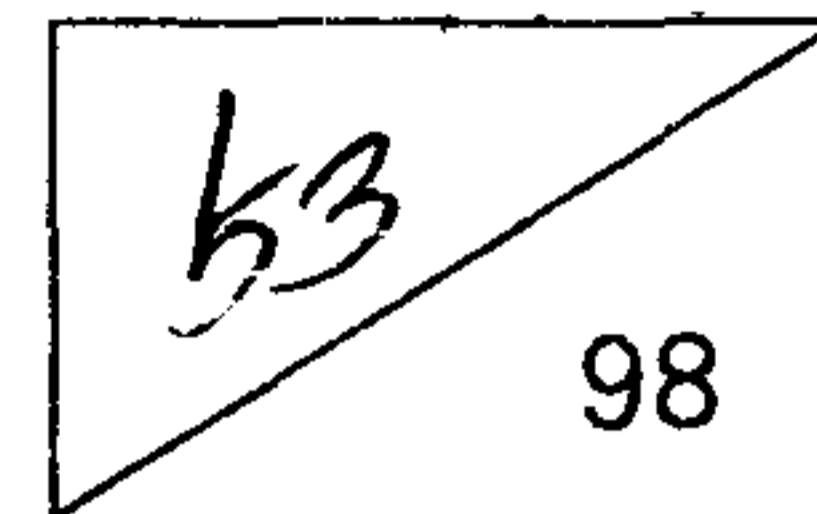


연 차 보 고 서



고분자 성능 제어 기술

Technology of Controlling Polymer Performance

연구 기관

한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “기관 고유 사업” 중 고분자 성능 제어 기술에 관한 연구사업의 연차 보고서로 제출합니다.

1996년 12월

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원

총괄연구책임자 : 김병철 (고분자연구부 책임연구원)

참 여 연 구 원

제 1 부 : 김병철 (고분자연구부 책임연구원)

김승규 (고분자연구부 위촉연구원)

박은희 (고분자연구부 위촉연구원)

제 2 부 : 이화섭 (고분자연구부 책임연구원)

김동복 (고분자연구부 위촉연구원)

제 3 부 : 김준경 (고분자연구부 책임연구원)

임순호 (고분자연구부 선임연구원)

고문배 (고분자연구부 선임연구원)

김성태 (고분자연구부 위촉연구원)

김상철 (고분자연구부 위촉연구원)

제 4 부 : 이철주 (고분자연구부 책임연구원)

박승구 (고분자연구부 위촉연구원)

곽미경 (고분자연구부 위촉연구원)

여 백

제 1 부
PVA 섬유유 의 미세구조와 물성

Part I
Microstructure and Physical Properties of
PVA Fiber

연구책임자 : 김병철(한국과학기술연구원 책임연구원)

연구 원 : 김승규(한국과학기술연구원 위촉연구원)

박은희(한국과학기술연구원 위촉연구원)

여 백

요 약 문

1. 연구제목

PVA 섬유의 미세구조와 물성에 관한 연구

2. 연구목적 및 중요성

PVA 섬유는 분자쇄의 우수한 선형성과 수소결합에 의한 고결정성 때문에 고강도, 고탄성을 섬유를 제조하여 산업용 섬유로서 광범위하게 사용되고 있다. 특히 다량의 히드록시기에 의하여 우수한 접착성이 발현되고 수소결합에 의한 고결정성 및 pH 13.5 이상에서도 견디는 우수한 내알칼리성, 내산소투과성 및 내유성을 나타내는 특징으로 인해 시멘트, 콘크리트 등의 복합체에 보강섬유로서 각광을 받고 있다.

3. 연구개발의 내용 및 범위

실험실적으로 고강도 고탄성을 PVA 섬유를 제조하고, 제조된 PVA 섬유의 미세구조-물성간의 관계를 조사하여, 국산화를 위한 경험과 자료를 축적한다.

4. 연구결과 및 활용에 대한 건의

(1) Vinylacetate(VAc)를 AIBN 또는 ADMVN을 사용하여 bulk 중합한 후 NaOH로 약 99% 이상 검화된 중합도 2000~6000 사이의 고분자량의 polyvinylalcohol(PVA)를 제조하였다.

(2) 제조된 PVA 수지를 이용하여 DMSO/water 혼합용매를 방사용용매로 사용하여 건습식방사법에 의해 깨끗한 표면과 둥근 단면의 PVA 섬유를 제조하였다.

(3) 연신에 의해 얻은 5 denier의 세사는 70% 이상의 높은 결정화도와 90% 이상의 우수한 결정배향도를 나타내었다.

(4) 이 섬유는 고성능 산업용 소재로 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

여 백

Summary

1. Title

A study on the microstructure and physical properties of PVA fiber

2. Objectives and significance

Owing to superior physical properties, PVA fibers have been used over a wide range of industry fields. Particularly high crystallinity and excellent resistance to alkalis enable them to be used in composites based on cement and concrete.

3. Scope and contents

A PVA fiber was prepared on a bench scale to offer fundamental data for domestic production of high performance PVA fiber in the future. The microstructure and resultant physical properties of the fiber were examined.

4. Results and recommendation

(1) A method of producing high molecular weight PVA of degree of polymerization up to 6,000 from vinylacetate by low temperature azoinitiators has been established.

(2) Dry jet-wet spinning of the PVA solution in dimethylsulfoxide(DMSO)/water mixture yielded a PVA fiber having smooth surface and circular cross-section.

(3) Drawing and thermal treatment of the as-spun PVA fiber gave a fine PVA fiber of 5 denier in thickness, which has high degree of crystallinity(70%) and high degree of orientation(above 90%).

(4) This PVA fiber can be used as heavy-duty industrial fiber.

여 백

CONTENTS

I. INTRODUCTION	13
II. REVIEW ON THE RESEARCHES ON PVA FIBERS	17
II-1. The preparation of PVA fiber with organic solvent	17
II-2. The preparation of PVA fiber with cross-linking spinning	20
III. EXPERIMENTAL	23
III-1. Reagents	23
III-2. Analysis	23
1. Measurement of inherent viscosity and molecular weight	23
2. Observation of fiber appearance	23
3. X-ray diffractometry	23
4. Birefringence	23
5. Thermal properties	25
6. Mechanical properties	25
III-3. Preparation of PVA	26
1. Bulk polymerization of PVAc	26
2. Saponification of PVAc	26
3. Acetylation of PVA	26
III-4. Preparation of PVA fiber	27
IV. RESULTS AND DISCUSSION	28
IV-1. Preparation of PVAc and PVA	28
IV-2. Preparation of PVA fibers	31
IV-3. Properties of PVA fibers	33

1. Crystalline properties	34
2. Molecular orientation of the fibers	50
3. Thermal properties	50
V. CONCLUSIONS	57
REFERENCES	58

목 차

제 1 장 서론	13
제 2 장 고강도 PVA 섬유제조법	17
2-1. 유기용매를 이용한 고강도 PVA 섬유제조	17
2-2. 가교방사법	20
제 3 장 실험	23
3-1. 시 약	23
3-2. 분석방법	23
1. 고유점도 및 분자량 측정	23
2. 섬유의 밀도, 굵기, 단면 및 외관 관찰	23
3. X-선 회절분석	23
4. 복굴절을 측정	23
5. 열적 특성 측정	25
6. 섬유의 기계적 특성 분석	25
3-3. PVA 수지 제조	26
1. PVAc의 합성	26
2. PVAc의 검화	26
3. PVA의 아세틸화	26
3-4. PVA 섬유의 제조	27
제 4 장 결과 및 고찰	28
4-1. PVAc의 합성 및 PVA 제조	28
4-2. PVA 섬유의 제조	31
4-3. PVA 섬유의 특성	33

1. PVA 섬유의 결정성 및 배향성	34
2. PVA 섬유의 열적 특성	50
3. PVA 섬유의 외관	50
제 5 장 결 론	57
참고문헌	58

제 1 장 서 론

폴리비닐알콜[poly(vinyl alcohol) ; PVA]는 고분자의 개념이 알려지기 이전인 1924년 W.O. Herrmann과 H. Haehnel이 폴리비닐아세테이트[poly(vinyl acetate) ; PVAc]의 비누화(saponification) 실험중 처음 발견되었고[1], 1926년 H. Staudiger이 비누화와 에스테르화를 통한 PVAc와 PVA 사이의 가역반응을 보고하였다[2]. 그 후 1931년 Herrmann등에 의해 최초로 습식방사에 의해 PVA 섬유를 제조하였으나[3] 그러나 비교적 물에 잘 녹는 특성을 가지고 있는 PVA 섬유는 그 당시 섬유의 물에 대한 저항성을 증진시키는 연구보다 물에 대한 용해성을 증진시키는 연구로 한정되어 의료용 목적으로 catgut나 silk의 대체제로서 외과용 수술봉합사로서 주로 연구되었다[4]. 1938년 일본의 Sakurada가 PVA 섬유를 습식방사(용매:water, 응고욕:sodium sulfate 수용액) 후 formalization과 heat treatment로 물에 불용성인 PVA 섬유를 제조하였고 [5], 동일한 시기에 M. Yazawa는 응고욕으로 ammonium sulfate 수용액을 사용하여 습식방사후 wet-heat treatment와 formalization 처리 하여 끓는 물에도 용해되지 않는 PVA 섬유를 개발함으로써 상업화의 잠재성을 확인하였다 [6]. 1948년 Kurashiki(후에 Kuraray) Rayon사에서 "Vinylon", 미국에서 "Vinal"이란 이름의 상품명을 붙인후 1950년에 공업화하여 PVA 섬유를 생산하였다.

주요 용도로 초기에는 주로 재생섬유의 경사 호제, 에멀전 중합 또는 현탁 중합의 유화제나 안정제, 수분산계의 점증제 등으로 사용되었고, 최근에는 분자량과 검화도에 따라 호제, 접착재제, 수용성 고분자, 의류용 섬유, 산업용 섬유 및 막 등의 제조에 널리 이용되고 있다. 특히, PVA 섬유는 초기에는 비교적 물에 잘 녹는 특성으로 인해 의료용 목적과 물에 대한 저항성을 증진시켜 의류용으로 주로 사용하였으나 최근에는 PVA 분자쇄의 우수한 선형성과 수소결합에 의한 고결정성 때문에 고강도, 고탄성을 섬유를 제조하여 산업

용 섬유로서 각광을 받고 있다. 특히 다량의 히드록시기에 의하여 우수한 접착성이 발현되고 수소결합에 의한 고결정성 및 pH 13.5 이상에서도 견디는 우수한 내알칼리 특성, 내산소투과성 및 내유성을 나타내는 특징을 가지고 있어 최근에 석면이 발암 물질로서, 미세한 섬유가 호흡기 질환의 원인이 된다는 문제가 제기됨에 따라서 선진국에서는 이미 석면의 사용이 금지되어 있으며, 우리나라에서도 1993년부터 그 사용을 규제하고 있다. 시멘트나 석고의 보강용 유기섬유로서는 초기의 폴리프로필렌 섬유, 아라미드 섬유 등이 연구되어 왔으나, 물성 및 가격면에서 유리하지 못하여 실용화는 크게 되지 못하였다. 최근에 들어서는 고성능의 아크릴섬유(홉스트사의 Dolanit®, 도레이사의 Atlan®)와 폴리비닐알코올 섬유(구라레이의 Vinylon®)가 FRC용 석면대체 섬유로서 관심을 끌고 있으며, 석면과 콘크리트 철근 대체자재로 이미 1980년대 초반부터 일본과 유럽을 중심으로 많은 양이 생산 및 시판되고 있다.

PVA 섬유는 섬유형성이 가능한 모든 고분자들 중에서 폴리에틸렌(PE)과 함께 판상 zig-zag 형태의 분자쇄의 구조를 가지고 있어 폴리에틸렌 다음으로 높은 결정탄성율(2251g/d)과 높은 극한 강도(236g/d)를 가지고 있다. 폴리에틸렌의 경우 현재 결정탄성율이 250~300GPa에 이르러 거의 이론적 값에 접근하였으나 그러나 PVA는 중합도 조절, gel spinning 및 drawing 등의 다양한 시도에도 불구하고 결정탄성율은 60GPa을 넘기지 못하고 있다. PE와 PVA의 분자구조의 차이점은 OH기의 존재와 결정이 단단하다는 것이다. 이 OH기는 drawing과 annealing 되는 동안 입체장애를 일으켜 분자쇄들의 slippage와 alignment들을 방해하여 배향성을 방해하고 또 결정영역과 비결정영역 모두 OH기간의 분자간 수소 결합의 형성으로 연신율을 높이는데 어려움이 있기 때문이라고 생각되고 있다. 그러므로 분자쇄의 꼬임보다도 만약 OH기의 존재로 인한 강한 수소결합과 단단한 결정을 제거하거나 완화 하지 못하면 초고연신이 불가능하여 고강도, 고탄성율의 섬유를 제조하는 것이 불가능해진다[7-12].

최근에 이와같은 문제점을 해결하여 높은 배향성을 부여하기 위한 방법으로는 gel state spinning, super-high molecular weight 사용, organic solvent

이용, cross-linking spinning, zone drawing 및 multistep drawing 등의 다양한 방법이 연구되고 있다. 이와같은 연구는 주로 기업체를 중심으로 이루어지고 있다[13,14].

구라레이는 비닐론 즉, PVA섬유 최대 메이커로서 주로 봉산을 이용한 가교방사법에 의해 이미 고강도 타입의 PVA 섬유를 시판하고 있다. 멀티필라멘트 타입으로는 5501을 들수 있는데 그 강도는 11g/d이다. FRC(섬유보강시멘트 복합재료)용의 단섬유 타입은 RM182와 RM022가 있다. 이들은 단사 수준에서는 13g/d 전후의 강도를 가지는 것으로 알려져 있다. 그 외에 최근 PVA 중합도가 4,500~5,000을 이용해 멀티필라멘트 타입인 5900은 18g/d에 달하는 강도를 보이고 있다. 또한 구라레이는 중합도 4100의 PVA를 DMSO에 용해시킨후 습식방사하여 21.5g/d의 PVA를 제조하였고, 중합도 8000의 PVA를 DMSO/water의 혼합용매에 용해시킨후 습식방사하여 21.8g/d, 중합도 3900의 PVA를 water에 용해시킨후 건습식방사하여 19.9g/d의 고강도 PVA섬유의 제조를 보고하였다[15-19].

유니티카는 봉산을 이용한 가교방사법으로 FRC용으로서 강도 15 g/d 정도의 고강도 PVA섬유를 개발하였고, 또 멀티필라멘트로서는 강도 12 g/d의 호스용인 HM1 타입이 개발되어져 있다. 또한 중합도 4,500, PVA 농도 10%에서 25.9 g/d (750 g/ 500 f)강도를 얻고 있으며, 분자량 270만의 PVA를 glycerin에 용해시킨후 gel 방사하여 인장강도 17.4g/d, 인장탄성을 446g/d의 PVA 섬유제조를 보고하였다[20-22]. 도레이는 중합도 2,600의 PVA를 건습식방사하여 인장강도 17.6 g/d, PVA의 분자량을 120만으로 높인 경우에는 26.3 g/d의 초고강도 섬유의 제조를 보고하였다[23]. 엘라이드사는 분자량 130만의 PVA를 多價알콜계의 유기용매(글리세린 등)에 용해하여 겔방사 강도 17-19 g/d, 탄성을 440-550 g/d를 얻고 있다[24,25]. DSM사는 초고강도 폴리에틸렌 섬유의 개발기업으로 분자량 11.5만의 PVA를 에틸렌 글리콜에 용해시켜 메탄올중에 방사하여 연신을 하는 방법으로 강도가 약 16g/d, 탄성을 약 500g/d의 PVA 섬유를 얻고 있다[26,27].

그외에도 京都大 醫用고분자연구센터에서는 물 20%, DMSO 80%의 용매

조성으로 중합도 4,600의 PVA를 건습식 방사하여 강도 30g/d, 탄성을 530g/d의 PVA 섬유를 얻었다[28]. 京都공예섬유대학과 大阪성남여자단기대학에서는 중합도 1780의 PVA를 봉산을 이용한 가교방사법으로 습식방사한 후 연신하므로써, 강도 20g/d 이상의 PVA 섬유를 얻고 있다. H. Fujiwara 등은 DP 1780의 PVA를 water에 녹이고 동시에 가교제인 boric acid와 NaOH를 첨가한 방사용액을 가교방사하여 인장강도 22 g/d, 인장탄성을 430 g/d의 PVA 섬유를 제조하였고[14], K.S. Hwang 등은 DP 1700의 PVA를 water에 녹이고 동시에 boric acid를 첨가한 방사용액을 가교방사하여 얻어진 미연신사를 one-step drawing시 강도는 1.39GPa, 탄성을 32,35GPa인 것에 비해 multistep drawing을 한 경우 각각 1.82GPa, 51.76GPa로 보다 우수한 특성을 보여준 결과를 얻었다[12]. W.I. Cha등은 DP 5000의 PVA를 DMSO/water 혼합용매에 용해한후 gel spinning을 하여 인장강도 2.8 GPa, 인장탄성을 64 GPa를 보여 주었다[29].

본 연구에서는 산업용 PVA 섬유를 제조하기 위한 기본 연구로서 선형성이 우수한 고분자량의 PVA 수지 제조방법, 방사용 용매로서 유기용매를 이용한 건습식방사법에 의한 방사 시험 및 제조된 PVA 섬유의 결정배향 특성 분석을 중점적으로 연구하였다.

제 2 장 고강도 PVA 섬유제조

종래의 PVA 섬유의 제조는 주로 중합도 1500~3000 정도의 PVA를 water에 용해하여 방사용액을 제조하고, 응고욕으로는 salt 용액, 즉, sodium sulfate, ammonium 수용액과 sodium hydroxide 수용액을 사용하여 습식방사법에 의해 PVA 섬유를 제조하여 왔다. 그러나 이와같은 공정에 있어 용매로서 water를 사용하므로 범용 PVA 폴리머에만 이용가능하고 초고분자량의 PVA 폴리머에 이용하여 용융시키는데에는 한계가 있었다. 또한 방사용액을 노즐을 통하여 응고욕중에서 급속고화 및 용매 완전제거를 목적으로 응고욕중에서 잔류시간을 길게 함으로서 저장력으로 인한 상분리가 발생하고 그리고 응고욕 온도를 30~40℃로 하여 응고속도가 느려 얻어진 응고사는 불투명하게 되어 고강도 섬유를 제조하는데에는 어느 정도 한계가 있다. 따라서 최근에는 유기용매를 이용한 gel-state spinning에 의해 얻어진 gel 섬유를 초고연신하여 고강도 섬유를 제조하는 방법과 붕산등의 가교제를 이용한 cross-linking spinning에 의해 초고연신하여 고강도 섬유를 제조하는 방법이 중점적으로 연구되고 있다.

2-1. 유기용매를 이용한 고강도 PVA 섬유제조

초고강도 PVA섬유를 얻는 방법으로서 유기용매인 디메틸설폭사이드(DMSO)를 이용하는 제법이 일찍부터 연구되고 있는데, 이 방법은 현재에 실용화가 이루어진 방법으로 교토대학의 의용고분자센터, 구라레이, 도레이등에서 연구가 진행되고 있다.

방사용 용매로서는 PVA를 용해시킬 수 있는 유기용매 즉, dimethylsulfoxide(DMSO), dimethylimidazolidinone, glycerin, ethylene glycol (EG), water 및 DMSO/water, EG 또는 glycerin/water, n-propanol 또는 iso-

propanol/water 등의 혼합용매가 사용되고 있다. 응고욕으로는 PVA에 대해 응고력이 있는 유기용매, 즉, methanol, ethanol, acetone 등이 사용되며, 응고욕의 온도는 20℃ 이하가 좋다. 만약 20℃ 이상의 온도로 할 경우 고화된 섬유는 많은 void가 생기고, 불투명해져 높은 강도를 가지는 섬유를 얻을 수가 없다.

이와같이 방사용매로 유기용매나 혼합용매를 사용할 경우 높은 gellation 효과로 viscosity가 증가하여 낮은 PVA 농도의 방사용액을 제조할 수 있으며 또한 응고욕으로 응고력이 있는 유기용매를 사용하여 온도를 낮게 함으로서 gel 상의 응고사를 쉽게 제조할 수 있다. 방사는 일반적으로 습식, 건식 및 건습식방사법에 의해 행해진다. 방사시 bath draft는 0.3~0.5 속도로 응고욕 속에서 적당한 용매추출로 gel 섬유내의 용매잔유량을 30~60wt%가 되도록 하여 준다. 이와같이 하여 얻어진 gel 섬유는 100% methanol욕에서 3~4배 wet 연신을 한 후 다시 100% methanol욕에 침지하여 잔류용매를 완전히 추출한다. 이와같이 잔류용매가 추출된 섬유는 30~60℃ 온도에서 건조후 열연신을 하여 고강도 PVA섬유를 제조한다.

표 2는 교토大에서 방사원액을 유기용매로 사용하고 건습식방사하여 초고강도 PVA섬유를 얻은 한 예를 보여주고 있다. 이때 방사원액의 PVA 농도는 모두 15%이다. 표 1의 PVA와 용매를 110℃에서 2시간 가열하여, 용해시켜 만든 방사원액을 孔徑 0.1mm의 노즐로부터 방사한다.

이상의 방법에서는 PVA 중합도가 높을수록 섬유의 물성도 높아지는데, 그 중에서도 水/DMSO가 2 : 8인 조성을 사용한 경우가 가장 우수한 물성을 나타내고 있다. 이것은 용매중의 DMSO가 80wt.%일 때 방사원액의 점도가 가장 높아지며, 보다 투명성이 우수하여 건조 겔섬유의 연신배율이 최고가 되기 때문이다.

Table 1. Composition of Spinning Solution [28]

실시번호	PVA 중합도	용 매 조 성	
		조 성	혼합비율 (중량비)
1	1,750	水 : DMSO	2 : 8
2	1,750	水 : EG	4 : 6
3	1,750	水 : GC	5 : 5
4	2,400	水 : DMSO	2 : 8
5	2,400	水 : EG	4 : 6
6	2,400	水 : GC	5 : 5
7	4,600	水 : DMSO	2 : 8
8	4,600	水 : EG	4 : 6
9	4,600	水 : GC	5 : 5

DMSO : dimethylsulfoxide, EG : ethylene glycol, GC : glycerin

Table 2. PVA Fiber prepared by Dry-Jet Wet Spinning[28]

실시 번호	인장강도 (g/d)	탄성율 (g/d)	밀도 (g/cm ³)	결정면간격		용 점 (°C)	용해열 (cal/g)
				(110) Å	(001)		
1	19	320	1.316	7.763	5.470	243	23
2	16	313	1.315	7.821	5.490	240	21
3	15	305	1.315	7.830	5.500	241	20
4	23	416	1.319	7.761	5.463	245	25
5	19	380	1.316	7.802	5.480	242	22
6	16	329	1.317	7.810	5.477	241	22
7	30	530	1.321	7.759	5.430	248	26
8	24	442	1.318	7.764	5.484	244	21
9	18	428	1.317	7.792	5.493	242	23

2-2. 가교방사법(cross-linking spinning)

Crosslinking wet spinning 기술은 1960년 말 과 1970년 초에 처음으로 특허문헌에 발표되어 최근에 공업적인 관심이 대두되고 있다.

낮은 중합도의 폴리머를 이용하여 gel-state spinning과 유사한 효과로 고연신을 하여 고강도 PVA 섬유를 제조하는 방법으로 방사 dope에 boric acid 또는 borate를 첨가하여 방사 dope의 viscosity 상승효과와 응고욕 bath에서 급속한 gellation을 발생시켜 분자쇄의 수축으로 인한 엉킴을 방지하고 쉽게 slippage가 가능한 gel 섬유를 얻은후 가교를 제거함으로써 초고연신을 하여 초고강도 섬유를 제조하는 방법이다.

PVA 고분자의 중합도는 일반적으로 1700~3500 정도의 범용 polymer가 많이 이용되며 방사용 용매로서는 ethylene glycol, glycerin, DMSO 및 DMSO/water, DMSO/EG 등의 혼합용매가 주로 사용되어진다. 가교제로서는 boric acid와 boric acid salt, 즉, sodium borate, potassium borate, ammonium borate, lithium borate 등이 사용되며 방사 dope에 가교제의 첨가량은 PVA에 대해 무게비로 0.5~5wt%가 적당하며 만약 가교제의 함량이 1wt% 이하이면 응고속도가 느려 토출된 섬유끼리 접착현상이 일어날수 있으며 5wt% 이상인 경우 응고속도가 너무 빨라 섬유의 파단 등의 방사에 있어 문제점을 초래할 수 있다. 또한 방사용액의 pH를 3~5가 적당하며 만약 pH가 3 미만일경우 고화가 느리고 장치의 부식을 초래할 수 있으며, pH가 5 이상일 때 PVA 방사용액은 불안정하고 너무 빠른 고화속도로 인해 방사성이 나빠질 수 있다.

응고욕은 토출된 섬유의 gel화를 위하여 알카리 용액을 사용한다. 일반적으로 가교제를 함유하지 않은 PVA 섬유의 습식방사에서는 응고욕은 포화 sodium sulfate 나 ammonium sulfate 수용액을 사용하지만 sodium sulfate가 dehydrating salt로서 사용되어 응고속도가 느려 섬유들이 서로 달라 붙을 수가 있어 이와같은 문제점을 개선하기 위해 sodium sulfate에 sodium hydroxide 또는 potassium hydroxide를 첨가한 혼합 수용액을 응고욕으로 사

용한다. 응고속 온도는 PVA 섬유의 물성에 영향을 크게 안 미치는 것으로 알려져 있다.

이와같은 조건에 의해 제조된 gel 섬유는 중화 처리로 인해 가교의 절단을 행할때 gel 섬유의 swelling을 방지하기 위하여 연속적으로 wet drawing을 행하여 약 1.5배 연신을 행한다. wet drawn된 섬유는 산욕에서 중화처리를 행하여 가교의 절단을 해준다. 산욕을 통과하여 가교를 제거한 gel 섬유는 다시 wet heat drawing에 의해 3~6배 연신시켜 주는데 이것은 water로 washing 시 섬유의 swelling을 방지하기 위한것이다. 그런 다음 water로 washing하고 그리고 건조시킨후 약 220℃에서 열연신을 행하여 최소 18배 이상 연신하여 고강도 PVA 섬유를 제조한다.

붕산을 이용하여 초고강도 PVA섬유를 제조하는 방법은 구라레이, 유니티 카 등에서 연구되고 있다. 현재 연구되고 있는 제조방법중에서는 실용화의 가능성이 가장 높다고 하는 제법이다. PVA는 측쇄에 수산기를 가지고 있는 것을 이용하여 붕산을 첨가, 배향성을 향상시키는 것이 이 제법이다.

구라레이도 붕산을 이용한 가교방사의 연구를 진행하고 있다. 실시예에 의하여 얻어진 PVA섬유를 표 3에 나타내었다.

제법은 중합도 1,700~12,000의 완전 겔화 PVA를 에틸렌글리콜에 용해시키고, 붕산을 4wt%(對 PVA) 첨가한다. 여기에 소량의 수산화나트륨을 가하고 160℃에서 3시간, 교반, 용해한다. 제조된 방사원액을 탈포한 후, 孔径 0.8mm의 노즐로 70℃에서 압출하여 4mm의 공기층을 통과시켜 50℃의 알카리수용액(수산화나트륨 100g/l, 황산나트륨 100g/l를 포함)에 방출하여 겔상의 미연신사를 얻는다. 이때 roller 연신(3배)을 하고, 산욕을 통과시켜 중화, 가교 제거를 한 후 겔섬유를 물속(제 1욕)에 통과시켜 용매와 붕산의 일부를 제거하면서 1.3배 신장하였다. 다음에 메탄올(제 2욕)중에서 용매와 吸着水를 추출하였다. 70℃의 열풍에서 원사로부터 메탄올과 물을 증발시켜 보빈에 권취한다. 그 후, 225℃에서 연신한다. 연신배율은 PVA 중합도가 높고, PVA 농도가 낮을수록 높아지고, 연신비에 따라서 섬유의 강도, 탄성율도 증가한다.

Table 3. PVA Fiber prepared by Cross-linking Spinning[39]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2
PVA 평균중합도	1,700	3,400	7,000	12,000	7,000	3,400
PVA 농도 (wt.%)	26	14	7	4	13	14
붕산 첨가량 (wt.%對PVA)	4	4	4	4	-	4
방사성	양호	양호	양호	양호	보통	양호
용매 잔류량 (wt.%對PVA)	1.0	1.4	3.2	3.0	2.1	2.9
붕산 잔류량 (wt.%對PVA)	0.33	0.32	0.21	0.27	-	1.5
전연신배율 (배)	18.7	18.5	21.1	23.0	12.8	14.5
강 도 (g/d)	17.8	18.4	20.3	21.9	12.6	14.0
신 도 (%)	4.9	4.1	3.7	4.0	4.8	5.0
탄성율 (g/d)	481	470	544	628	303	375

제 3 장 실험

3-1. 시 약

본 연구에서 monomer로 사용한 vinyl acetate는 일본 순정화학(주)의 특급시약으로서 $\text{NaHSO}_3/\text{water}=5/5$ 의 혼합용액과 1:1 비율로 혼합하여 separating funnel 에 24시간 방치하여 분리한후 CaCl_2 를 사용하여 수분을 제거하였다. 이것을 다시 monomer 정제 column을 사용하여 2회 증류하여 정제하고 4°C 이하의 온도에서 보관하며 사용하였고, initiator 로 사용한 AIBN은 일본 순정화학(주)의 1급시약을 약 30°C 에서 ethyl alcohol(일본 동양화학(주) 특급시약)로 2회 재결정하여 진공 데시케이터에 보관하며 사용하였다. ADMVN은 정제없이 그대로 사용하였다.

중합물의 점도측정을 위한 solvent로는 polyvinyl acetate(PVAc)의 경우는 Aldrich사의 특급 DMF를 그대로 사용하였으며 polyvinyl alcohol(PVA)의 경우는 일본 순정화학(주)의 1급 DMSO를 그대로 사용하였다. 중합물의 검화를 위한 용매로는 MeOH를 사용하였고, 촉매로는 45% NaOH수용액을 제조하여 4°C 이하의 온도에서 보관하여 사용하였다.

3-2. 분석방법

1. 고유점도 및 분자량 측정

중합된 PVAc 및 PVA를 아세틸화시켜 얻은 PVAc의 분자량 측정은 Ubbelohde viscometer를 이용하여 용매는 benzene, 농도는 0.5~0.2(w/v), 온도는 30°C 로 하여 고유점도 $[\eta]$ 를 구한 후 Mark-Houwink 식을 이용하였다.

$$[\eta] = 8.79 \times 10^{-3} [P_n]^{0.62} \quad (1)$$

단, P_n : PVAc의 수평균 중합도

PVA는 고분자량의 경우 완전 용해의 어려움과 용매 자체의 불안정성하여 PVA의 수평균 중합도는 PVA를 아세틸화시켜 얻은 PVAc의 수평균 중합도를 식(1)로 부터 구하고, 그로부터 PVA의 수평균 중합도를 구하였다.

2. 섬유 밀도, 굵기, 단면 및 외관 관찰

섬유의 밀도 측정은 benzene과 carbon tetrachloride의 혼합물 사용한 밀도구배관을 이용하여 26°C에서 측정하였다.

섬유의 직경은 독일의 Zeiss사의 편광현미경에 scale이 달린 대안렌즈를 사용하여 측정하였으며, 또한 섬유의 단면의 형태를 고려하여 일정길이에 대한 무게를 측정하여 데니어로도 측정하였다. 섬유의 단면과 표면은 섬유 시료를 sampling하여 Ion coater로 금 코팅을 한 후 일본 Hitachi사의 주사전자현미경(SEM) 모델 S-510을 사용하여 관찰하였다. 단면의 sampling은 섬유를 epoxy로 embedding하여 경화시킨 후 이것을 파단하여 만들었다.

3. X-선 회절 분석

섬유의 결정성 및 배향성을 분석하기 위하여 일본 MAC Science사의 MX18 X-ray Diffractometer를 사용하였다. 측정은 45kV, 200mA의 X-ray를 조사하여 분당 4°C로 scanning하면서 결정성 및 배향성에 대한 회절패턴을 얻었다. 데이터 분석은 SUN 워크스테이션 컴퓨터와 MAC software를 사용하여 분석하였다.

4. 복굴절 측정

복굴절율과 배향도를 알기 위하여 편광현미경(Leitz Wetziar 553428)과 Tilting Compensator K를 이용하여 PVA 섬유의 복굴절율을 측정하였다. 이

때 이용한 파장은 546nm 였다.

5. 열적 특성 분석

PVA 폴리머와 섬유의 열적 특성은 Perkin-Elmer DSC 7과 PC용 분석프로그램 v.3.1을 사용하여 측정 및 분석 하였고, 3~5mg의 시료를 채취하여 분당 20℃의 승온속도로 질소분위기하에서 측정하였다.

6. 섬유의 기계적 특성 분석

섬유의 기계적 특성은 Instron model 4201과 software를 통하여 측정하였다. 측정은 단사의 길이 25mm의 시편을 만들어 분당 25mm의 속도로 하여 응력-신도 곡선을 얻고, 인장강도, 절단신도 및 초기탄성율을 software를 통하여 얻었다. 측정값은 동일 종류에 대해 10회 반복하여 평균값으로 하였다.

3-3. Polyvinyl alcohol(PVA)의 제조

1. PVAc의 합성

중합은 bulk 중합법으로 행하였다. 250ml의 4구 플라스크에 vinylacetate (VAc)와 initiator를 넣고 200rpm의 속도로 교반하고 그리고 동시에 질소 기류를 2시간 bubbling하여 반응기 내의 산소를 완전히 제거한 다음 중합온도까지 중합 bath의 온도를 올린후 중합을 행하였다.

개시제는 AIBN [2,2'-azobis isobutyronitrile]과 ADMVN [2,2'-azobis (2,4-dimethyl valeronitrile)]을 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/mol_{VAc} 로 변화시켰으며, 중합온도는 AIBN을 사용할 경우 50°C, 55°C 및 60°C로, ADMVN은 30°C, 35°C 그리고 40°C로 변화시키면서 중합을 하였다. 얻어진 중합용액은 hexane 과 methanol 에 침전과 용해를 반복하면서 잔류단량체 및 부산물을 제거하여 얻어진 폴리머는 진공하 60°C에서 1일간 건조하여 PVAc를 얻었다..

2. PVAc의 검화

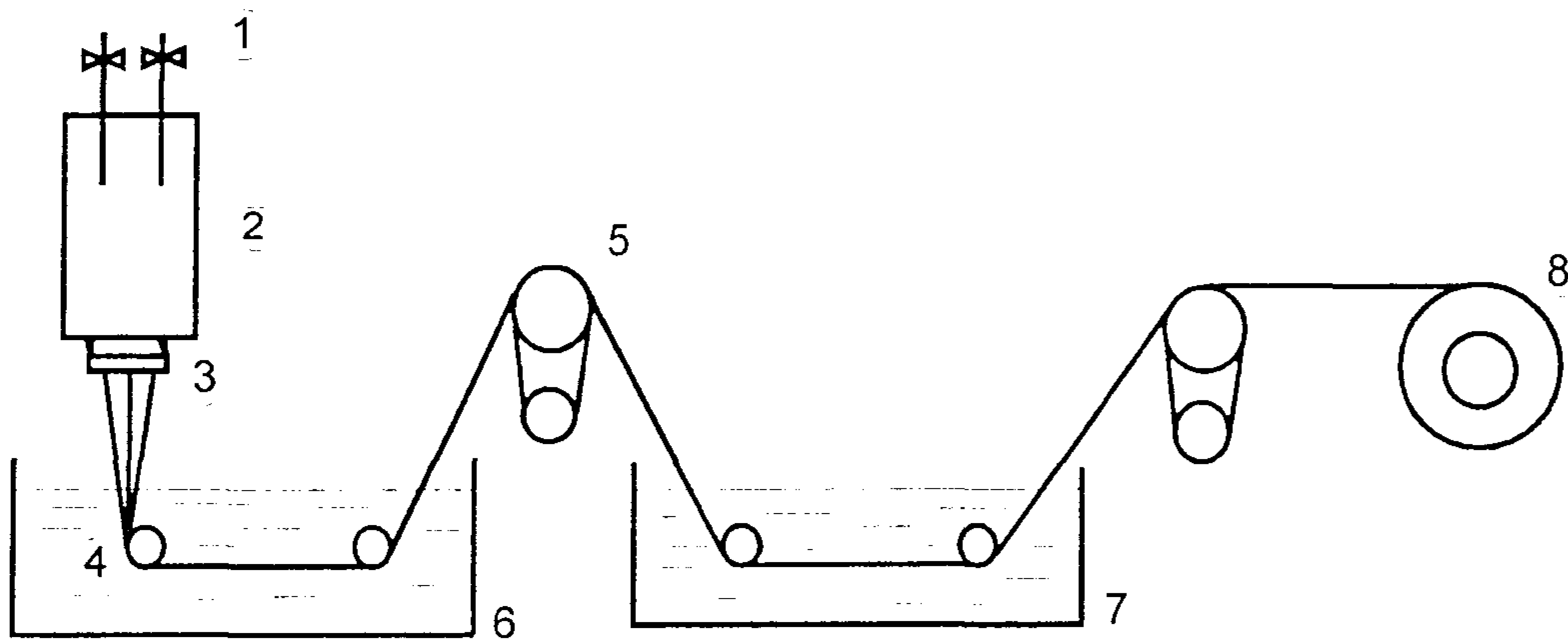
얻어진 PVAc는 250ml 플라스크에 PVAc 3g, methanol 150ml을 넣고 35°C에서 교반하면서 완전히 용해시킨다. PVAc를 용해시킨 용액을 10°C로 온도를 낮춘후 촉매로서 45% NaOH 수용액 2.5ml를 교반과 함께 서서히 PVAc용액에 떨어뜨린다. 검화 시간은 상온에서 5 시간을 행하며, 침전된 PVA는 methanol로 washing하여 부산물을 제거하고 진공하에서 40°C에서 건조시켜 PVA를 제조한다.

3. PVA의 아세틸화

100ml의 플라스크에 PVA 0.5g, acetic anhydride((CH₃CO)₂O) 10 ml, acetic acid (CH₃COOH) 10 ml 그리고 pyridine(C₅H₅N) 1 ml를 넣은후 N₂기류하 100°C에서 24h 반응시킨다. 이와같은 반응에 의해 얻어진 생성물은 여과하고, 증류수와 Methanol로 침전과 용해를 3회 반복하여 정제를 한다. 그런 후 진공하 60°C에서 건조시켜 PVAc를 다시 만든다.

3-4. PVA 섬유의 제조

본 연구에서는 유기용매를 이용하는 방법에 의해 PVA 섬유를 제조하였다. 원액용매로는 DMSO/water(8/2wt/wt%)를 사용하였으며, 응고욕으로는 MeOH/ DMSO(7/3wt/wt %) 혼합용액을 사용하였으며, 응고욕 온도는 -5°C , 응고욕 bath의 길이는 90cm로 하여 건습식방사법으로 PVA 섬유를 제조하였다. Fig. 1은 본 실험에서 사용한 건습식방사 장치를 보여주고 있다.



- ① N₂ pressure, ② Spinneret, ③ Nozzle, ④ Guide roller, ⑤ Godet roller,
⑥ Coagulation bath, ⑦ Drawing bath, ⑧ Take-up roller

Fig. 1. Schematic diagram of the dry-jet wet spinning process

제 4 장 결과 및 고찰

4-1. PVAc의 합성 및 PVA 제조

라디칼 중합에서의 중합 속도는 모노머의 투입 농도, 개시제의 함량 및 온도의 영향을 크게 받기 때문에 본 연구의 bulk 중합계에서 이에 관한 연구를 기본적으로 수행하였다.

폴리머의 분자량은 모노머와 개시제의 투입량에 크게 의존하게 되는데, 다음식에서 보는 바와 같이 중합속도는 모노머 농도의 1승, 개시제 농도의 1/2승, 즉 $[I]^{1/2}$ 에 비례한다.

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (2)$$

또한 개시제 양에 따른 폴리머의 수율도 고려해야 한다. 즉 다음 관계식으로 부터 개시제의 양이 적어짐에 따라서 conversion도 현저히 저하됨을 알 수가 있다.

$$-\ln(1-P_\infty) = 2k_p \left(\frac{f [I]}{k_t k_d} \right)^{1/2} \quad (3)$$

$$P_\infty = 1 - e^{-A[I]^{1/2}} \quad (4)$$

여기에서 A 는 $2k_p(f/k_t k_d)^{1/2}$ 이며, P_∞ 및 $[I]$ 는 중합평형에 도달했을 때의 conversion 및 개시제의 농도를 각각 나타낸다.

중합온도의 중합도에 미치는 영향도 무시할 수 없다. 즉 중합온도와 중합도의 관계는 다음 식으로 주어지는데 중합온도가 상승됨에 따라서 중합도는 현저히 저하된다.

$$\ln \bar{X}_n = e^{-\frac{E_{Xn}}{RT}} \quad (5)$$

더우기 고분자량의 PVA를 제조하는 경우에 있어서는 중합시에 conversion에 따라 점도가 급상승하므로 이에 따른 분자량 분포도 고려해 줄 필요가 있다. 즉, autoacceleration에 의하여 중합체가 넓은 분자량 분포를 갖는다는 것은 잘 알려진 사실이다. 표 4와 5는 bulk 중합에 있어 개시제의 종류, 함량 및 중합온도에 따라 얻어진 PVA 폴리머의 중합도, tacticity 및 검화도를 보여주고 있다.

Table 4. Tacticity and Degree of Saponification

Initiator		Polym. Temp. (°C)	P _n x 10 ⁻⁴		Tacticity			Acetyl group	D.S# (%)
Type	mol/mol _{VAc}		PVAc	PVA	Iso	Hetero	Sydio		
ADMVN	1x10 ⁻³	30	94	60	22.43	48.61	26.19	1.776	98.23
ADMVN	1x10 ⁻³	40	79	46	21.20	49.98	27.97	0.849	99.15
AIBN	1x10 ⁻³	50	63	28	22.42	50.39	26.36	0.828	99.17
AIBN	1x10 ⁻³	60	60	21	21.94	49.85	27.88	0.334	99.67

Table 5. Effects of Initiator and Polymerization Temperature on Molecular Weight of PVAc and Molecular Weight Reduction Factor(MWRF) during Saponifying PVAc to PVA

Code	Initiator Conc.*	Polym. Temp.(°C)	P _n of PVAc (x 10 ⁻⁴)	P _n of PVA (x 10 ⁻⁴)	MWRF**
AIBN 1	1x10 ⁻⁵	50	0.63	0.28	2.13
AIBN 2	5x10 ⁻⁵	50	0.60	0.28	2.14
AIBN 3	1x10 ⁻⁴	50	0.59	0.27	2.30
AIBN 4	1x10 ⁻⁵	55	0.57	0.23	2.50
AIBN 5	5x10 ⁻⁵	55	0.56	0.23	2.60
AIBN 6	1x10 ⁻⁴	55	0.57	0.22	2.60
AIBN 7	2x10 ⁻⁵	60	0.60	0.21	2.70
AIBN 8	5x10 ⁻⁵	60	0.58	0.20	2.70
AIBN 9	1x10 ⁻⁴	60	0.56	0.20	2.80
ADMVN 1	1x10 ⁻⁵	30	0.94	0.60	1.60
ADMVN 2	3x10 ⁻⁵	30	1.00	0.57	1.70
ADMVN 3	5x10 ⁻⁵	30	0.93	0.56	1.60
ADMVN 4	1x10 ⁻⁵	35	0.86	0.54	1.59
ADMVN 5	5x10 ⁻⁵	35	0.87	0.51	1.70
ADMVN 6	1x10 ⁻⁴	35	0.89	0.50	1.74
ADMVN 7	1x10 ⁻⁵	40	0.79	0.46	1.73
ADMVN 8	5x10 ⁻⁵	40	0.74	0.41	1.80
ADMVN 9	1x10 ⁻⁴	40	0.76	0.38	1.94

* in mol/mol_{VAc}

$$** \text{ MWRF} = \frac{\text{MW of PVAc}}{\text{MW of PVA}}$$

4-2. PVA 섬유의 제조

1) 실험예 1

PVA 용액은 2000의 중합도와 검화도 99.9%의 PVA를 110°C에서 DMSO/water (8/2wt/wt%)에 18wt%의 농도로 질소 분위기하에서 6시간 동안 용융시켜 방사용액을 제조하였다. 응고욕은 methanol/DMSO = 70/30의 비로 0°C, 노즐은 0.1mm의 직경, L/D=2, 12 hole을 갖는 노즐을 사용하여 75°C에서 건습식 방사하였다. 응고욕 Bath의 길이는 90cm로 하였으며, 제 1 godet roller의 속도는 10rpm으로 하고, 제 2 godet roller의 속도를 30rpm으로 습연신을 행하여 gel 섬유를 얻었다. 얻어진 gel 섬유내에 있는 DMSO를 추출하기 위해 methanol 용액에 24시간 침지하였다. DMSO를 추출한 섬유는 30~40°C의 air에서 건조 시켰다. 이렇게 얻어진 as-spun 섬유는 180~230°C 온도의 hot air에서 열연신을 하였다.

