

<研究論文(學術)>

## Kevlar 49 섬유 표면에 대한 MAN의 Graft 공중합에 관한 연구

김은영 · 강주영 · 최재혁 · 김한도

부산대학교 공과대학 섬유공학과  
(1995년 2월 3일 접수)

### Graft Copolymerization of Methacrylonitrile(MAN) onto Kevlar 49 Fiber Surface

Eun-Young Kim, Joo-Young Kang, Jae-Hyeok Choi and Han-Do Kim

*Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea*  
(Received February 3, 1995)

**Abstract**—The grafting of methacrylonitrile(MAN) onto Kevlar 49 filament surface was carried out by anionic polymerization using sodium methylsulfinylcarbanion formed from sodium hydride and dimethyl sulfoxide(DMSO). The effects of reaction conditions on the grafting percentage(GP) and on the tensile strength of the fiber were investigated. GP markedly increased with increasing metalation time, and NaH concentration, polymerization temperature and time. The tensile strength of fiber decreased with increasing metalation time, and NaH concentration, polymerization temperature and time. The optimum conditions to increase over 40% of GP with below 10% reduction rate of tensile strength of fiber : NaH concentration ; 30.6 mmol/ℓ/0.5g Kevlar, metalation time : 10min, polymerization temperature : 50°C, polymerization time : 20 sec, monomer concentration : 1.12mol/ℓ/0.5g Kevlar.

#### 1. 서 론

아라미드 Kevlar 섬유의 화학구조는 poly(p-phenylene terephthalamide : PPTA)로, 고강도 및 고탄성의 우수한 기계적 성질을 가지는 고성능 섬유의 하나이다. 특히 Kevlar 49는 2.8 Gpa(약 21 g/d)의 인장 강도와 130 Gpa(약 1017 g/d)의 탄성률로 보강섬유로 많이 사용되는 E-유리섬유보다 높은 값을 나타낼 뿐만 아니라, E-유리섬유의 밀도가 2.52g/cm<sup>3</sup>인데 비해 Kevlar 49의 밀도는 1.45g/cm<sup>3</sup>으로 가벼운 특성을 가지고 있다. 이와 같은 특성 때문에, Kevlar 49 섬유는 고성능

복합재료용 보강섬유로 주로 사용되며, Kevlar 섬유를 보강재로 사용한 경우, 우수한 고성능 복합 재료가 얻어진다고 보고하고 있다<sup>1-6)</sup>. 그런데 Kevlar 섬유는 강직 고분자쇄로 된, 고결정성이며 섬유 표면이 비교적 불활성임으로 보강용 섬유로서 적용하는 경우, 각종 매트릭스에 대한 접착성이 좋지 못하다. 복합재료에 있어서 섬유와 매트릭스의 계면 접착력은, 보강섬유의 고강도 고탄성을 충분히 발휘하기 위해서는 대단히 중요한 특성이다. 이들 불연속 섬유강화 복합재료에서 그 성능과 성질은 일반적으로 섬유의 형태, 섬유의 함량, 섬유의 형상비(aspect ratio), 배

향도, 분산상태, 섬유-매트릭스 사이의 접착력, 가공방법, 그리고 매트릭스의 성질에 따라 의존한다. 이러한 요인들 중에서 특히, 섬유-매트릭스 계면은 기계적 성질을 결정하는데 중요한 역할을 한다.

따라서 보강재료로 사용되는 Kevlar 섬유를 간단한 화학적 방법으로 개질하여 궁극적으로 연속산의 고분자와 섬유와의 계면인력을 향상시키고자 하는 여러 연구가 있다. Kevlar-에폭시 복합재료의 변형 및 failure mode에서 섬유와 매트릭스간의 계면의 역할의 중요성이 보고되고 있으며<sup>7)</sup>, Kevlar섬유를 산 혹은 염기로 가수분해하여 아미노기 수를 증가시켜 섬유 표면을 매트릭스와 친화성이 있도록 하여 계면 접착력을 향상시킨 연구도 있다<sup>8)</sup>. Wu와 Tesoro는<sup>9)</sup> Kevlar섬유 표면에 반응성 관능기인 아미노기 수를 증가시키기 위해 브롬화 후 아미노화하는 방법 및 니트로화 후 환원하는 방법을 사용하여 Kevlar 섬유 표면을 개질하였으며, 개질된 Kevlar섬유를 에폭시 수지를 사용하여 복합재료 라미네이트를 제조한 결과 아미노기와 에폭시기의 공유결합이 복합재료의 물성 향상에 기여한다고 보고하였다.

