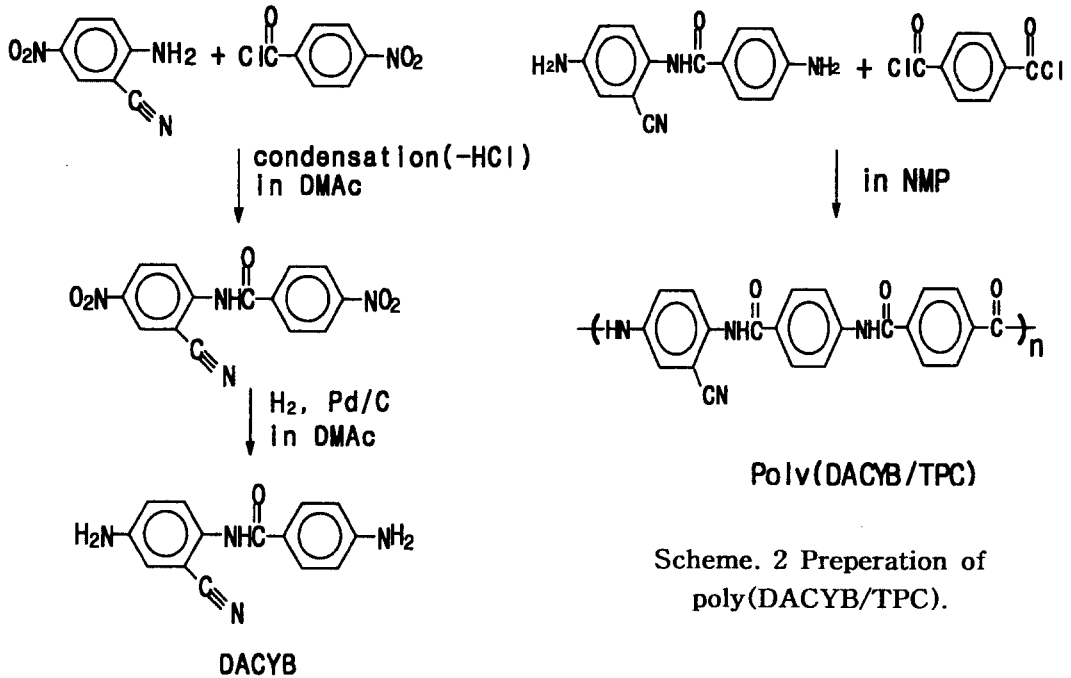
2.1.1 4,4'-diamino-2'-cyanobenzanilide [4-amino-N-(4-amino-2-cyanophenyl)benzamide] [DACYB] 합성

DACYB는 위와 같은 Scheme. 1의 반응경로에 의하여 합성되었다.

2.1.2 Poly(DACYB/TPC)합성 및 이방성 액정중합dope 제조

Poly(DACYB/TPC)는 전항에서 제조된 방향족 디아민 단량체 DACYB를 사용하여 TPC(terephthaloylchloride)와 저온용액중축합법에 의해 반응시켜 제조하였다. 그 제조 방법은

Scheme. 2와 같았다.



Scheme. 2 Preparation of poly(DACYB/TPC).

Scheme. 1 Preparation of DACYB.

2.2 점도측정

고유점도(inherent viscosity, IV η_{inh})는 건조 중합체를 97% H₂SO₄에 용해시키고 Ubbelohde viscometer No.2를 사용하여 30℃에서 측정하였으며 이때 중합체의 농도는 0.12gr/dl로 하였다. Polymer(DACYB/TPC) dope의 평형전단점도는 Brookfield 점도계 model DV II+, HA로 Spindle #7을 이용하여 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 범위내의 온도에서 측정하였다. 동적 점도는 disc-plate형 (반경 25mm, 간격 1.2mm) Rheometric Dynamic Spectrometer를 이용하고 모세관 점도는 Shimazu Flowtester CFT-500C/100C Capillary Rheometer(직경 1mm 구금 L/D=1 및 L/D=10)를 사용하였다.