2) 실험예 2

PVA 용액은 2000의 중합도와 검화도 99.9%의 PVA를 110°C에서 DMSO/water (8/2wt/wt%)에 15wt%의 농도로 질소 분위기하에서 6시간 동안 용융시켜 방사용액을 제조하였다. 응고욕은 methanol/DMSO = 70/30의 비로 0°C, 노즐은 0.1mm의 직경, L/D=2, 12 hole을 갖는 노즐을 사용하여 60°C에서 건습식 방사를 시도하였으나 노즐표면의 심한 die swelling 현상과 효과적으로 gel이 형성되지 않아 방사가 불가능하였다. 그러나 습식방사로 시도한 결과 정상적인 방사가 가능하였다. 이것으로 보아 건습식 방사의 경우는 PVA 농도가 15wt%는 조금 낮은것 같다.

3) 실험예 3

PVA 용액은 2000의 중합도와 검화도 99.9%의 PVA를 110°C에서 DMSO/water (8/2wt/wt%)에 18wt%의 농도로 질소 분위기하에서 6시간 동안 용융시켜 방사용액을 제조하였다. 응고욕은 methanol/DMSO = 70/30의 비로

0°C, 노즐은 0.1mm의 직경, L/D=2, 12 hole을 갖는 노즐을 사용하여 75°C에서 건습식 방사하였다. 응고욕 Bath의 길이는 90cm로 하였으며, 제 1godet roller의 속도는 40rpm으로 하고, 제 2 godet roller의 속도를 60rpm으로 습연신행하여 gel 섬유를 얻었다. 얻어진 gel 섬유내에 있는 DMSO를 추출하기 위해 methanol 용액에 24시간 침지하였다. DMSO를 추출한 섬유는 30~40°C의 air에서 건조 시켰다. 이렇게 얻어진 as-spun 섬유는 180~230°C 온도의 hot air에서 열연신행하였으나 3~5g/d의 상당히 낮은 인장특성을 보여주었다. 이것은 제 1godet roller의 속도를 빨리 할 경우 응고욕 bath에서 과도한 용매 추출로 인해 얻어진 섬유에 많은 void의 발생으로 인한 것으로 보인다.

4-3. PVA 섬유의 특성

PVA섬유는 범용의 합성섬유중에서도 강도, 탄성율이 높고, 耐侯性, 耐熱性, 耐藥品性 등의 화학특성과 접착성이 우수한 것을 들 수 있다. PVA 섬유는 水酸基를 가지고 있기 때문에 친수성이 있고, 섬유표면에 凹凸을 가지고 있다. 따라서, 시멘트나 석고와 같은 水硬性 물질과는 화학적, 물리적으로 우수한 접착성을 보이므로 시멘트, 콘크리트 보강(FRC)등의 산업자재로의 많은 응용이 이루어 지고 있다. 특히, FRC의 경우는 보강재료로 耐알칼리성이 강하게 요구되는데, 이 점에서도 PVA섬유는 우수하다. 또, 親水性이기 때문에 고무등과의 접착성도 우수하다.

1974년 이후 고강도, 고탄성율을 갖는 고분자 섬유나 film들의 제조에 관한 연구들이 광범위하게 이루어져 왔다. 고분자의 분자쇄가 완벽하게 배열되고 결정을 이룬다는 가정하에 많은 고분자들에 대해 이론적인 조사가 이루어졌는데 그 중에서 polyethylene(PE)이 가장 우수한 결정탄성율을 갖는 것으로 보고되었다. 그러나 PE는 우수한 결정탄성율을 갖고 있는 반면에 낮은 용융점을 가지고 있어 응용에 한계가 있다. 따라서 PVA 섬유는 섬유형성이 가능한 모든 고분자들 중에서 폴리에틸렌(PE)과 함께 판상 zig-zag 형태의 분자쇄의 구조를 가지고 있어 폴리에틸렌 다음으로 높은 결정탄성율(2251g/d)과 높은 극한 강도(236g/d)를 가지고 있다. 폴리에틸렌의 경우 현재 결정탄성율이 250~300GPa에 이르러 거의 이론적 값에 접근하였으나 그러나 PVA는 중합도 조절, gel spinning 및 drawing 등의 다양한 시도에도 불구하고 결정탄성율은 60GPa을 넘기지 못하고 있다. PE와 PVA의 분자구조의 차이점은 OH기의 존재와 결정이 단단하다는 것이다. 이 OH기는 drawing과 annealing 되는 동안 입체장애를 일으켜 분자쇄들의 slippage와 alignment들을 방해하여 배향성을 방해하고 또 결정영역과 비결정영역 모두 OH기간의 분자간 수소 결합의 형성으로 연신율을 높이는데 어려움이 있기 때문이라고 생각되고 있다. 그러므로 분자쇄의 꼬임보다도 만약 OH기의 존재로 인한 강한 수소결합과 단단한 결정을 제거하거나 완화 하지 못하면 초고연신이 불가능하여 고강도, 고탄성율의

섬유를 제조하는 것이 불가능해진다[7,8,12].

따라서 본 연구에서는 PVA 미연신사의 열연신 조건에 따른 분자쇄의 배향과 결정구조의 변화를 X-ray diffraction technique, DSC 및 편광현미경을 이용하여 중점 조사해 보았다.

1. PVA 섬유의 결정성 및 배향성

많은 polyvinyl compound들, 즉 polystyrene, polyvinylacetate, polyvinylchloride 등은 X-ray diffraction pattern들을 관찰해 보면 amorphous halo만 관찰되는 비결정성 고분자다. 이 이유는 vinyl polymer(CH_2CHX)에 있어 side group(X)들의 입체장애로 인한 불규칙성에 기인하는 것으로 알려져 있다. PVA의 전구체인 polyvinylacetate(PVAc)도 또한 side group인 acetyl group들을 가지고 있어 불규칙한 입체배열로 인한 비결정성 특징을 가지고 있다. 그러나 PVAc로 부터 유도되는 PVA의 X-ray diffraction pattern을 보면 뚜렷한 결정성이 관찰된다. PVAc의 side group인 COOCH_3 가 분자쇄에 불규칙하게 배열 되어 있는 것과 동일하게 PVA의 side group인 OH기가 분자쇄에 따라 불규칙하게 배열되어 있음에도 불구하고 섬유축에 따라 2.5\AA 의 주기로 뚜렷한 결정을 형성한다[30,31].

PVA의 단위격자는 여러사람들이 제안한 바 있다. 그러나, 제안된 모든 단위격자는 실질적으로는 동일한 것이다. Bunn은 OH기가 분자쇄의 좌우로 불규칙하게 배열된 concrete model을 제안했으며[34], 결정형태는 單斜晶系(monoclinic) 단위격자로서 $a = 0.781\text{ nm}$, $b = 0.252\text{ nm}$ (chain axis), $c = 0.551\text{ nm}$, $\beta = 91^\circ 42'$ 가 가장 잘 알려진 예이다. Bunn이 제안한 PVA의 결정구조는 그 뒤에 제안된 Sakurada[35]의 모델과는 약간 다르다. 이 모델들의 단위격자는 실질적으로 위에서 설명한 것과 동일하다. 그러나, 결정구조에 있어서 OH기가 분자쇄의 좌우로 교대로 배열되어 있다고 보고했다[32,33].

그림 2에 나타낸 바와 같이, Bunn의 모델에서는 c-axis 방향으로 수소결합

에 의하여 분자쇄의 double layer가 형성되어 있고, 이 두 layer들은 a-axis 방향으로 약한 van der Waals 힘으로 결합되어 있다. 반면에 Sakurada 모델은 a-axis 방향으로 수소결합에 의하여 single layer로 결합되어 있는 것이다.

결정성 고분자의 물리적 성질은 결정화도에 의존한다. 따라서 물리적 특성을 연구하는데 있어 결정화도의 결정은 상당히 중요하다. 본 연구에서 제조한 PVA 미연신사의 열처리 조건에 따른 결정특성을 wide-angle X-ray diffraction technique(WAXD)과 편광현미경을 이용하여 조사해보았다. X-ray 측정조건은 45kV의 가속전압과 200mA의 anode current, target는 Cu, scanning speed는 3° deg/min로 하여 0.02° 의 step으로 10~40° 의 범위에서 2θ 를 측정하였다. 각 회절 피크의 2θ 위치, 이로부터 아래의 Bragg 식에 의하여 계산한 면간격, d 및 각 피크의 半價幅(FWHM)은 컴퓨터로 계산하였다.

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (6)$$

그림 3은 본 연구에서 제조한 미연신 PVA 섬유를 각각 180, 230°C의 hot air에서 연신비에 따라 연신한 PVA 섬유의 linear density를 보여주고 있다. 미연신사의 경우 약 43 denier인데 이것을 연신할 경우 최소 5 denier 까지 가늘어 지는 것을 알 수 있다. 또한 230°C에서 열연신한 섬유가 보다 작은 linear density를 나타내는 것을 알 수 있다. 그림 4는 연신비에 따른 밀도의 변화를 보여 주고 있다. 연신비가 증가할수록 밀도가 증가하는 것으로 보아 연신하므로써 분자쇄가 배향이 이루어져 보다 더 치밀한 구조로 발달하는 것을 알 수 있다. 여기에서도 180°C에서 연신한 섬유보다 230°C에서 연신한 섬유가 보다 큰 밀도를 보여 주고 있다. 이것으로 보아 연신비가 증가할수록, 연신온도가 높을수록 밀도가 증가하는 것으로 보아 치밀한 구조를 가지는 섬유가 제조되는 것을 알 수 있다.

그림 5는 구라레이의 Vinyon 섬유의 X-선 회절패턴을 보여주는 것이다. 결정성이 잘 발달되어 있는 것을 알 수 있다. 그림에서 보면 회절각이 작은 것부터 (100), (001), (101), (200) 및 (201+201)의 반사가 이루어진 것을 알

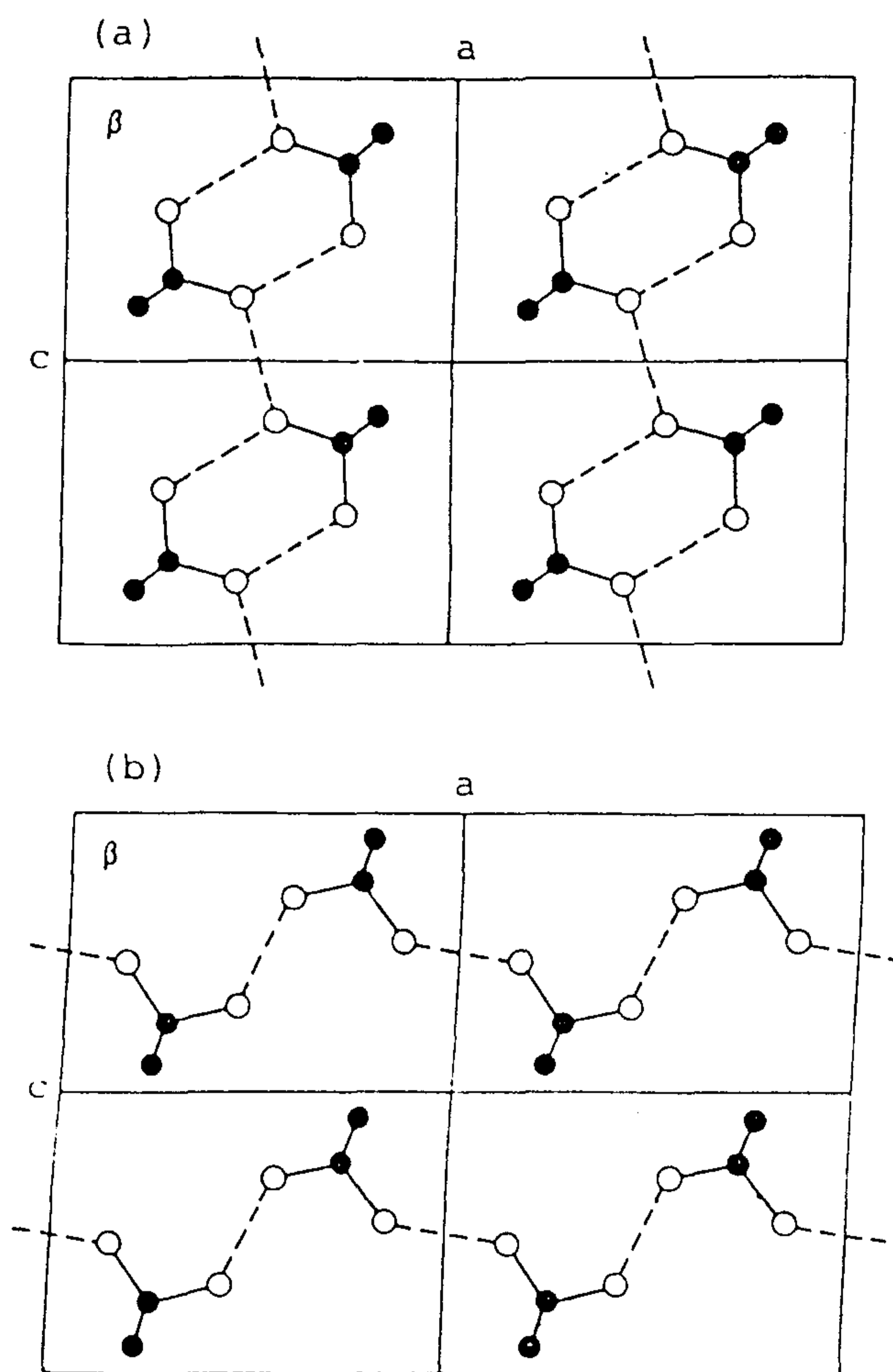


Fig. 2. Two models of the polyvinylalcohol crystal; projections of the chain to the (a-c). (a) Bunn's model. (b) Okada's model.

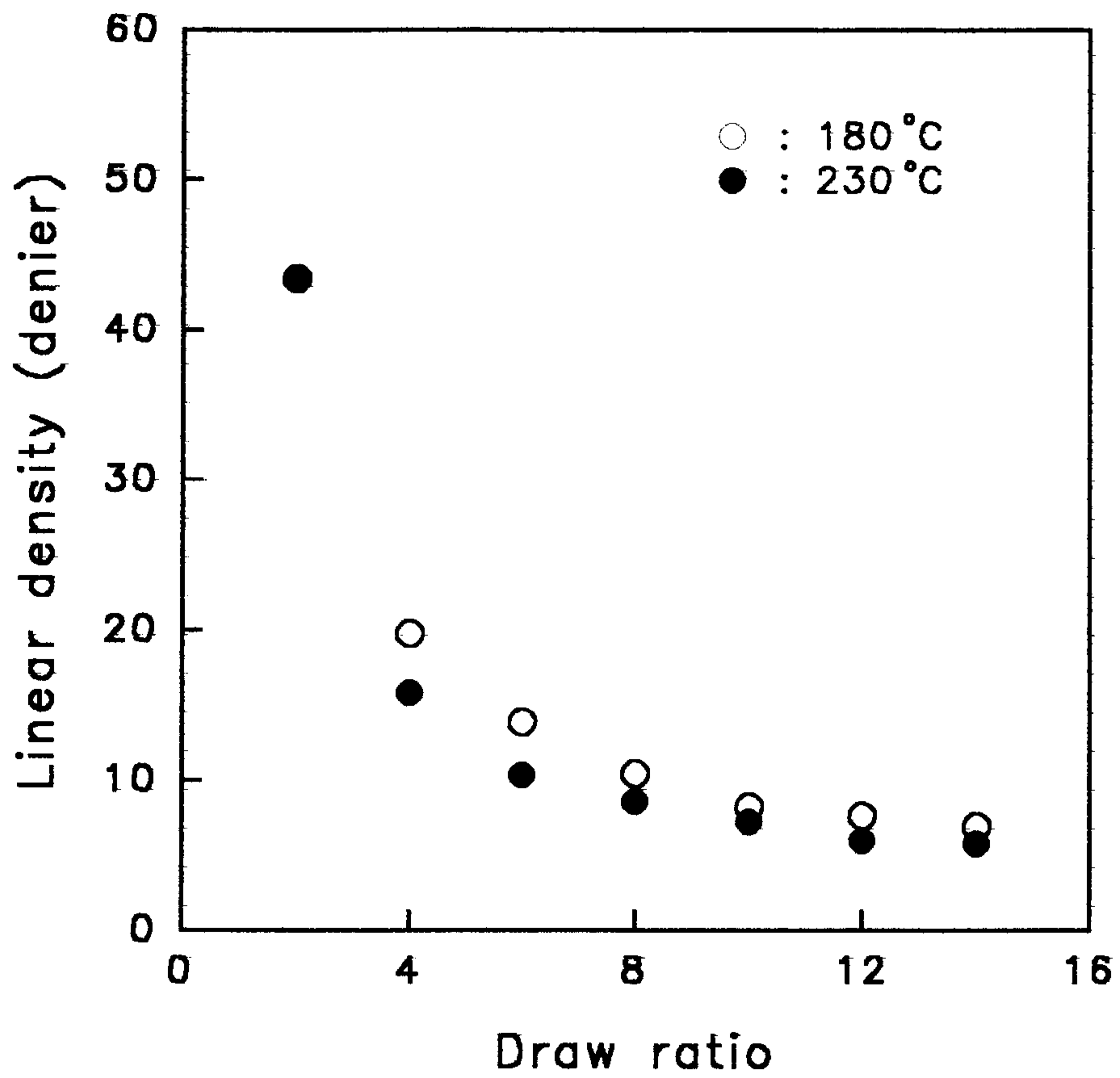


Fig. 3. Variation of linear density of PVA fibers drawn by hot air with draw ratio, showing the effect of hot drawing temperature.

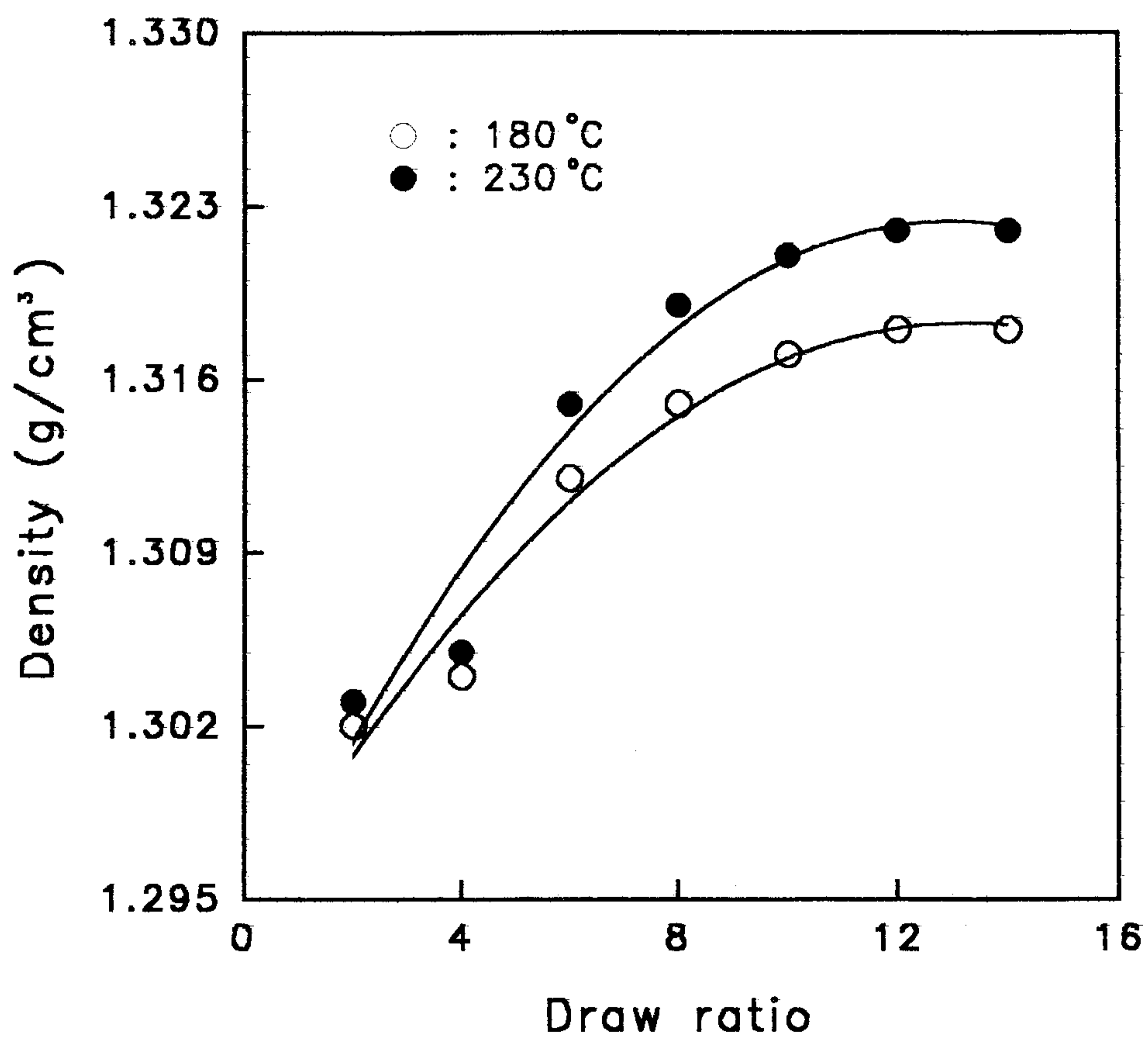


Fig. 4. Variation of density of PVA fibers drawn by hot air with draw ratio, showing the effect of hot drawing temperature.

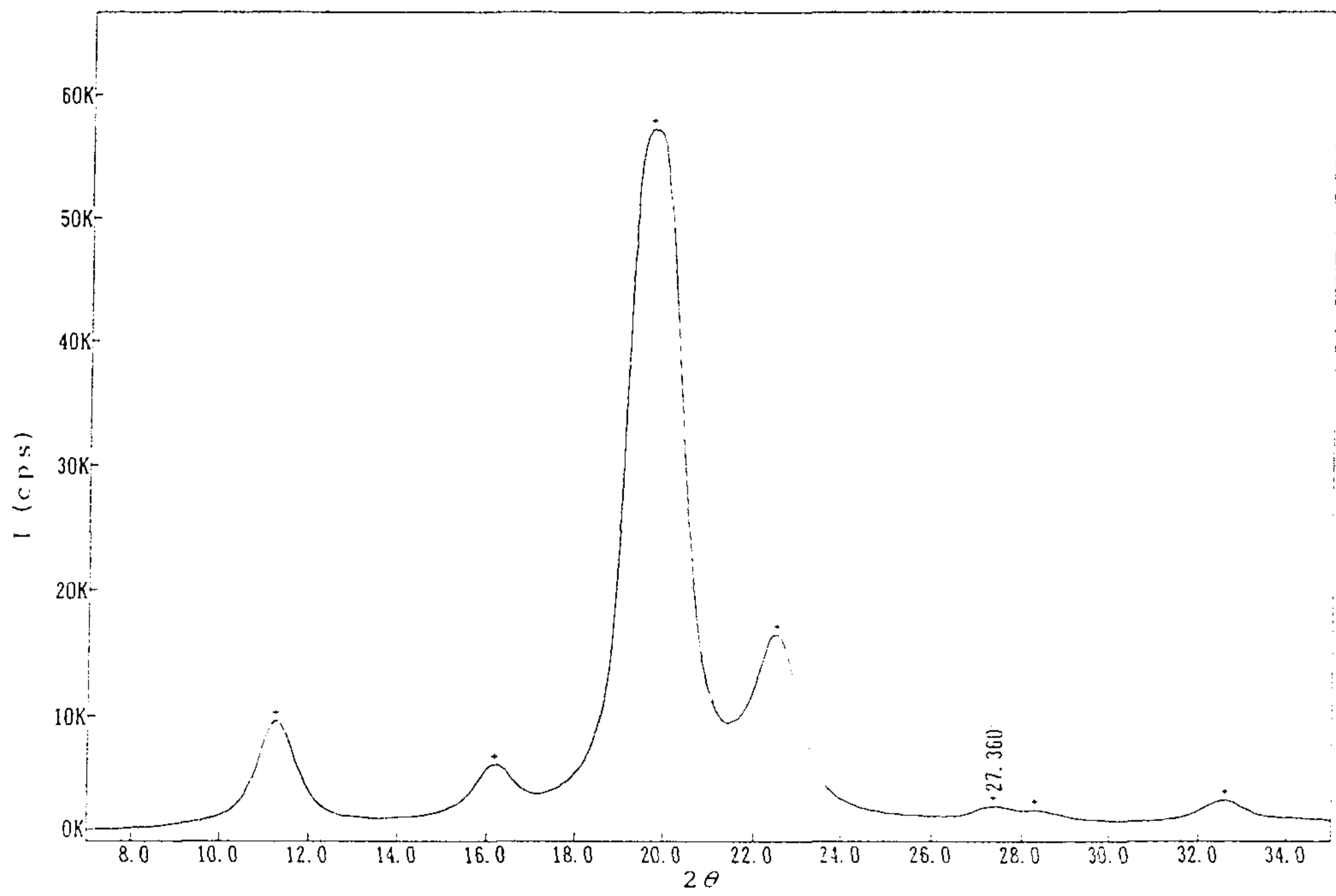


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of "Vinylon" fiber.

수 있으며 약 19.67° 의 위치에서 최대의 강도를 보여주고 있다. 그림 6과 7은 본 실험에서 제조한 PVA 섬유의 연신비에 따른 X-선 회절패턴이다. 구라레이의 "Vinylon" 섬유와 동일한 형태의 패턴을 보여 주고 있다. 그림 6은 PVA 미연신사를 180°C hot air에서 열연신한것으로 연신율의 증가와 함께 급격히 결정이 발달하는 것을 볼 수 있는데 특히 4배 이하의 연신비에서는 낮은 결정 형태를 보여 주고 있지만 6배 이상의 연신비에서는 상당한 결정의 발달을 관찰할 수 있다. 특히, 4배 이하의 연신비에서는 뚜렷히 나타나지 않는 (100), (001) 및 (200) 결정면의 피크가 형성되는 것을 볼 수 있으며 연신비가 증가할수록 뚜렷하고 날카로운 피크형태를 보여준다.

그림 7은 PVA 미연신사를 230°C hot air중에서 연신비에 따라 얻어진 X-선 회절패턴이다. 그림 6의 180°C 에서 연신한 섬유와 비교하면, 4배의 연신에서 부터 결정이 급격히 발달하는 것을 볼 수 있고, 피크의 강도도 크고 그리고 뚜렷하게 피크가 분리되어 진 것을 볼 수 있다. 이것으로 보아 연신온도가 PVA 섬유의 결정형태에 커다란 영향을 미친다는 것을 알 수 있으며, 연신온도가 높을 수록 결정이 훨씬 잘 발달되는 것을 알 수 있다. 望月[37,38]은 연신온도가 230°C 이상일경우 (101) 결정면이 분리된다고 하였다. 본 실험에서도 얻어진 PVA 미연신사를 230°C 에서 열연신한 경우 (101)면이 (101)과 (101)으로 분리되는 것을 관찰할 수 있는데 연신비가 증가할수록 피크는 뚜렷히 분리되면서 sharp한 형태로 발달하는 것을 관찰할 수 있다.

그림 8은 연신비에 따른 lattice spacing과 half breadth의 변화를 나타내었다. 연신비가 증가함에 따라 lattice spacing은 점점 감소하는 반면에 half breadth는 증가하는 것을 볼 수 있다. 그림에서 보면 반가폭은 230°C 에서 열연신한 섬유가 180°C 에서 연신한 섬유보다 훨씬 작은 것은 것에 반해 lattice spacing은 큰 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 그림 9는 연신비에 따른 crystallite size를 보여 주고 있는데 crystallite size는 다음의 scherrer 식을 이용하여 분자쇄 방향의 (101) reflection (PVA는 monoclinic 결정구조)에서 구하였다.

$$L = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

여기서, k : Constant (generally equal to 0.9).

L : The average size of crystalline perpendicular to the planes.

β : The width at half maximum intensity of the pure reflection profile in radian.

λ : The X-ray wavelength.

θ : The Bragg angle.

섬유에 있어서 가장 중요한 인자중의 하나가 섬유의 결정배향도이다. hot drawing은 고강도, 고탄성을 PVA 섬유를 제조하는데 있어 가장 중요한 공정으로 drawing시 고분자쇄의 배향이 이루어지고 그리고 결정화도가 증가한다. 특히, 섬유의 특성은 一軸방향으로의 분자배향성에서 나타나는 것이기 때문에 섬유의 배향성의 측정은 매우 중요하다. 본 연구에서는 "Fiber Specimen Attachment" 장치를 이용하여 PVA 섬유의 배향도를 측정하였다. 2θ 를 19.6° 즉, (001)면에 고정시키고 방위각 방향(azimuthal direction)으로 시편을 360° 회전하면서 회절 피크를 얻고, 180° 에서 정점을 이루는 피크의 반가폭(즉, baseline과 정점사이의 회절강도의 반이 되는 지점에서의 방위각(β 각)의 폭)을 구하여 아래 식으로 부터 배향도를 계산하였다.

$$\text{결정배향도(\%)} = \frac{180^\circ - \text{반가폭}}{180^\circ} \times 100 \quad (8)$$

따라서, 반가폭이 작을 수록 결정배향도가 크게 된다. 그림 10은 본 연구에서 제조한 PVA수지를 원료로 하여 얻은 섬유의 연신비에 따른 (101)면의 결정배향도를 보여주는 것으로서, 연신율이 증가할수록 결정배향도가 증가하는 것을 알 수 있다. 미연신사의 경우 약 60% 결정배향도를 나타내는 것을

불수 있으나 연신사의 경우는 결정배향도가 90%이상 되는 것을 알 수 있다. 이것은 연신함에 따라 분자쇄가 직선상으로 펴지고 그리고 섬유축에 평행하게 분자쇄가 배열되어 결정배향도가 증가하는 것이다.

복굴절율은 편광현미경과 Tilting Compensator K를 사용하여 측정하였다. 즉, compensator를 사용하여 γ 를 구하고, 시료 두께를 구하여 복굴절율을 계산하였다.

$$\Delta n = \frac{\gamma}{d} \quad (10)$$

여기서, Δn : 복굴절, γ : 위상차, d : 시료의 두께

일반적으로 굴절율의 차는 빛의 편광방향과 분자사슬의 배열방향과의 관계에 의존한다. 그러므로 복굴절율은 분자들이 섬유축에 평행하게 배열될 때 최대이며 임의의 배열형태를 취할때는 0이 된다. 그림 11은 연신비에 따라 복굴절율의 변화를 보여 주고 있다. 연신비가 증가할수록 복굴절율이 증가하는 것을 볼 수 있으며 230°C에서 열연신한 PVA 섬유가 180°C에서 열연신한 섬유보다 조금 큰 값을 보여 주고 있는 것으로 보아 분자쇄의 배향이 우수한 것으로 생각된다.

그리고 결정화도는 연신비에 따라 제조된 PVA 섬유의 밀도를 측정하여 다음식에 의하여 결정화도를 측정하였다.

$$X_c = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \quad (11)$$

단, 여기서

X_c : 결정화도

ρ_c : 완전 결정 PVA 밀도(1.345)

ρ_a : 완전 비결정 PVA 밀도(1.269)

ρ : sample 밀도

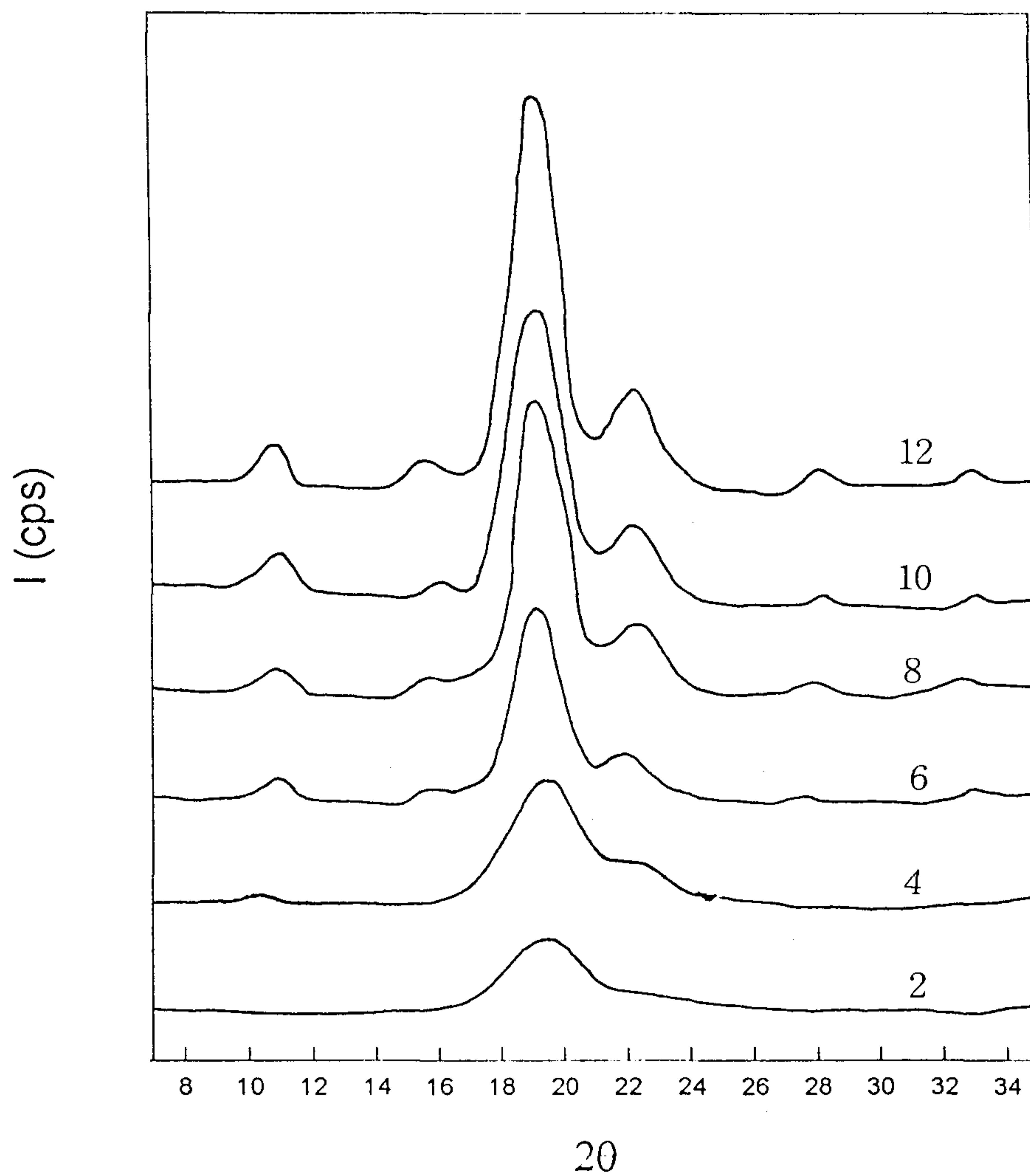


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of PVA fibers drawn by hot air with draw ratio at 180°C.

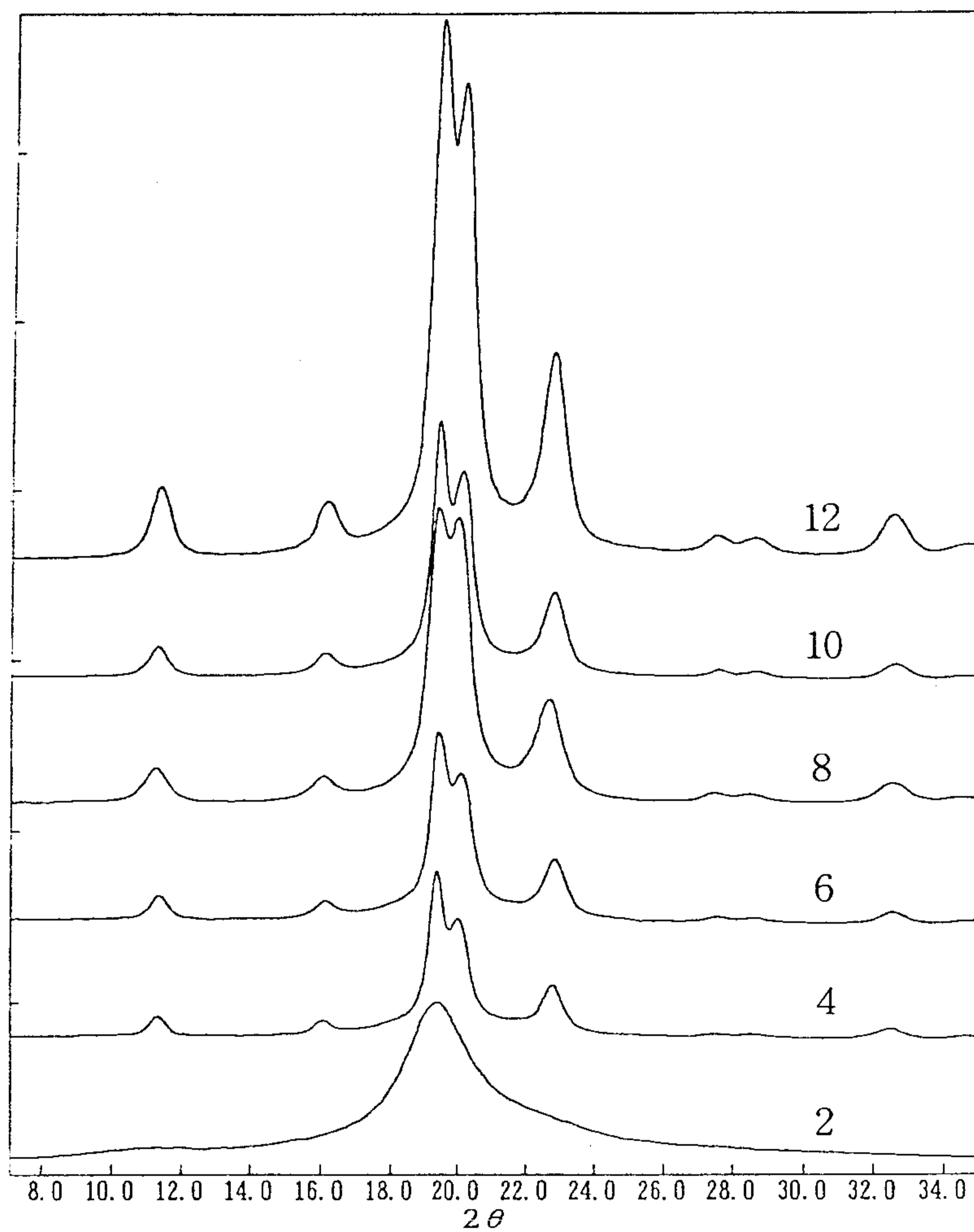


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of PVA fibers drawn by hot air with draw ratio at 230°C[36].

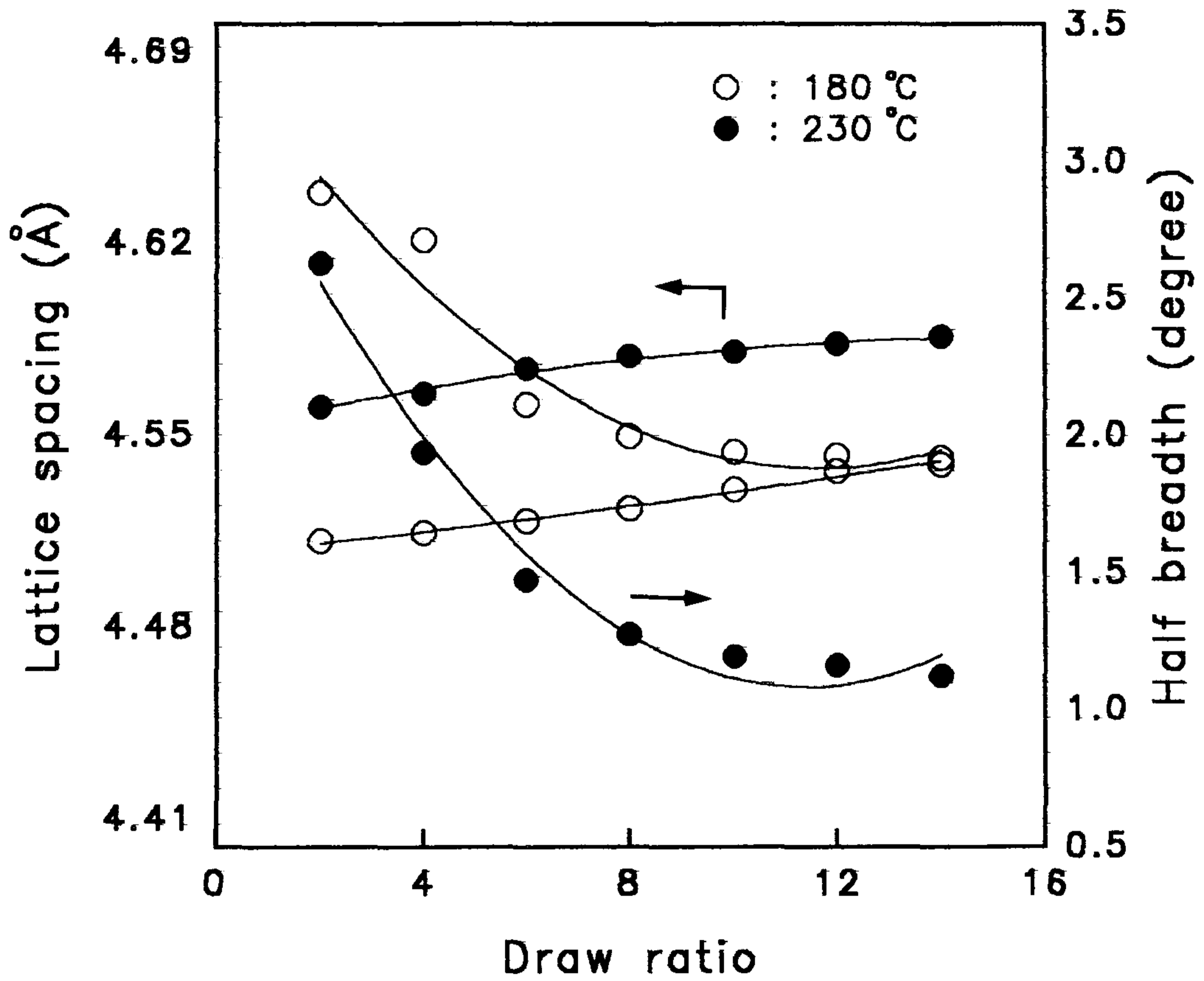


Fig. 8. Variation of lattice spacing and half breadth of PVA fibers drawn by hot air with draw ratio at 180°C and 230°C.