한편, Takayanagi 등<sup>10-14)</sup>은 sodium hydride와 dimethyl sulfoxide와 반응시켜 sodium methylsulfanylcarbanion을 만든 후 반응시켜 아미노기에 나트륨(Na<sup>+</sup>)을 도입한 후(메탈화반응), 그래프트 반응을 시켜 계면 접착력을 향상시킨 연구에 대하여 보고하였다.

본 연구는 Kevlar 섬유표면에 대한 그래프트 중합에 관한 연구로서, Takayanagi 등이 제안한 방법에 의해 메탈화된 Kevlar 섬유를 만든 후 메타크릴로니트릴 단량체를 Kevlar 섬유표면에 그래프트한 음이온 그래프트 중합성에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1 시료 및 시약

#### 1) 시료

Kevlar fiber(Dupont Kevlar 49)를 사업화한

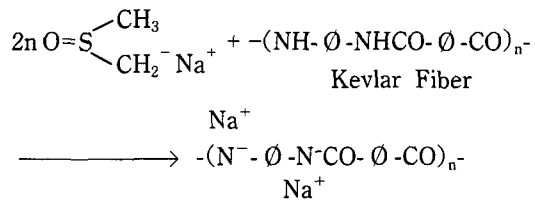
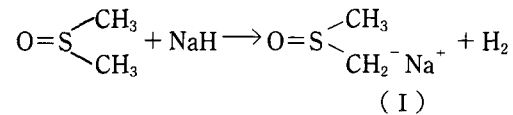
소로 48시간 Soxhlet 추출하여 섬유표면에 묻어 있는 방사 oil 및 filament 생산과정에서 도입된 각종 이물질을 제거한 후 사용하였다.

#### 2) 시약

Dimethyl sulfoxide(DMSO)는 특급 시약을 4Å 분자 체로 건조하여 사용하였다. Sodium hydride(NaH, Aldrich Chemicals)는 시약급을 사용하였으며, methacrylonitrile(MAN)은 일반적인 단량체 정제방법으로 정제하여 사용하였다.

### 2-2 Kevlar 섬유의 메탈화

DMSO 150ml 용액에 NaH 50mol%를 넣어 30°C에서 30분간 교반시키고, 서서히 온도를 올려서 70°C에서 40분간 진행시켜 NaH를 완전히 용해시켜 sodium methylsulfanylcarbanion(I)이 형성된 후 Kevlar 섬유 0.5g을 넣어서 소정의 시간동안 반응시키면, 다음의 반응기구와 같이 Kevlar섬유 표면에 메탈화가 일어난다.

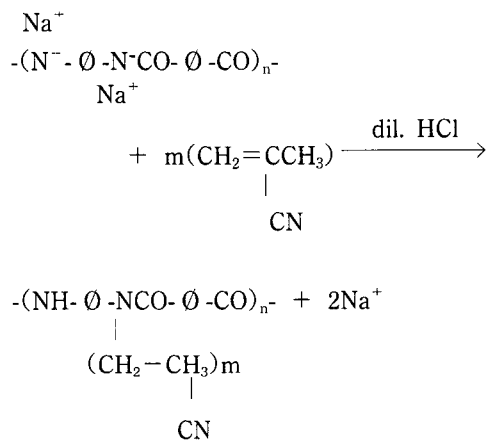


∅ : Phenylene group

### 2-3 MAN의 그래프트중합

메탈화 반응 후 메탈화된 섬유를 끄집어 내어 즉시 소정농도의 단량체 MAN의 DMSO용액에 넣어서 소정온도 및 중합시간별로 중합시킨 후 과량의 묽은 염산용액에 넣어 중합반응을 중지시켰다. 그리고 시료는 N, N-Dimethyl formamide로 단 중합체(homopolymer)를 추출 제거시킨다. 그래프트된 Kevlar 섬유를 60시간 So-

xhlet 추출하였을 때, 용해되어 나오는 단 중합체는 거의 없었으며 감량도 거의 없었으므로 단 중합체의 생성은 거의 생성되지 않았다는 것을 확인하였다. 그리고 시료는 에탄올과 물을 번갈아가면서 세척하여, 100°C에서 10시간 동안 진공 건조 시켰으며 무게의 증가로 산출한 단량체의 그라프트율(Grafting percentage : GP)은 다음 식으로 정의한다.