2.3 상평형도

전보[1]에 따라 직교 편광하에서 편광 현미경으로 관찰하여 구하였다.

2.4 액정 도우프의 광 투과율

액정 도우프의 온도에 따른 광 투과율은 Photodiode (Mettler FP 82)가 부착된 hot stage 편광 현미경(zeiss)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중합체의 분자량

Figure 1은 무기염(LiCl)을 포함한 유기용매(NMP) 내에서의 회수한 poly(DACYB/TPC) 농도에 따른 상변화를 나타내고 있다. 각계에서 액정 형성 영역의 범위를 보면 5-6% LiCl 농도에서 최대 이방성 영역을 나타내고 있다. Figure 2는 회수한 중합체의 분자량이 상변화에 미치는 영향을 알아보기 위해서 최대 이방성 영역을 나타내는 5gr LiCl/100ml NMP 계를 대상으로 고유점도에 따른 농도별 상변화를 나타내었다.

Figure 2에서 보듯이 고유점도 2.9dl/gr에서는 중합체 농도가 18~23.5wt% 범위에 걸쳐 순수한 이방성상을 형성하고 고유점도가 증가하는데 따라 중합체 농도는 감소하며, 고유점도가 8.9dl/gr에서는 12~17wt% 범위에 걸쳐 순수한 이방성상을 보이며, 고유점도가 8.9dl/gr 이상에서는 용해도의 저하로 순수한 이방성을 형성하는 중합체 농도 및 농도범위가 급격히 저하되며 점도 역시 급격히 증가함을 보였다. 따라서 방사용액으로서의 조건을 만족하는 범위 즉 분자량이 높고, 고농도, 저점도를 가지는 영역은 고유점도가 8.9dl/gr 이하 일때가 바람직함을 알 수가 있다. 한편 방사용액으로서의 조건을 만족하기 위한 중합체의 최저 고유점도는 방사용액의 유변학적 성질로부터 예측하였다.

Figure 3에 고유점도 5.5이고 고분자농도가 16.8wt%의 poly(DACYB/TPC) 이방성 액정 용액의 전단속도에 따른 용액의 점성도 변화를 RDS, Capillary Rheometer 및 Brookfield 점도계로 측정하여 지수관계로 나타내었다. 전단 속도가 아주 빠른 영역에서만 전단묽음현상(shear thinning)을 나타내는 등방성 고분자 용액과는 달리 poly(DACYB/TPC) 이방성 액정 용액은 측정된 전 영역에서 전단묽음현상(shear thinning)을 나타내고 있으며, 전단 속도 $10^{-1} \text{rad} \cdot \text{sec}^{-1}$ (RDS) 영역에서 Newtonian 거동을 보이고 있다. 한편 Brookfield 점도계(Spindle No.7)로 측정한 경우는 기울기 -0.0790 (지수법칙의 유동지수 $n=0.921$)로 점도계의 측정범위인 전단속도 $0.5 \sim 10 \text{sec}^{-1}$ 에서 거의 Newtonian 거동을 보여주고 있다(Figure 4). 따라서 본 실험에서는 poly(DACYB/TPC) 이방성 용액의 점도의 분자량 의존성을 알아보기 위해서 Brookfield 점도계를 사용하였다.

다음 Figure 5는 여러 가지 중합도를 갖는 poly(DACYB/TPC) 이방성 용액의 온도에 따른 유동지수를 나타낸 것으로 온도가 증가할수록 Newtonian 거동에서 점차 벗어남을 보여주고 있으나, 40°C 이하에서는 IV에 관계없이 유동지수가 0.8 이상임으로 이 온도 이하에서는 유사 Newtonian 거동을 보인다고 할 수 있다.

다음 Figure 6은 전단속도 2.12sec^{-1} 에서 poly(DACYB/TPC) 이방성 용액의 점도와 중합체의 고유점도를 지수관계로 나타낸 것으로 IV 5.0에서 부터 점도가 급격히 변화됨을 볼 수가 있다. 따라서 poly(DACYB/TPC) 이방성 dope의 섬유형성능은 IV가 5전후가 될 것으로 생각된다.