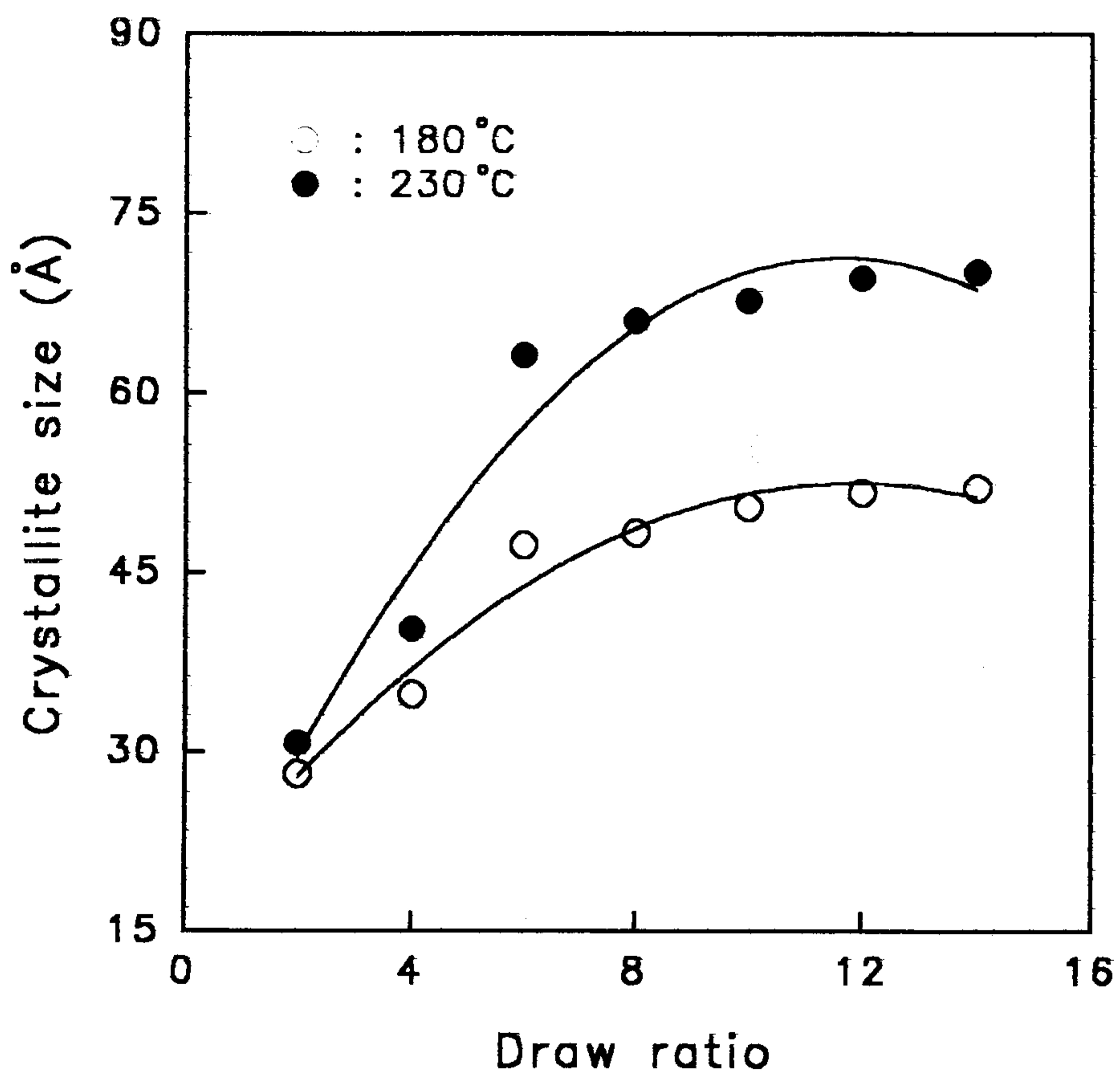


Fig. 9. Variation of crystallite size of PVA fibers drawn by hot air with draw ratio at 180°C and 230°C.

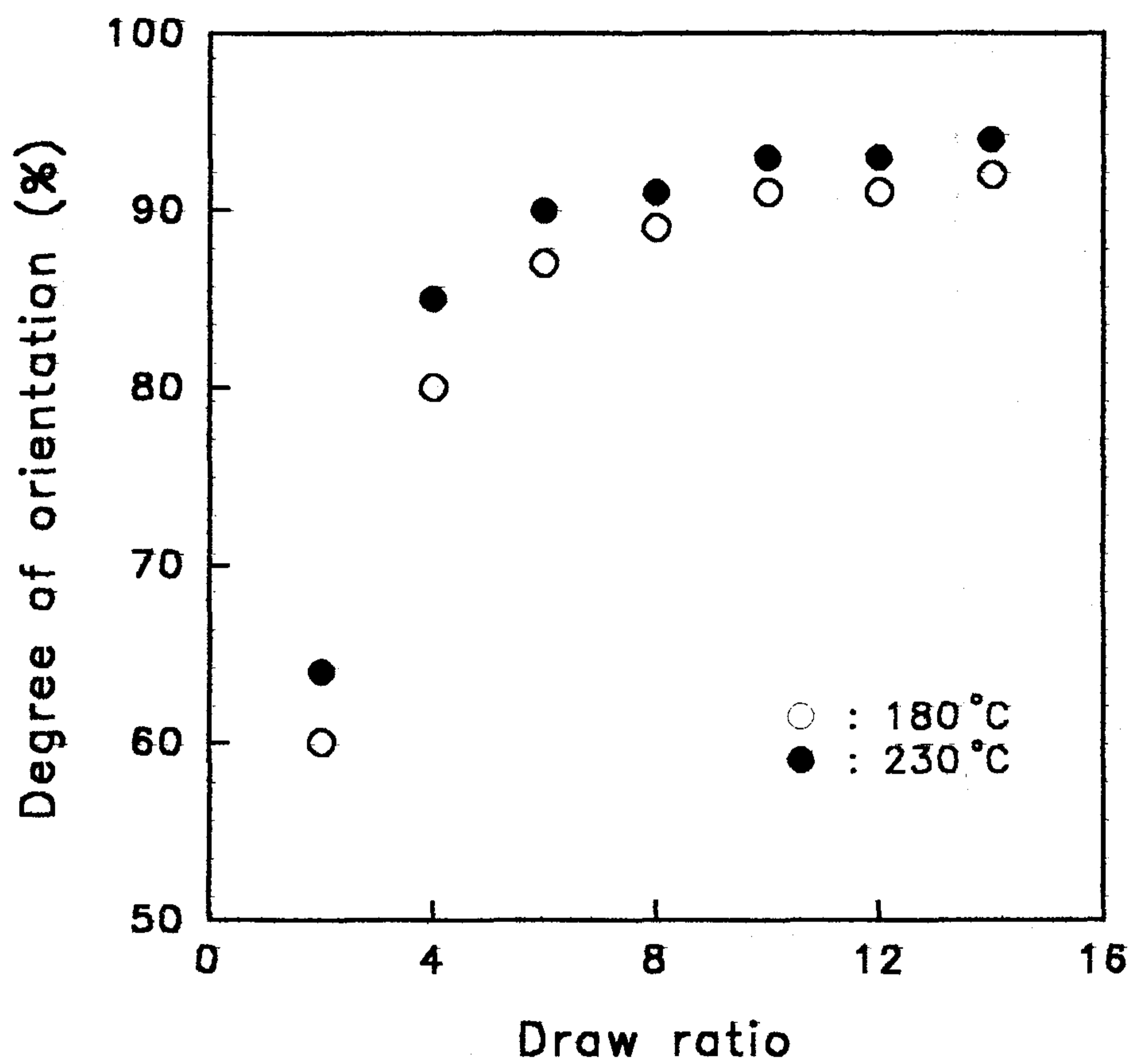


Fig. 10. Variation of degree of orientation of PVA fibers drawn by hot air with draw ratio at 180°C and 230°C.

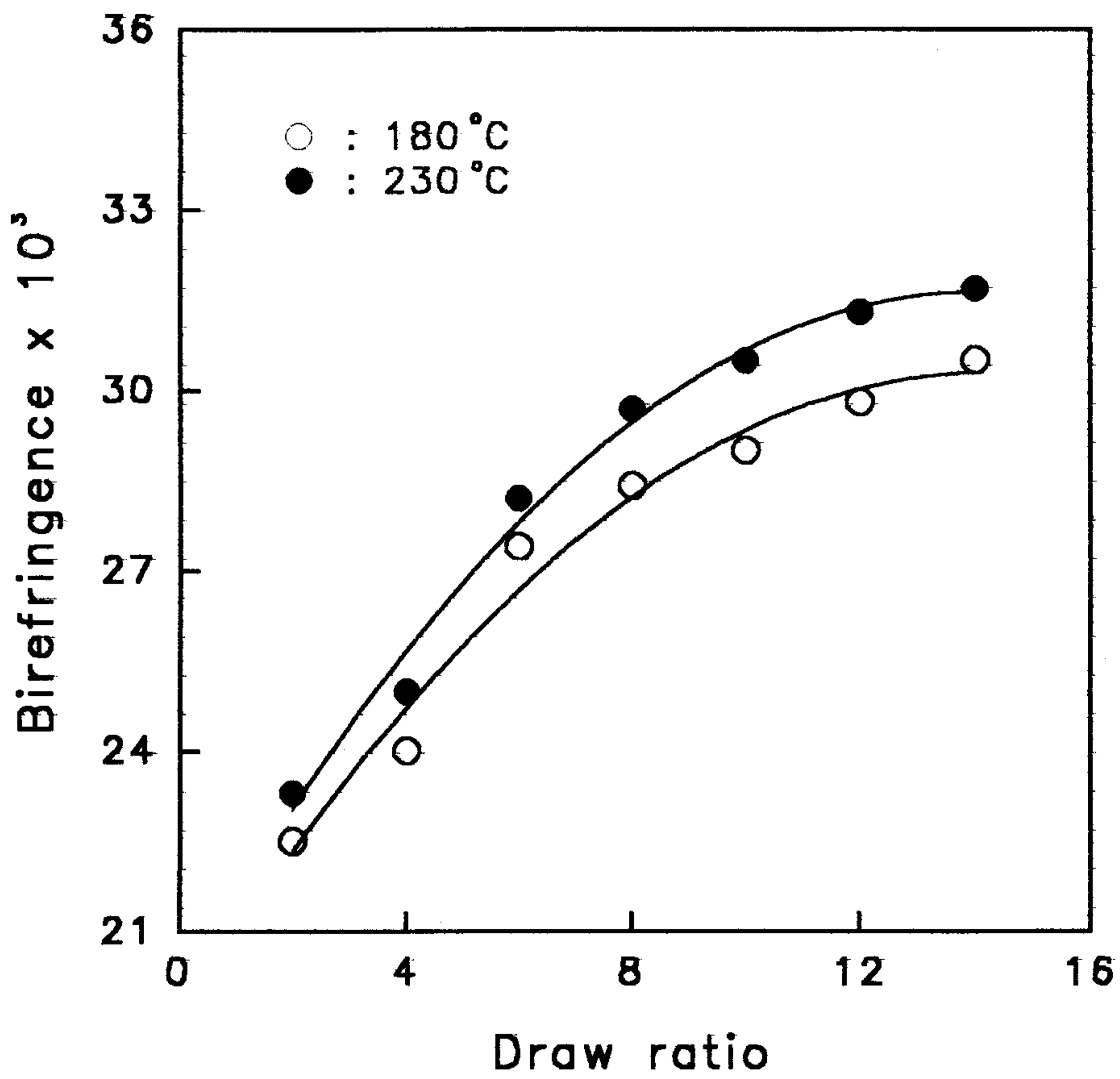


Fig. 11. Variation of birefringence of PVA fibers drawn by hot air with draw ratio at 180°C and 230°C.

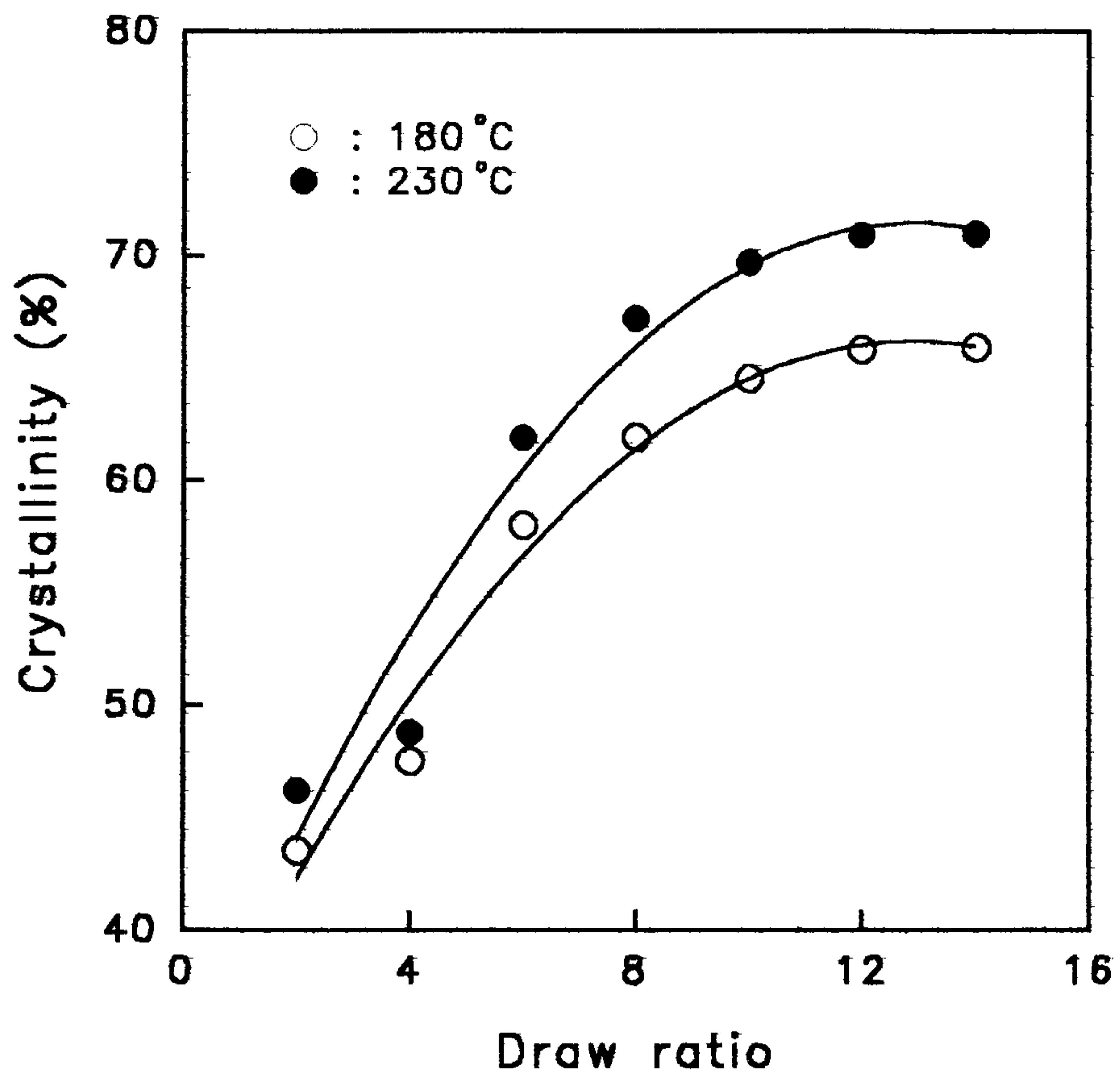


Fig. 12. Variation of crystallinity of PVA fibers drawn by hot air with draw ratio at 180°C and 230°C.

그림 12는 연신비에 따른 결정화도를 보여 주고 있다. 연신비가 증가할 수록 결정화도가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 230℃에서 열연신한 섬유가 약간 우수한 결정화도를 보여 주고 있다.

2. PVA의 열적 특성

PVA는 결정성 고분자로서 용점(T_m)을 가지고 있다. 그러나, 용점 부근에서 분해반응이 일어나기 시작하므로 용점과 분해반응 피크가 겹쳐져서 정확한 용점이 관찰되지 않을 때도 있다. 그러나 일반적으로 PVA는 70~85℃의 유리전이온도와 220~267℃의 용점을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

그림 13은 미연신사를 열연신할때 열연신 온도가 PVA 섬유에 미치는 열적특성을 나타낸 DSC 곡선이다. 열연신 온도가 높을수록 약간 높은 용융점을 나타내는 것을 알 수 있다. 이것으로 보아 열연신 온도가 높을수록 우수한 결정특성을 부여하는 것을 알 수 있다. 그림 14, 15 그리고 16은 연신 조건에 따른 PVA 섬유의 열적 특성을 보여주고 있다. 연신비가 증가할 수록 결정배향의 발달로 melting point(T_m)이 증가하는 결과로 나타났고, hot drawing시 온도를 230℃에서 열연신한 섬유가 보다 우수한 열적특성을 보여 주는 것으로 보아 낮은 온도에서의 열연신 보다 높은 온도에서의 열연신이 보다 우수한 결정배향 특성을 부여하는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서의 X-선 회절분석의 결과와도 일치하는 것이다.

3. PVA 섬유의 외관

본 연구에서 제조된 PVA 섬유의 표면과 단면의 형태를 분석하기 위하여 주사전자현미경(SEM)과 microscope를 사용하였다. 그림 17은 PVA 수지를 DMSO/물의 혼합용액에 용해한후 건습식방사하여 얻은 섬유의 SEM 사진이다. 굵기는 약 15 μ m 정도이었으며, 표면은 비교적 매끄러운 것을 알 수 있고, 단면의 형태는 둥근 형태를 나타내는 것을 그림 18에 보여주고 있다.

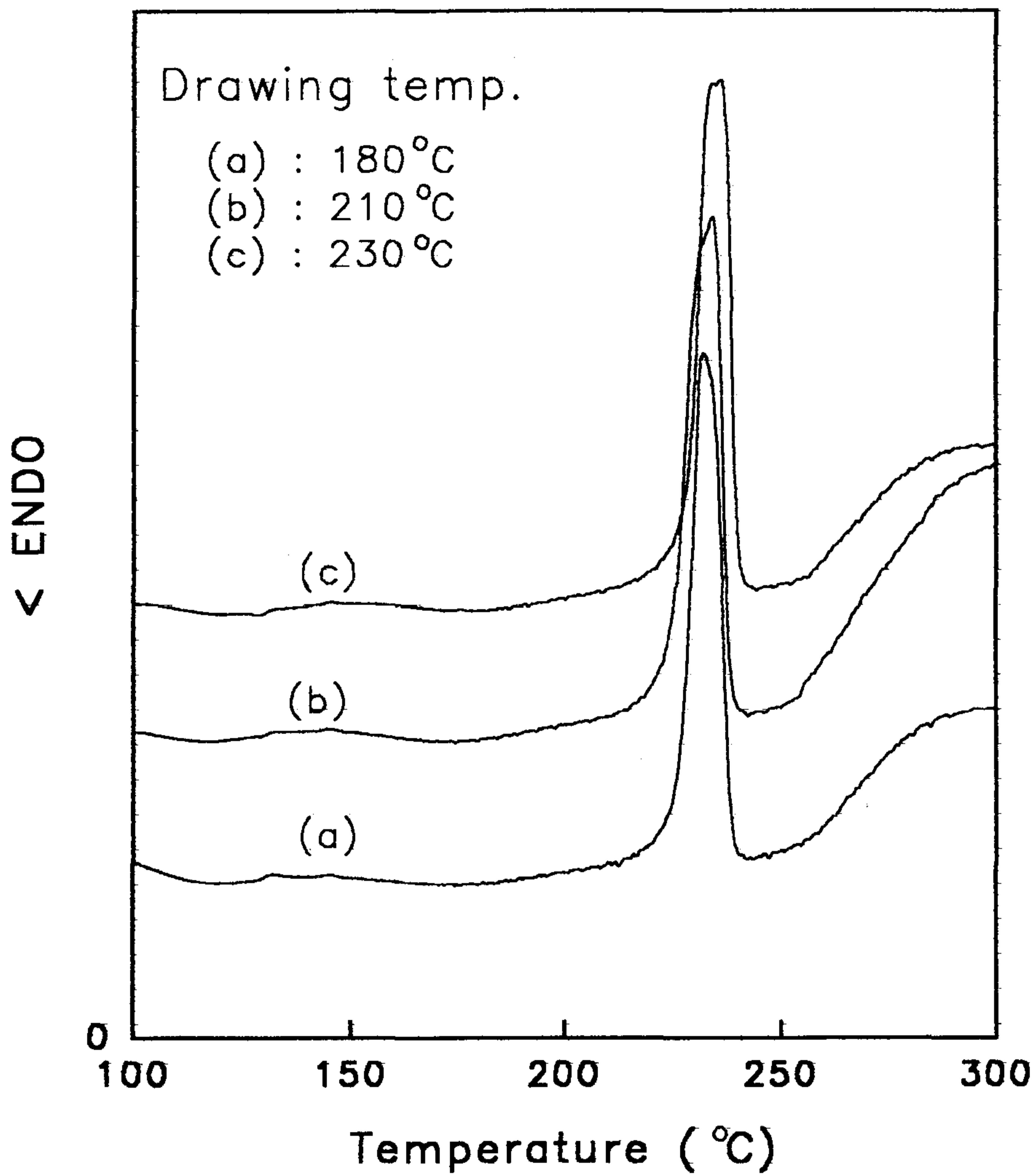


Fig. 13. DSC curves of PVA fibers(7 times) drawn by hot air, showing the effect of hot air temperature.

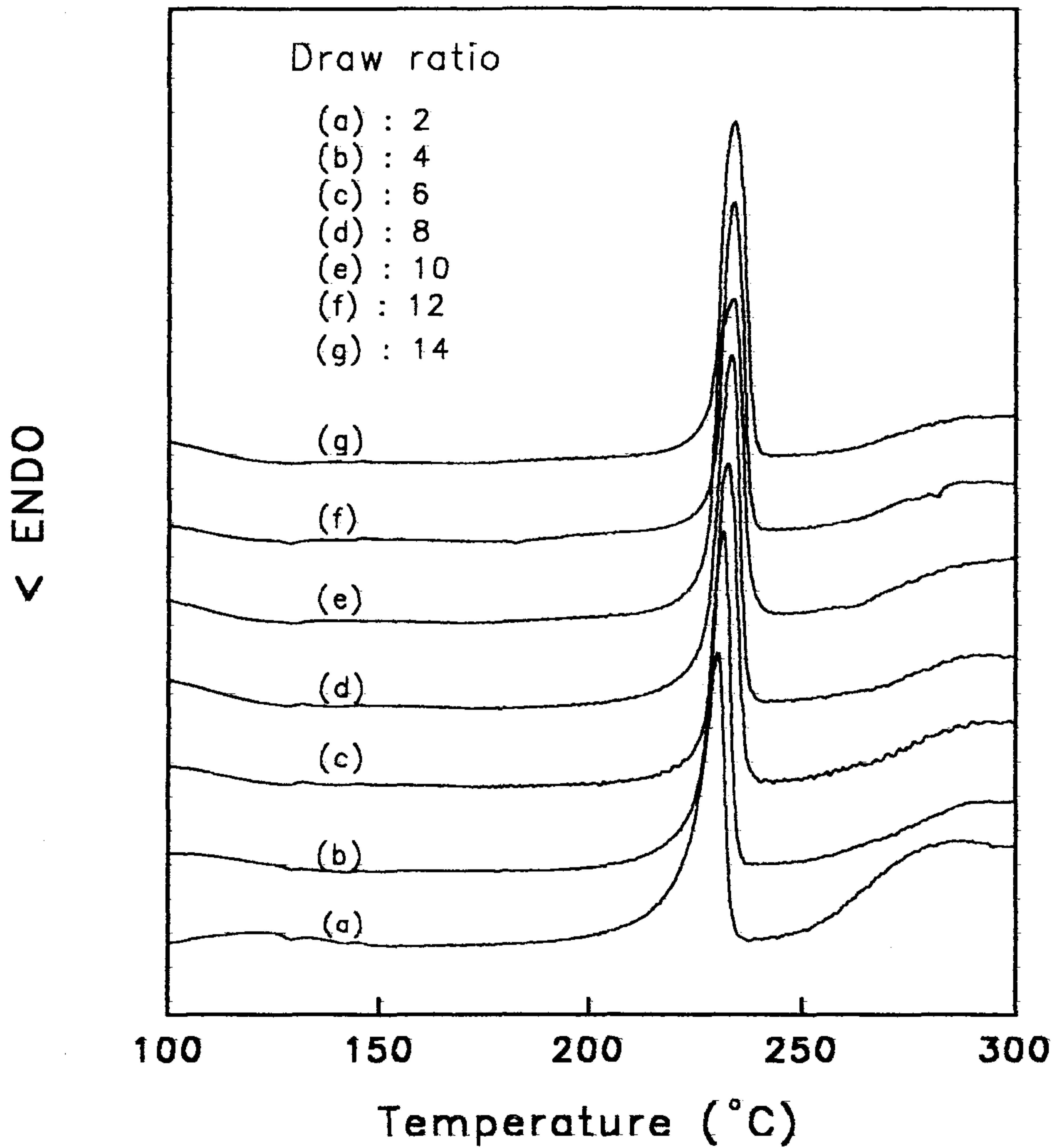


Fig. 14. DSC curves of PVA fibers drawn by hot air with draw ratio at 180°C.

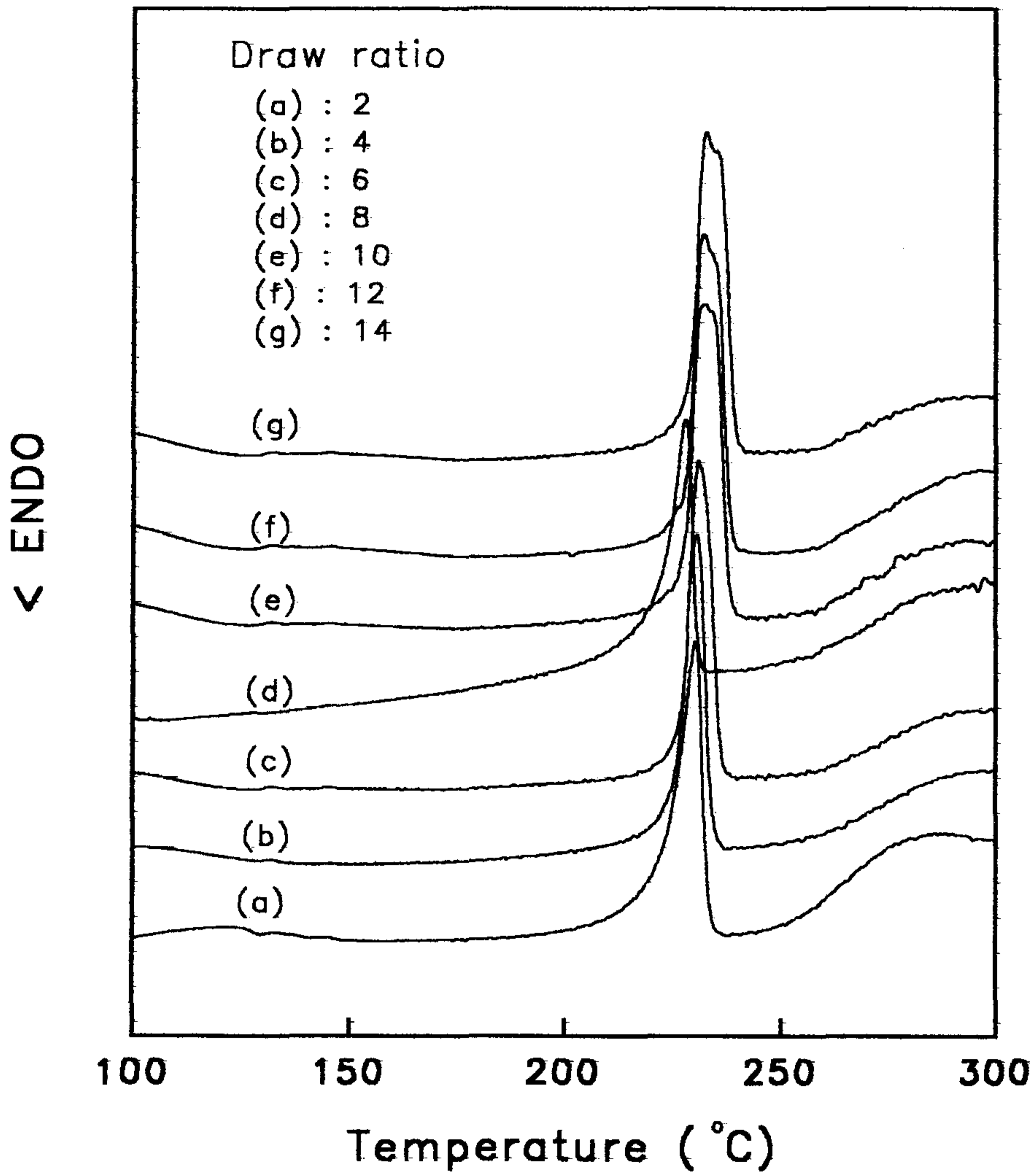


Fig. 15. DSC curves of PVA fibers drawn by hot air with draw ratio at 230°C.

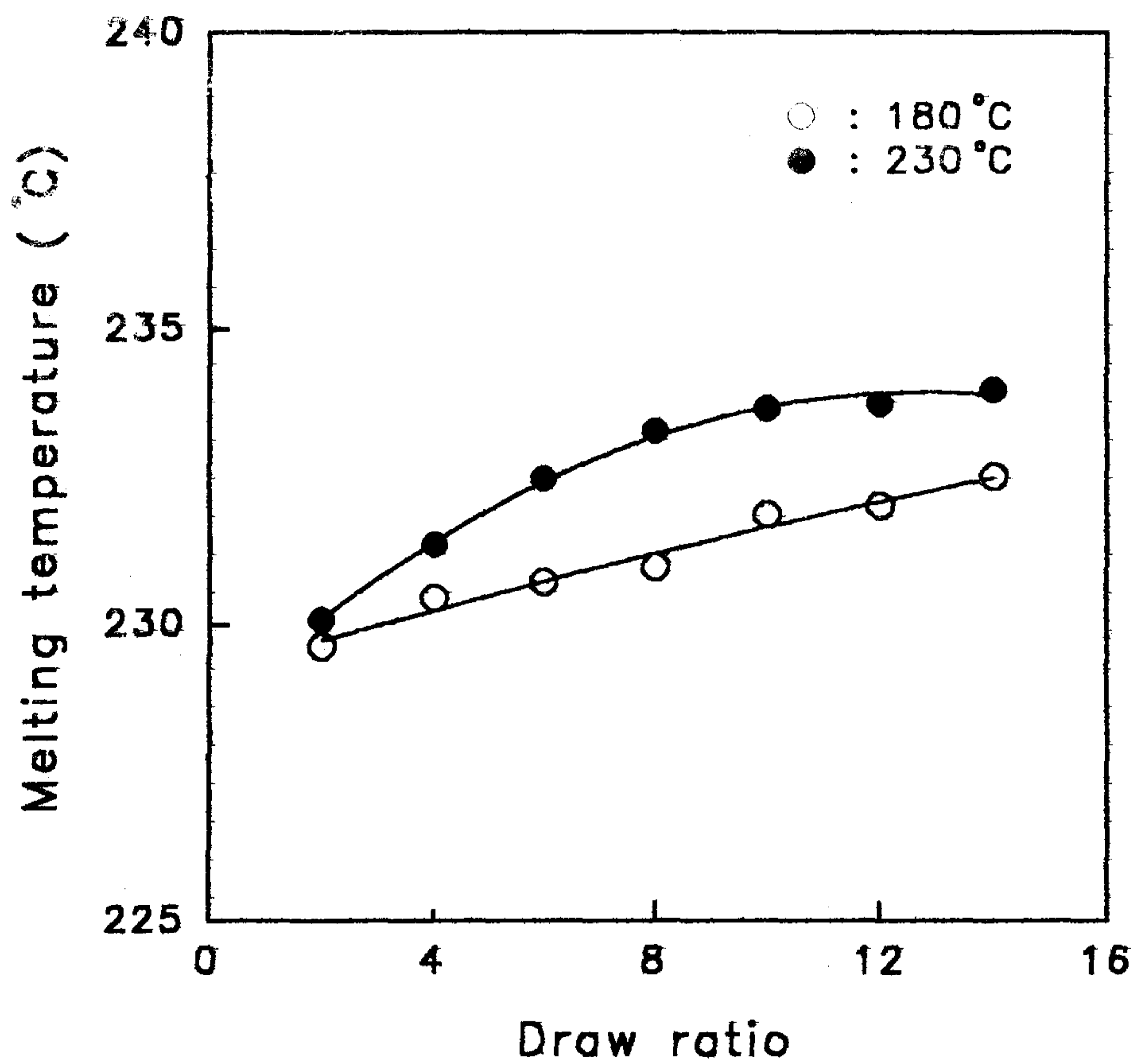


Fig. 16. Variation of melting temperature of PVA fibers drawn by hot air with draw ratio at 180°C and 230°C.

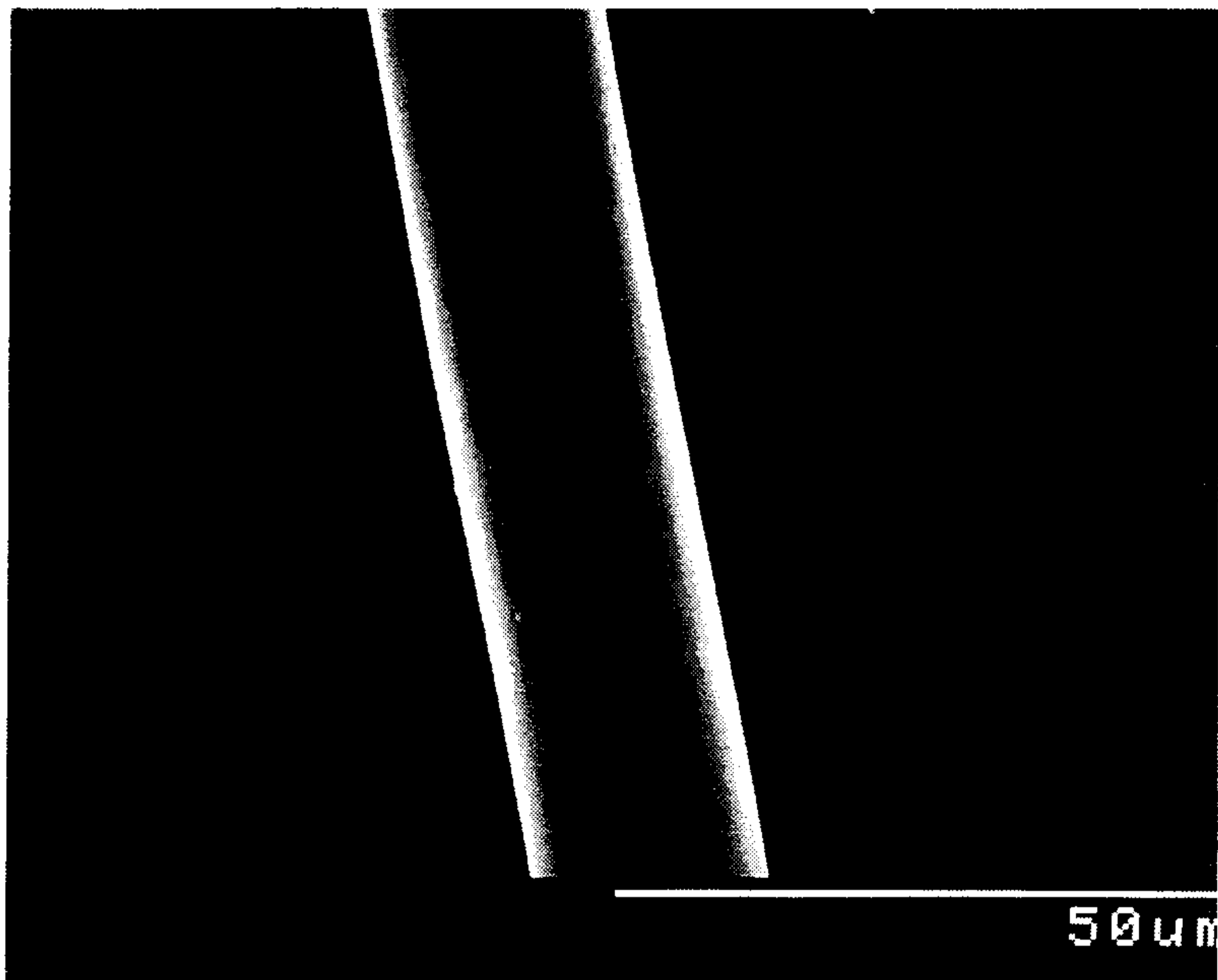


Fig. 17. SEM photomicrographs of drawn PVA fiber

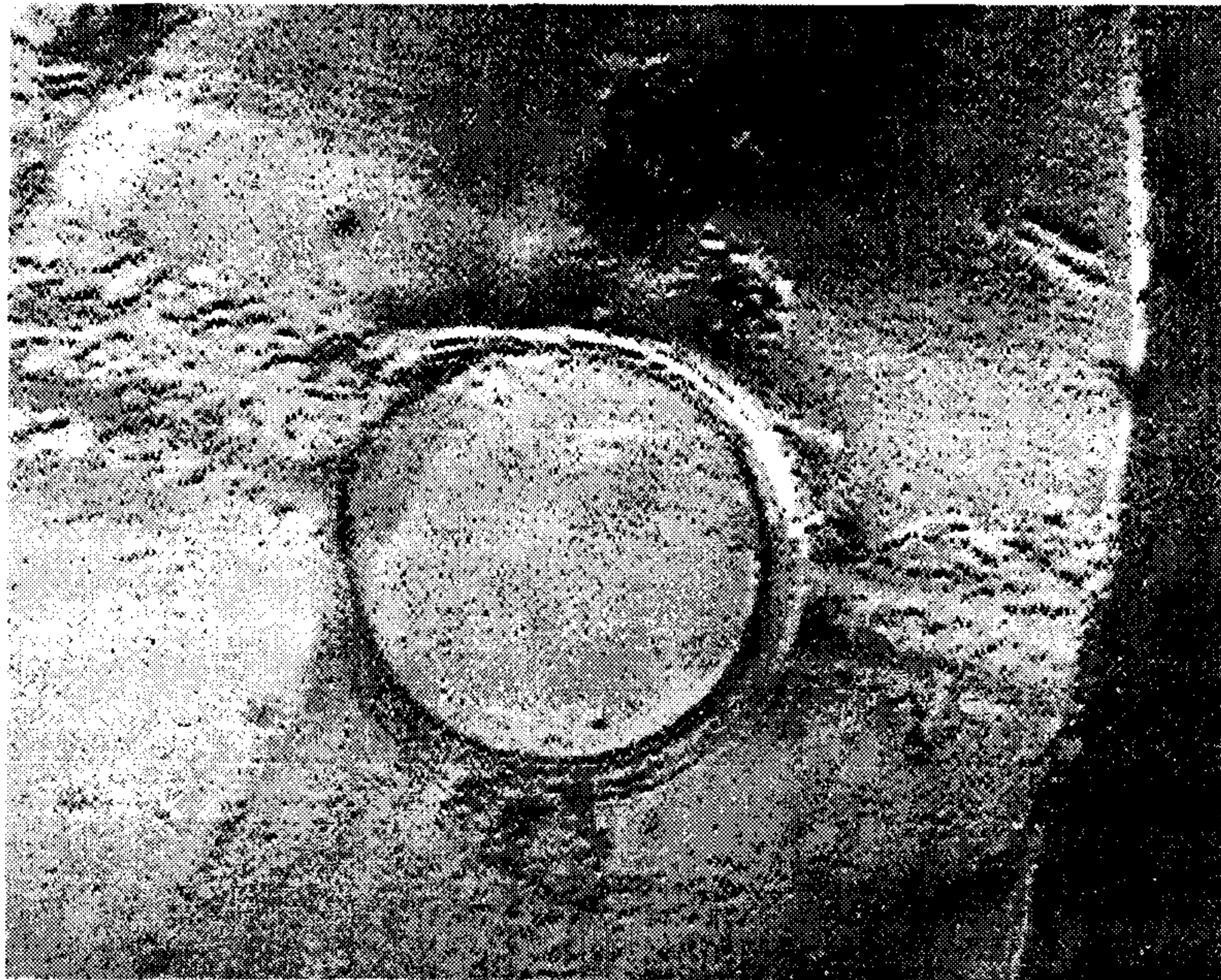


Fig. 18. SEM photomicrographs of cross section of drawn PVA fiber

제 5 장 결 론

석면대체용 PVA 섬유를 제조하기 위한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Monomer로서 vinylacetate(VAc)를 사용하고, initiator로서 AIBN과 ADMVN을 사용하여 bulk 중합법에 의해 중합도 5000~10000 사이의 polyvinylacetate(PVAc)를 제조하였다.

(2) 제조된 PVAc를 methylalcohol(MeOH)에 용해시킨 후 촉매로서 NaOH를 사용하여 약 99% 이상 검화된 중합도 2000~6000 사이의 polyvinylalcohol(PVA)를 제조하였다.

(3) 제조된 PVA 수지를 이용하여 DMSO/water 혼합용매를 방사용용매로 사용하여 건습식방사법에 의해 PVA 섬유를 제조하였다.

(4) 제조된 PVA 섬유는 깨끗한 표면과 둥근 단면을 가지고 있었다. 또한 연신사의 경우 약 5 denier의 굵기를 나타내었다.

(5) 결정구조를 분석한 결과 우수한 최고 70% 이상의 결정화도와 90%이상의 결정배향도를 나타내었다.

(6) PVA 섬유의 제조시 결정성은 미연신사의 열연신 조건에 따라 변하는 것을 알 수 있으며, 낮은 온도(180℃) 보다 높은 온도(230℃)에서의 열연신이 보다 우수한 결정의 발달을 보여 주었다.