$$\text{GP} = \frac{\text{그라프트된 후의 Kevlar섬유의 무게(g)} - \text{사용한 Kevlar섬유의 무게(g)}}{\text{사용한 Kevlar섬유의 무게(g)}} \times 100$$

2-4 기기 및 분석

Kevlar섬유에 그라프트된 중합물은 적외선 분광분석기(JASCO, IR-700)를 이용하여 ATR법에 의해 Kevlar섬유 표면의 중합물을 확인하였으며, 인장강도는 Instron UTM을 사용하여 인장속도 100mm/min, 차트속도 20mm/min으로하여 측정하였다. 그리고 그라프트된 섬유표면은 주사전자현미경(SEM, Jeol JSM 5400)으로 관찰하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중합물의 확인

Fig. 1은 original Kevlar 섬유와 MAN 단량체가 그라프트된 Kevlar 섬유의 IR스펙트라이다. Ori

ginal Kevlar 섬유에서는 수소결합된 NH기 때문에 3300cm<sup>-1</sup>에서 넓은 흡수 피크가 나타난다. 그리고 1650cm<sup>-1</sup>에서 아마이드 I(C=O stretching), 1540cm<sup>-1</sup>에서 아마이드II(N-H bend, C-N stretching), 1310cm<sup>-1</sup>에서 아마이드III(C-N, N-H, & C-C vibration)의 3개의 피크가 보인다.

그라프트된 Kevlar섬유의 경우, 2240cm<sup>-1</sup>부근에서 MAN의 니트릴기(C≡N stretching)의 흡수 피크로부터 Kevlar섬유 표면에 폴리메타크릴로 니트릴이 그라프트되었음을 확인하였다.

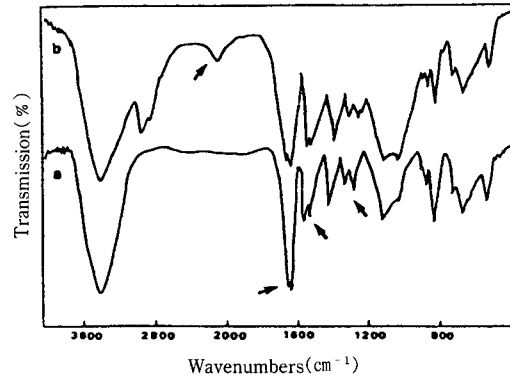


Fig. 1. IR spectra of the original Kevlar fiber(a) and grafted-Kevlar fiber(b).

3.2 반응조건이 그라프트율에 미치는 영향

Kevlar섬유는 각각의 조건과 조성에 따라 MAN단량체로 섬유의 표면에 그라프트하였으며, Table 1에 나타내었다.

Fig. 2는 NaH농도 30.6mmol/l/0.5g Kevlar, 중합온도 50°C, 중합시간 20초인 경우 메탈화 시간에 따른 그라프트율을 나타낸 것으로 거의 직선적인 그라프트율의 증가를 보이며 메탈화 시간이 20분과 30분인 경우 Kevlar섬유에 취화가 많이 일어나는 것을 볼 수 있었다. Fig. 3은 메탈화 시간 10분, 중합온도 50°C, 중합시간 20초인 경우 NaH농도에 따른 그라프트율을 나타낸 것으로 그라프트율은 NaH농도가 30.6mmol/l/0.5g Kevlar의 농도까지는 급격한 증가를 보였으나 그 이후의 농도에서는 서서히 증가하여 평형상태를 나타내었다.