3.2 이방성 액정 dope의 농도

NMP 유기용매중에서 단량체 DACYB와 TPC를 용액 중합하여 직접 액정중합도우프를 제조할때 poly(DACYB/TPC) 농도가 고유점도의 변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 중합체의 농도가 15.6wt%~19.0wt%가 되도록 단량체의 농도를 변화시켜 얻어진 중합체의 고유

점도를 측정하였다(Figure 7). 중합체의 농도가 19.0wt%일 때는 고유점도가 3.8~4.5, 18.0 wt%에서는 5.0~6.5, 16.8wt%에서는 6~7.6으로 16.8wt%일 때 가장 높은 범위의 고유점도 값을 보였으며, 본 실험의 중합조건에서는 중합체의 농도가 17~18wt%가 가장 적당하였다. 중합체의 농도가 증가할수록 고유점도가 감소하는 것은 중합시 고농도에서는 고분자 사슬의 유동성이 감소하여 반응성이 저하되고 과도한 중합열에 의한 부반응 때문으로 생각된다. 또 동일한 중합체 농도로 중합할 때의 고유점도의 변화가 큰 것은 아라미드 용액 중합은 순간적인 반응임으로 TPC의 투입속도 및 중합용액의 교반상태가 큰 영향을 미치기 때문으로 생각된다. 따라서 생산성을 고려할 때 더 높은 중합체 농도에서 충분히 높은 고유점도를 갖는 중합체를 얻기 위해서는 중합조건을 효과적으로 조절해줄 필요가 있다.

한편 액정방사법, 즉 건식분사습식방사법은 방사구금과 용고육 사이에 공기층을 두어 높은 배율의 연신이 되도록 하는 것이 특징인데 이 목적으로는 방사 dope가 고배율의 연신에 견딜수 있을 정도의 강도를 지녀야 한다. 일반적으로 방사 dope의 강도는 점도에 비례하기 때문에 건식분사습식방사법에서의 dope의 점도는 충분히 높아야 한다. 즉 본 방사시험 결과에 따르면 방사연신이 가능한 dope의 점도는 17~19wt% 농도의 경우 30℃ (2.1sec⁻¹)에서 1500±200poise 이상이었으며, 동일한 중합체에서는 점도가 높을수록 방사성은 우수하였다. 따라서 중합체의 농도는 IV가 5이상이고 dope의 점도가 1500±200poise 이상의 조건이 되도록 조절해 주어야 한다.

3.3 방사 온도

다음 Figure 8은 고유점도 3.3 및 6.0인 poly(DACYB/TPC) dope 점도(중합체 농도 18%(wt))의 온도 의존성을 전단속도에 따라 Arrhenius의 점도와 온도 관계로 나타낸 것이다. 어느 경우이나 40~50℃까지는 온도의 증가에 따라 직선적으로 감소하는 경향을 보이다가 50℃ 이상의 온도에서는 Arrhenius의 점도와 온도의 관계로부터 점도가 오히려 증가하는 경향을 보이고 있다.

다음 Figure 9는 고유점도 별로 온도에 따른 dope의 점도를 나타낸 것으로 고유점도에 관계없이 약 50℃ 이상에서는 Arrhenius의 점도와 온도 관계를 벗어나 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 온도에 따른 점도 증가 현상은 첫째, 온도 상승에 따라 이방성 영역이 등방성 영역으로의 전이와 둘째, 온도 상승에 따라 분자의 열적 운동의 증가로 액정 영역이 분산되어 더 적은 액정 영역을 형성함으로써 더 큰 표면적을 갖게 되어 흐름에 대한 저항의 증가[5]로 가정할 수가 있다.

다음 Figure 10은 중합체 poly(DACYB/TPC)의 농도가 다른 이방성 액정 dope의 직교 편광자하에서의 광학적 투과율 및 비 직교 편광자하에서의 광학적 투과율(투명성)의 온도 의존성을 나타낸 것이다.