참 고 문 헌

1. W. Haehnel and W.O. Herrman, German Pat. 450,286 (1924).
2. H. Staudinger, K. Frey, and W. Stark, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 60, 1782(1927).
3. W. Haehnel and W.O. Herrman, German Pat. 685,048 (1931).
4. Brit. Pat. 393,505 (1932).
5. I. Sakurada, S. Lee and H. Kawakami, Japan. Pat. 147,958 (1939).
6. M. Yazawa, S. Meguro, M. Yazima and T. Ozawa, Japan. Pat. 153,812 (1939).
7. T. Kunugi, T. Kawasumi, and T. Ito, J. Appl. Polym. Sci., 40, 2101(1990).
8. S. Matsuzawa, L. Sun, and K. Yamaura, Kobunshi Ronbunshu, 48, 691(1991).
9. D. T. Grubb and F. R. Kearney, J. Appl. Polym. Sci., 39, 695(1990).
10. R. Schellekens and C. Bastiaansen, J. Appl. Polym. Sci., 43, 2311(1991).
11. P. D. Garrett and D. T. Grubb, Polym. Commun., 29, 60(1988).
12. K. S. Hwang, C. A. Lin and C. H. Lin, J. Appl. Polym. Sci., 52, 1181(1994).
13. K. Yamaura, T. Tanigami, N. Hayashi, K. I. Kosuda, S. Okuda, Y. Takemura, M. Itoh and S. Matsuzawa, J. Appl. Polym. Sci., 40, 905(1990).
14. H. Fujiwara, M. Shibayama, J. H. Chen and S. Nomura, J. Appl. Polym. Sci., 37, 1403(1989).
15. 일본공개특허공보 5-263312.
16. 일본공개특허공보 4-289216.
17. U. S. Pat. 5,229,057.
18. 일본공개특허공보 5-222607.

19. 일본공개특허공보 5-247719.
20. U. S. Pat. 4,440,711.
21. 일본공개특허공보 4-100912.
22. U. S. Pat. 5,264,173 (1993).
23. U. S. Pat. 5,208,104 (1993).
24. U. S. Pat. 4,463,138 (1984)
25. 일본공개특허 59-130314.
26. 일본공개특허 62-90308.
27. 일본공개특허 62-90309.
28. 일본공개특허 62-223316.
29. W. I. Cha, S. H. Hyon and Y. Ikada, J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics, 32, 297(1994).
30. P. D. Hong, Polymer, 35, 1369(1994).
31. M. Matsuo, Y. Harashina and T. Ogita, Polym. J., 25, 319(1993).
32. C. S. Fuller, Chem. Rev., 26, 143(1940).
33. R. C. L. Mooney, J. Am. Chem. Soc., 63, 2828(1941).
34. C. W. Bunn, Nature, 161, 929(1948).
35. I. Sakurada and K. Fuchino, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 39, 78(1941).
36. 한국과학기술연구원 섬유고분자부, 석면대체용 PVA 섬유에 관한 연구, 과학기술처, 1994.
37. 望月隆仁, 일본화학잡지, 80, 834(1959).
38. 望月隆仁, 일본화학잡지, 80, 839(1959).
39. 일본공개특허 62-85013

여 백

제 2 부
섬유화 반응기구 규명

Part II
A Study on the Mechanism of
Fibrillation

연구책임자 : 이화섭(한국과학기술연구원 책임연구원)
연구 원 : 김동복(한국과학기술연구원 위촉연구원)

여 백

요 약 문

I. 제 목

섬유화 반응기구 규명

II. 연구개발의 목적 및 중요성

섬유는 축방향으로 분자배향을 이루는 것을 특징으로 하고 있으며, 분자쇄가 축방향으로 고배향을 이루는 섬유는 우수한 인장성질을 나타낸다. 그러나, 고배향된 섬유는 대부분 섬유축의 수직방향으로 약한 기계적 특성을 나타내기 때문에 굽힘 혹은 마찰등과 같은 외력에 의하여 쉽게 피브릴이 발생된다. 따라서, 압축강도등 축에 수직방향의 기계적 특성이 열악하여 복합소재로서의 기능을 제대로 발휘하지 못하게 된다.

용액방사로 제조한 섬유는 일반적으로 방사 후 응고, 수세 및 건조과정을 거쳐 제조된다. 이때 제거된 용매 자리는 섬유내 void로 잔존하게 된다. 따라서, 발생된 void가 충분히 제거되지 않으면 피브릴들이 발생하는등 많은 문제점을 야기시킨다. 특히 의류용 섬유의 경우에 피브릴의 발생은 잔털 및 pilling 형성으로 인하여 의류자체는 외관기능을 점차 상실하게 된다. 이러한 원인때문에 섬유축에 대하여 수직방향으로의 기계적 특성을 증가시키는 것은 고성능 섬유제조에 있어 매우 중요하다.

본 연구의 목적은 MMNO 용매계 셀룰로오스 섬유의 피브릴 발생원인 규명 및 제어를 통하여 섬유의 고성능화를 이룩하는데 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 MMNO 용매계 셀룰로오스 섬유의 피브릴화 원인규명 및 피브릴 발생억제를 위하여 섬유의 후처리에 따른 영향에 관한 연구를 수행하였다.

IV. 연구개발결과 및 활용에 관한 건의

셀룰로오스 섬유의 피브릴화에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 가교제로서 6~8%의 폴리카르복시산 수용액을 사용하였을 때, 피브릴화 감소효과는 없었지만, 12.6%의 1,2,3,4-butane-tetracarboxylic acid(BTCA) 가교제를 처리하였을 때 피브릴발생은 없었다. 그러나, 가교제로 처리하였을 때 섬유의 인장성질은 감소하였으며 BTCA의 물성 저하 폭은 Citric acid, tartaric acid 등의 다른 가교제에 비하여 적은 것으로 나타났다.
2. 팽윤제를 사용하면 피브릴이 감소하는 것으로 보고되었으나 NaOH와 NH₃를 팽윤제로 사용하였을 때 현격한 피브릴의 감소는 관찰되지 않았다.
3. NaOH를 팽윤제로 사용하였을 때 섬유의 인장성질은 감소하였다. NH₃를 팽윤제로 사용하였을 때, 섬유의 강도저하는 없었지만, 탄성계수 및 신도는 감소한 것으로 나타났다.

본 연구의 결과는 MMNO 용매계에 의하여 제조된 셀룰로오스 섬유
의 피브릴화 발생원인을 규명하고 이를 억제함으로써 부가가치가 높은 신
소재 셀룰로오스 섬유를 제조할 수 있는 기술자료로서 활용될 수 있다.

여 백

Summary

I. Title of the Research

A Study on the Mechanism of Fibrillation

II. Purpose and Importance of the Research

Fibers are characterized by molecular orientation parallel to fiber axes. The highly oriented fibers show high tensile properties and weak mechanical properties perpendicular to fiber axes. They are easily fibrillated by the external forces such as bending force, abrasion force, etc. and so limited in the application for composite materials because of their weak compressional strength.

The fibers from solution spinning are generally prepared by the process composed of spinning, coagulation, washing and drying. The formation of the void into the fiber results from the removal of solvent during the process. When the void is not removed during the preparation of fibers, the fibers have fibrillation problem. Especially, fibrillation in the fiber for apparel give rise to form pill in textile and so its external beauty are worse. Therefore, it is important to improve the mechanical properties perpendicular to the fiber axes in the preparation of high performance fibers.

The aim of this study is on studying the generation mechanism of and control of fibrillation of fibers.

III. Scope and Contents of the Research

A study for treating the finished fiber spun from MMNO solution for the control of fibrillation were carried out as follows.

IV. Results of the Research and Recommendations on Its Application

These results were obtained from the research for the control of the fibrillation in cellulose fibers.

1. When polycarboxylic acids are used as crosslinker for cellulose, remarkable fibrillation of fibers with 6~8% 1,2,3,4-butane-tetracarboxylic acid(BTCA) is observed but fibers with 12.6% BTCA are not observed. The tensile properties of crosslinked fibers with polycarboxylic acids are reduced, and decrease of physical properties of treated fibers with BTCA is smaller than the treated fibers with others such as citric acid or tartaric acid.
2. Someone reported that swelling agents are effective for reduction of fibrillation of cellulose fibers, but we could not observe that treatment with NaOH or NH₃ is effective for reduction of fibrillation.
3. The tensile property of mercerized fibers with NaOH solution is

decreased, and for mercerized fibers with NH_3 , modulus and elongation are decreased but decrease of tenacity is not remarkable..

We are sure that this results will contribute to the preparation of the fibers from MMNO solvent with high tenacity and high performance less fibrillated.

여 백

List of Tables

Table 1. Sample code name of cellulose fibers prepared from various conditions.	81
Table 2. A comparison between cellulose fibers treated with NaOH ..	88
Table 3. Physical properties of cellulose fibers crosslinked with various polycarboxylic acids	95
Table 4. Physical properties of cellulose fibers prepared from different treatments.	103
Table 5. Physical properties of cellulose fibers mecerized with or without tension after crosslinking treatment with citric acid. ..	110
Table 6. Orientation factors of cellulose fibers prepared various conditions	110

List of Figures

- Fig.1(a)-(e). Photomicrographs for the evaluation of the degree of fibrillation of cellulose fiber prepared from N-methyl-morpholine-N-oxide solution 85-87
- Fig.2. Photomicrographs of cellulose fibers fibrillated after action of abrasion force in wet state. 89
(a)cellulose fiber (b)cellulose fiber containing cellulose acetate
- Fig.3. Photomicrographs of cellulose fibers fibrillated after action of abrasion force in wet state 90-91
(a)cellulose fiber (b)cellulose/urethane(MWP0606) fiber
(c)cellulose/urethane(MWP0302) fiber
- Fig.4. Formation ester crosslink in cellulose 94
- Fig.5. Photomicrographs of cellulose fibers fibrillated by the action of abrasion force in wet state. 97-98
(a) no treatment, (b) BTCA 6.3 wt%
(c) citric acid 6.9 wt% (d) tartaric acid 8.1 wt%
- Fig.6. FT-IR spectra of cellulose fibers crosslinked with citric acid 99-100
- Fig.7. Photomicrograph of cellulose fiber fibrillated by the action of abrasion force in wet state after NaOH(12wt%) and then BTCA(12.6wt%) treatment. 101

Fig.8. X-ray diffraction patterns of cellulose fibers treated with various mercerizing agents.	104
Fig. 9. X-ray diffraction patterns of mercerized cellulose fibers	105
Fig.10. Photomicrographs of mercerized cellulose fibers fibrillated by the action of abrasion force in wet state after mercerization.	108-109
(a) NaOH mercerization(3N10), (b)NH ₃ mercerization(3A)	
(c) fiber crosslinked with citric acid after NaOH mercerization (1NCT)	
(d) fibers crosslinked with citric acid after NH ₃ mercerization (1ACT)	

여 백

제1장 서론

N-methylmorpholine N-oxide(MMNO) 유기용매를 사용하여 제조된 셀룰로오스 섬유는 상업화된지 2년정도 밖에 되지 않은 초기단계의 섬유이지만 새로운 의류용 소재로서 각광을 받고있다. MMNO 유기용매계에 의한 셀룰로오스 섬유는 인장성질이 우수하여 타섬유와 혼방성이 쉽고, 특히 제조공정에 사용된 MMNO 용매는 밀폐형 회수공정에 의하여 재사용되는등 환경오염을 유발할 가능성이 적기 때문에 차세대 에콜로지 섬유로 불리워지고 있다. 이처럼 MMNO 유기용매를 사용하여 제조한 셀룰로오스 섬유는 의류용뿐만 아니라 장차 산업용 소재로서 광범위하게 사용될 신소재로서 주목받고 있다. MMNO 용매계 셀룰로오스 섬유는 viscose rayon보다 물성이 더 우수하여 기존 rayon 소재를 대체할 유일한 셀룰로오스 섬유로 인식되고 있다. 따라서 MMNO 용매계에 의한 셀룰로오스 섬유는 환경적합성 섬유이면서 시장성을 동시에 지니고 있다. 하지만 이 섬유는 습윤상태에서 마찰등과 같은 외력에 의하여 다량의 피브릴들이 발생하는 문제점을 지니고 있다.^{1)~3)} 의류용 섬유의 경우, 피브릴이 발생하면 잔털 및 pilling이 형성되어 의류자체로서 외관기능을 점차 상실하게 된다. 따라서, 섬유축 방향 및 섬유축의 수직방향으로 기계적 특성이 우수한 섬유를 제조할 필요가 있다.

본 연구에서는 습윤상태에서 발생하는 피브릴화의 현상규명 및 억제를 통하여 고성능 셀룰로오스 섬유를 제조할 수 있는 방법에 관한 연구를 수행하고자 한다.

제2장 실험 및 실험 방법

제1절. 재료 및 시약

셀룰로오스는 α -셀룰로오스의 함량이 93%이고 중량평균 중합도(DPw)가 1040인 Rayonex-P(ITT Rayonier사) 및 중합도가 670인 Cellunier-F의 펄프 sheet를 $70 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 건조하여 사용하였다. 비스코스 레이온은 중합도가 350인 Asahi사 제품을 사용하였다.

셀룰로오스의 용매는 MMNO 50% 수용액을 사용하였다. 셀룰로오스 용액 제조시 셀룰로오스의 분해를 방지하기 위하여 항산화제로서 n-propylgallate(PG)(Aldrich사)를 사용하였다.

제2절. 셀룰로오스 용액의 제조

셀룰로오스 용액은 교반기가 장착된 반응조에 건조시킨 펄프 sheet와 아민옥사이드 수용액, 용액의 전체 무게에 대하여 1%의 PG를 넣고 80°C 로 가온한 후, 교반과 함께 감압하에서 과량의 수분을 제거하면서 제조하였다. 이때 교반은 셀룰로오스가 완전히 용해될 때까지 행하였다. 방사 용액은 5 내지 21중량%의 농도범위로 제조하였다. 제조된 셀룰로오스 용액은 실온에서 고화시킨 후, 분쇄하여 질소분위기 하에서 보관하였다.

셀룰로오스아세테이트를 혼합한 셀룰로오스 방사용액은 셀룰로오스아세테이트를 셀룰로오스에 대하여 무게비로 1%를 첨가하여 용액을 제조하였다. 셀룰로오스-우레탄 혼합방사용액의 제조에 사용된 우레탄은 수용성 에멀전형 우레탄(동성화학)으로 소수성 우레탄(상품명 : MWP0606, 고형함량 34.5%)과 친수성 우레탄(상품명: MWP0302, 고형함량 41%)을 사용하였다. 우레탄의 용융온도는 약 100°C였다.

제3절. 셀룰로오스의 중합도 및 용액의 점도 측정

3-1. 중합도 측정

셀룰로오스의 중합도는 상기에서 제조한 용액을 필름으로 casting하여 증류수로 용매를 완전히 제거한 후, 분쇄하여 40°C 진공 오븐에서 24시간 동안 건조한 후 측정하였다. 셀룰로오스의 고유점도는 ASTM(D 539-51T)의 방법에 따라 제조한 0.5M cuene(cupriethylenediamine hydroxide) 용액을 사용하여 측정하였으며, 농도는 0.1- 0.6g/dl의 범위에서 행하였다. 점도측정은 25±0.01°C에서 Ubbelohde 점도계 No.1(Fisher사 공급품)를 사용하여 행하였다. 시료의 고유점도(IV)는 각 농도(c)에 대한 비점도 η_{sp} 의 값을 이용하여 식(1)로 부터 구하였다. 중량평균 중합도(DPw)는 식(1)에서 구한 고유점도로 부터 식(2)의 Mark-Houwink식⁴⁾을 사용하여 계산하였다.

$$[\text{IV}] = \lim_{c \rightarrow 0} [\eta_{\text{sp}}/c] \quad \text{-----}(1)$$

$$[\text{IV}] = 0.98 \times 10^{-2} \text{DP}^{0.9} \quad \text{-----}(2)$$

3-2. 방사용액의 점도측정

방사용액의 점도 측정은 capillary rheometer(Instron사 Model 3211)를 사용하여 측정하였다. 먼저 rheometer barrel(직경=3/8inch)에 capillary die (L/D=40, 직경=0.05inch)를 부착한 후 90°C 내지 135°C의 온도로 유지시킨 후, 상기에서 제조한 셀룰로오스 용액을 rheometer barrel에 넣고, barrel내의 용액을 안정화시키기 위하여 5분 동안 유지시켰다. 이때 plunger를 load cell에 장착한 후 plunger를 barrel 입구에 넣고 가온된 셀룰로오스 용액을 밀어내었다. Cross head speed는 0.06, 0.2, 0.6, 2.0, 6.0, 20.0cm/min이었다. Shear rate는 각각의 cross head speed로 부터 식(3)을 이용하여 구하고, load cell에 감지된 압력차로 부터 식(4)를 사용하여 stress를 구한 후, 식(5)에서 apparent viscosity를 계산하였다.

$$\gamma_w = 8V/d_c \quad (V=V_P/60(d_b/d_c)^2) \quad \text{-----}(3)$$

여기서 γ_w : barrel 벽에서의 shear rate

V : capillary를 통과하는 flow의 평균속도

V_P : plunger speed

d_c : capillary diameter, d_b : barrel diameter

$$\tau_w = F/4A_P(l_c/d_c) \text{-----(4)}$$

여기서 τ_w : barrel 벽에서의 shear stress

F : load cell에 의해 측정된 힘

A_P : plunger 단면적

l_c : capillary length, d_c : capillary diameter

$$\eta_a = \tau_w/\dot{\gamma}_w \text{-----(5)}$$

여기서 η_a : apparent viscosity

제4절. 방사 및 섬유의 제조

섬유의 제조는 상기에서 제조하여 고화시킨 셀룰로오스 용액을 온도 조절장치가 부착된 원통형 가압방사기에 넣고 가온한 후 105 내지 135°C의 온도범위에서 방사하였다. 방사는 노즐 표면과 응고육간의 거리를 1 내지 85cm를 둔 air-gap 방사법으로 행하였다. 방사기로 부터 공기층으로 압출된 필라멘트는 응고육을 통과한 후 보빈에 권취된다. 이때, 응고육조의 길이는 150cm였다. 보빈에 권취된 응고사는 철저히 수세하여 용매를 완전히 제거한 후 보빈에 감은 채로 40°C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하였다.

제5절 섬유의 가교처리

셀룰로오스 섬유의 가교처리는 폴리카르복실산을 가교제로 사용하여 실험하였다. 먼저, 섬유를 폴리카르복실산 수용액에 침지시키고 상온에서 건조후 85°C의 진공오븐에서 5분간 건조하고 120°C에서 10분간 반응시켰다. 증류수에서 수세를 하고 상온에서 건조시켜 물성측정시까지 보관하였다. 사용된 폴리카르복실산은 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid(BTCA) 6.3wt %, citric acid 6.9wt%, tartaric acid 8.1wt%이고 사용된 촉매는 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4.2 wt%였다. 카르복실기와 촉매의 몰비는 3.5로 유지하였다.

또한, 팽윤후 가교처리하는 경우에는 셀룰로오스 섬유를 12wt% NaOH 혹은 암모니아수에 침지시켜 팽윤시켰다. 팽윤된 섬유는 수세하고 중화처리를 한 후, 폴리카르복실산 용액에 침지시켰다. 이러한 섬유를 상온에서 건조하고 85°C의 진공오븐에서 5분간 건조후 120°C에서 10분간 반응시켰다. 증류수에서 수세를 하고 상온에서 건조시켜 물성측정시까지 보관하였다. 제조된 시료의 code명은 Table 1과 같이 추가하였다.

Table 1. Sample code name of cellulose fibers prepared from various conditions.

sample code	swelling condition	tension	polycarboxylic acid
1NO	-	x	-
1A	liquid ammonia	x	-
1N15	12% NaOH 15 min	x	-
1CT	-	x	citric acid
1BTCA	-	x	BTCA
1TT	-	x	tartaric acid
1NCT	12% NaOH 15 min	x	citric acid
3NO	-	x	-
3A	liquid ammonia	x	-
3N1	12% NaOH 1 min	x	-
3N5	12% NaOH 5 min	x	-
3N10	12% NaOH 10 min	x	-
3SA	liquid ammonia	o	-
3SN	12% NaOH 10 min	o	-
3ACT	liquid ammonia	x	citric acid
3NCT	12% NaOH 10 min	x	citric acid
3SACT	liquid ammonia	o	citric acid
3NCT	12% NaOH 10 min	o	citric acid
3H	120°C 10 min	x	-

x : without tension

o : with tension

- : without chemicals

제6절 섬유의 구조분석 및 물성측정

6-1. 결정구조 분석

섬유 결정구조의 분석은 X-선 회절장치(MAC science사 Model M18X HF)를 사용하여 행하였으며, $2\theta = 5\sim 30^\circ$ 범위에서 회절피크를 얻었다. 섬유의 결정화도는 X-선 회절피크로부터 Segal등⁵⁾이 제안한 방법을 이용하여 구하였다. 결정화 지수는 (002)피크(셀룰로오스 I : $2\theta=22.6^\circ$, 셀룰로오스 II : $2\theta=21.7^\circ$)와 amorphous background(셀룰로오스 I : $2\theta=19^\circ$, 셀룰로오스 II: $2\theta=16^\circ$)의 높이로부터 식(6)에 의하여 구했다.

$$\% Cr = (I_{002}-I_{am})/I_{002} \times 100 \quad \text{-----}(6)$$

섬유의 결정 배향성은 (002)면의 azimuthal scan으로 부터 구한 강도 curve로 부터 식(7)을 사용하여 구하였다.

$$\text{Index of orientation}(\%) = [(180-H)/180] \times 100 \quad \text{---}(7)$$

여기서 H는 반가폭이다.

섬유의 복굴절률은 편광 현미경(Nikon사)상에서 quartz wedge와 senamont compensator를 사용하여 retardation을 구한 후, 시료의 직경으로 나누어 측정하였다. 이때 단색광의 파장은 546nm이었다.

6-2. 폴리카르복실산에 의한 에스터가교의 관찰

적외선 스펙트럼의 분석은 FT-IR(Bruker사 모델 IFS 66)을 사용하여 미세하게 분쇄한 섬유 2mg과 KBr 100mg을 균일하게 혼합하여 KBr pellet을 만든 후 scan 수 50, 분해능 2cm^{-1} 로 측정하였다.

6-3. 피브릴화도 측정 및 섬유구조의 관찰

wet 상태에서의 피브릴화도 실험은 먼저 시료를 silicone rubber tube (두께 2.5mm)를 끼운 SUS봉(길이 150mm x 지름 14mm)에 감아 시료를 감지 않은 같은 종류의 봉 3개와 함께 증류수를 채운 외경 90mm인 1L PP bottle에 넣고 10분간 침지시킨 후, 60rpm으로 10min동안 회전시켜 행하였다. 이때 마찰은 시료를 감은 봉과 감지 않은 봉사이와, 시료를 감은 봉과 bottle의 내벽간에 일어난다. Filament의 피브릴화도의 측정방법은 표준적인 방법이 없기 때문에 본 연구에서는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 등급을 5단계로 나누어 측정시료의 피브릴화도를 정하였다. 이때 측정 등급의 간격은 0.5로 하였다. 피브릴이 전혀 발생되지 않은 경우 0의 값을 갖고 가장 높은 피브릴화도를 보인 시료는 5의 값을 갖는다. 섬유의 피브릴화도는 광학 현미경(Zeiss사)을 사용하여 찍은 사진으로부터 관찰하여 등급을 결정하였다.

6-4. 섬유의 기계적 성질

섬유의 인장특성은 인스트롱(Instron사 model 4201)을 이용하여 측정하였다. 이때 load cell은 500g이었으며, 인장속도는 10mm/min, 측정시료의 길이는 25mm로 하였다.



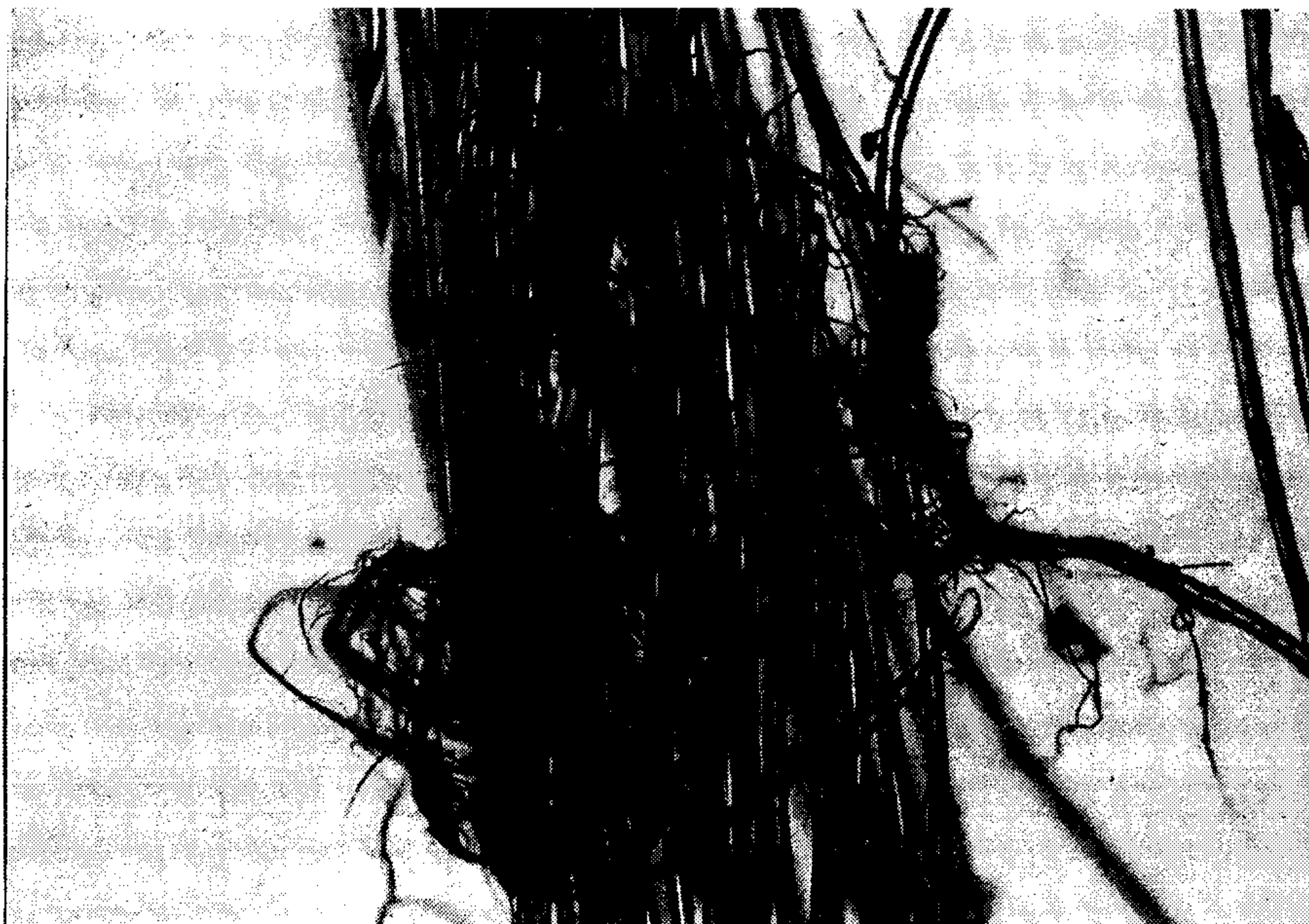
(a) scale 1



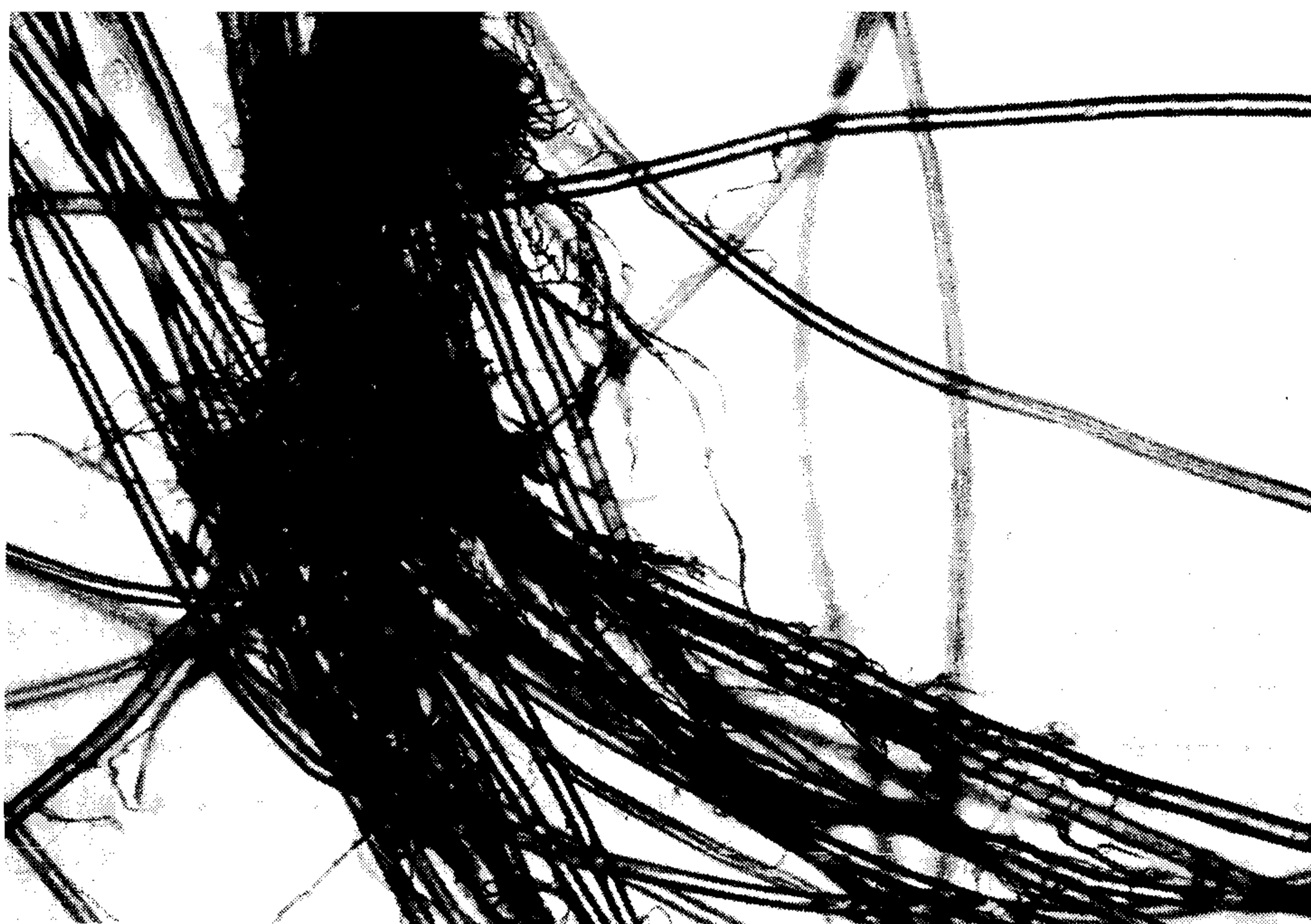
(b) scale 2



(c) scale 3



(d) scale 4



(e) scale 5

Fig.1(a)-(e). Photomicrographs for the evaluation of the degree of fibrillation of cellulose fiber prepared from N-methylmorpholine-N-oxide solution

제3장 결과 및 고찰

Table 2는 셀룰로오스아세테이트(CA) 1%를 첨가하여 제조한 섬유의 상태를 나타낸 것이다. CA를 첨가하였을 때 섬유의 물성은 저하함을 알 수 있었으며, 특히 NaOH로 처리하였을 때 크게 감소하였다. Fig. 2는 CA를 첨가하였을 때 피브릴화의 정도를 나타낸 것으로서 CA가 피브릴화의 감소에 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다.

섬유에 탄성체를 도입하면 피브릴을 발생시키는 외력을 흡수할 수 있을 것으로 기대되어 방사용액제조시 수용성 우레탄을 첨가하였다. Fig. 3을 보면 우레탄을 첨가하지 않은 셀룰로오스 섬유는 미세한 피브릴들이 많이 관찰되는 반면, 우레탄이 포함된 섬유는 직경이 크고 매우 긴 피브릴들이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이는 수용성 우레탄과 셀룰로오스 섬유간의 상용성이 낮기 때문인 것으로 사료된다.

Table 2. A comparison between cellulose fibers treated with NaOH

sample (code name)	diameter (mm)	tenacity (g/den)	strain(%)	modulus (g/den)	
no treatment (1NO)	0.0099	4.01	9.22	338.8	
NaOH treatment (1N15)	0.0106	2.29	5.83	179.2	
CA (1wt%)	no treatment	0.0113	3.28	9.01	175.7
	NaOH treatment	0.0099	2.03	7.44	104.1

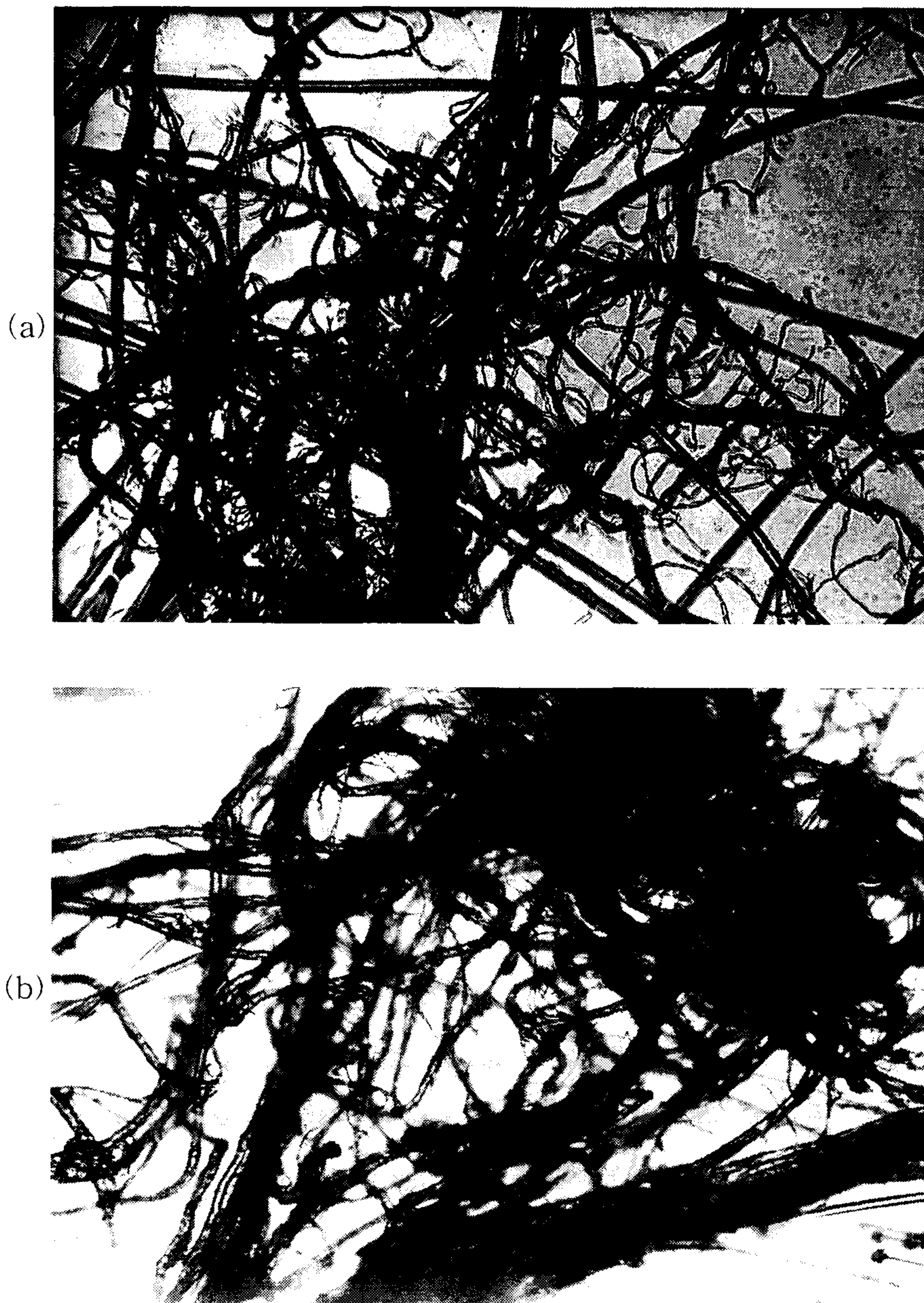


Fig.2. Photomicrographs of cellulose fibers fibrillated after action of abrasion force in wet state.
(a)cellulose fiber; (b)cellulose fiber containing cellulose acetate

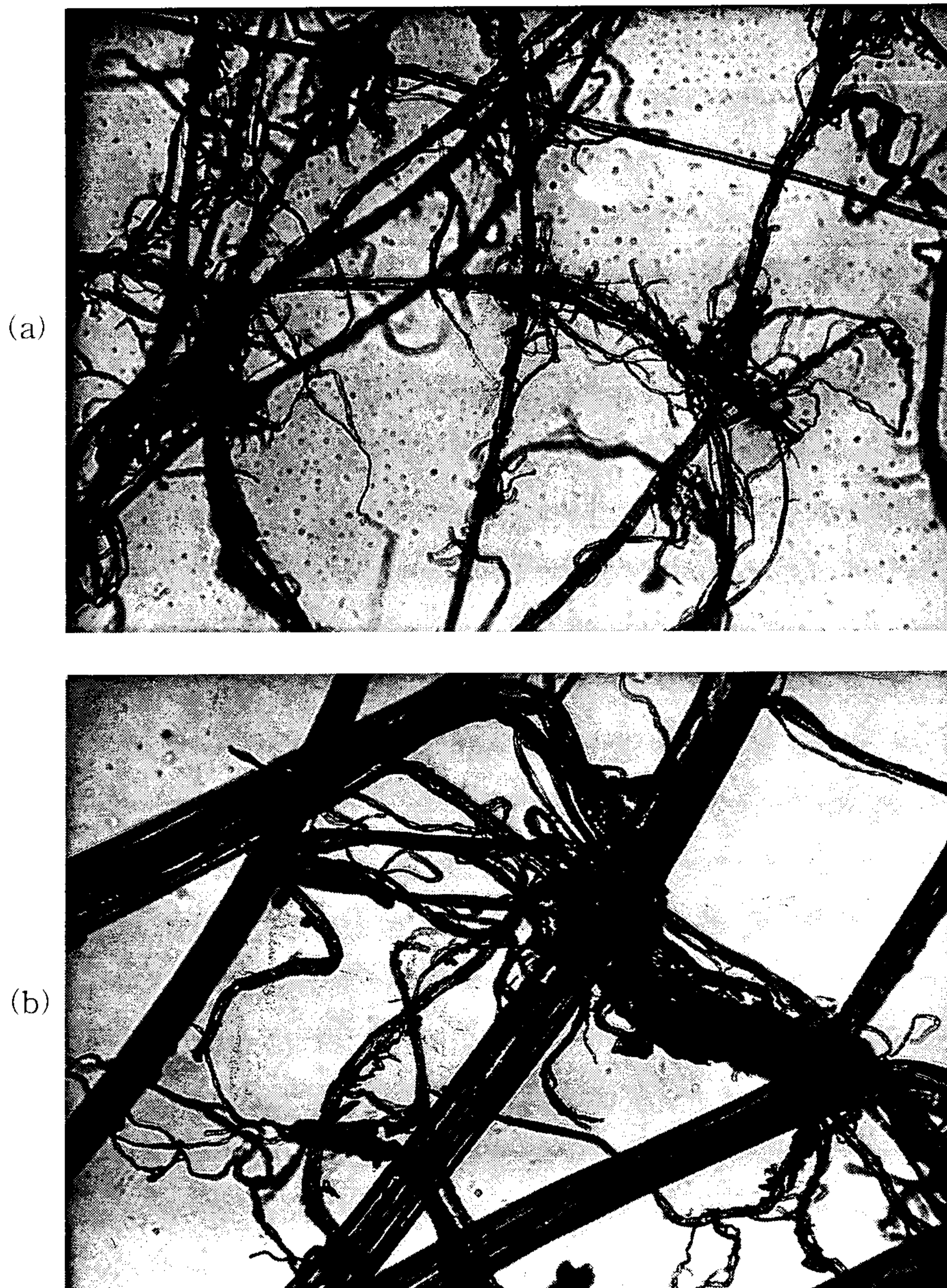


Fig.3. Photomicrographs of cellulose fibers fibrillated after action of abrasion force in wet state
(a) cellulose fiber (b) cellulose/urethane(MWP0606) fiber



Fig.3. Photomicrographs of cellulose fibers fibrillated after action of abrasion force in wet state

(c) cellulose/urethane (MWP0302) fiber

제1절. 셀룰로오스 섬유의 가교에 따른 변화

섬유의 피브릴을 감소시키는 방법으로 셀룰로오스 분해효소를 사용하는 방법, 섬유표면을 코팅하는 방법, 섬유를 가교시키는 방법 등을 고려해 볼 수 있다. 셀룰로오스 분해효소를 이용하여 피브릴화하는 부분을 제거하는 방법은 셀룰로오스 분해효소인 셀룰라제의 용액에 셀룰로오스를 함침시켜 셀룰라제의 활성온도영역에서 처리하는 방법이다. 이 방법은 피브릴을 방지하는 효과가 있으나 셀룰로오스를 효소가 분해하기 때문에 섬유의 강도가 저하하는 문제점이 있다. 조막형 고분자(폴리아크릴산수지, 폴리우레탄수지, 폴리실리콘수지 등으로 코팅하는 방법이 있으나 효과가 미약한 것으로 보고되고 있다¹²⁾. 그외에도 ammonia로 팽윤처리하는 방법¹³⁾과 방사시 수세액의 pH를 8.5이하로 조절하는 방법이 보고되고 있다.¹⁾ 가교처리하는 방법으로는 셀룰로오스와 반응가능한 기능성기가 2~6개인 화학물질로 처리하는 것이 가능할 것이며 이 화학물질은 묽은 용액으로 용해가능한 것이 보다 적합할 것이다. 무색의 vinyl sulphone기가 2-6개인 화학물질로 가교처리하는 방법이 보고되고 있다.^{3,14)} 이같은 수지처리는 일반적으로 절단강도 및 인열강도, 마모저항을 감소시킨다.¹⁵⁾ 피브릴화를 감소시키는 공정은 피브릴을 억제할 뿐 아니라 이어지는 섬유공정에 영향을 미치지 않아야 하며 섬유의 강도와 신도에의 영향을 최소화함이 바람직하나 보고된 여러가지 피브릴을 감소시키는 방법이 충분한 효과를 갖는지 불확실하다. 셀룰로오스와 화합물 분자간에 2개이상의 ether

linkage를 갖는 물질에 관하여는 많은 보고가 있다. 이같은 ether결합은 가수분해에 대한 안정성이 높고 세탁성이 강한 durable press가공성을 제공한다. 그러나 aldehydes, diepoxide, polyhalide, activated divinyl compound와 같은 대부분의 아세탈 혹은 다반응성그룹을 갖는 ether화 가능한 물질은 높은 가격과 독성 또는 색상의 변화가 보고되었다. 반면에 ester결합형태의 가교제는 상대적으로 낮은 독성과 색상변화가 적으면서 가교가 가능하지만 ester결합은 가수분해에 취약하고 내세탁성이 약한 것으로 알려져 있다. 최근 폴리카르복실산이 formaldehyde가 없는 DP 가공을 위한 셀룰로오스의 가교제로 연구되었다. 이 산은 셀룰로오스의 하이드록실기와 반응하여 인접한 셀룰로오스 사슬을 연결하여 3차원구조를 갖는 ester형태의 가교를 형성한다. 가장 반응성이 높은 폴리카르복실산은 5 무수링을 형성가능한 폴리카르복실산으로 알려져 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 폴리카르복실산은 Fig. 4와 같이 반응중간체로서 셀룰로오스의 하이드록실기와 환형 하이드라이드를 형성하여 ester반응을 하는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾ Rowland등은 1,2,3,4-cyclopetanetetracarboxylic acid를 사용하여 가교시켰을 경우에 5번의 세탁후에도 직물내의 ester함량이 거의 일정하며 구김회복각(wrinkle recovery angle)이 약간 감소하지만 구김회복과 wash-wear rate는 실제 적용에 충분하다고 기술하였다.²⁰⁾ 폴리카르복실산에 의해 가교된 직물은 후에 열의 재도입에 의해 다시 가교가 되어 내추성을 갖거나 이미 형성된 구김이 재가교에 의해 제거가 가능하다고 보고되었으며²¹⁾ 이는 ester가교가 셀룰로오스의 하이드록실기와의 transesterification 반응이기 때문이다.²²⁾ 본 연구에서는 가교제로서 폴리

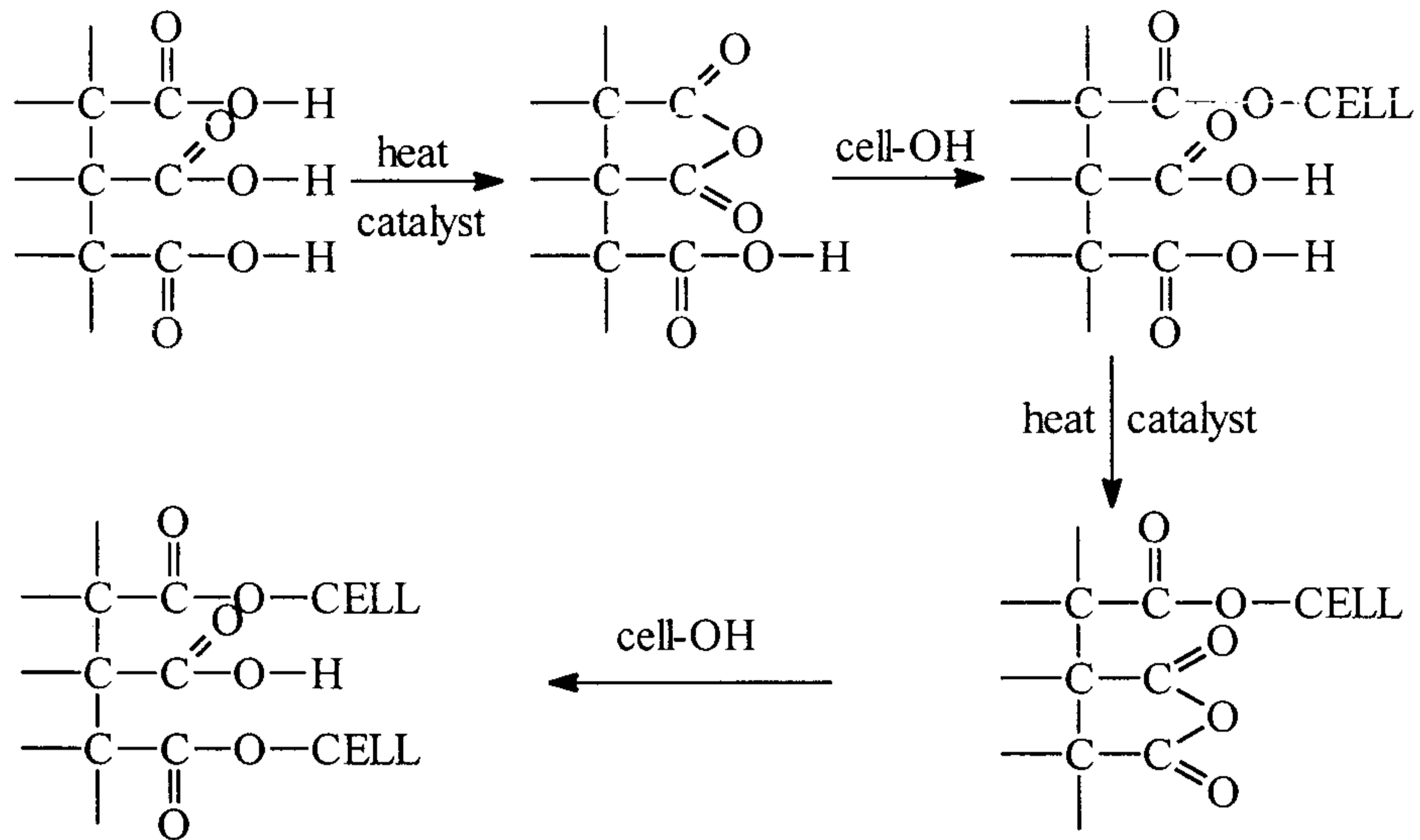


Fig. 4. Formation ester crosslink in cellulose

카르복실산을 선택하여 이를 중심으로 진행하였다.