Fig. 4는 메탈화 시간 10분, NaH농도 30.6

Table 1. Effect of reaction conditions on the Grafting grafting Percentage

Sample Designation	Metalation condition		Polymerization condition			GP (%)
	NaH conc. (mmol/l/0.5g Kevlar)	Time (min)	Temp. (°C)	Time (sec)	Monomer conc. (mol/l/0.5g Kevlar)	
M <sub>1</sub>	30.6	10	50	20	0.56	42.1
M <sub>2</sub>	30.6	20	50	20	0.56	65.5
M <sub>3</sub>	30.6	30	59	20	0.56	67.8
N <sub>1</sub>	5.5	10	50	20	0.56	9.4
N <sub>2</sub>	14.7	10	50	20	0.56	14.5
N <sub>3</sub>	30.6	10	50	20	0.56	42.1
N <sub>4</sub>	44.4	1	50	20	0.56	48.1
N <sub>5</sub>	58.9	10	50	20	0.56	50.6
T <sub>3</sub>	30.6	10	30	20	0.56	16.2
T <sub>5</sub>	30.6	10	50	20	0.56	42.1
T <sub>7</sub>	30.6	10	70	20	0.56	46.0
t <sub>10</sub>	30.6	10	50	1	0.56	28.5
t <sub>20</sub>	30.6	10	50	10	0.56	34.6
t <sub>30</sub>	30.6	10	50	20	0.56	42.1
t <sub>40</sub>	30.6	10	50	30	0.56	47.1
t <sub>50</sub>	30.6	10	50	40	0.56	49.9
m <sub>1</sub>	30.6	10	50	20	0.28	20.3
m <sub>2</sub>	30.6	10	50	20	0.56	42.1
m <sub>3</sub>	30.6	10	50	20	1.12	51.7
m <sub>4</sub>	30.6	10	50	20	2.24	54.8

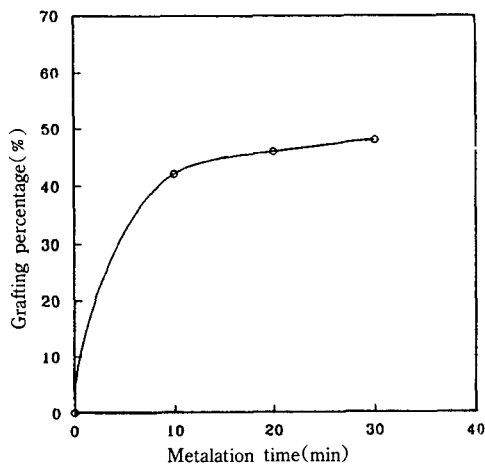


Fig. 2. Effect of graftion percentage on metalation time.

(NaH conc. : 30.6 mmol/l/0.5g Kevlar, MAN conc. : 1.12 mol/l/0.5g Kevlar, polym. temp. : 50°C polym. time : 20sec)

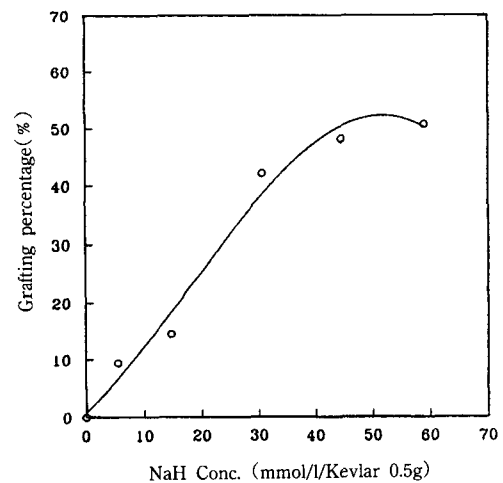


Fig. 3. Relationship between graftion percentage and NaH concentration. (Metalation time : 10min, polym temp : 50°C, polym. time : 20sec)

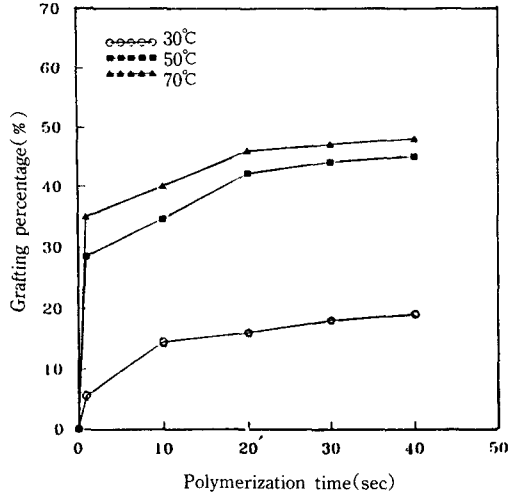


Fig. 4. Effect of grafting percentage on polymerization and temperatures and time.  
(Metalation time : 10min, NaH conc. : 30.6mmol/l/0.5g Kevlar)