직교 편광자하에서 광학적 투과율은 액정 dope의 농도에 관계없이 온도의 증가와 더불어 서서히 감소하여 온도가 약 50℃ 전후에서 급격히 감소하다가 이어 일정한 값을 보인다. 중합체 농도가 12wt% 미만의 경우는 온도의 증가와 더불어 직교 편광자하에서는 광학적 투과율이 감소하지만 비직교 편광자하에서는 오히려 증가하는 경향을 보인다. 직교 편광자하에서는 온도의 증가와 더불어 서서히 등방성 영역이 관찰되다가 90℃ 이상에서는 완전히 검게 되며, 이 온도에서 시각적으로도 반투명 상태에서 완전 투명 상태로 전이 되는 것이 관찰되었다. 이는 이방성 영역이 등방성 영역으로 전이 되기 때문이다.

한편, 중합체 농도가 15wt% 이상인 경우는 온도의 증가와 더불어 직교 및 비 직교 편광자하에서 모두 광학적 투과율은 감소하며 직교편광자하에서 등방성 영역을 관찰하지 못하였고, 시각적으로는 반투명 상태에서 불투명 상태로 바뀌는 것을 관찰하였다. 이는 이방성 dope가 온도의 증가와 더불어 분자의 열적 운동으로 액정 영역이 더 적은 액정 영역으로 분산됨으로 광이 산란되기 때문으로 생각된다.

중합농도가 12~13wt%에서는 온도의 증가와 더불어 직교 편광자하에서는 광학적 투과율이 감소하나 비직교 편광자하에서는 광학적 투과율이 거의 일정함을 볼수 있는데 이는 온도 증가에 따라 이방성에서 등방성으로 전이되는 것과 이방성 영역의 산란이 서로 상쇄되기 때문이며 이방성-등방성 이성분 상태임을 시사하며, 이러한 광학적 투과율 측정은 온도에 따라 상전이 현상을 정확히 알아내는데 이용될수 있을 것으로 생각된다. 따라서 고농도의 이방성 액정 dope의 경우 점도가 온도 증가에 따라 오히려 상승하는 것은 액정 영역의 분산도가 증가되기 때문으로 생각된다.

4. 결론

극성유기용매(NMP)중에서 DACYB와 TPC를 저온용액 중 축합시켜 얻은 poly(DACYB/TPC) 이방성 액정중합 도우프를 그대로 건식 분사 습식방사를 통하여 새로운 아라미드 섬유 poly(DACYB/TPC)를 제조할때의 최적 방사조건을 이방성 액정 도우프의 상평형도와 유변학적 성질로부터 예측한 결과 중합체의 분자량은 고유점도가 5~9인 중합체가 적당하며, 농도는 IV가 5 이상이고 점도가 1500 ± 200 poise(30°C , 2.1sec^{-1}) 이상이어야 하며, 방사 온도는 50°C 이하가 바람직하였다.

참고문헌

- [1] 오태진, 한선주, 김상규, *한국섬유공학회지*, **33**, 814(1996)
- [2] Manachem Lewin(Ed.), "Handbook of Fiber science and Technology" , Vol 3, Part C, pp 367-371, Marcel Dekher, 1993.
- [3] F. p. l. Mantia, "Thermotropic liquid crystal polymer blends" , p 40, Technomic, 1993.
- [4] M. Mortier, P Moldenaer and J. Mewis, *Rheol. Acta*, **35**, 57(1966)
- [5] L. Lawrence Chapoy, "Recent advances in liquid crystalline polymers" , p 173, Elsevier, 1986
- [6] P. J. Collings, "Liquid crystals" , p 101, Princeton Univ. Press, 1990

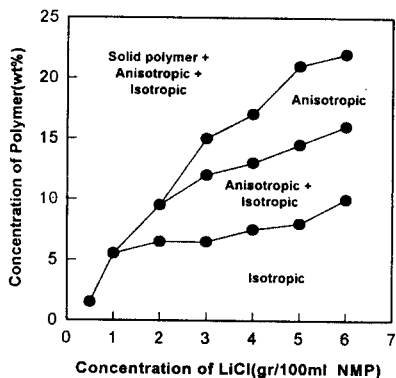


Figure 1. Phase diagram of poly(DACYB/TPC) prepared for the system of LiCl/NMP(IV 6.0)