1-1. Polycarboxylic acid에 따른 영향

폴리카르복실산으로 가교된 섬유는 강도 및 탄성계수, 신도의 저하가 관찰되었다. 섬유의 인장성질의 저하는 섬유에 외력이 주어질 때 그 힘이 새로 생긴 가교결합에 집중되어 섬유가 받는 응력이 증가하기 때문이다. Table 3에 나타난 바와 같이 물성저하가 적은 순서는 BTCA, citric

acid, tartaric acid의 순이다. 따라서, BTCA 가교제가 물성변화를 감소시킬 수 있는 가장 적합한 가교제로 판단된다. 그러나 BTCA는 고가

Table 3. Physical properties of cellulose fibers crosslinked with various polycarboxylic acids

sample (sample code)	diameter (mm)	tenacity (g/den)	strain(%)	modulus (g/den)
no treatment (1NO)	0.0099	4.01	9.22	338.8
citric acid 6.9wt% in water	0.0121	2.50	5.34	186.5
BTCA 6.3wt% in water	0.0103	3.33	7.57	228.8
tartaric acid 8.1wt% in water	0.0101	2.12	3.57	147.9

이고 안전성에 대한 충분한 보고가 부족하다. 반면, citric acid는 물성의 저하는 있으나 저가이고 안전성이 확보된 물질이다. Fig. 5는 피브릴화 정도를 나타낸 것으로서 tartaric acid로 처리하였을 때 많은 피브릴들이 관찰되었다. 하지만 모든 섬유에서 피브릴발생이 관찰되어 가교제에 따른 피브릴억제효과를 얻을 수 없었다. FT-IR에 의한 에스터반응의 정량적 분석은 어려웠으나 1726cm^{-1} band에서 주어진 반응조건에서 폴리카르복실산과 셀룰로오스와의 반응에 의한 에스터가교의 형성을 Fig. 6으로부터 확인할 수 있었다.

가교효과를 높이기 위하여 12% 가성소다용액에서 팽윤처리하고 중화 처리한 후 고농도의 BTCA 가교처리를 시도하였다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 12wt% NaOH 수용액에 10분동안 팽윤시킨 후 12.6wt% BTCA 수용액에 침지하고나서 건조, curing하여 가교처리된 섬유는 피브릴이 전혀 관찰되지 않았다. 이로부터 BTCA로 가교처리하면 피브릴 감소에 효과가 있는 것으로 판단되었다. 하지만, 이와 같은 가교처리로 인하여 섬유가 brittle한 정도로 물성저하가 수반되므로 섬유의 물성에 대한 팽윤 및 열처리에 따른 영향을 살펴볼 필요가 있다.

(a)



(b)



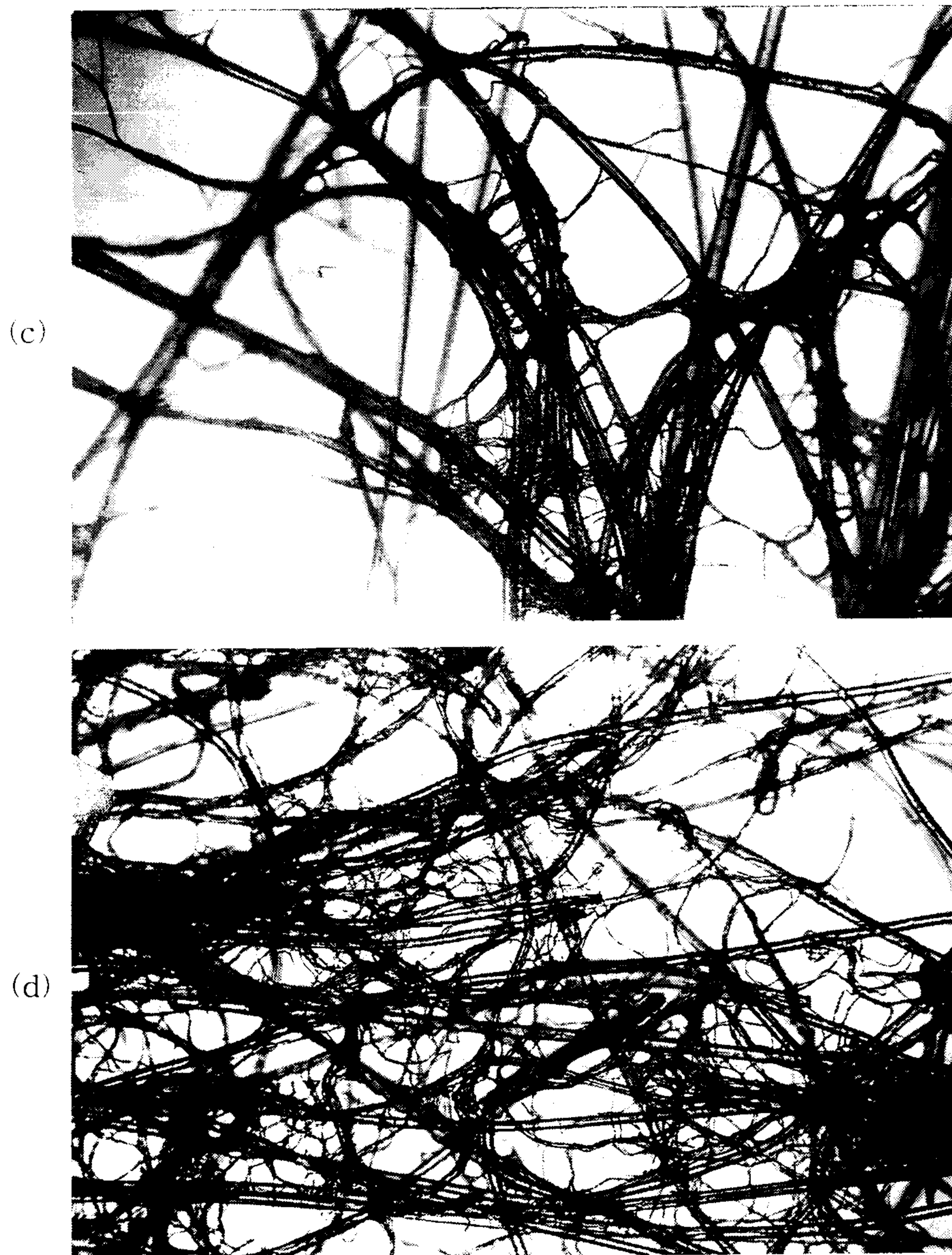
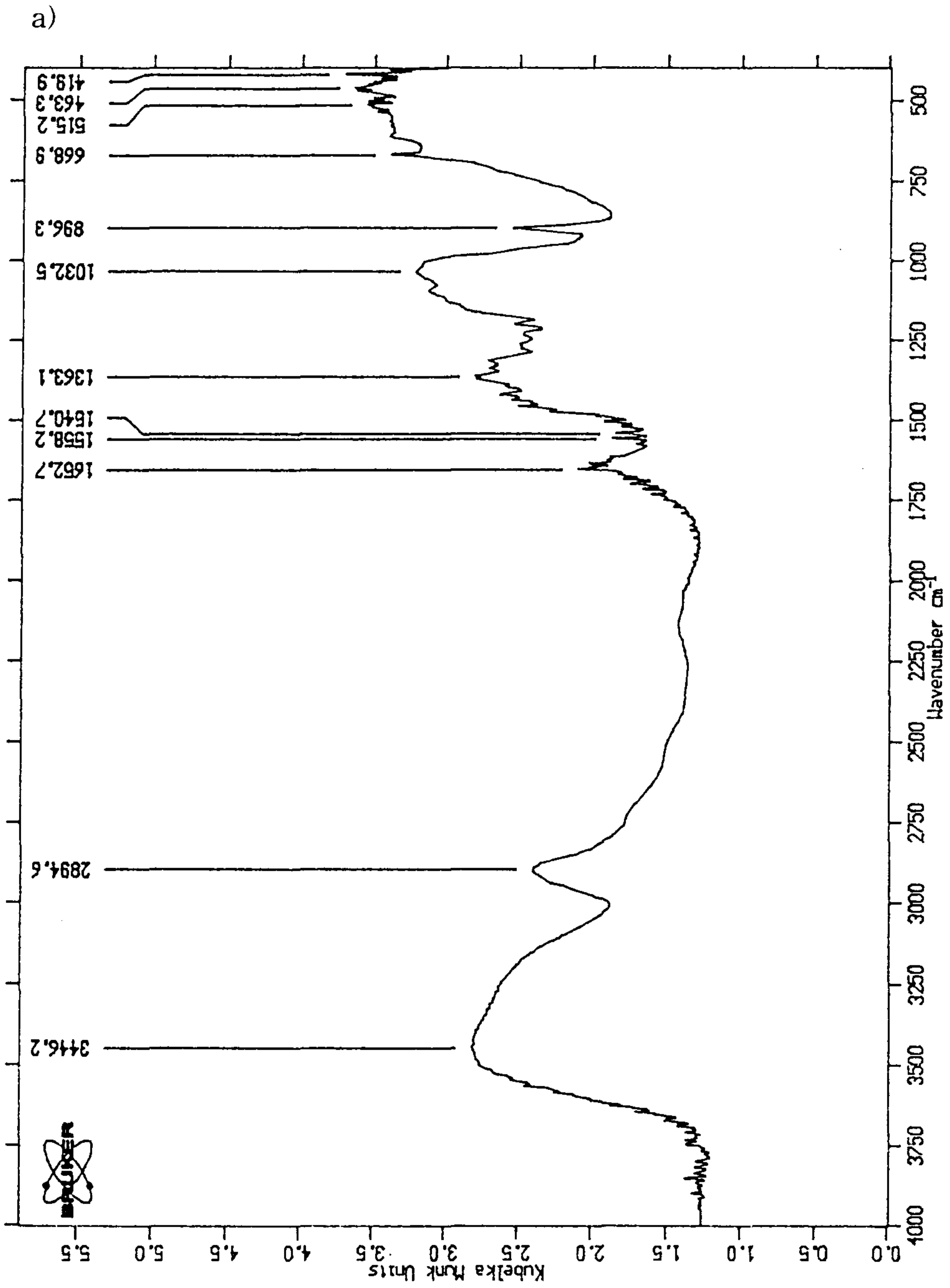


Fig.5. Photomicrographs of cellulose fibers fibrillated by the action of abrasion force in wet state.

- (a) no treatment, (b) BTCA 6.3 wt%
- (c) citric acid 6.9 wt% (d) tartaric acid 8.1 wt%



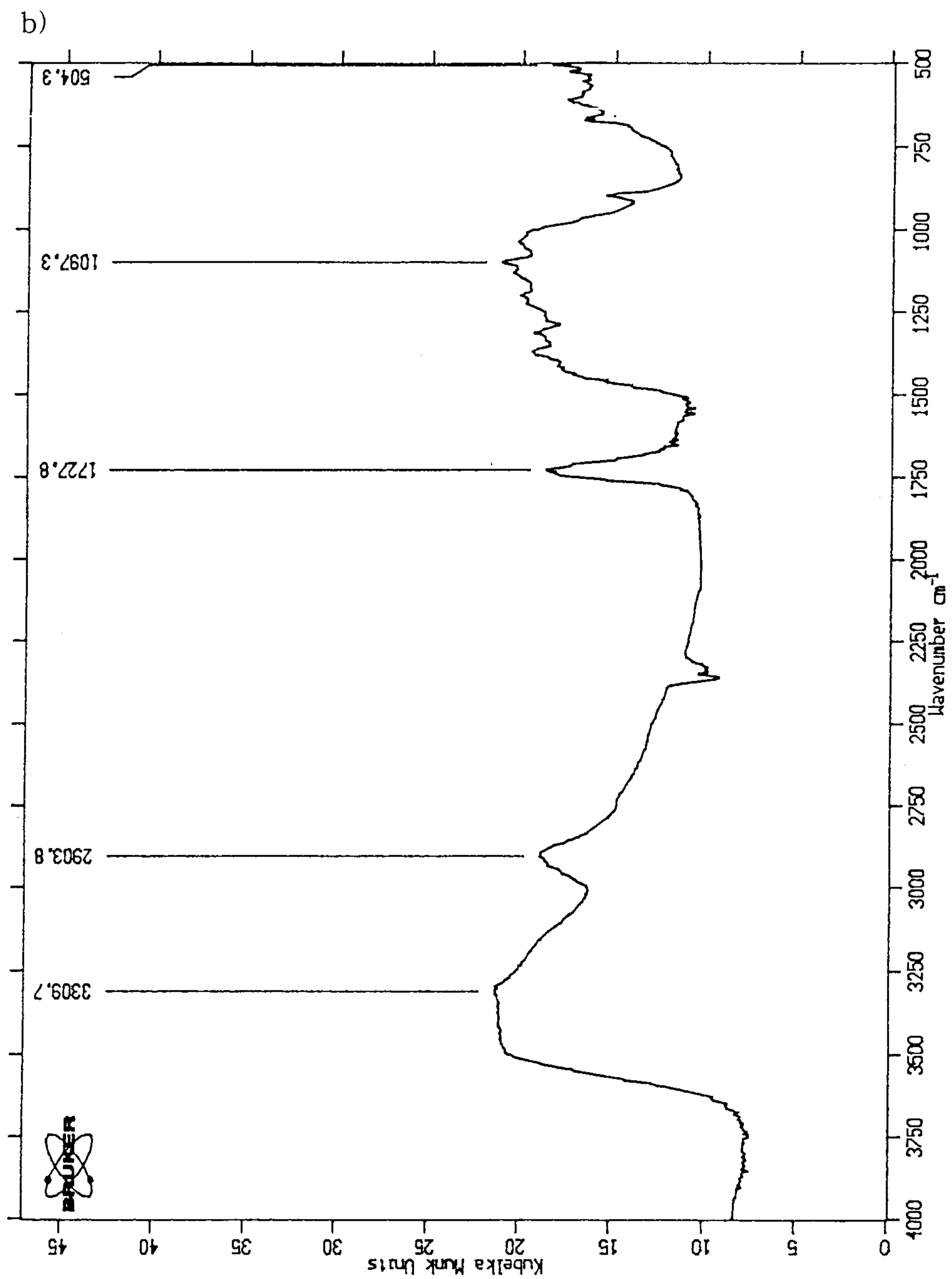


Fig. 6. FT-IR spectra of cellulose fibers crosslinked with citric acid

(a) no treatment,

(b) treated with citric acid 6.9 wt%

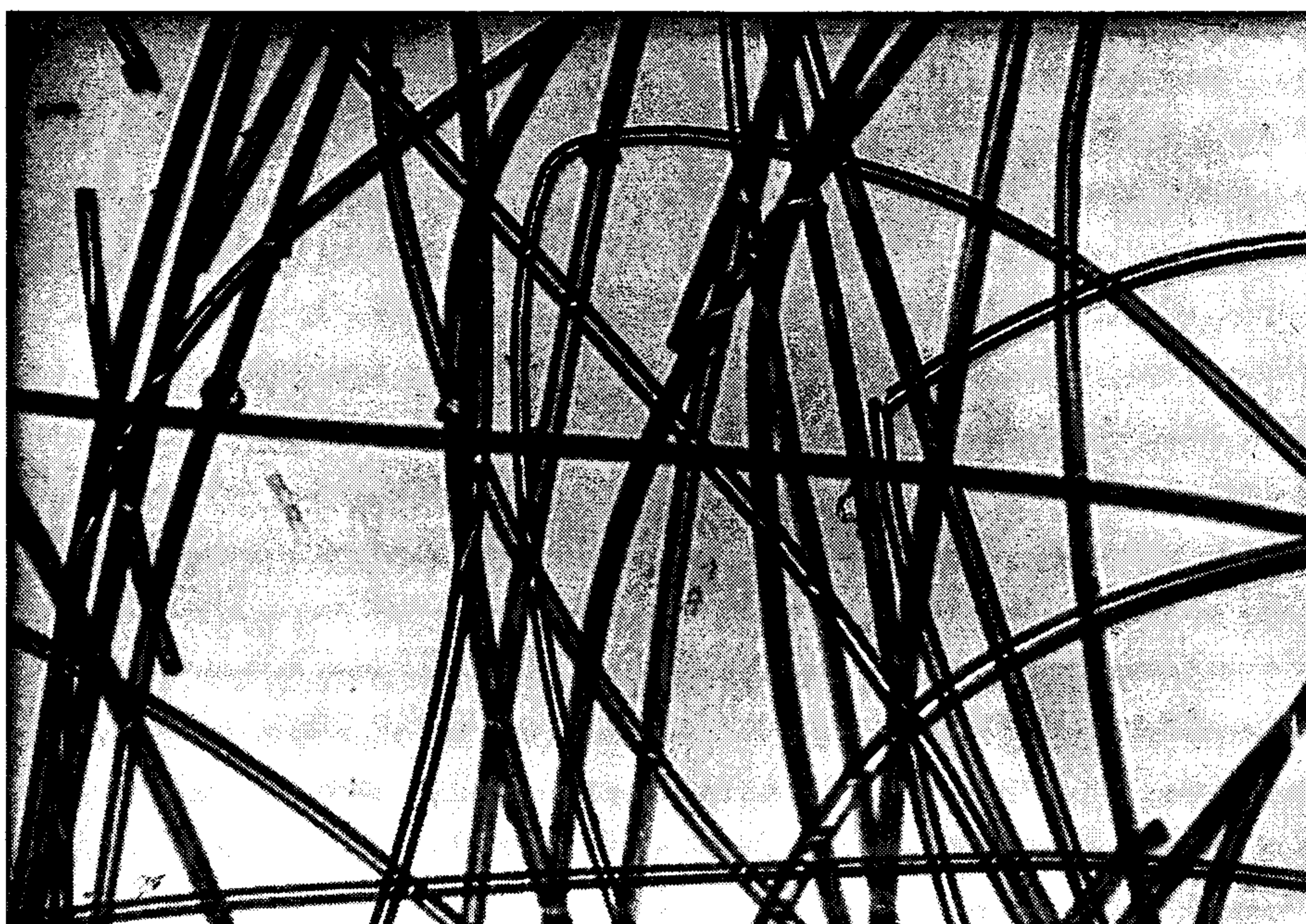


Fig. 7. Photomicrograph of cellulose fiber fibrillated by the action of abrasion force in wet state after NaOH(12wt%) and then BTCA(12.6wt%) treatment.

1-2. 팽윤제에 따른 영향

Table 4에 나타낸 바와 같이 가성소다에 의해 팽윤된 섬유의 강도 및 탄성계수, 신도의 저하가 현격히 관찰되었으나 암모니아에 의해 팽윤된 섬유는 강도의 저하없이 신도 및 탄성계수만 저하하였다. 이는 액체 암모니아와 가성소다는 서로 다른 매카니즘에 의해 셀룰로오스를 팽윤시키기 때문이다. 암모니아는 수소결합 복합체를 형성하며 반응하는 반면 가성소다는 나트륨복합체를 형성한다. Klenkova는 수소결합의 크기를 다음과 같이 기술하고 있다.



암모니아에서의 전자쌍을 공유하고 있지 않는 질소원자는 셀룰로오스의 hydroxyl 기와 반응하여 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 수소결합을 $\text{OH}\cdots\text{N}$ 결합으로 치환하여 팽윤복합체를 형성하며 이것은 물과의 반응, 혹은 증발에 의하여 암모니아를 제거하면 쉽게 분해된다. 반면에, 가성소다 용액에서의 반응은 해리가능한 OH기가 Na이온으로 치환되어 안정한 cellulose-soda-water compound ("soda-cellulose")를 형성한다.²³⁾ 또한 건조시 팽윤된 셀룰로오스가 모두 재결정화되지는 않으므로 비결정영역이 증가한 것을 정성적으로 분석판단하였다. 이는 Fig. 8과 Fig. 9의 X-ray pattern으로부터 확

Table 4. Physical properties of cellulose fibers prepared from different treatments.

sample code	diameter (mm)	tenacity (g/den)	strain (%)	modulus (g/den)
1NO	0.0099	4.01	9.22	338.8
1N15	0.0106	2.29	5.83	179.2
1A	0.0099	4.15	8.44	194.0
3NO	0.0104	3.41	8.35	204.2
3N1	0.0104	2.70	7.72	166.4
3N5	0.0106	2.68	7.30	141.5
3N10	0.0107	2.59	6.78	141.5
3A	0.0105	3.69	7.08	160.5
3SA	0.0099	3.69	5.35	230.0
3SN	0.0107	3.00	4.92	151.9

인할 수 있으며 암모니아보다 가성소다에서 그 경향이 현격하다. 암모니아는 크기가 작아 쉽게 섬유내부에 침투할 수 있으나 NaOH는 Na이온이 커 섬유내부로 침투가 용이하지 않아 시간에 따라 팽윤정도가 다르다.

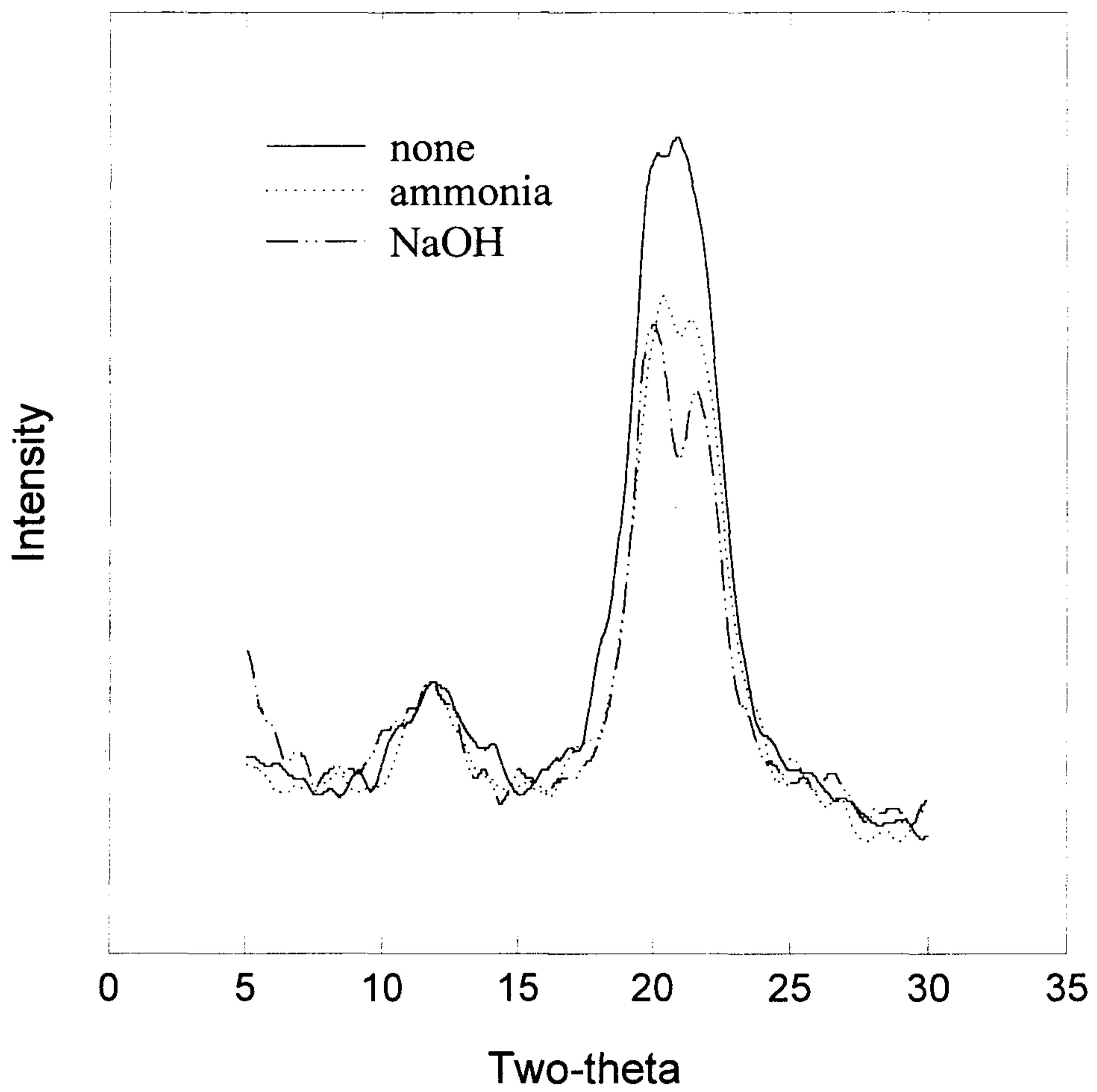


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of cellulose fibers treated with various mercerizing agents.

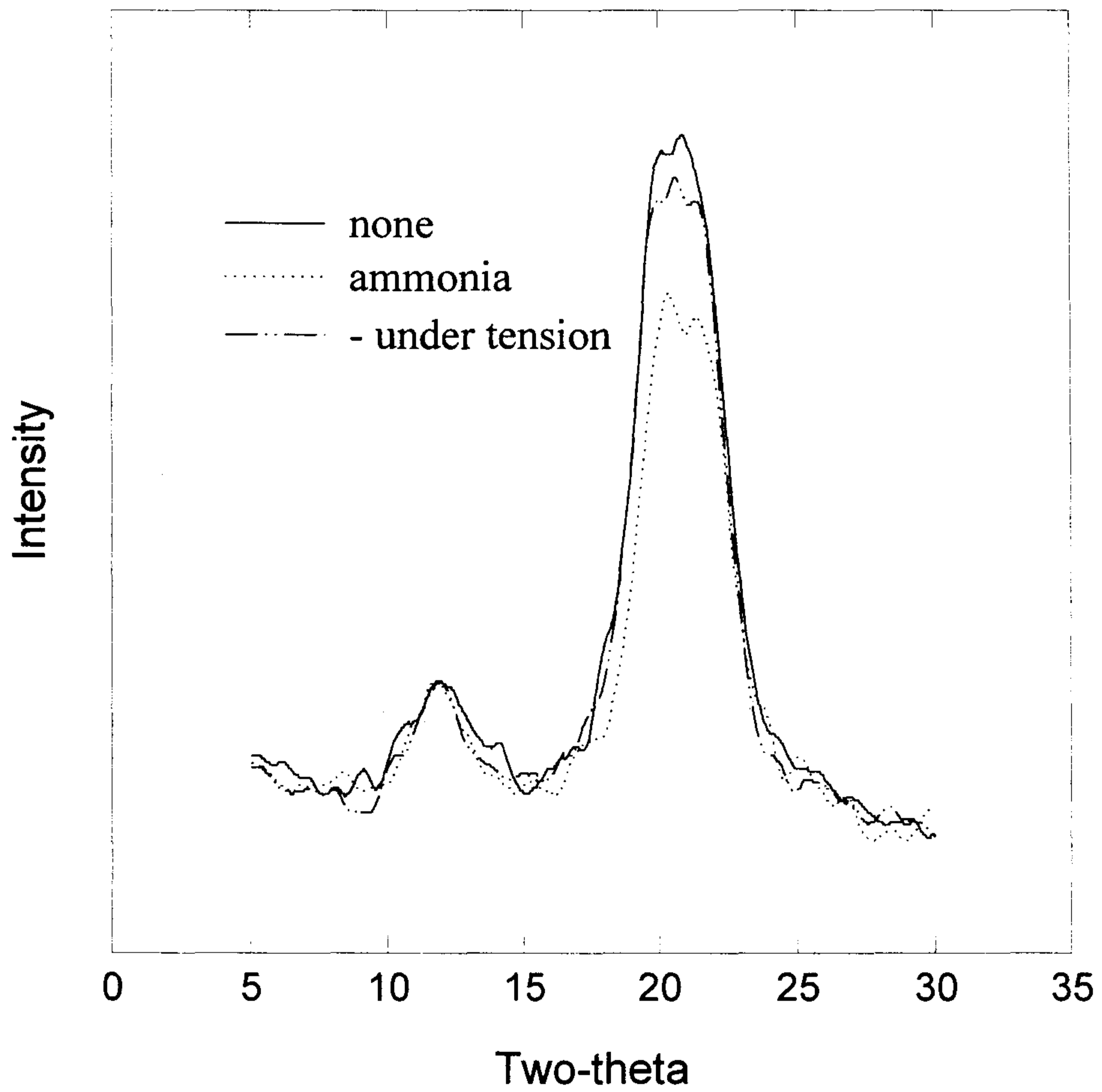


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of mercerized cellulose fibers

긴장하에서 팽윤시키면 섬유내부로 팽윤제가 침투하기 어렵기 때문에 주로 표면의 팽윤이 두드러져 강도와 탄성계수의 저하를 어느정도 방지할 수 있으나 신도의 경우는 저하된다. 암모니아로 팽윤시키면 피브릴감소에 효과가 있다는 특허보고¹³⁾와 같이 Fig. 10의 피브릴 사진을 보면 팽윤시킨 섬유의 경우 피브릴이 약간 감소함을 알 수 있으나 물성저하가 table 13의 3N10 및 3A, 그리고 table 14의 1NCT 및 1ACT와 같이 나타난다. 물성저하가 수반되므로 팽윤에 의한 피브릴감소방법은 적절하지 않은 것으로 사료된다.

1-3. 가교처리시의 팽윤효과

셀룰로오스를 폴리카르복실산으로 가교처리하기 위해서는 팽윤제에 의한 팽윤과 폴리카르복실산 용액침지 및 가교 반응을 위한 열처리 등이 수반되므로 섬유의 물성이 저하하는 주원인을 알기위해 다음과 같이 무긴장하에서 실험하였다.

표준시료(1N0, 3N0)

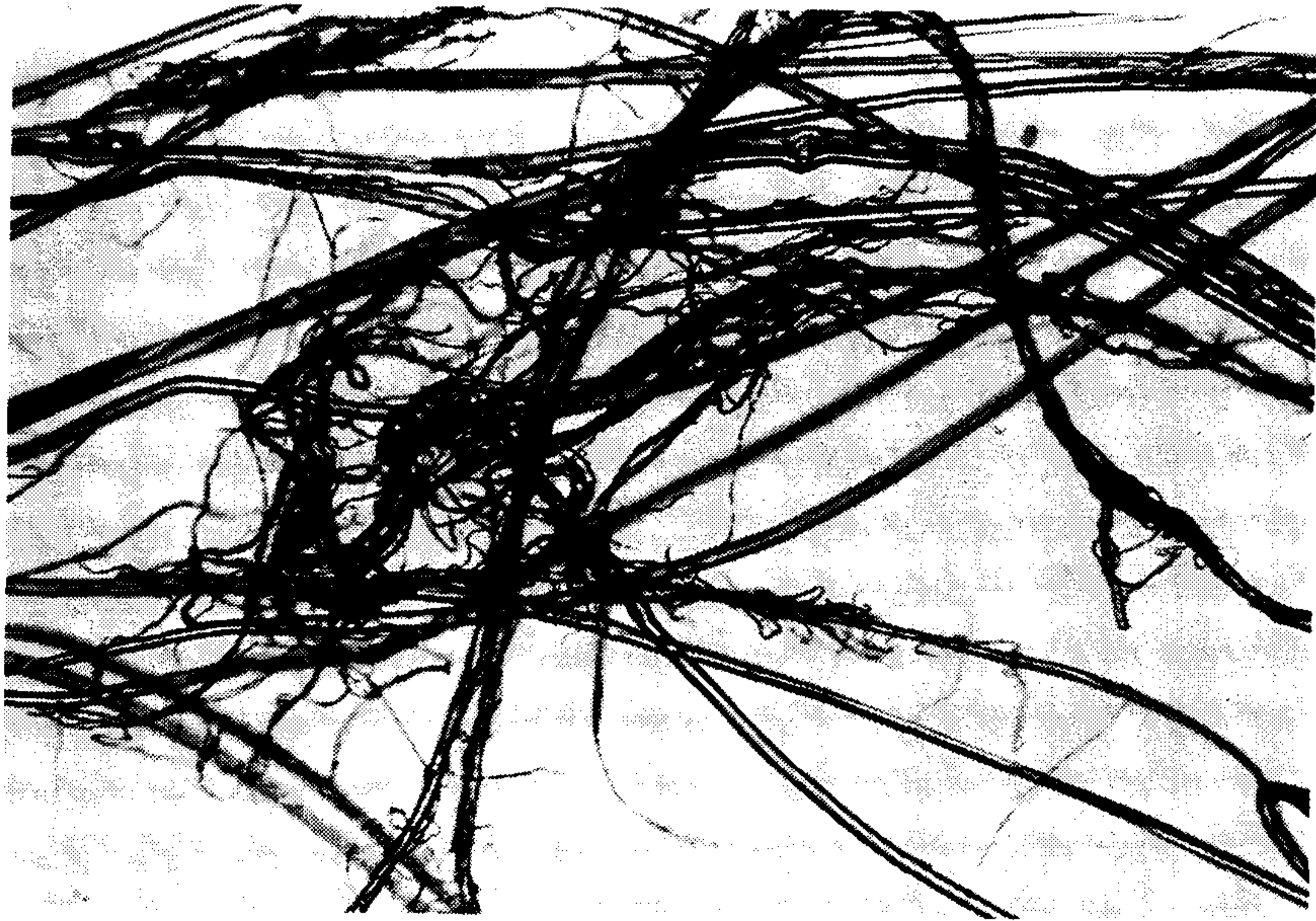
- " → 팽윤 (1N15, 1A, 3N10, 3A)
- " → 팽윤 → 침지, curing, 가교 (1NCT, 1ACT)
- " → 팽윤 없음 → 침지, curing, 가교 (1CT)
- " → 팽윤 없음 → 가교제없이 열처리 (3H)

열처리조건은 무긴장하에서 폴리카르복실산으로 가교할 때 사용되는 조건인 120°C에서 10분간이었다. Table 14에 나타낸 바와 같이 열처리를 하면 탄성계수만 감소할 뿐 강도나 신도는 증가하지만 citric acid로 가교한 경우는 강도, 신도 및 탄성계수의 저하가 두드러지므로 섬유의 물성저하는 팽윤처리와 가교에 크게 의존함을 알 수 있다. Table 15의 orientation factor를 측정된 결과를 보면 섬유를 장력이 없는 상태로 팽윤 처리한 후에 가교를 시키면 섬유의 orientation factor가 증가하지만 긴장을 부여하면서 팽윤시킨 후 가교한 섬유와 유사한 결과를 보였다.

(a)



(b)



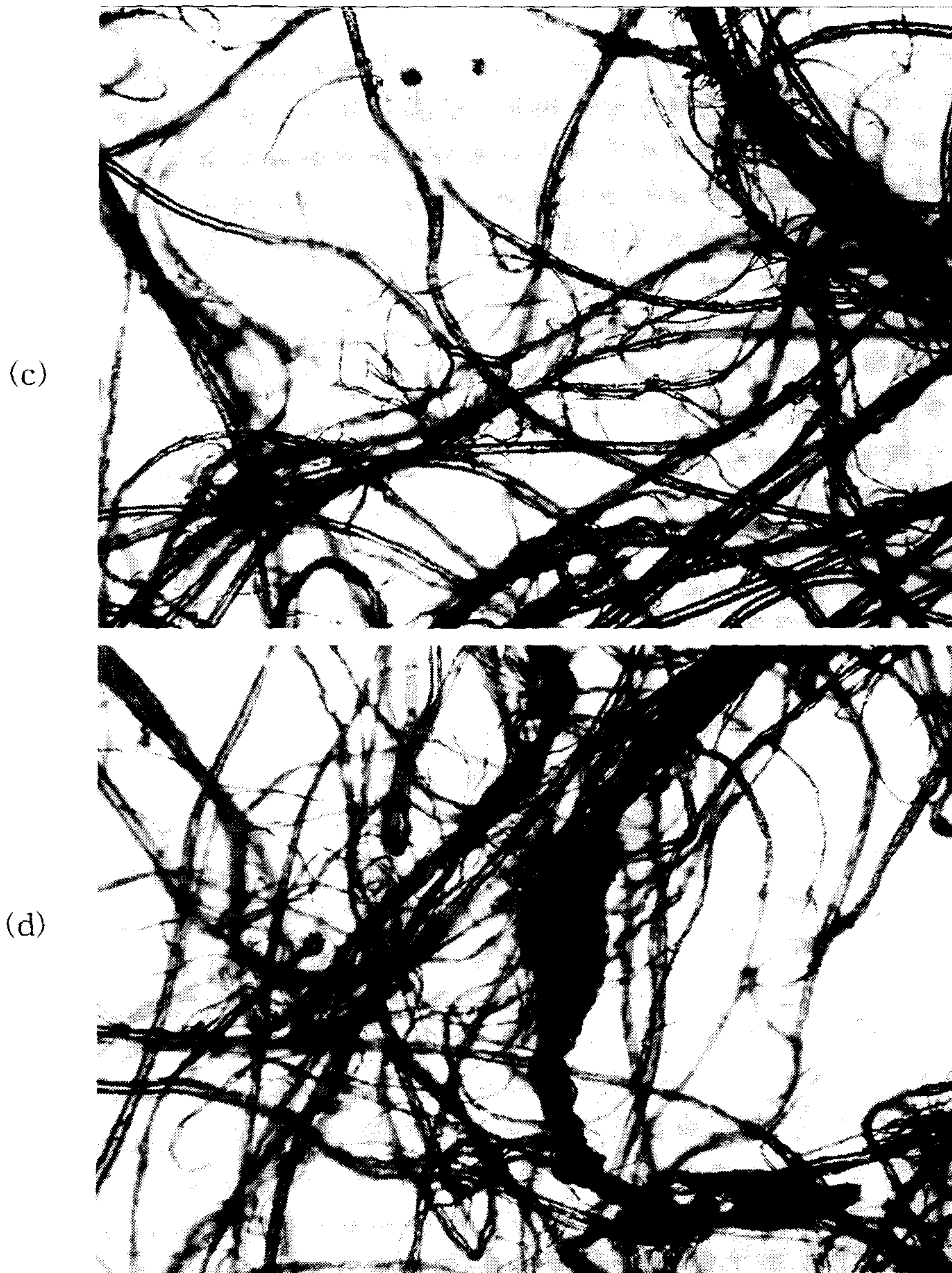


Fig. 10. Photomicrographs of mercerized cellulose fibers fibrillated by the action of abrasion force in wet state.
(a)caustic mercerization(3N10), (b) ammonia mercerization(3A)
(c)crosslinked fibers with citric acid after caustic mercerization (1NCT)
(d)crosslinked fibers with citric acid after ammonia mercerization(1ACT)

Table 5. Physical properties of cellulose fibers mecerized with or without tension after crosslinking treatment with citric acid.

sample code	diameter (mm)	tenacity (g/den)	strain (%)	modulus (g/den)
1NO	0.0099	4.01	9.22	338.8
1CT	0.0121	2.50	5.34	186.5
1NCT	0.0127	1.05	2.31	103.6
1ACT	0.0103	2.76	5.62	102.6
3NO	0.0104	3.41	8.35	204.2
3H	0.0099	3.66	10.09	157.0
3SNCT	0.0107	3.05	4.47	148.1
3SACT	0.0103	3.59	5.68	144.6

Table 6. Orientation factors of cellulose fibers prepared various conditions

	3NO	3A	3SA	3ACT	3SACT
orientation factor (%)	93	90	92	93	93
		3N	3SN	3NCT	3SNCT
		89	92	90	90

제4장 결 론

셀룰로오스 섬유의 피브릴화에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 가교제로서 6~8%의 폴리카르복시산 수용액을 사용하였을 때, 피브릴화 감소효과는 없었지만, 12.6%의 1,2,3,4-butane-tetracarboxylic acid(BTCA) 가교제를 처리하였을 때 피브릴발생은 없었다. 그러나, 가교제로 처리하였을 때 섬유의 인장성질은 감소하였으며 BTCA의 물성 저하 폭은 Citric acid, tartaric acid 등의 다른 가교제에 비하여 적은 것으로 나타났다.
2. 팽윤제를 사용하면 피브릴이 감소하는 것으로 보고되었으나 NaOH와 NH₃를 팽윤제로 사용하였을 때 현격한 피브릴의 감소는 관찰되지 않았다.
3. NaOH를 팽윤제로 사용하였을 때 섬유의 인장성질은 감소하였다. NH₃를 팽윤제로 사용하였을 때, 섬유의 강도저하는 없었지만, 탄성계수 및 신도는 감소한 것으로 나타났다.