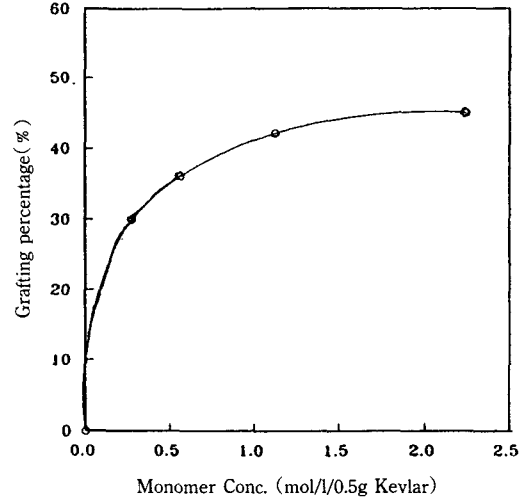


Fig. 5. Effect of grafting percentage on monomer concentration.  
(Metalation time : 10min, NaH conc. : 30.6mmol/l/0.5g Kevlar polym. temp. : 50°C, polym. time : 20sec)

mmol/l/0.5g Kevlar인 경우 중합온도별로 나타낸 중합 시간에 따른 그래프트율을 나타낸 것으로 중합 온도가 높을수록 그래프트율은 증가하는 경향을 보였다. 특히 20초의 중합 시간 이후에는 거의 평형상태를 나타내었으며, 중합온도가 50°C인 경우는 30°C인 경우보다 그래프트율이 훨씬 높게 나타났다. Fig. 5는 단량체 농도에 따른 그래프트율을 나타낸 것으로 그래프트율은 MAN 단량체의 농도의 증가에 따라 거의 직선적으로 증가하며 1.12mol/l/0.5g Kevlar농도 이후에서는 서서히 증가하는 경향을 보였다.

### 3.3 인장강도

Fig. 6은 메탈화 시간에 따른 응력-변형(S-S)곡선을 나타낸 것으로 메탈화 시간이 10분인 경우 약 80%정도의 강도감소율을 보였다. 일반적으로 복합재료의 보강재료 사용되는 경우 10%까지의 강도 저하율은 허용되며 20분은 19% 그리고 30분인 경우는 29%정도의 큰 강도감소율을 나타내었다. Fig. 7은 NaH농도에 따른 S-S곡선으로써, NaH농도가 증가함에 따라 강도

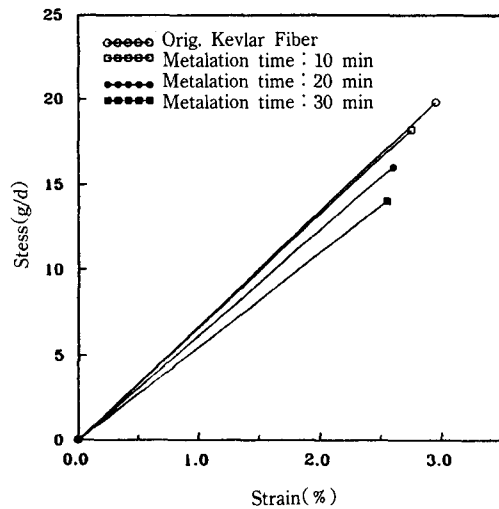


Fig. 6. Stress-strain curves for metalation time.  
(NaH conc. : 30.6mmol/l/0.5g Kevlar, polym. temp. : 50°C, polym. time : 20sec)

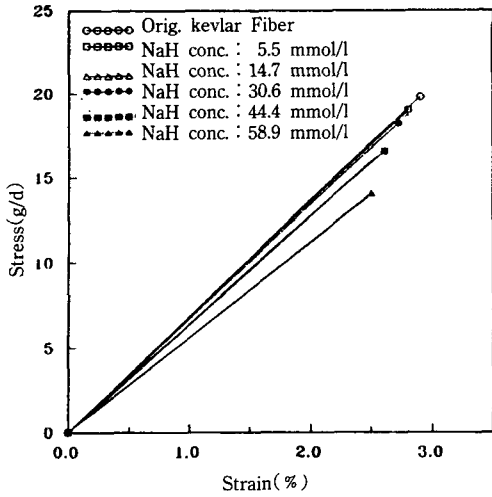


Fig. 7. Stress-strain curves for NaH concentrations.  
(Metalation time : 10min, monomer conc. : 0.56mol/l/0.5g Kevlar, polym. temp. : 50°C, polym. time : 20 sec)