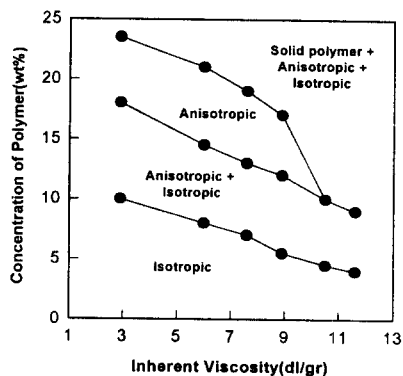


Figure 2. Phase diagram of poly(DACYB/TPC) as a function of inherent viscosity in 5gr LiCl/100ml NMP

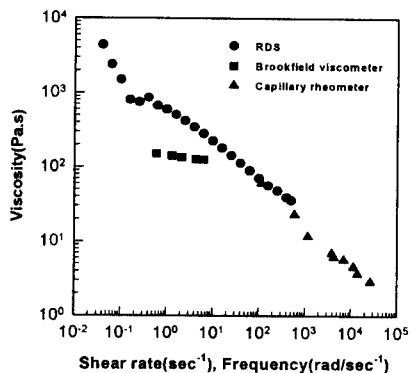


Figure 3. Steady-shear and complex viscosity vs shear rate for poly(DACYB/TPC) anisotropic solution at 30°C(IV 5.5, polymer content 16.8wt%, 4.7% LiCl/NMP)

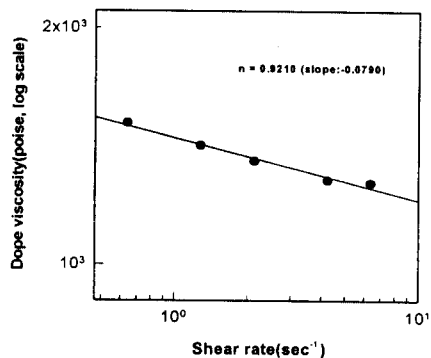


Figure 4. Viscosity versus shear rate for poly(DACYB/TPC) anisotropic dope measured with Brookfield viscometer HA(spindle No.7); inherent viscosity 5.5, polymer content 16.8wt%, temperature 30°C

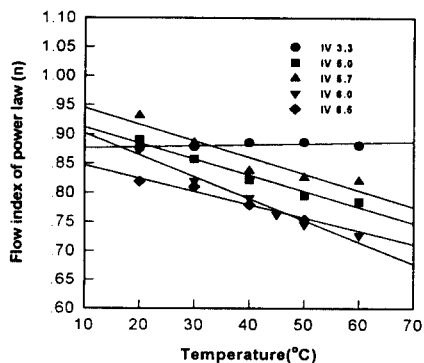


Figure 5. Flow index of power law as a function of temperature for poly(DACYB/TPC) anisotropic dope (polymer content 18% (wt), 4.8% LiCl/NMP, Brookfield viscometer HA, spindle No. 7)

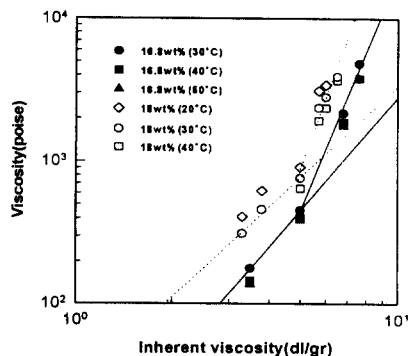


Figure 6. Dependence of inherent viscosity(dl/gr) on shear viscosity(poise) of poly(DACYB/TPC) anisotropic dope of 18.8 and 18% (wt) polymer content at shear rate of 2.12sec⁻¹ at different temperature; Brookfield viscometer HA, spindle No.7