본 연구의 결과는 MMNO 용매계에 의하여 제조된 셀룰로오스 섬유의 피브릴화 발생원인을 규명하고 이를 억제함으로써 부가가치가 높은 신소재 셀룰로오스 섬유를 제조할 수 있는 기술자료로서 활용될 수 있다.

제5장 연구성과 및 건의

본 연구의 결과는 MMNO 용매계에 의하여 제조된 셀룰로오스 섬유
의 피브릴화 발생원인을 규명하고 이를 억제함으로써 부가가치가 높은 신
소재 셀룰로오스 섬유를 제조할 수 있는 기술자료로서 활용될 수 있다.

현재의 기술수준에서는 피브릴 감소를 위하여는 기계적 성질의 감소를
초래하므로 상호절충점을 모색할 수 밖에 없을 것이다. 피브릴 억제책에
관하여 지속적인 집중연구가 계속되어야 한다.

참 고 문 헌

- 1) Courtaulds, WO 92 14,871 (1992). EP 571,460 A1(1993).
- 2) Coultaulds, WO 92 07,124 (1992). EP 552,270 A1(1993).
- 3) Courtaulds, EP 538,977 A1(1993). USP 5,310,424 (1994).
- 4) M. Marx, *Makromol. Chem.*, **16**, 157(1955); J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd ed., P.144, Wiley-Interscience, New York, 1989.
- 5) L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, Jr., and C. M. Conrad, *Textile Res. J.*, **29**, 786(1959).
- 6) M.G. Dobb, D. J. Johnson, and B. P. Saville, *Polymer*, **22**, 961(1981).
- 7) J. W. Schappel, *Tappi*, **46(10)**, 18A(1963).
- 8) J. Lenz, J. Schurz, and E. Wrentschur, *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 460(1993).
- 9) J. P. Knudsen, *Text. Res. J.*, **33**, 13(1963).
- 10) H. Chanzy and A. Peguy, *J. Polym. Sci., Polym. Phy. Ed.*, **18**, 1137 (1980).
- 11) P. Navard and J. M. Haudin, *Br. Polym. J.*, **12**, 174(1980).
- 12) 日 特開平 6-146168, 日清紡績 (1992)
- 13) DE 4312219A1 (1993)
- 14) Courtaulds, USP 5310424 (1994).

- 15) Textile Resins, in Encyclopedia of polymer science and technology, 16, 682, Wiley-Interscience (1989)
- 16) C.M. Welch and J.G. Petrs, *Textile Chemist and Colorist*, 25, 10, 25(1993)
- 17) B.A.K. Andrews, E.J. Blanchard and R.M. Reinhardt, *Textile Chemist and Colorist*, 25, 3, 52 (1993)
- 18) H. Choi, *Textile Chemist and Colorist*, 25, 5, 19 (1993)
- 19) C.M. Welch, *American Dyestuff Reporter*, sep. 19 (1994)
- 20) S.P. Rowland, C.M. Welch, M.A.F. Brannan, and D.M. Gallagher, *Textile Res. J.*, **37**, 933 (1967)
- 21) S.P. Rowland and M.A.F. Brannan, *Textile Res. J.*, **38**, 634 (1968)
- 22) C.M. Welch, *Textile Res. J.*, **58**, 480 (1988)
- 23) M.A. Rousselle, M.L. Nelson, C.B. Hassenboehler, Jr., and D.C. Legendre, *Textile Res. J.*, **46**, 304 (1976)

제 3 부
Core/Shell 탄성체를 이용한 에폭시수지의
강인화

Part III
Toughening of Core/Shell Rubber
Modified Epoxy

연구책임자 : 김준경(한국과학기술연구원 책임연구원)

연 구 원 : 임순호(한국과학기술연구원 선임연구원)

고문배(한국과학기술연구원 선임연구원)

김성태(한국과학기술연구원 위촉연구원)

김상철(한국과학기술연구원 위촉연구원)

여 백

요 약 문

I. 연 구 제 목

Core/shell 탄성체를 이용한 에폭시 수지의 강인화 (II)

II. 연구의 목적 및 중요성

에폭시 수지는 기계적 물성이 우수하고, 내약품성, 치수 안정성 등이 뛰어나기 때문에 접착제, 전기 전자 재료, 건축재, 복합재료등에 널리 이용되고 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 에폭시 수지는 강인화도, 즉 크랙의 진행에 대한 저항성이 취약하므로 고성능 구조 재료로의 사용에는 많은 제약을 받아 왔다. 따라서, 최근 수십년간 에폭시 수지에 강인성을 부여하는 연구가 활발히 수행되어 왔다.

에폭시 수지는 고무, 열가소성 수지 등 2차 분산상의 도입에 따른 강인화 방법이 일반적이며 그 중에서도 고무상을 이용한 에폭시 수지의 강인화는 지금까지 보고된 것 중에서 가장 높은 강인화도의 증가를 보여 주고 있다. 그러나 고무상의 첨가는 에폭시 수지의 기계적 물성과 유리 전이 온도등의 물성 저하를 동반하며, 가교밀도가 높은 에폭시 수지의 경우에는 그 효과가 떨어지는 단점이 있다. 반면에 열가소성 수지를 이용하여 에폭시 수지를 강인화 시키는 경우에는 에폭시의 기계적 물성이나 유리 전이 온도의 감소 없이 강인화도의 증가를 얻을 수 있으나 그 효과가 고무상 강인화 방법보다 상대적으로 적다.

본 연구에서는 고무상인 core와 열가소성 수지인 shell을 가지는 core/shell 고무를 제조하여 에폭시 수지를 강인화 시키는 방법을 시도하였다. 이

러한 core/shell 고무입자를 이용한 강인화는 다성분 강인화계의 하나로서 고무와 열가소성 수지에 의한 강인화계들의 각각의 단점은 보완하고 장점을 서로 극대화하기 위한 목적이 있다. 또 core-shell 입자는 유화 중합법에 의해 입자 크기, core의 가교밀도, shell을 이루는 열가소성 수지의 조성등을 독립적으로 변화시킬 수가 있으므로 고무상에 의한 효과와 열가소성 수지상에 의한 강인화 효과를 독립적으로 조절할 수 있으며, 에폭시 수지에 직접 혼합이 가능하기 때문에 액상 고무나 열가소성 수지를 사용할때 보다 공정이 간단해지는 장점도 있다. 그러므로 본 연구에서는 일차년도 연구의 연장으로 core의 가교밀도를 이관능성 가교제를 이용하여 조절하였으며, shell은 에폭시와 친화성이 우수한 PMMA를 이용하였다. 이들 결과를 일차년도의 결과와 비교하여 core의 가교밀도 및 shell의 에폭시와의 친화성의 변화가 입자의 분산, 강인화 효과, 그리고 그에 따른 강인화기구에 미치는 영향을 고찰하였다.

III. 연구개발의 범위 및 내용

1. core-shell 고무 입자 제조를 위한 단량체 선정 및 제조 조건 확립
2. 제조된 입자를 이용한 강인화된 에폭시 수지의 제조 및 물성 평가
3. 강인화 기구 규명 및 최적 조성 제시

IV. 연구결과 및 활용에 관한 건의

이관능성 가교재인 tetramethylene glycol dimethacrylate(TGD)로 가교도를 조절한 poly(butylacrylate)를 core로, poly(methylmethacrylate)(PMMA)를 shell로 사용하여 새로운 core/shell 입자를 합성하였으며, 이들 입자들의 도입으로 인

하여 매트릭스로 사용된 에폭시 수지의 강인화도가 크게 증가하였다. 이 들 core/shell 입자에 의한 강인화 계에 있어서 강인화도 및 강인화 기구는 가교제의 함량, 가교제의 관능기수, 그리고 shell의 매트릭스와의 친화도에 따라 영향을 받는다.

Core/shell 입자에 의한 강인화에 있어서 core의 가교도의 증가는 core에 의한 crack bridging 효과를 향상시키며 또 cavitation에 필요한 응력을 최적화시켜 상승작용을 유발하므로 적정조성까지 강인화도가 증가하며 그 이후에는 cavitation 능이 감소하여 그 효과가 점차 줄어든다.

이관능성 가교제인 TGD로 가교시킨 경우 shell과의 grafting site가 작아 core/shell 간의 계면결합력이 약한 반면 PMMA shell/에폭시간의 계면결합력은 둘 간의 친화성으로 인하여 우수하다. 그러므로 파괴 시 고무상 강인화계에서 볼 수 있는 전형적인 cavitation현상 대신 core/shell 계면에서 debonding에 의한 파단이 일어난다. 그러므로 core의 가교도에 따른 효과는 다관능성 가교제를 사용한 경우에 비해 작으며 강인화도도 상대적으로 작다. 그러나 매트릭스와 친화성이 있는 PMMA를 shell의 제조에 사용에 따라 우수한 입자의 분산을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

여 백

Summary

By inclusion of newly synthesized core/shell rubber composed of poly(butylacrylate)(PBA) core crosslinked by tetramethyleneglycole dimethacrylate (TGD) and poly(methylmethacrylate)(PMMA) shell, the toughness of epoxy is considerably enhanced. The toughness and toughening mechanisms of modified epoxies have been found to be affected by the composition and the number of functional groups of crosslinking agent for core. The compatability of shell with epoxy affects the dispersion of particles, which affects the fracture toughness, actually.

To certain composition, the fracture toughness of modified epoxies is increased with an increase of crosslinking density of core, because the hydrostatic stress components at the crack tip are enhanced by crack bridging by core.

During the fracture of PBA core-c-TGD/PMMA shell rubber modified epoxy, instead of rubber phase cavitation, the failure such as debonding usually occurred at core/shell interface because the interfacial strength between core and shell is not strong enough propably due to insufficient grafting sites.

여 백

제 1 장 서 론

에폭시 수지는 기계적 물성이 우수하고, 내약품성, 치수 안정성 등이 뛰어나기 때문에 접착제, 전기 전자 재료, 건축재, 복합재료등에 널리 이용되고 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 에폭시 수지는 강인화도, 즉 크랙의 진행에 대한 저항성이 취약하므로 고성능 구조 재료로의 사용에는 많은 제약을 받아 왔다. 따라서, 최근 수십년간 에폭시 수지에 강인성을 부여하는 연구가 활발히 수행되어 왔다.

에폭시 수지는 고무, 열가소성 수지 등 2차 분산상의 도입에 따른 강인화 방법이 일반적이며 그 중에서도 고무상을 이용한 에폭시 수지의 강인화는 지금까지 보고된 것 중에서 가장 높은 강인화도의 증가를 보여 주고 있다. 그러나 고무상의 첨가는 에폭시 수지의 기계적 물성과 유리 전이 온도등의 물성저하를 동반하며, 가교밀도가 높은 에폭시 수지의 경우에는 그 효과가 떨어지는 단점이 있다. 반면에 열가소성 수지를 이용하여 에폭시 수지를 강인화 시키는 경우에는 에폭시의 기계적 물성이나 유리 전이 온도의 감소 없이 강인화도의 증가를 얻을 수 있으나 그 효과가 고무상 강인화 방법보다 상대적으로 적다.

본 연구에서는 고무상인 core와 열가소성 수지인 shell을 가지는 강인화 입자를 제조하여 에폭시 수지를 강인화 시키는 방법을 시도하였다. 이러한 core/shell 고무입자를 이용한 강인화는 다성분 강인화계의 하나로서 고무와 열가소성 수지에 의한 강인화계들의 각각의 단점은 보완하고 장점을 서로 극대화할 수 있다. Core/shell 입자는 유화 중합법에 의해 입자 크기, core의 가교밀도, shell을 이루는 열가소성 수지의 조성등을 독립적으로 변화시킬 수가 있으므로 고무상에 의한 효과와 열가소성 수지상에 의한 강인화 효과를 독립적으로 조절할 수 있으며,

에폭시 수지에 직접 혼합이 가능하기 때문에 액상 고무나 열가소성 수지를 사용할 때 보다 공정이 간단해지는 장점도 있다.^(1,2) 또 입자의 형태구조를 변화시켜 그에 따른 강인화기구를 고찰하면 아직까지 논란이 되고 있는 고무상에 의한 강인화기구들을 밝히는데 큰 도움이 된다.⁽¹⁻⁶⁾ 그러므로 본 연구에서는 일차년도 연구와의 비교연구를 위하여⁽⁹⁾ core의 가교밀도를 삼관능성 가교제인 triallyl isocyanurate 대신 이관능성 가교제인 tetramethylene glycol dimethacrylate를 이용하여 조절하였으며, shell은 styrene 대신 에폭시와 친화성이 우수한 poly(methylmethacrylate)를 사용하여 새로운 core/shell 입자를 합성하였다. 이들 결과는 일차년도의 결과와 비교하여 core의 가교밀도 및 sheel의 에폭시와의 친화성의 변화가 입자의 분산, 강인화 효과, 그리고 그에 따른 강인화기구에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

제 2 장 실 험

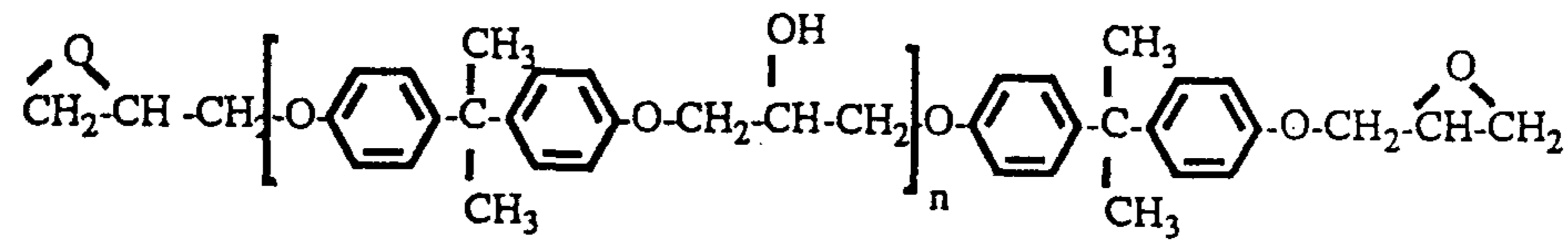
2-1. 물 질

본 연구에는 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)형태의 에폭시 수지(국도화학 YD-128, 당량 : 187 ± 3)를 매트릭스로 강인화제는 합성한 core/shell 입자를, 그리고 경화제로는 piperidine을 사용하였으며 각각에 대한 화학구조는 Fig. 1에 나타내었다. 시편은 기포를 진공 제거한 core/shell 입자와 에폭시 수지의 혼합물에 경화제를 5 phr을 혼합 하여 120°C에서 16시간동안 경화시켜 제조하였으며, 이 때 강인화제의 조성은 10 phr(고무함량, 4 phr)로 고정하였다

2-2. Core-shell 입자의 제조

강인화제로서 사용한 입자는 core/shell 구조를 가지며, core 물질로는 poly(n-butylacrylate)를, 그리고 shell 물질로는 poly(methylmethacrylate)(PMMA)를 사용하였다. Core/shell 입자는 유화 중합으로 제조하였으며, 중합개시제로는 potassium persulfate와 AIBN를, 그리고 유화제로서 sodium dodecyl sulfate를 사용하였다. Core-shell입자의 shell이 에폭시 수지에 의해 swelling되는 것을 방지하기 위해서 tetramethylene glycol dimethacrylate(TGD)를 이용하여 shell을 가교시켰으며 이 때 가교제의 농도는 0.5 phr로 고정하였다. Core의 가교도를 변화하기 위해서 가교제로서 역시 TGD를 사용하였으며 농도는 0, 1, 3, 5 phr로 달리 첨가하여 core를 제조하였다. 유화 중합에 의해서 만들어진 각각의 core/shell 입자의 조성은 core와 shell의 무게비가 4대 6이 되게 조절하였다. Core의 크기는 지름이 1 μm , 그리고 shell의 두께는 0.3 μm 으로 조절하였으며 core의 가교도에 따른 입자크기의 변화는 없었다. 제조된 core/shell 입자는 남아있는 유화제를 제거하기

YD-128



Piperidine

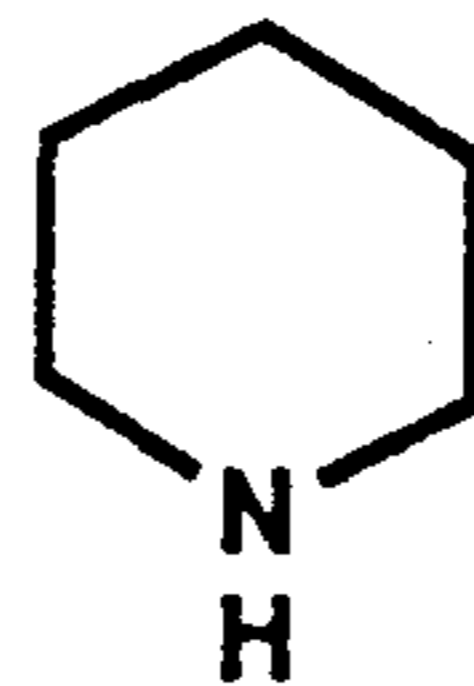


Figure 1. The chemical structure of epoxy resin and curing agent

위하여 증류수로 세척과 동시에 여과한 후 진공 오븐에서 24시간 이상 상온에서 건조한 후 사용하였다.

3-3. 에폭시 수지와 PMMA의 상용화정도

에폭시 수지와 core/shell 입자의 shell의 구성물질인 PMMA의 상용성을 알아보기 위해서 PMMA sheet를 만든 후에 그 위에 에폭시 수지를 부어 강인화 에폭시와 동일한 조건에서 경화시킨 후 에폭시수지와 PMMA와의 계면을 SEM으로 관찰하였다.

3-4. 물성의 측정

경화후 에폭시 수지의 파괴인성은 ASTM E-399에 의거하여 single edge notch three point bending (SEN-3PB) 시험을 행하여 stress intensity factor, K_{IC} 를 측정하였다(Fig. 2 참조). K_{IC} 계산에는 식(1)과 (2)를 사용하였으며 식(3)을 이용하여 K_{IC} 값을 strain energy releasing rate, G_{IC} 로 환산하였다.

시편의 크기는 $3 \times 6 \times 40$ mm이며 sharp crack을 만들기 위해서 액체 질소에서 냉각시킨 면도칼을 pre-crack에 위치시키고 이를 고무 망치로 쳐서 만들었다. 시편의 전단파괴 실험 시 Instron의 전단속도는 1.28 mm/min로 고정하여 사용하였다.

$$K_{IC} = \left(\frac{P_c S}{B W^{3/2}} \right) f \left(\frac{A}{W} \right) \quad (1)$$

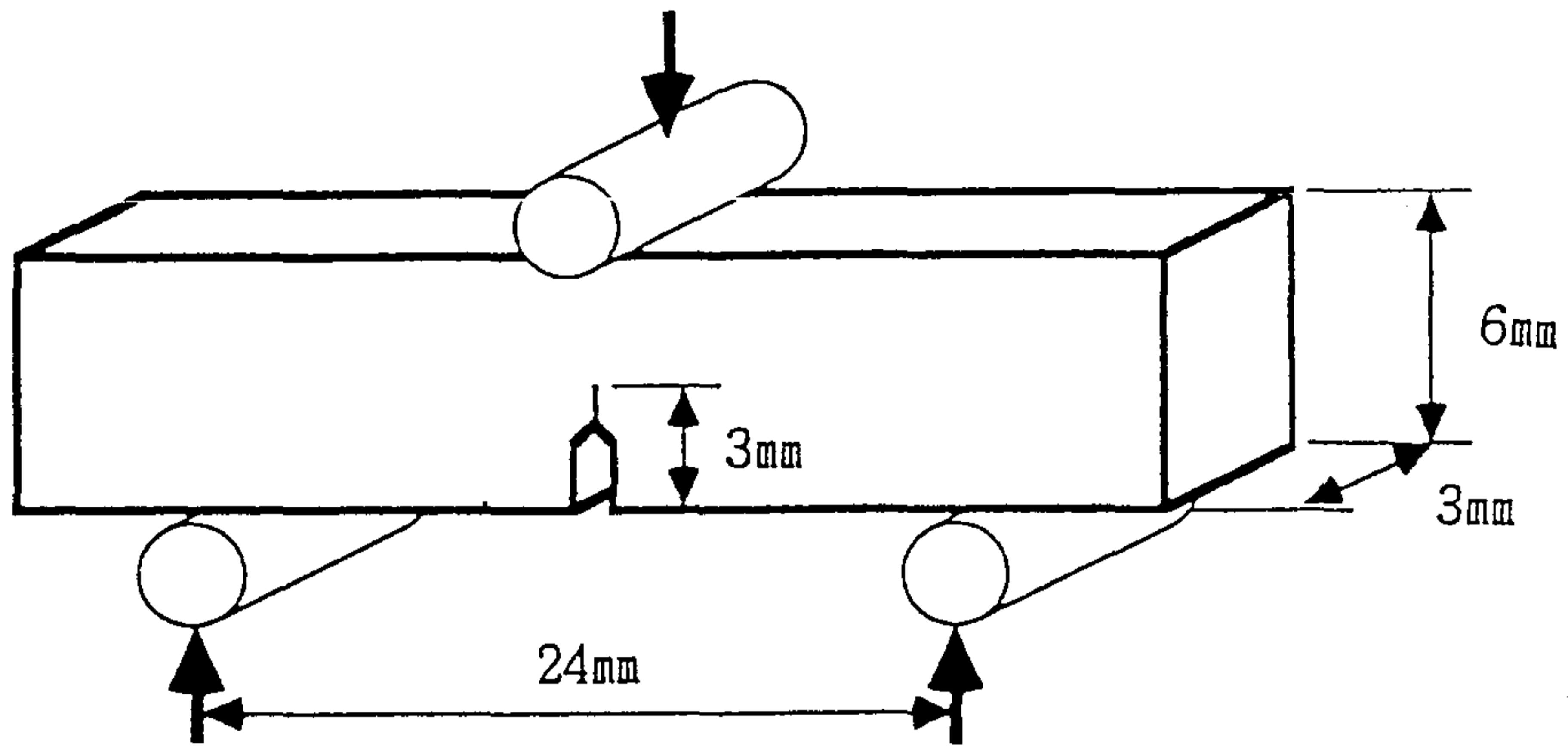


Figure 2. Notched 3 point bending specimen

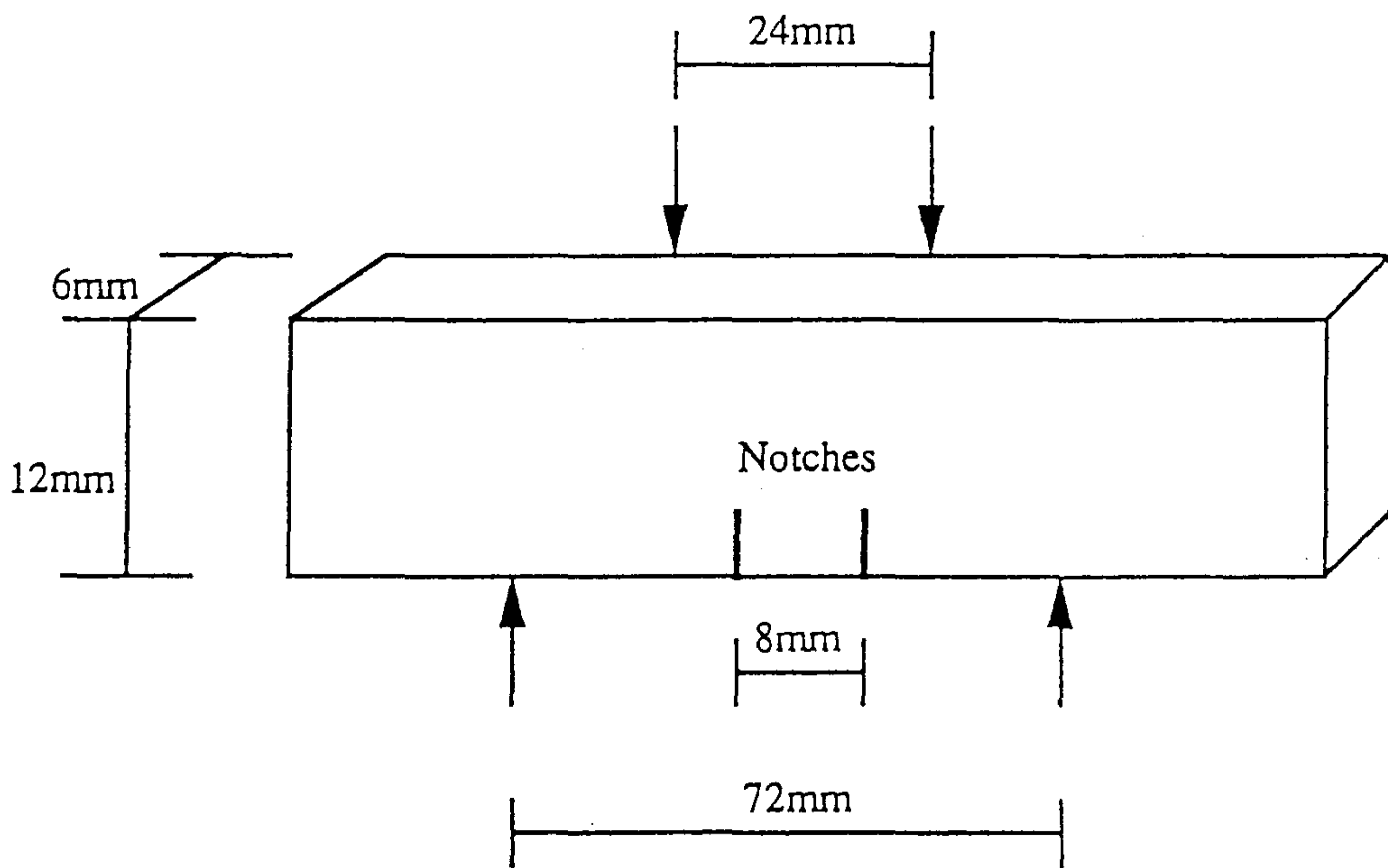


Figure 3. Schematic diagram of the double-notched 4-point bending test geometry

$$f\left(\frac{A}{W}\right) = \frac{3\left(\frac{A}{W}\right)^{1/2} \left[1.99 - \left(\frac{A}{W}\right)\left(1 - \frac{A}{W}\right)\left(2.15 - 3.93\frac{A}{W} + 2.7\left(\frac{A}{W}\right)^2\right) \right]}{2\left(1 + 2\frac{A}{W}\right)\left(1 - \frac{A}{W}\right)^{3/2}} \quad (2)$$

P_c = load at crack initiation
 B = thickness of specimen
 S = span width
 W = width of specimen
 A = crack width

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2 (1 - \nu^2)}{E} \quad (3)$$

ν = poisson's ratio

강인화 시편의 강인화기구를 확인하기 위하여 double notch 4 point bending (DN-4PB) 시험을 하였다. 시편 제조시 Fig. 3에서 보는 바와 같이 두 크랙 사이의 거리 대 크랙 길이의 비가 0.75 이상되게 하였으며, 시험전단속도는 SEN-3PB 시험과 동일하게 1.28 mm/min로 고정하였다.

파괴된 단면으로 부터 입자의 분산, 파괴 Morphology, 그리고 파괴기구를 고찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 사용하였다. 시편은 파괴인성 실험후에 파괴 단면을 전하의 하전을 방지하기 위하여 금으로 코팅하였으며, 강인화된 에폭시수지의 강인화기구를 알아보기 위해서 파괴 표면을 crack initiation 영역인 stress-whitened region과 crack propagation 영역인 fast fracture region으로 구분하여 관찰하였다.(Fig. 4 참조) 크랙선단에서의 변형은 DN-4PB 시험으로 파괴된 시편을 박편을 만들어 광학 현미경을 통하여 관찰하였다. 관찰영역은 파괴가 일어나지 않는 크랙의 전단부분으로, 시편의 두께 방향(파괴 진행의 수직 방향)의 가운데 부분(plain strain region) 까지 갈아낸 후

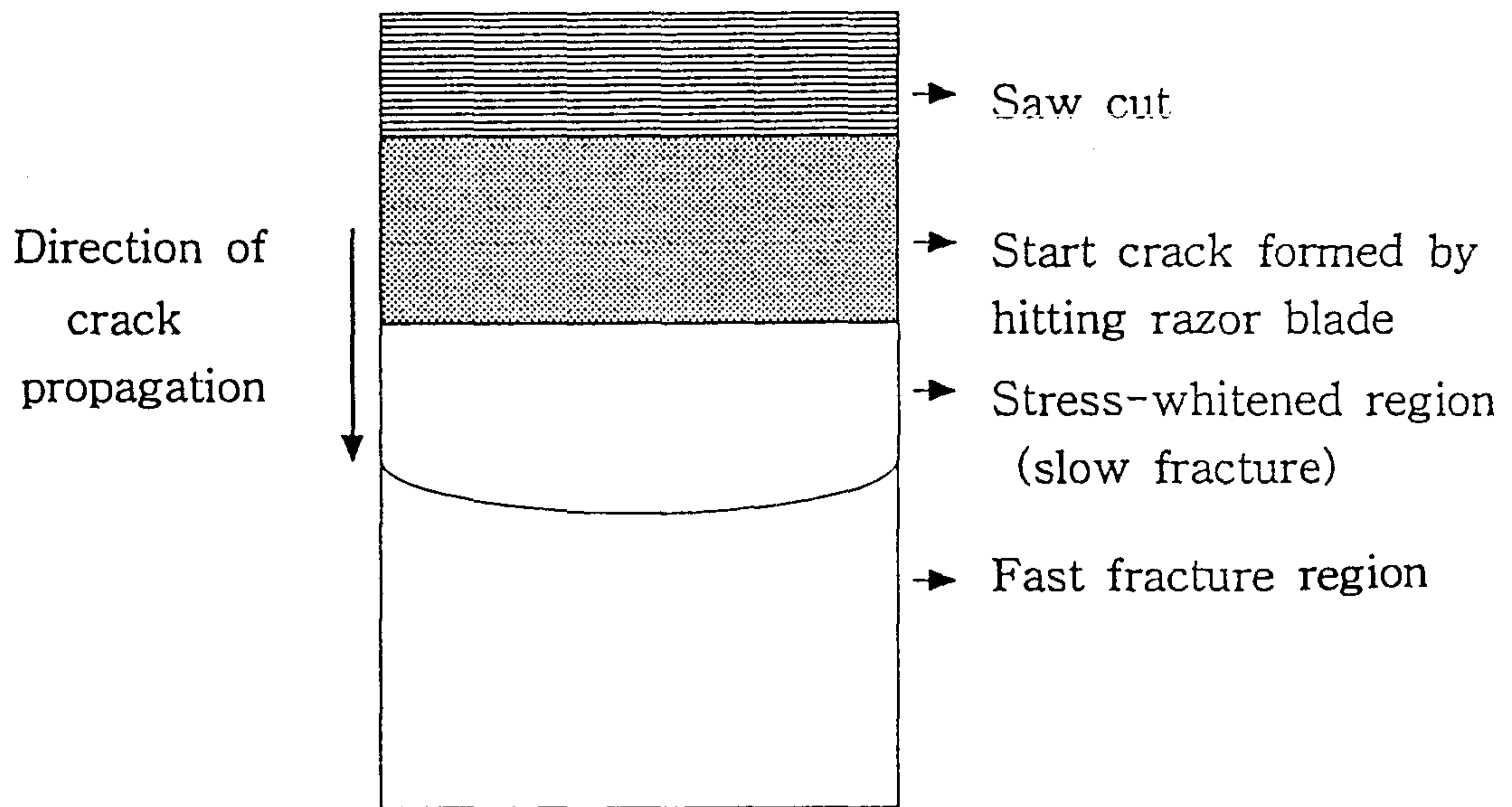


Figure 4. Schematic diagram of fracture regions of specimen

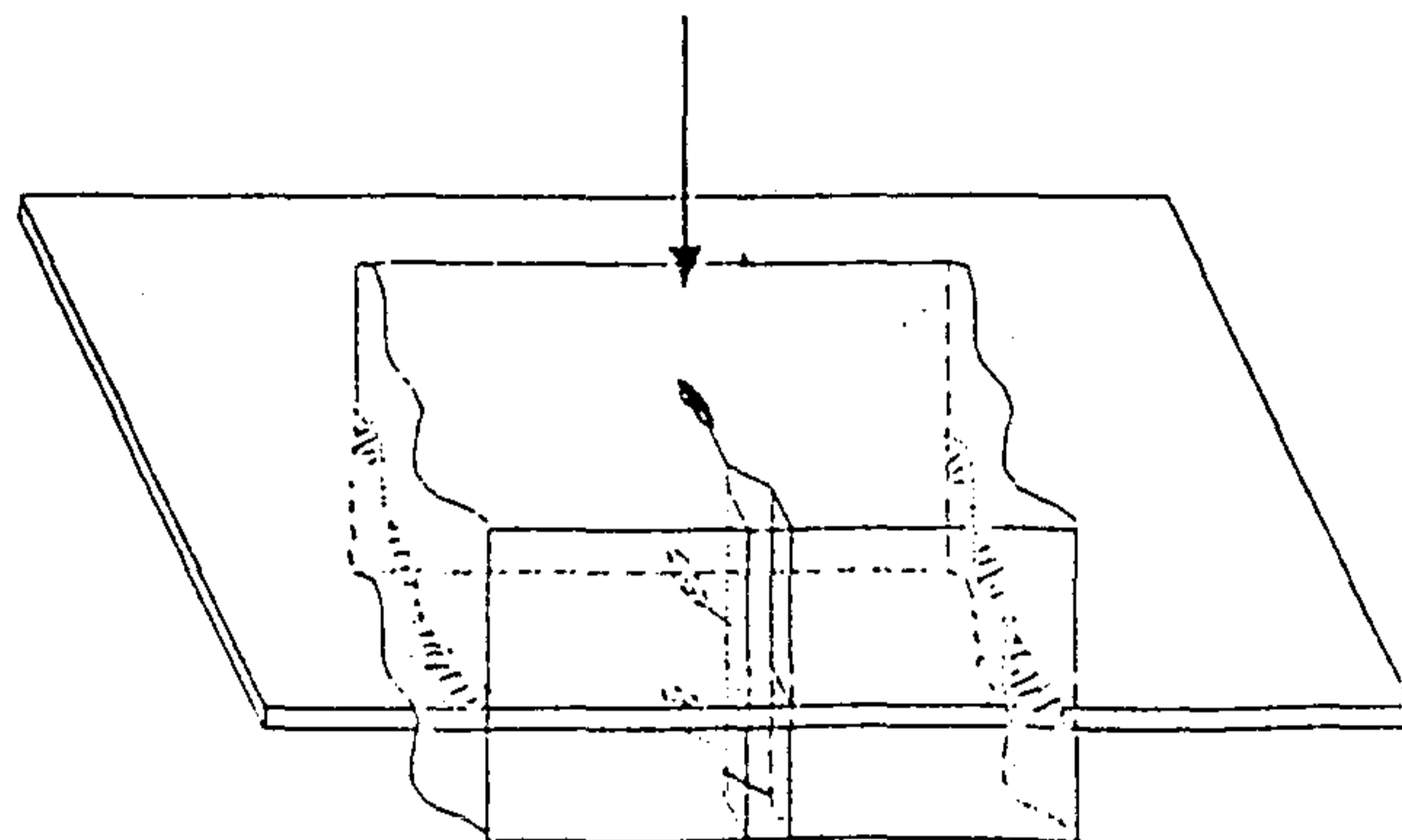


Figure 5. Schematic representation of sectioning and polishing of the specimen for observation of deformed region in front of the crack tip

slide glass위에 붙인 후 slide glass상부의 나머지 면을 연마하여 관찰에 필요한
박편을 얻었다.(Fig. 5 참조)

제 3 장 결과 및 고찰

3-1. Core/shell입자의 형태구조

Fig. 6에는 본 연구에 의해 새로 제조된 core/shell 입자의 SEM 사진을 나타내었다. 그림 및 Table 1에서 보는 바와 같이 shell의 가교밀도의 변화를 위하여 가교제의 양을 변화시켜도 입자의 크기는 변하지 않음을 확인할 수 있다. 그러나 일반적으로 core의 가교를 위하여 가교제를 첨가한 경우 가교에 따른 수축현상에 따라 입자의 크기가 줄어들며, 실제로 일차년도 연구결과에서도⁽⁹⁾ 삼관능성 가교제인 triallyl isocyanurate(TAIC)를 사용한 경우 가교제의 양을 0.6 wt%에서 2.0 wt%로 증가함에 따라 입자평균 직경이 1.5 μm 에서 0.3 μm 으로 크게 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 본 연구에서와 같이 이관능성 가교제인 tetramethylene glycole diacrylate(TGD)를 이용한 경우 관능기 수가 작아짐에 따라 가교밀도가 낮아져 수축율에 영향을 미치지 못하는 것으로 믿어지며, 이는 Table 1에서 보는 바와 같이 가교 후 core의 유리전이온도(T_g)의 변화에서 간접적으로 확인할 수 있다. 표에서 보는 바와 같이 core의 T_g 는 core의 가교제의 함량이 0 phr에서 5 phr로 증가함에 따라 -40°C 에서 -33.6°C 까지 증가하였으며, 이는 가교제의 도입에 따라서 가교가 일어났음을 시사해주나 그 차이가 크지않음으로 미루어 보아 가교도의 차이 역시 크지 않음을 알 수 있다.

이들 강인화에 이용된 core/shell 입자의 강인화 효과는 입자들의 형태구조에 따라 복합적으로 영향을 받으며 이에 대한 고찰을 위하여 본 연구에서 제조된 입자와 일차년도에 제조된 입자에 의한 강인화 효과를 상호 비교하는 것이 필요하다. 그러므로 이들의 비교를 위하여 지금 부터 본 연구에서 제조된 poly(butylacrylate)를 이관능성 가교제인 tetramethylene glycole diacrylate(TGD)

Table 1. Prepared core-shell particles

	X-linking agent , phr	T _g	Particle diameter (μm)	
	(in core)	(°C)	core	overall core-shell
CS0	0	-40.0	1.00	1.30
CS1	1	-37.3	1.00	1.30
CS3	3	-35.3	1.01	1.31
CS5	5	-33.6	1.00	1.30

(core : shell = 40 : 60 by weight)

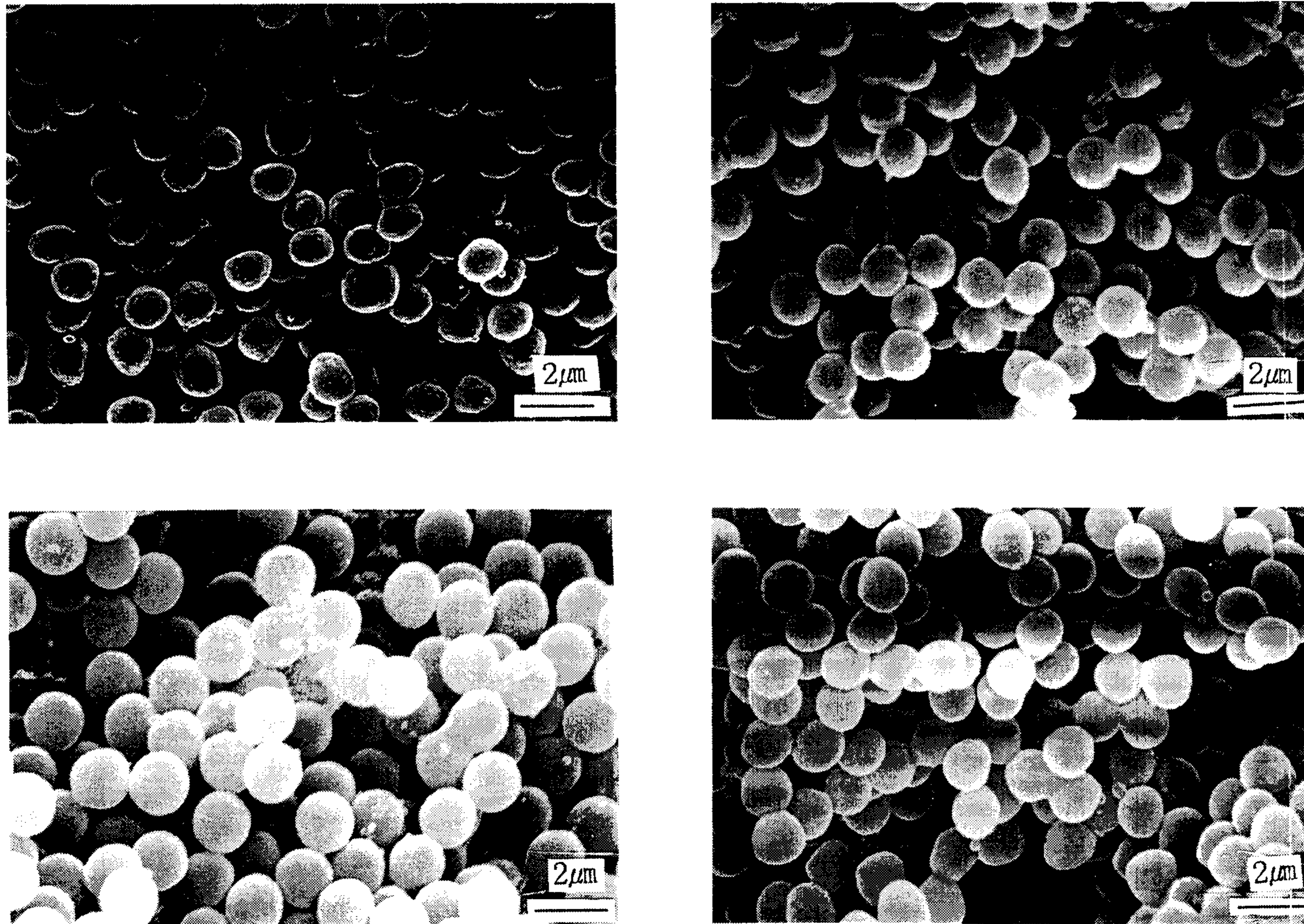


Figure 6. SEM micrographs of prepared core-shell particles

로 가교시킨 core와 PMMA shell로 구성된 입자를 core(PBA-c-TGD)/shell (PMMA)로 나타내며 일차년도의 연구에 사용된 poly(butylacrylate)를 삼관능성 가교제인 triallyl isocyanurate(TAIC)로 가교시킨 core와 styrene shell로 구성된 입자를 core(PBA-c-TAIC)/shell(Sty)로 나타낸다.