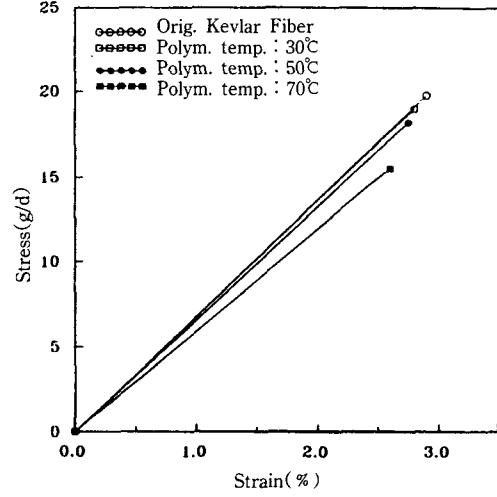


Fig. 8. Stress-strain curves for polymerization temperatures.  
(NaH conc. : 30.6mmol/l/0.5g Kevlar, monomer conc. : 0.56mol/l/0.5g Kevlar, polym. time : 20sec)

는 조금씩 감소하고 있으며 NaH농도가 30.6 mmol/l/0.5g Kevlar의 경우 8% 정도의 강도를 감소를 나타내고 있다. NaH농도 44.4mmol/l/0.5g Kevlar 이후부터는 24% 이상의 큰 강도감소를 나타내고 있다. Fig. 8은 중합온도에 따른 S-S곡선으로써 중합온도가 30°C인 경우 40% 정도, 50°C인 경우 8%정도, 그리고 70°C인 경우 약 23%의 큰 강도감소를 나타내고 있다. Fig. 9는 중합시간에 따른 S-S곡선으로 중합시간이 경과됨에 따라 강도는 조금씩 저하하고 있으며 중합시간이 20초인 경우 8%정도의 강도감소를 보이지만 그 이후부터는 15%와 22%의 큰 강도감소를 나타내었다.

3.4 섬유표면의 관찰

Fig. 10은 original Kevlar섬유(a), 메탈화된 Kevlar 섬유(b) 그리고 그래프트된 Kevlar섬유(c)의 표면을 나타낸 주사전자현미경 사진이다. 메탈화된 Kevlar 섬유의 표면이 original Kevlar섬유의

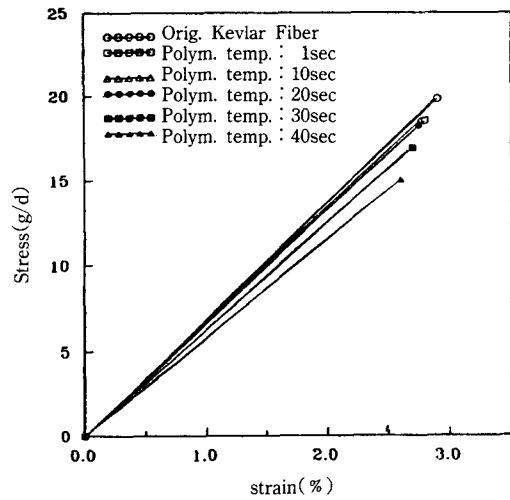
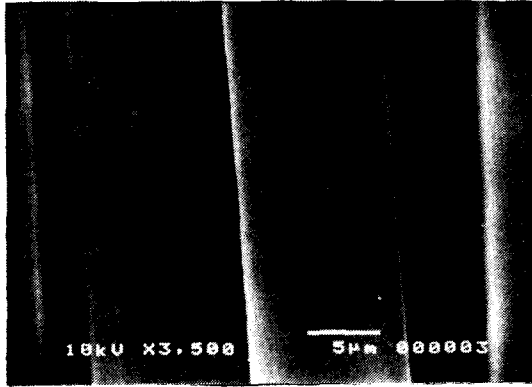
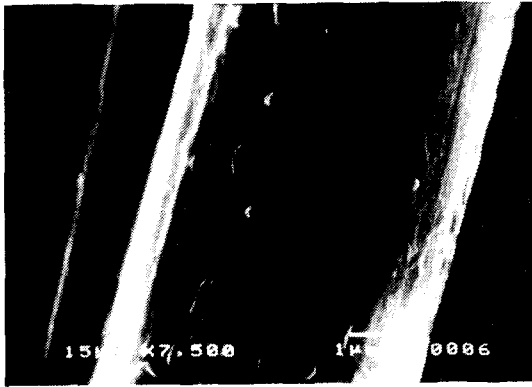