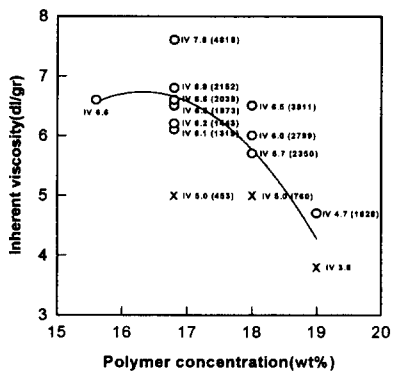


Figure 7. Effect of polymer concentration on inherent viscosity of poly(DACYB/TPC) prepared by polymerization of DACYB with TPC in NMP; o represents a good spinnability and x a poor spinnability and numbers in parenthesis indicate dope viscosity (poise).

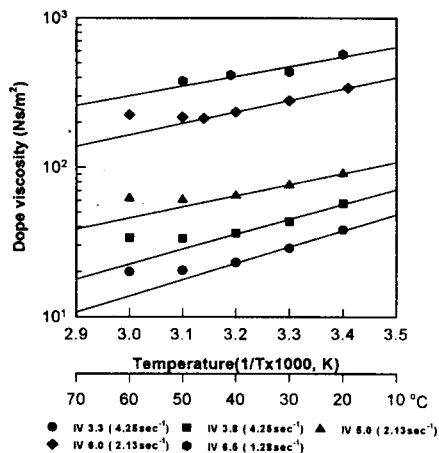


Figure 9. Viscosity versus temperature for poly(DACYB/TPC) dope having different inherent viscosity; polymer content 18% (IIC)/NMP 4.8%

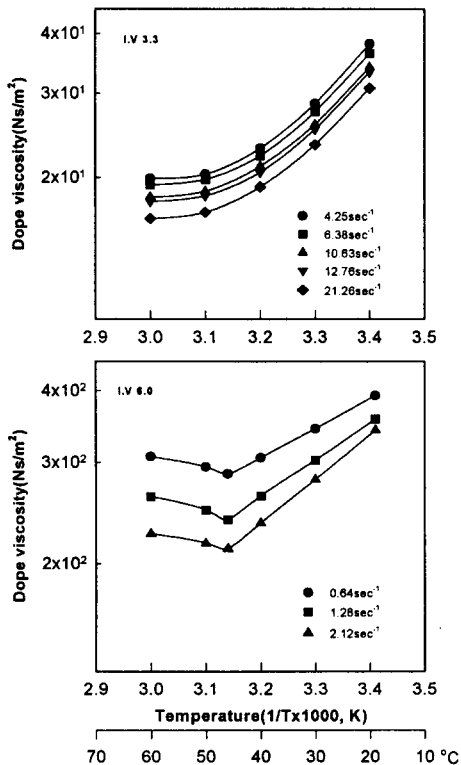


Figure 8. Viscosity versus temperature for poly(DACYB/TPC) anisotropic dope of inherent viscosity 3.3 and 6.0; polymer content 18% (LIC)/NMP 4.8%

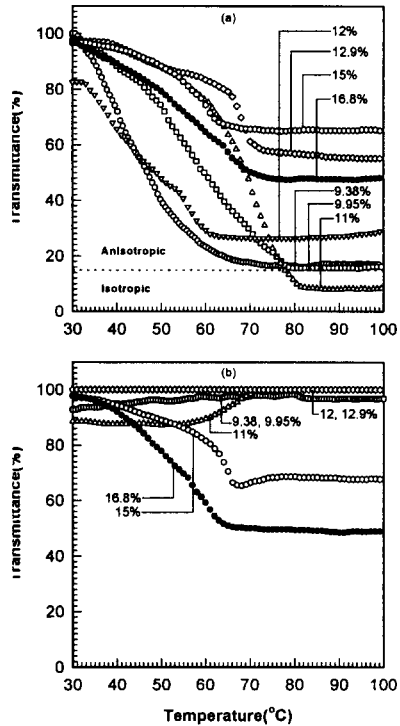


Figure 10. Temperature dependence of the optical transmittance under cross polarizers (a) and of the transparency (b) for poly(DACYB/TPC) solution of different concentrations (wt%)