3-2. 에폭시와 PMMA의 상용성

Core/shell 입자의 매트릭스인 에폭시에서의 분산은 그 shell과 매트릭스와의 친화성에 따라 크게 좌우된다. 예를 들어 일차년도의 연구결과와 같이 shell로서 styrene을 사용한 경우 에폭시와의 친화성이 상대적으로 좋지 않으므로 에폭시와 혼합 시 입자의 뭉침현상을 관찰 할 수 있었다. 그러므로 이 경우 에폭시와의 친화성을 부여하기 위해 styrene shell에 acrylonitrile을 grafting 시키면 적정 조성에서 입자의 분산성이 향상된다.⁽⁹⁾ 이러한 균일 분산은 우수한 강인화 효과와 직접적인 관계가 있으므로 core/shell 입자의 제조 시 매트릭스와 친화성이 우수한 shell을 도입하는 것이 매우 중요하다. 그러므로 본 연구에서는 styrene 보다 에폭시와의 친화성이 우수하다고 예측되는 PMMA와 에폭시 간의 친화성을 검토하였다. Fig. 7은 에폭시 수지와 PMMA와의 계면을 관찰한 사진이다. 사진의 왼편이 에폭시, 오른편이 PMMA이며 약 100 μ m 정도의 계면을 보여주고 있다. 이 처럼 두꺼운 계면의 형성은 에폭시와 PMMA와의 우수한 친화성을 시사해주며, 이로써 shell을 형성하는 물질로 PMMA가 바르게 선정되었음을 알 수 있다. 이는 경화 후 시편의 파단면에서 보는 바와 같이 core/shell 입자들이 서로 뭉침현상 없이 고르게 분산되어 있는 사실로서도 확인이 된다 (Figs. 10-12 참조)



Figure 7. SEM micrograph of interface between epoxy and PMMA

3-3. Core의 가교도에 따른 에폭시 수지의 강인화 경향

본 연구에서 제조된 core(PBA-c-TGD)/shell(PMMA) 입자의 core의 가교제인 TGD 함량에 따른 에폭시 수지의 강인화 측정치인 K_{IC} 와 G_{IC} 결과값을 Table 2에 나타내었으며 이를 다시 Fig. 8과 Fig. 9에 각각 도식화하였다. 그림에서 보는 바와 같이 강인화도는 core/shell 입자의 도입에 따라 크게 증가하였으며 이 중 가교제 함량이 1 phr에서 최대값을 나타낸다. 이러한 가교도에 따른 강인화도의 변화는 Kunz가 액상고무로 강인화된 에폭시에서 고무입자를 γ -ray량에 따라 가교도를 조절하여 측정한 강인화도의 변화와 유사한 경향을 보이고 있다.⁽¹⁾ Kunz는 이러한 에폭시의 파괴인성의 변화가 고무입자의 가교에 따른 고무의 tearing에 의한 에너지 흡수량의 차이로써 설명하고 있으나, 본 실험에서는 파단면에서 고무상의 tearing 현상을 거의 살펴볼 수가 없는 것으로 미루어 보아 강인화도의 향상은 다른 원인에 의한 것임을 알 수 있으며 이에 대한 자세한 고찰은 뒤에서 자세히 언급하기로 한다.

본 실험에서 제조된 core(PBA-c-TGD)/shell(PMMA) 입자에 의한 가교도에 따른 강인화 효과는 일차년도에 보고된 core(PBA-c-TAIC)/shell(Sty) 입자에 의한 강인화와 그 경향은 유사하나 그 절대적인 강인화도는 다르다.⁽⁹⁾ 예를 들어 Fig. 9에서 보는 바와 같이 core(PBA-c-TGD)/shell(PMMA) 입자 강인화계의 경우 최대 강인화도는 가교제 함량이 1 phr인 경우에 나타나며 이 때 G_{IC} 값은 2200 J/m^2 를 나타내나, core(PBA-c-TAIC)/shell(Sty) 입자 강인화계의 경우 최대 강인화도는 가교제 함량이 2 phr인 경우에 나타나며 이 때 G_{IC} 값은 3200 J/m^2 이상을 나타낸다.⁽⁹⁾ 이러한 차이는 core의 가교에 이용된 가교제의 관능기의 수와 shell의 매트릭스와의 친화도 차이에 따라 복합적으로 일어나는 현상으로, 이는 시편의 파단 형태에도 크게 영향을 미치며 이에 대한 고찰은 제3-4절에서 자세히 하

Table 2. Mechanical properties of core-shell particles
modified epoxy resin

	core-shell contents (phr)	K_{IC} (MPam ^{1/2})	G_{IC} (J/m ²)
Neat epoxy	-	0.88	251
YD-128/CS0	10	2.03 ± 0.12	1419 ± 168
YD-128/CS1	10	2.45 ± 0.06	2203 ± 117
YD-128/CS3	10	2.21 ± 0.03	1687 ± 120
YD-128/CS5	10	1.93 ± 0.01	1280 ± 87

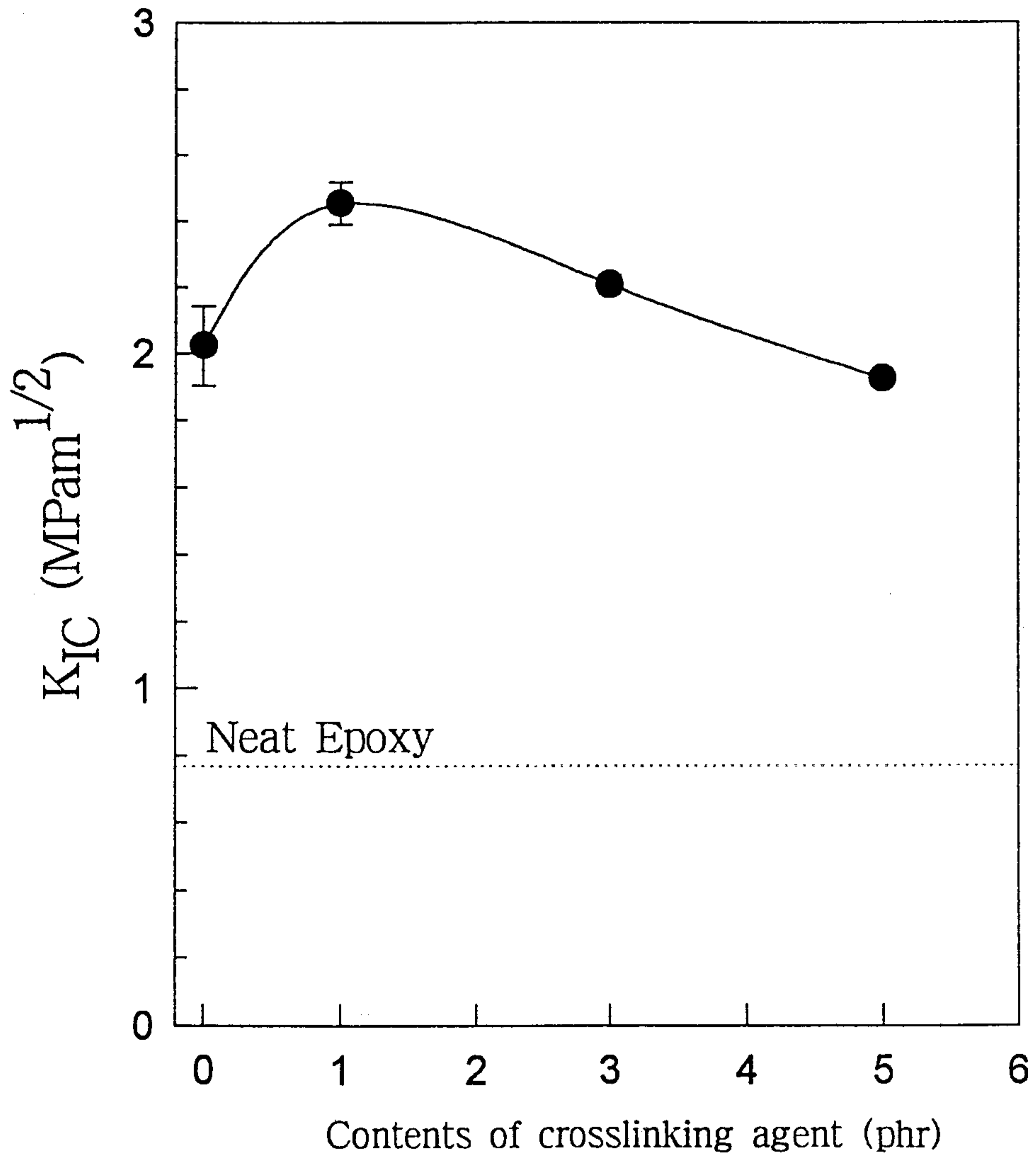


Figure 8. Stress intensity factor, K_{IC} as function of contents of crosslinking agent in core particles

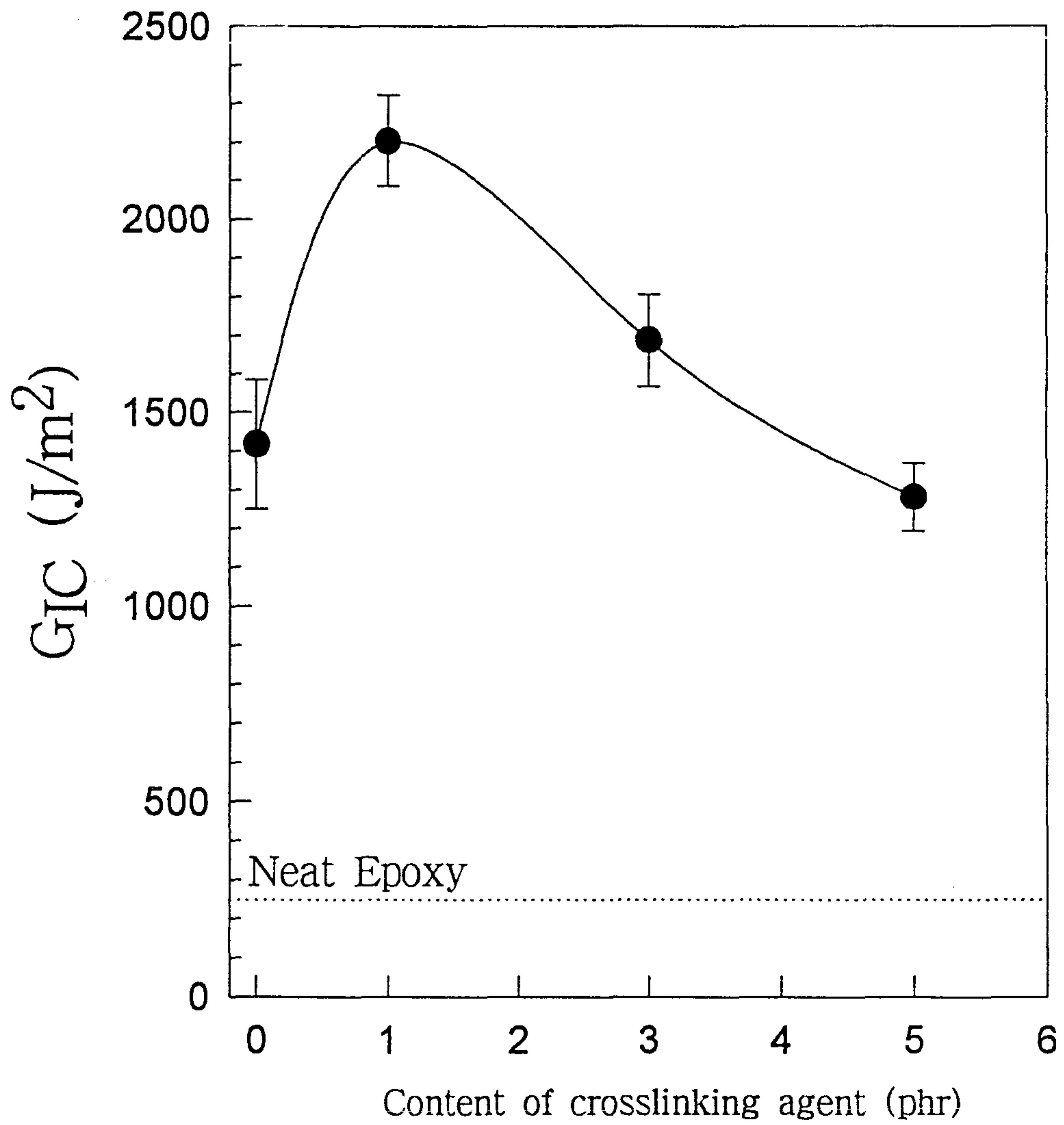


Figure 9. Strain-energy release rate, G_{IC} as function of contents of crosslinking agent in core particles

고자 한다.

3-4. 강인화 기구

본 연구에서 제조된 core(PBA-c-TGD)/shell(PMMA) 입자 강인화 에폭시 수지의 파괴단면의(stress-whitening이 일어난 crack initiation 영역과 crack이 빠르게 진행된 crack propagation 영역) 전자현미경 사진을 Figs. 10-12에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 crack initiation 영역에서는 매트릭스의 소성변형이 크게 일어난 반면 crack propagation 영역에서는 소성변형이 거의 일어나지 않은 매끄러운 파단면을 볼 수 있는데, 이는 crack initiation 영역이 상대적으로 큰 응력장을 갖기 때문이다. 파단면에서 보면 core의 가교제 함량이 작을 경우 core 물질이 쉽게 변형 되어 core입자의 elongational failure가 주로 일어나나 가교제의 함량이 증가할수록 고무입자 자체의 강도가 계면접착력에 비해서 상대적으로 증가하여 입자와 matrix의 계면에서 파괴가 일어남을 알 수 있다. 그러나 고무상인 core의 파괴가 일어난 경우에도 일반적으로 고무상 강인화계에서 관찰할 수 있는 전형적인 cavitation 현상은 볼 수가 없다. 이들 파단면의 형태구조에서 특기할 사실은 계면파괴가 일어난 경우 고무처럼 길게 늘어난 fibrile들이 입자와 매트릭스를 연결하고 있다는 사실이다.

반면에 일차년도에 제조한 core(PBA-c-TAIC)/shell(Sty) 입자강화 에폭시 계의 경우 파괴 시 가교제의 농도에 관계없이 core/shell 계면에서의 파괴 대신 전형적인 고무에 의한 internal cavitation 현상 및 그에 따른 매트릭스의 소성변형을 볼 수 있다.

위의 두 경우를 비교하면 core/shell 입자 강인화에 대한 많은 정보를 얻을 수 있다. 위의 두 입자의 차이점은 가교제의 관능기 수와 shell의 매트릭스에

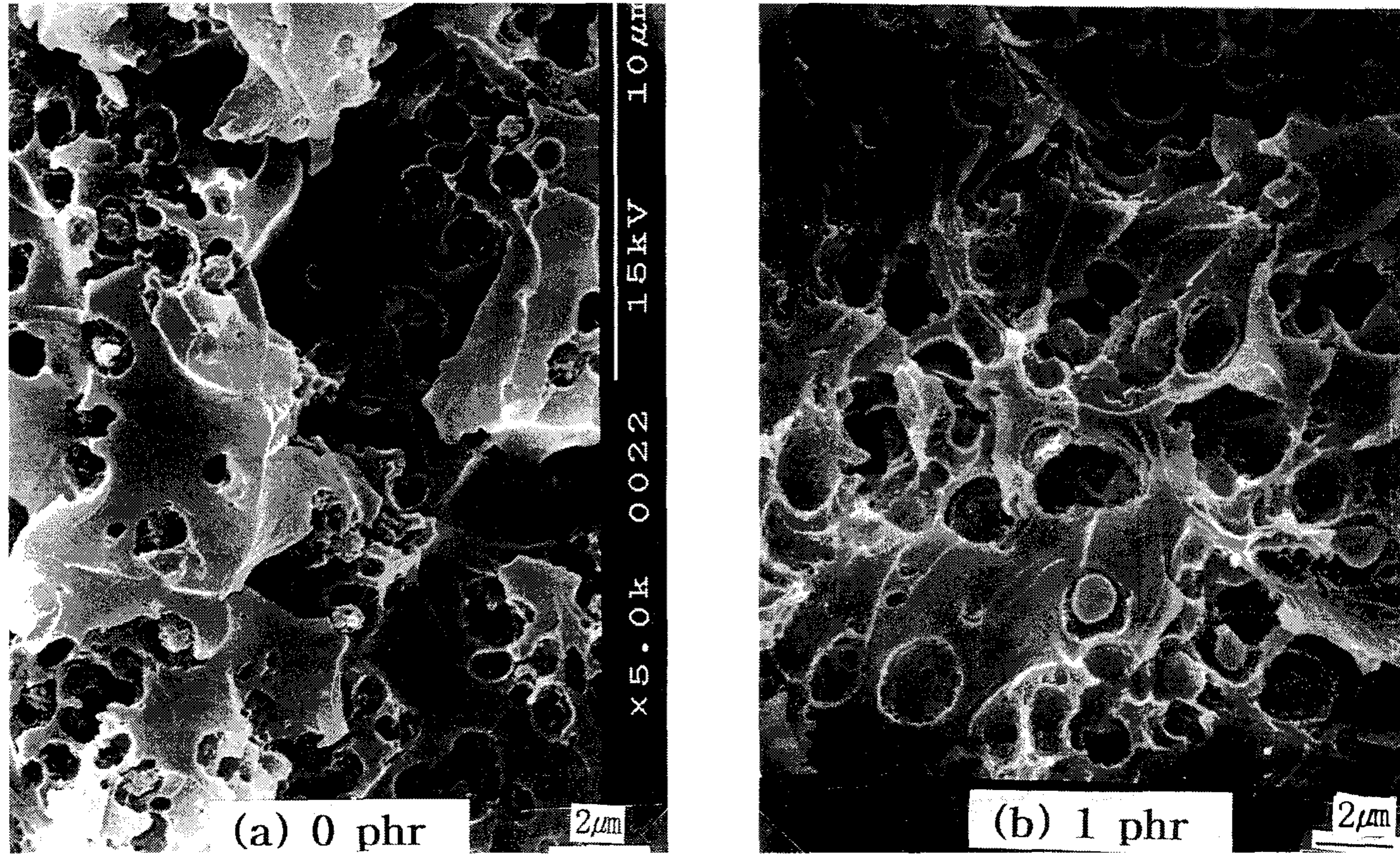


Figure 10. SEM micrographs of slow fracture surface (stress-whitened region)

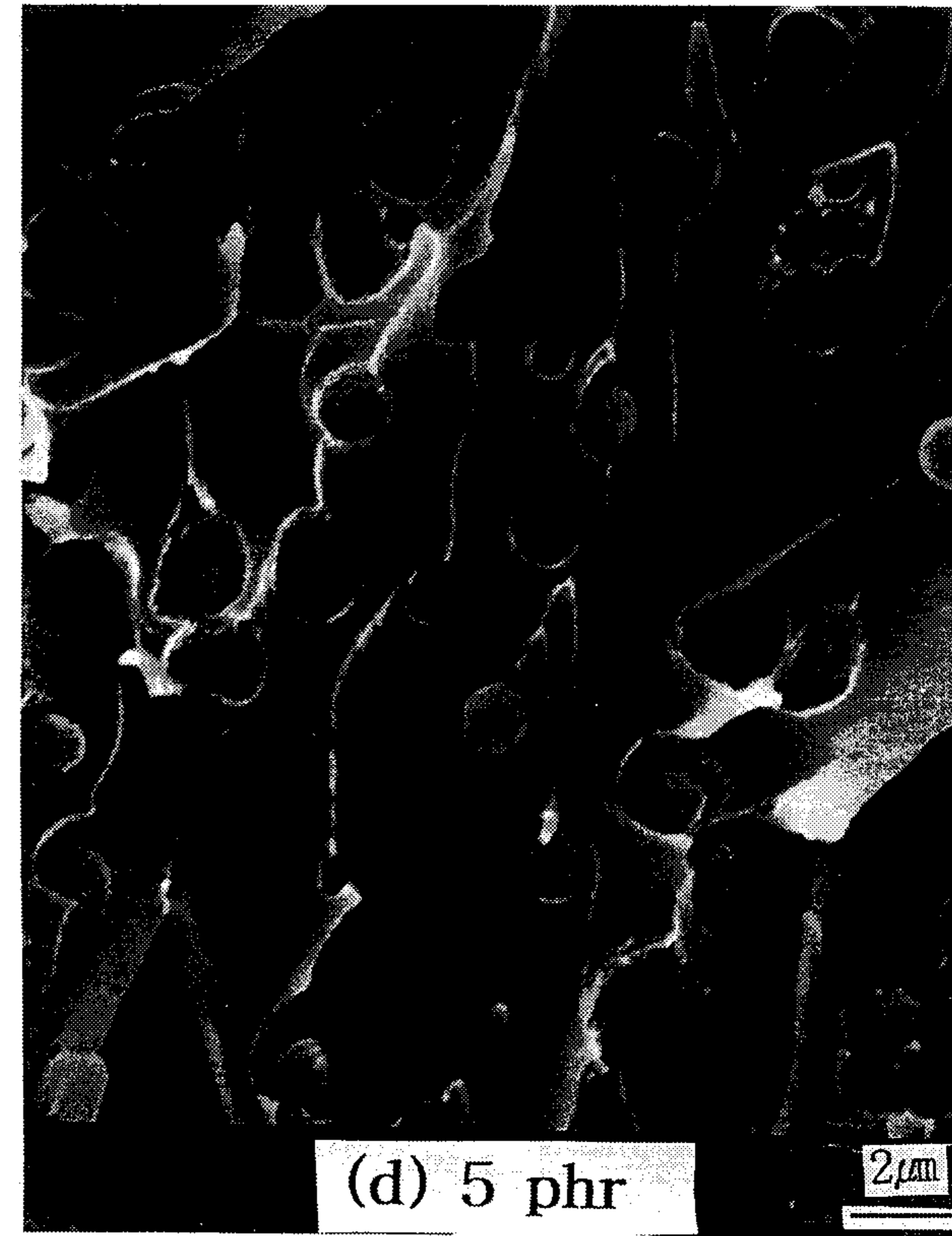
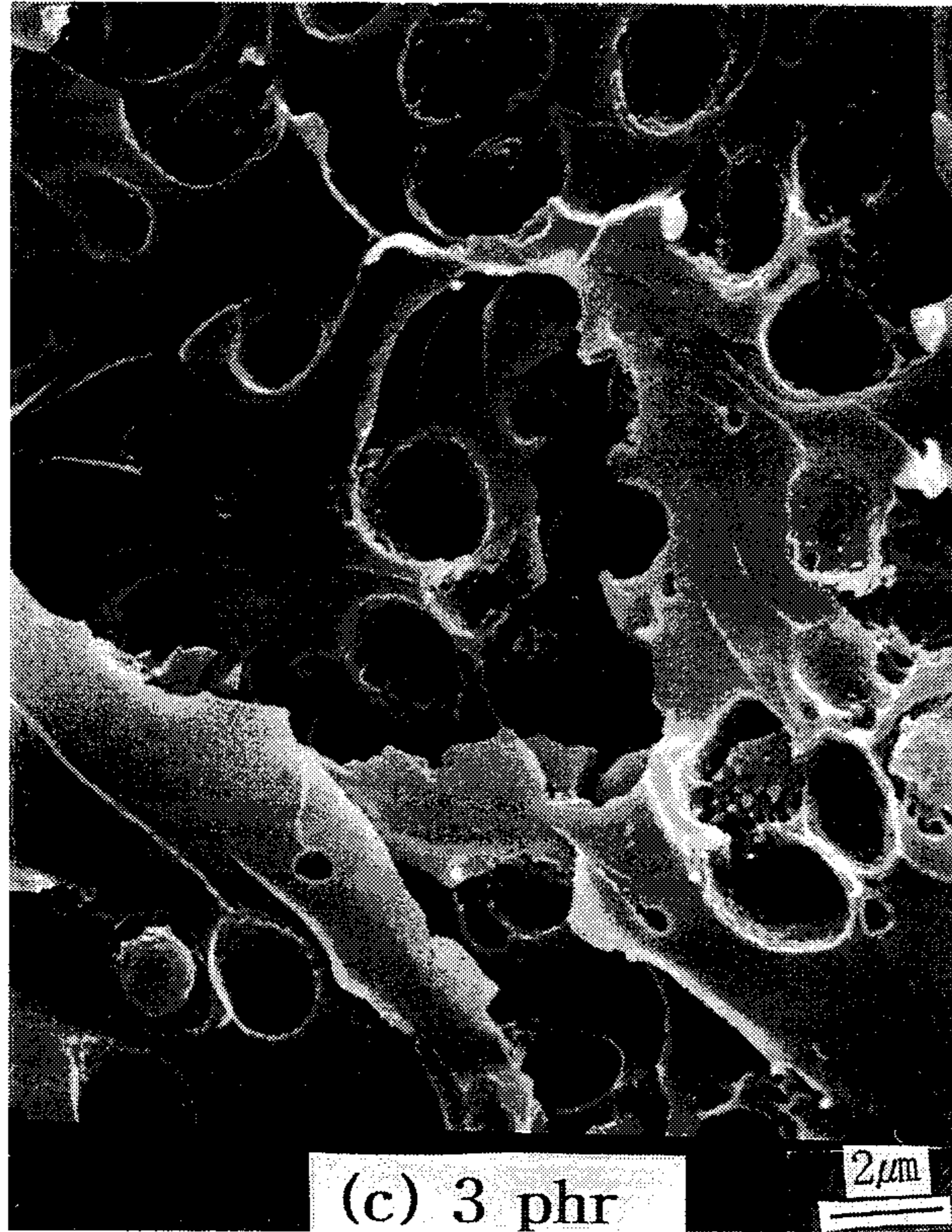


Figure 10. SEM micrographs of slow fracture surface
(stress-whitened region)

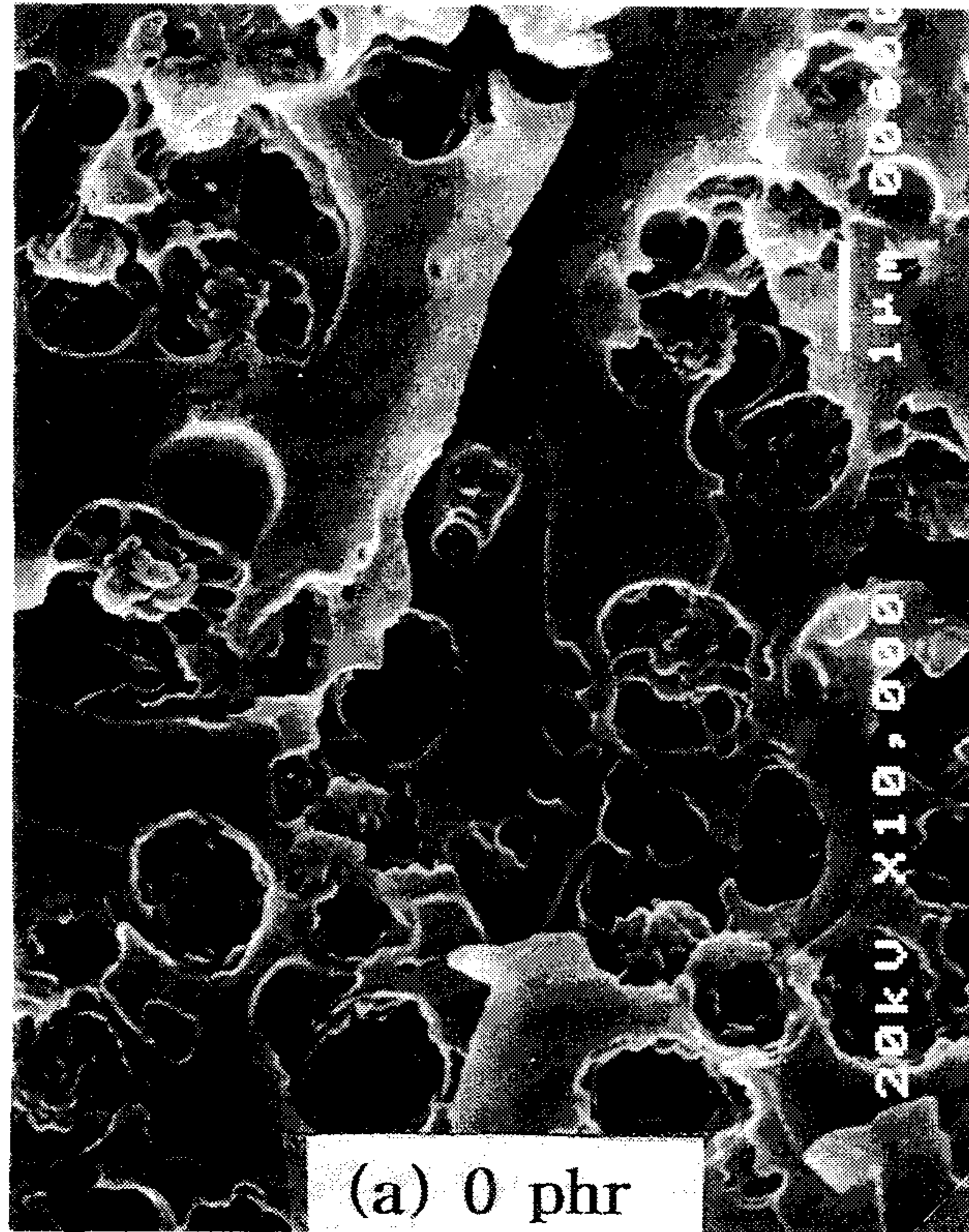


Figure 11. Higher magnification of Figure 10

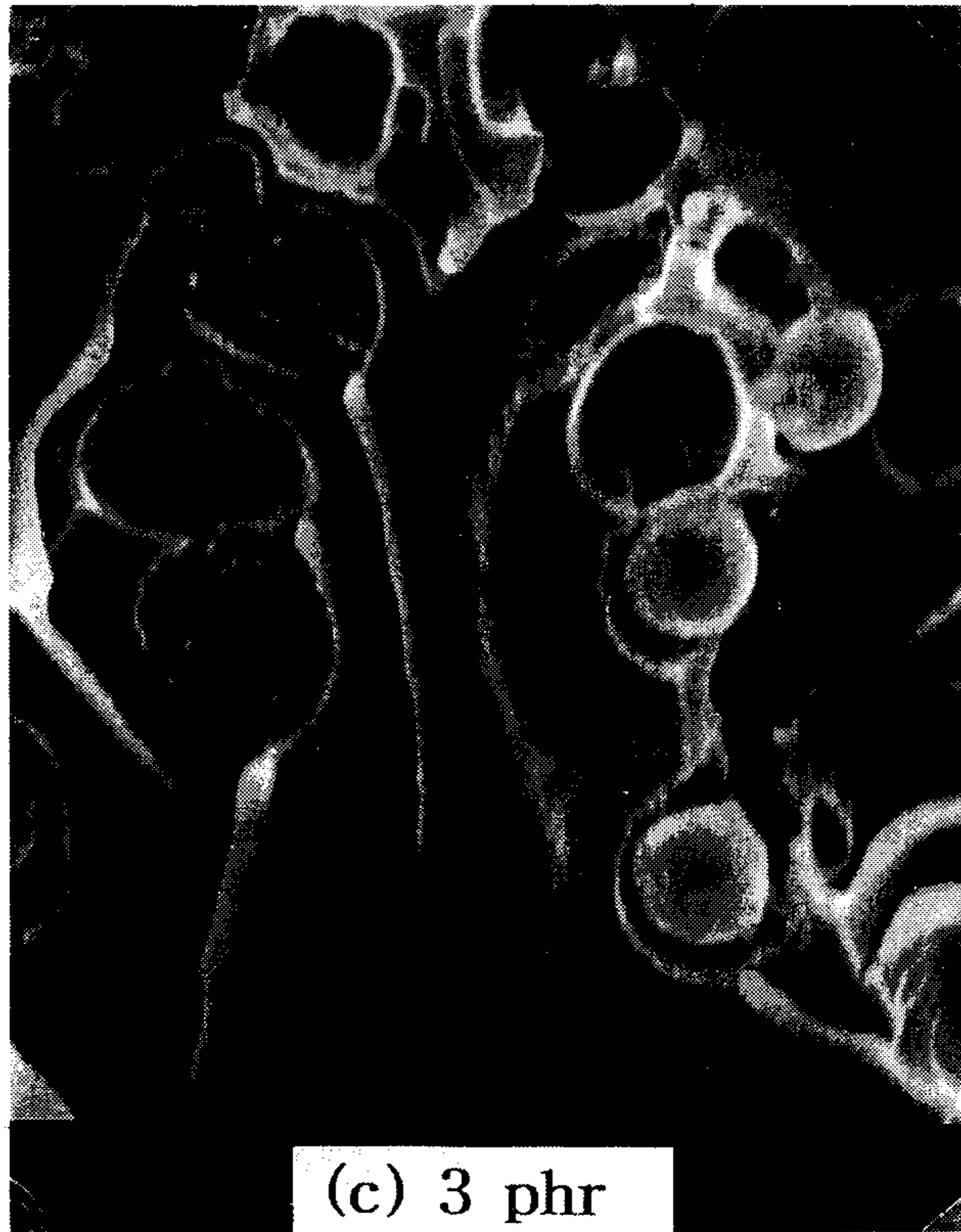


Figure 11. Higher magnification of Figure 10

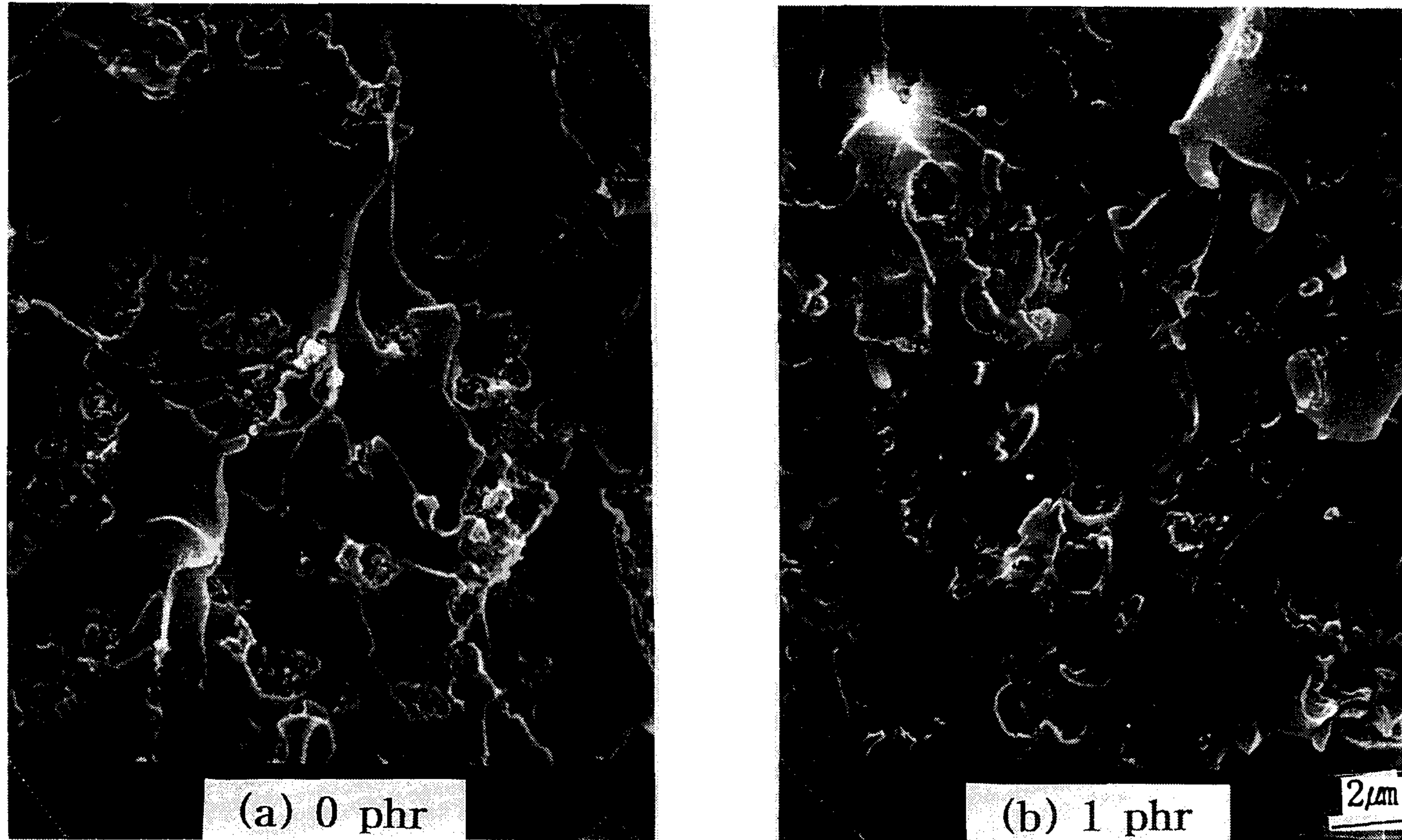


Figure 12. SEM micrographs of the fast fracture region

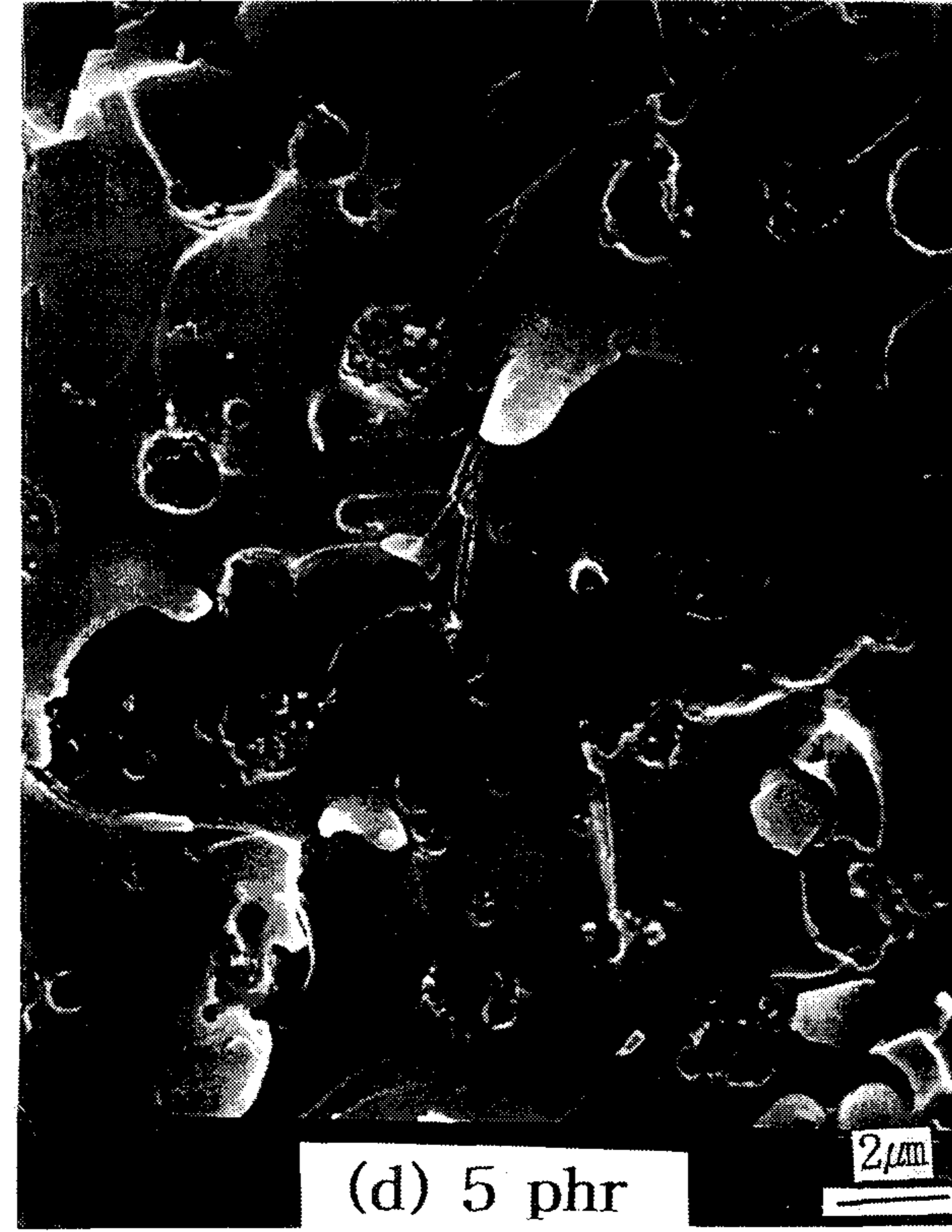
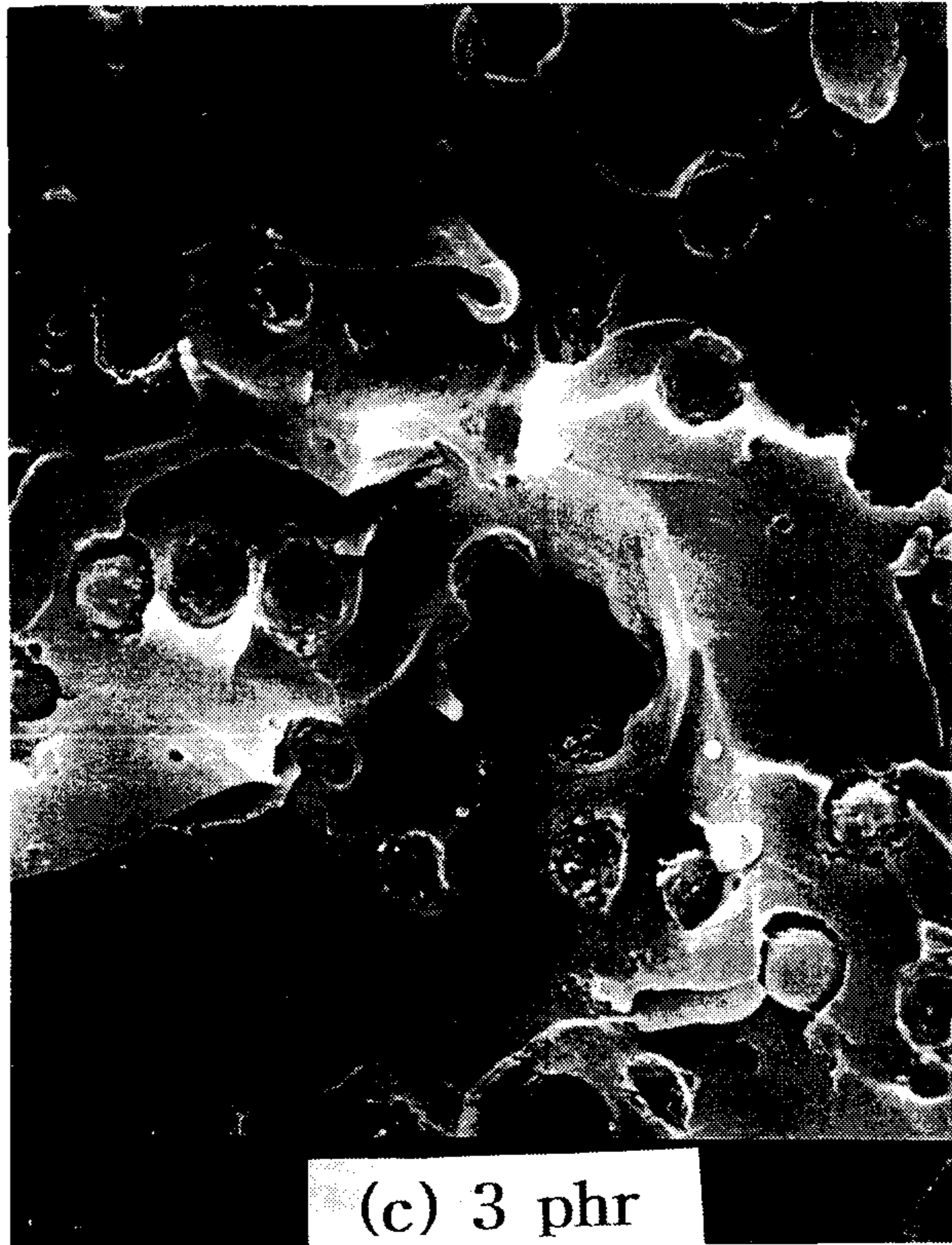


Figure 12. SEM micrographs of the fast fracture region

대한 친화도로서, 먼저 관능기 수의 차이를 살펴보면, 삼관능성 가교제인 TAIC로 가교시킨 경우 가교반응 후에도 shell과의 grafting을 위한 관능기가 남아 있으므로 core와 shell과의 계면결합력이 우수한 반면, 이관능성 가교제인 TGD로 가교시킨 경우 TAIC의 경우에 비해 grafting site가 적으므로 상대적으로 core/shell 간의 계면결합력이 약하리라 예상된다. 반면에 친화도의 차이에서 보면, 매트릭스인 에폭시와의 침화력은 PMMA가 Sty보다 우수하므로 swelling/diffusion에 따른 PMMA shell/epoxy 계면 결합력은 Sty shell/epoxy 계면 결합력보다 크리라 예상된다. 그러므로 core(PBA-c-TGD)/shell(PMMA) 입자강화 에폭시 계에 있어서 파괴는 core/shell 계면에서 일어나는 반면 core(PBA-c-TAIC)/shell(Sty) 입자강화 에폭시의 경우 core의 내부에서 파괴가 일어난다고 믿어진다. 그러므로 core(PBA-c-TGD)/shell(PMMA) 입자강화 에폭시계의 경우 PMMA와 에폭시 간의 친화성 때문에 고른 분산은 얻을 수 있으나 core/shell 계면에서 쉽게 파괴가 일어나기 때문에 고무의 전형적인 cavitation 현상을 얻을 수 없으며 그에 따라 core의 가교도에 따른 강인화 효과가 상대적으로 작다. 반면에 core(PBA-c-TAIC)/shell(Sty) 입자강화 에폭시계의 경우 고른 분산은 얻을 수 없으나 core/shell 계면결합력이 우수하기 때문에 높은 응력 하에서 고무의 cavitation을 얻을 수 있으므로 그에 따라 가교도에 따른 강인화 효과를 극대화 할 수 있다.