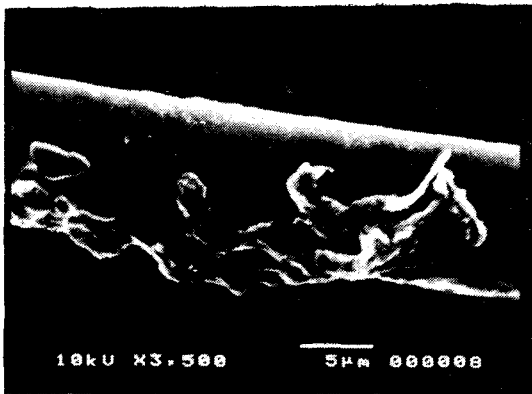
Fig. 9. Stress-strain curves for polymerization times.  
(NaH conc. : 30.6mmol/l/0.5g kevlar, monomer conc. : 0.56mol/l/0.5g Kevlar, polym. temp. : 50°C)



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. Scanning electron micrographs (SEM) of Kevlar Fibers.  
 ((a) : original Kevlar fiber, (b) : metalated-Kevlar fiber, and (c) : Kevlar-g-polymethacrylonitrile)

표면에 비하여 훨씬 거칠고 차이가 나는 것을 볼 수 있다. (c)는 그라프트된 Kevlar 섬유의 표면을 관찰한 것으로 표면에 폴리메타크릴로니트릴이 그라프트되어 응집되어 있는 것을 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

Kevlar 49 섬유의 표면을 DMSO용액 내에서 NaH로 메탈화시킨 후, 소정의 농도에서 메타크릴로니트릴을 그라프트시킬 경우, NaH 농도, 메탈화 시간, 단량체 농도, 중합온도 및 중합시간에 다른 그라프트율과 섬유의 강도에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

메탈화 시간의 증가에 따라 그라프트율은 증가하였으나, Kevlar섬유의 분해가 조금씩 일어나는 것을 볼 수 있었다. 또한 NaH 농도가 증가할수록 그라프트율이 증가하였으나, 30.6 mmol/l/0.5g Kevlar 이후의 농도에서는 그 증가율이 아주 완만하였으며 그라프트된 섬유의 강도 또한 현저히 떨어졌다. 그라프트 중합은 메타크릴로니트릴을 넣자마자 반응이 일어났으며 중합 시간에 따른 그라프트율의 차이는 20초 이후 부터는 크게 나지 않았다. 중합 온도가 증가함에 따라 그라프트율이 증가하지만, 섬유의 강도가 감소하는 경향을 보이는데 중합온도가 70°C인 경우에는 급격한 강도의 저하를 나타냈었다. 10% 이내의 강도 저하를 일으키며 40% 정도의 그라프트율을 얻는 최적의 반응조건은 NaH 농도 30.6mmol/l/0.5g Kevlar, 메탈화시간 10분, 단량체 농도 1.12mol/l/0.5g Kevlar, 중합 온도 50°C, 중합시간 20초인 것을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. J. H. Greenwood and P. G. Rose, *J. Mater. Sci.*, **9**, 1809(1974).
2. B. F. Blumentritt, B. T. Vu, and S. L. Cooper, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 633(1974).
3. B. F. Blumentritt, B. T. Vu, and S. L. Cooper, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 428(1974).

- 4 D. B. Eagles, B. F. Blumentritt, and S. L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 435(1975).
- 5 M. Kotama and Y. Furuhashi, *Sen- I Gak kaishi*, **34**, T-72(1978).
- 6 L. S. Penn, F. A. Bystry, and H. J. Marchionni, *Polym. Commun.*, **4**(1), 26(1983).
- 7 Dupont List of Technical Papers, E-646271.
- 8 松下電工, 特開昭 50-184234.
- 9 Y. Wu, and G. C. Tesoro, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1041(1986).
- 10 M. Takayanagi, T. Kajiyama, and T. Katayose, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3903(1982).
- 11 M. Takayanagi and T. Katayose, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* **19**, 1133(1981).
- 12 M. Takayanagi and T. Katayose, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* **21**, 31(1983).
- 13 M. Takayanagi and K. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2057(1984).
- 14 M. Takayanagi, S. Ueta, W. Y. Lei and K. Koga, *Polym. J.*, **19**, No.5, 467(1987).