Core/shell 입자에 의한 강인화에 있어서 core의 가교도의 증가는 core에 의한 crack bridging 효과를 향상시키며 또 cavitation에 필요한 응력을 최적화시켜 강인화효과를 극대화하리라 예상된다. Core의 가교에 의한 bridging 효과가 커지면 크랙 전단에서의 hydrostatic stress component가 증가하며, 이처럼 증가된 hydrostatic stress component는 비결정성 고분자인 에폭시의 항복 거동에 영향을

미친다. Hydrostatic stress component의 증가에 따른 매트릭스의 변형 거동은 다음과 같이 변형된 Von Mises 식으로 부터 예측할 수 있다.

$$\tau_{vm} = \tau_y - \mu_m p$$

$$p = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) / 3$$

여기서 τ_{vm} 은 von Mises shear stress 이고, τ_y 는 yield stress under pure shear, μ_m 은 물질 상수이고, p 는 hydrostatic stress를 나타낸다. 위의 식에서 보는 바와 같이 bridging에 의해 크랙 전단에서의 hydrostatic stress component가 증가하게 되면 매트릭스인 에폭시의 소성 변형에 필요한 응력, τ_{vm} 이 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 bridging에 의한 항복응력의 감소는 강인화도의 증가와 직결되며, 더 나아가 크랙 전단에 생기는 소성변형 영역에 커다란 영향을 미친다. 즉 다음 식에서 보는 바와 같이 plastic zone의 크기는 항복 응력의 제곱에 반비례 한다.

$$(\sigma_{yu} / \sigma_{ym})^2 = r_{ym} / r_{yu}$$

여기서 σ_{yu} 와 σ_{ym} 은 순수 에폭시와 강인화된 에폭시 수지의 항복 응력을, r_{ym} 과 r_{yu} 은 순수 에폭시와 강인화된 에폭시 수지의 plastic zone의 두께를 각각 나타낸다. 이런 core에 의한 crack bridging에 의한 상승작용은 소성 변형과 직접적인 관계가 있는 cavitation zone의 크기가 core의 가교도에 따라 변한다는 사실로 부터도 확인할 수 있다. 이는 core(PBA-c-TGD)/shell(PMMA) 입자강화 에폭시 계에서도 관찰 할 수 있으며 Fig. 13에서 보는 바와 같이 최대 강인화도를 보이는 core의 가교제 함량이 1 phr인 시편의 경우가 상대적으로 강인화도가 작은 가교제 함량 5 phr인 시편에 비해 cavitation/debonding 영역이 큰 것을 볼 수 있다.

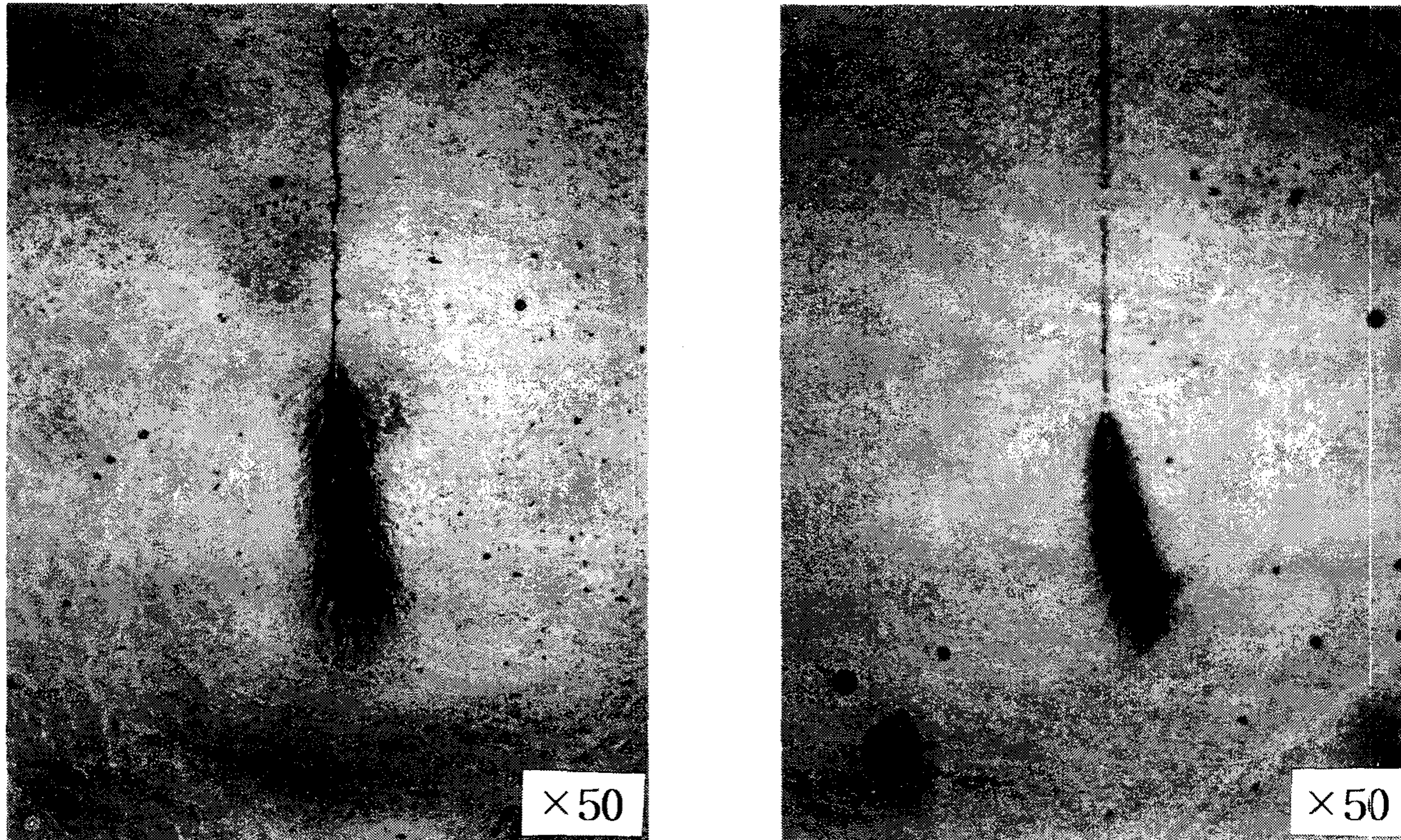


Figure 13. Transmission optical micrographs of thin section taken midplane and near the crack tip of DN-4PB sample of 10 phr (a) CS1 (b) CS2

제 4 장 결 론

이관능성 가교제인 tetramethylene glycol dimethacrylate(TGD)로 가교도를 조절한 poly(butylacrylate) core와 poly(methylmethacrylate)(PMMA)를 shell로 사용하여 새로운 core/shell 입자를 합성하였으며, 이 들 입자들의 도입으로 인하여 매트릭스로 사용된 에폭시 수지의 강인화도가 크게 증가하였다. 이 들 core/shell 입자에 의한 강인화 계에 있어서 강인화도 및 강인화기구는 가교제의 함량, 가교제의 관능기수, 그리고 shell의 매트릭스와의 친화도에 따라 영향을 받는다.

Core/shell 입자에 의한 강인화에 있어서 core의 가교도의 증가는 core에 의한 crack bridging 효과를 향상시키며 또 cavitation에 필요한 응력을 최적화시켜 상승작용을 유발하므로 적정조성까지 강인화도가 증가하며 그 이후에는 cavitation 능이 감소하여 그 효과가 줄어든다.

이관능성 가교제인 TGD로 가교시킨 경우 shell과의 grafting site가 작아 core/shell 간의 계면결합력이 약한 반면 PMMA shell과 에폭시와의 계면결합력은 둘 간의 친화성으로 인하여 우수하다. 그러므로 파단 시 core/shell 계면에서 파단이 일어나므로 고무상 강인화계에서 볼 수 있는 전형적인 cavitation현상 대신 debonding이 일어난다. 그러므로 core의 가교도에 따른 효과는 다관능성 가교제를 사용한 경우에 비해 작으며 강인화도도 상대적으로 작다. 그러나 매트릭스와 친화성이 있는 PMMA shell의 사용에 따라 우수한 입자의 분산을 얻을 수 있다. 그러므로 core/shell 입자를 이용한 강인화계에 있어서 극대 강인화를 위해서는 core/shell 간의 계면 결합력을 부여할 수 있는 다관능성 가교wp를 사용해야 하며 shell/매트릭스 간의 결합력 향상 및 입자의 분산성을 위하여 매트릭스와 친화성이 우수한 shell을 도입해야 한다.

참 고 문 헌

1. O. L. Shaffer, R. A. Pearson, J. Appl. Polym. Sci. 58 (1995) 465.
2. H. R. Azimi, R. A. Pearson, and R. W. Hertzberg, ANTEC'95 1920.
3. S. Kunz-douglass, P. W. R. Beamont, and M. F. Ashby, J. Mater. Sci. 15 (1980) 1109.
4. A. F. Yee, R. A. Pearson, J. Mater. Sci. 21 (1986) 1355.
5. A. F. Yee, R. A. Pearson, J. Mater. Sci. 21 (1986) 2475.
6. A. Lazzeri, C. B. Bucknall, J. Mater. Sci. 28 (1993) 6799.
7. C. B. Bucknall, A. M. Karpodinis, and X. C. Zhang, J. Mater. Sci. 29 (1994) 3377.
8. A. Lazzeri, C. B. Bucknall, Polymer 36 (1995) 2895.
9. KIST report, UCN1230-5433-6, p517 (1995)

제 4 부
고분자 화학구조제어 기술

Part IV
Control of Polymeric Chemical structure

연구책임자 : 이철주(한국과학기술연구원 책임연구원)
연구 원 : 박승구(한국과학기술연구원 위촉연구원)
곽미경(한국과학기술연구원 위촉연구원)

여 백

요 약 문

1. 연구제목

고분자 화학구조제어 기술

2. 연구목적 및 중요성

전기 전자용도와 고성능 내열성용도 등에 가장 적합한 고분자소재인 폴리이미드의 가장 큰 약점인 전구체의 불안정성을 개선하고, 아울러 현재까지 불가능하였던 블록공중합체를 제조하고자 하였다. 전구체의 불안정성의 원인인 가역반응을 통제하는 것은 폴리이미드의 물성저하를 막는 가장 효율적인 방법이다. 또한 다양한 특성을 갖는 서로 다른 화학구조의 폴리이미드를 블록형태로 공중합시킨다면 여러 특징적인 물성을 동시에 보유하는 새로운 폴리이미드를 제조할 수 있으므로, 많은 연구가 진행되고 있으나 모든 방법이 공학적인 면과 상업적인 면에서 성공적이지 못하였다. 본 연구에서는 인계 활성화 촉매를 이용하여 블록공중합체를 미세구조를 용이하게 제조할 수 있는 화학반응을 연구하였다.

3. 연구개발의 내용 및 범위

블록공중합체의 확인이 용이하며, 또한 실용적 용도에서 최근 각광을 받고 있는 불소함유 단량체를 제조하고, 이를 인계 활성화 촉매를 이용하여 블록공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체는 ^1H NMR를 이용하여 블록의 크기를 결정하였고, 의도된 블록길이와 비교하였다.

4. 연구결과 및 활용에 대한 건의

- 1) 공중합 단량체로 2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine(PFMB)를 합성하였고 ODA와 함께 직접중합법으로 2,5-dicarbomethoxy terephthalic acid (*p*-PMDE)와 공중합시켰다.

- 2) $m=n=5$ 로 조절한 공중합 폴리아미드산 에스테르의 평균블록길이는 5 정도를 나타내어 공중합체 미세구조제어는 가능한 것으로 생각되었다.
- 3) 본 연구의 결과를 기존의 산염화물법의 경우와 비교하였는데 산염화물법으로의 공중합 조절은 산염화물의 아민에 대한 반응성이 뛰어나 디아민 단량체의 확산전에 중합이 발생하여 블록성이 강한 경향을 보여 구조제어는 불가능하였다.

Summary

1. Title

Control of Polymeric Chemical Structure

2. Objectives and significance

In order to overcome the unstability of precursor of polyimide, which is well-known as high performance polymer and also has excellent electric and electronic properties, the control of reversible reaction of precursor is very important. And by the control of reversible reaction, the block copolyimide having excellent combinations of various properties could be prepared.

3. Scope and contents

Fluoro-containing diamines, which have good electrical properties for practical purpose and are easy to verify the sequence of resulting block copolyimides, were prepared. And the dianhydrides were modified to free from the reversible reaction.

Phosphorus activating catalysts were used to prepare block copolyimides by direct polymerization of the modified dianhydrides and fluoro-containing diamines.

Sequences, chemical structures and blockiness of prepared block copolyimides were evaluated by NMR.

4. Results and recommendation

- 1) 2, 2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine (PFMB) as comonomer was synthesized and it was copolymerized with oxydianiline and 2,5-dicarboxy terephthalic acid by direct polymerization
- 2) In case of copolyamic acid ester controlled for $m=n=5$, the average block length was evaluated as about 5 by NMR. Therefore, the block copolyimide having exact blockiness could be prepared by this direct polymerization.
- 3) The conventional acid-chloride method for preparation of polyimide was evaluated to be impossible to control the sequence of block copolyimide due to its high reactivity.

Copolyimides having long block length should be prepared for the combination of various properties in future studies.

CONTENTS

I. INTRODUCTION	163
II. EXPERIMENTAL	169
II-1. Reagents	169
II-2. Preparation of <i>p</i> -PMDE and its direct polycondensation	170
II-3. Preparation of 2,5-dicarbomethoxy terephthaloyl chloride and its polymerization	170
II-4. Preparation of 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine (PFMB)	174
1. Preparation of 2-Bromo-5-nitro-benzotrifluoride	174
2. Preparation of 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-dinitro-1,1'-biphenyl	174
3. Reduction of 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-dinitro-1,1'-biphenyl	174
II-5. Copolymerization	176
II-6. Analysis	176
1. Elemental analysis	176
2. IR spectroscopy	179
3. ¹ H NMR spectroscopy	179
4. Measurement of inherent viscosity	179
III. RESULTS AND DISCUSSION	180
III-1. Preparation of PFMB	180
III-2. Analysis of microstructure of copolyamic acid methyl ester	180
IV. CONCLUSIONS	189
REFERENCES	190

여 백

목 차

제 1 장 서 론	163
제 2 장 실험	169
2-1. 시약	169
2-2. <i>p</i> -PMDE의 제조 및 직접중합	170
2-3. 2,5-Dicarbomethoxy terephthaloyl chloride의 제조 및 중합	170
2-4. 2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine (PFMB)의 합성	174
1. 2-Bromo-5-nitro-benzotrifluoride의 합성	174
2. 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-dinitro-1,1'-biphenyl의 합성	174
3. 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-dinitro-1,1'-biphenyl의 환원	174
2-5. 공중합	176
2-6. 분석방법	176
1. 원소분석	176
2. 적외선 분광분석	179
3. 핵자기 공명 분광분석	179
4. 대수점성도 측정	179
제 3 장 결과 및 고찰	180
3-1. PFMB의 합성	180
3-2. 폴리아미드산 에스테르 공중합체의 구조해석	180
제 4 장 결 론	189
참고문헌	190

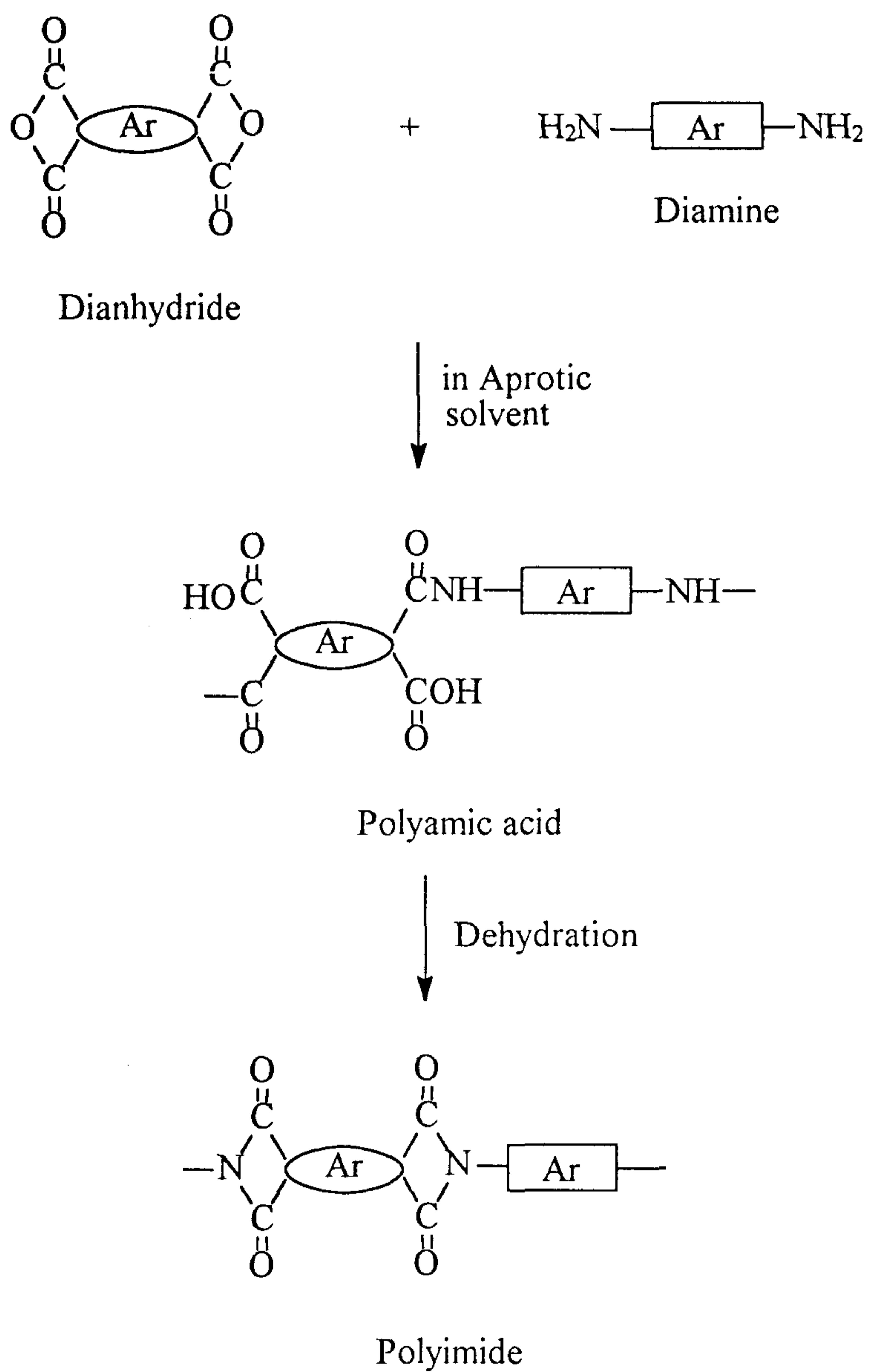
여 백

제 1 장 서 론

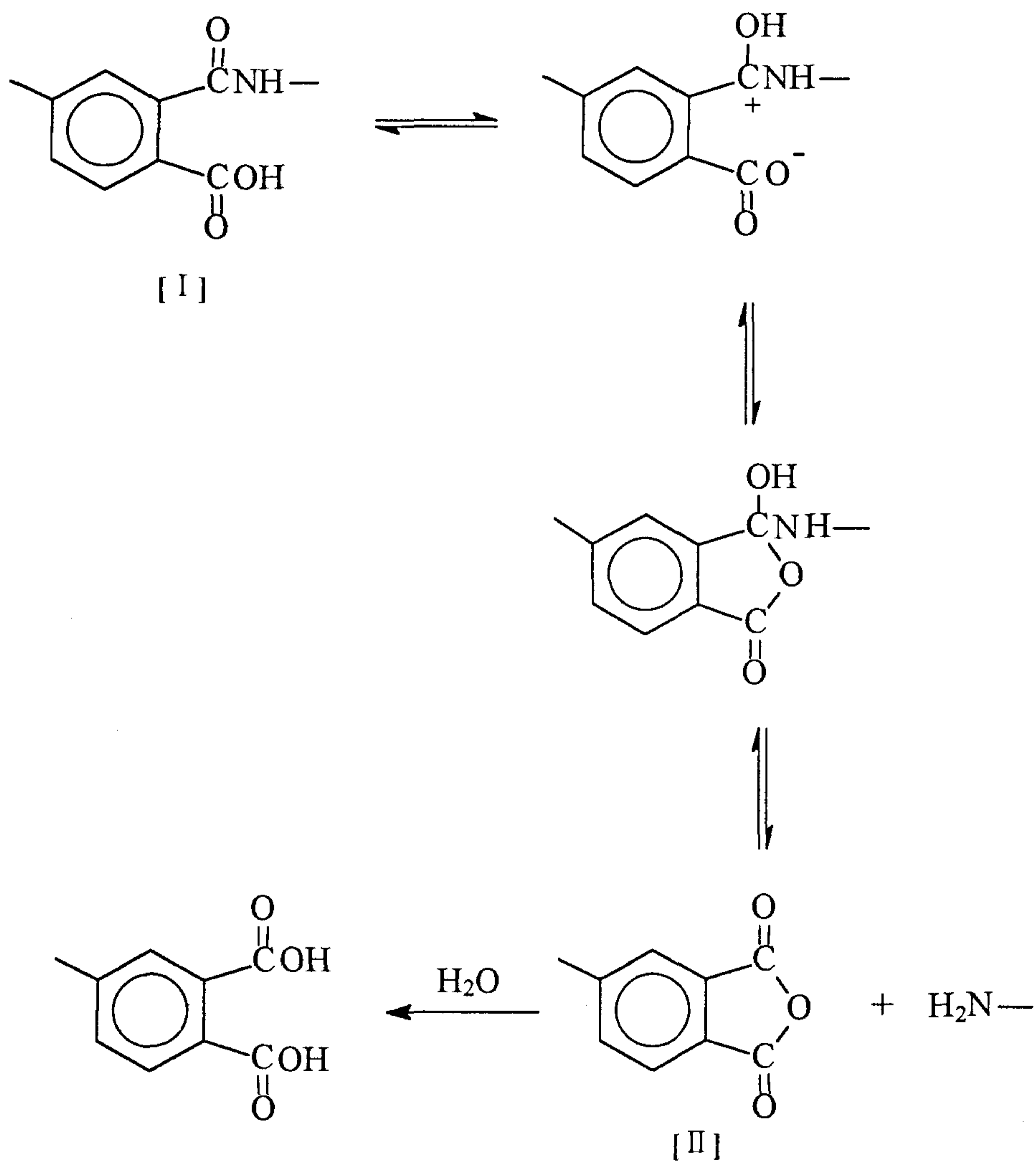
방향족 폴리아미드의 합성은 1908년에 처음 이루어 졌으나[1] 실제로 고분자로서의 폴리아미드는 1955년 Edward[2]에 의해 합성되었다. 그 이후 방향족 폴리아미드는 뛰어난 기계적, 전기적 성질과 함께 우수한 열적 성질로 고성능이 요구되는 여러 첨단분야에서 가장 유망한 소재로 사용되고 있다. 예를 들면 정밀기기분야의 베어링, 모터, packing, molding block, 우주항공분야의 복합재료, 엔진의 내부 cowl 및 외부 duct, covering, 접착제, 전기전자 및 분리막 재료로서 널리 사용되고 있다.

폴리아미드는 일반적으로 비프로톤성 극성용매 (aprotic solvent)중에서 이산무수물과 디아민으로 중합된 폴리아미드산 전구체를 열적 혹은 화학적 방법으로 탈수환화시키는 2단계 공정을 통하여 얻어진다 (Scheme 1). 따라서 폴리아미드 중합에 있어서 전구체인 폴리아미드산의 성질은 매우 중요한데, 폴리아미드산의 합성에 영향을 미치는 인자들은 중합용매내의 수분함량과 단량체의 투입순서 등을 들 수 있다[3-5]. 중합시 이산무수물을 중합용매내에 먼저 투입하는 경우는 디아민 단량체를 먼저 투입하는 경우보다 중합도가 현저히 감소하게 되는데 이는 단량체로 사용한 산무수물이 중합용매내의 수분에 의해 반응성이 떨어지는 카르복시산으로 변하여 디아민과의 당량이 일치하지 않게 되기 때문이다.

더우기 폴리아미드산은 중합용액내에서 매우 불안정하여 중합반응 이후 분자쇄의 절단으로 인한 중합도 저하를 초래하게 되는데[5-7], 이는 용매내의 수분함량과, 온도, 폴리아미드산의 농도에 지배를 받는다. 이러한 폴리아미드산의 불안정성은 Frost와 Kesse[8]가 제안한 가수분해 기구에 의해 설명할 수 있다. Scheme 2에서와 같이 폴리아미드산[I]은 용액내에서 아미드 결합의 오르토 위치에 있는 카르복시산, 특히 카르복시산의 프로톤에 의해 산무수물[II]과 평형을 이루고 있다[9-11]. 이러한 가역적 평형으로 존재하는 산무수물[II]이



Scheme 1. Synthesis of polyimide.

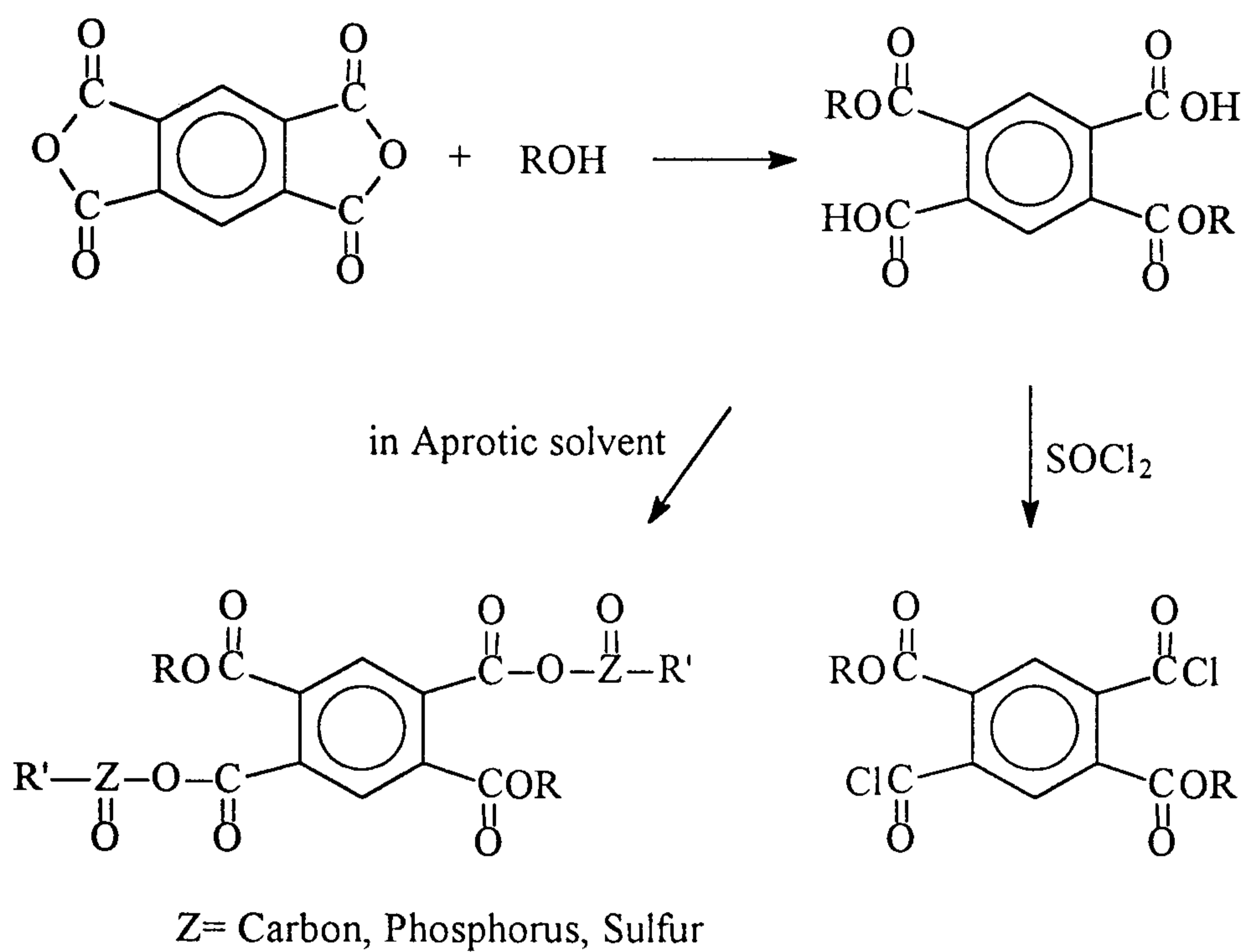


Scheme 2. Hydrolysis mechanism suggested by Frost and Kesse.⁸

용매내의 미량 존재하는 수분에 의하여 반응성을 잃게 되면 분자쇄의 절단이 이루어진다. 또한 폴리아미드산 중합의 경우도 이와 같은 평형중합반응이므로 고분자개질의 유용한 방법중의 하나로서 공중합을 행하는 경우 통상 랜덤 공중합체가 얻어진다[12-14]. 이러한 중합방법으로는 공중합 조성의 조절에 의한 중합체의 화학적 구조제어가 불가능하게 되어 교대공중합체나 블록공중합체를 제조할 수 없다. 폴리아미드산의 용액안정성을 증가시키고 공중합시의 의도적인 구조제어를 가능케 하기 위해서는 폴리아미드산내 아미드결합의 오르토위치에 있는 카르복시산의 프로톤을 없애주면 된다. 이러한 방법중 가장 많이 사용하는 방법이 카르복시산을 에스테르화 시켜 봉쇄하는 것이다[15,16].

이산무수물 단량체를 알콜로 개환시켜 에스테르화 한 후, 생성된 카르복시산을 산염화물 (acid chloride)형태로 활성화 시킴으로서 디아민에 대한 반응성을 부여하는 형태 (Scheme 3)로 1968년 Nishizaki 등[17]에 의해 개발된 이 방법은 PCl_5 나 $SOCl_2$ 등에 의한 카르복시산의 산염화물화를 통해 디아민의 친핵 공격에 대한 반응성을 부여하는데, 이는 지금까지 폴리아미드산 에스테르의 합성에 있어 가장 일반적인 방법으로 사용되고 있다. 이 방법은 과량의 유독한 PCl_5 나 $SOCl_2$ 를 제거하여 산염화물화된 에스테르 단량체를 회수하고 중합을 위해 정제과정을 거쳐야한다. 산염화물은 공기중에서 쉽게 수분에 의해 카르복시산화하기 때문에 보관시 주의를 기울여야 하는데 어느 이유에서든지 산염화물화된 에스테르 단량체의 순도가 높지 않으면 고중합의 폴리아미드산 에스테르 합성은 불가능하다[18]. 이에 비해 혼성 산무수물 (mixed anhydride)의 형성에 의한 활성화 (Scheme 3)는 비프로톤성 극성용매하에서 가능하므로 산염화물화의 경우와는 달리 폴리아미드산 에스테르의 직접중합이 가능하다는 공정상의 장점을 갖고 있다.

앞선 연구에서는 상용화된 인계 활성화제와 3급아민을 사용하여 promellitic dianhydride (PMDA)를 상온에서 메틸알콜로 개환시킨 dicarbomethoxy terephthalic acid (PMDE)와 4,4'-oxydianiline (ODA)를 단량체로 비프로톤성 극성용매인 N-methylpyrrolidone (NMP)중에서 폴리아미드산 에스테르의 직접중합을 시도한 바 있다[19].



Scheme 3. Esterification and activation of pyromellitic dianhydride

방향족 폴리이미드는 불용불융의 대표적인 고분자로서 전구체인 폴리이미드산 단계에서 성형이 이루어진다. 오랜동안 폴리이미드 성형의 난점을 극복하기 위한 많은 연구가 행해져 왔는데 그러한 노력중에 하나가 가공성 및 용해성 개선에 관한 연구이다. 가공성 및 용해성을 증진시키는 효과적인 방법으로 극성기 및 유연기, kink, 또는 bulky그룹을 공중합 방법을 통하여 고분자주쇄에 도입하기도 하는데[20-22], 앞선 연구결과를 바탕으로 반응성이 다른 화합물들을 공중합할 때 공중합 구조의 제어의 가능성을 고찰하였다.

본 연구에서는 공중합 디아민 단량체로 통상의 ODA와 불소를 함유하는 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine(PFMB)을 합성하여 사용하였다. 불소를 함유하는 단량체들은 중합체의 유전율을 낮추고 용해성을 증가시키는 것으로 알려져 있다[23,24]. 폴리이미드의 공중합은 이산무수물을 두가지 또는 디아민을 두가지로 쓰는 경우가 있으나 본 연구에서는 디아민 단량체만을 공중합시켜서 연구하였다. 구조제어 확인은 주로 핵자기 공명분광분석 (500MHz)을 사용하였으며 확인을 간편하게 하기 위해 PMDE의 이성질체중 파라형태 (*p*-PMDE)만을 분리 추출하여 사용하였다. *p*-PMDE의 방향족 프로톤은 좌우 아미드결합의 디아민에 따라 네가지 환경을 갖게되어 그 결과 네가지 형태의 피크가 나타나는데, 각 피크마다의 면적비를 통해 공중합 폴리이미드산 에스테르들의 미세구조를 밝히고자 하였다.

제 2 장 실 험

2-1. 시 약

메틸알콜(J. T. Baker Inc. 100%), thionyl chloride(Hori Pharm. Co., Ltd., 95%), 황산 (Wako Pure Chem., Ind., 98%), 질산 (Kanto Chem. Co., Inc., 61%), N,N-dimethyl formamide(DMF) (Aldrich Chem. Co., Ltd., 99%) 석유 에테르 (Oriental Chem. Ind., 99%), 에틸알콜 (Carlo Erba Reagenti S.R.L., 99%), stannous chloride dihydrate (Avondale Laboratories Ltd.) 염산 (Oriental Chem. Ind., 35%), 수산화나트륨 (Kanto Chem. Co., Inc., 95%), 아세톤 (Kanto Chem. Co., Inc., 98%), 벤젠 (Aldrich Chem. Co., Ltd., 99%), 헵탄 (Kanto Chem. Co., Inc., 99%), butyl acetate (Junsei Chem., Ltd., 99.5%), 오산화인 (Junsei Chem., Ltd., 99.5%), 2-bromo benzotrifluoride (Aldrich Chem. Co., Ltd., 99%), 는 1급시약을 그대로 사용하였다.

Pyromellitic anhydride(PMDA)(Aldrich Chem. Co., Ltd., 97%)는 사용전 220-240℃에서 승화정제 하였으며, 4,4'-oxydianiline(ODA)(Aldrich Chem. Co., Ltd., 97%)은 160℃에서 승화시켰고 2,2-Bis(4-aminophenyl)- hexafluoro propane (6FDAM) (Tokyo Chem. Ind., Co., Ltd., >96%)은 1급시약을 그대로 사용하였다. N-Methylpyrrolidone(NMP) (Aldrich Chem. Co., Ltd., 99%)은 오산화인하에서 24시간 방치한 후 진공증류 하였다. 구리 (Aldrich Chem. Co., Ltd., 99%)는 EDTA (Aldrich Chem. Co., Ltd.)로 활성화시켜 사용하였다. phenyl phosphonic dichloride(Tokyo Chem., Ind., Co., Ltd., >97%), 피리딘 (Junsei Chem. Co., Ltd., 99.5%)은 1급시약을 그대로 사용하였다.

2-2. *p*-PMDA의 제조 [25,26] 및 직접중합 [19]

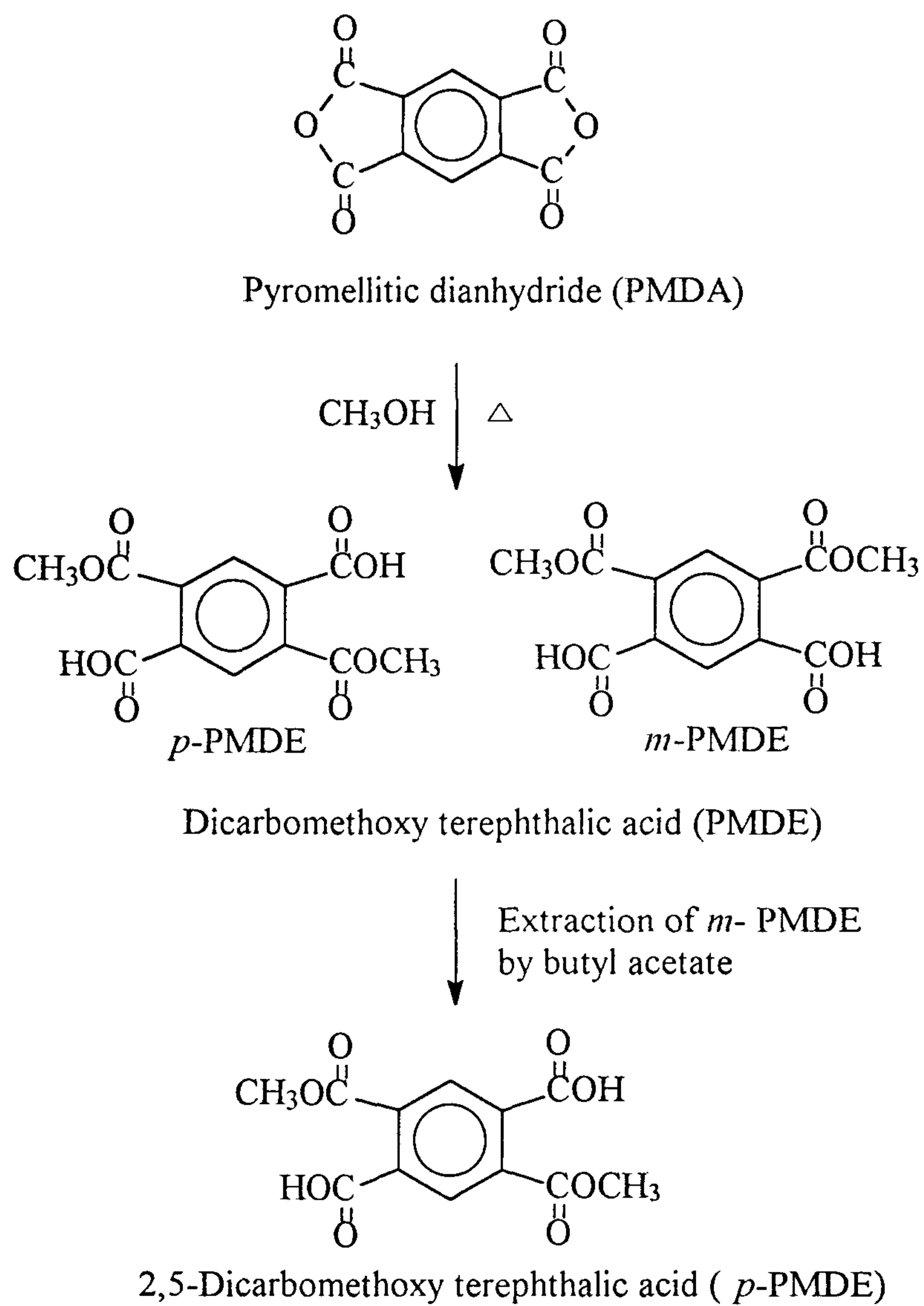
승화시켜 정제한 pyromellitic dianhydride (PMDA)를 무수메틸알콜에 넣고 환류교반시켰다. 메틸알콜은 PMDA 1g당 10ml로 하였으며, PMDA가 용해되자마자 환류교반을 멈추었다. 과량의 메틸알콜의 약 1/2를 상온에서 진공하에 제거하고 재결정시켰다. 재결정된 화합물의 대부분은 파라형태의 것이나 일부 메타형태의 PMDE를 제거하기 위하여 butyl acetate로 추출하고, 잔존물을 상온에서 진공건조시켜 순수한 파라형 PMDE (*p*-PMDE)를 얻었다 (Scheme 4).

중합반응은 Scheme 5에 보인 바와 같이 행하였다. *p*-PMDA 4.1mmol을 질소기류하에서 NMP 10ml에 용해시키고 피리딘(16.4mmol)과 phenyl phosphonic dichloride (PhPOCl₂) (8.2mmol)을 순서대로 첨가하였다. 발열반응이 끝난후 디아민 단량체 4.1mmol을 일시에 투입하고 격렬히 교반하였으며 24시간동안 상온에서 방치하였다. 중합액의 solid content는 20wt%(w/v)가 되도록 조정하였다. 중합후 중합액을 메틸알콜에 부어 생긴 침전물을 걸러 증류수와 메틸알콜로 세척하고 상온에서 진공건조 하였다.

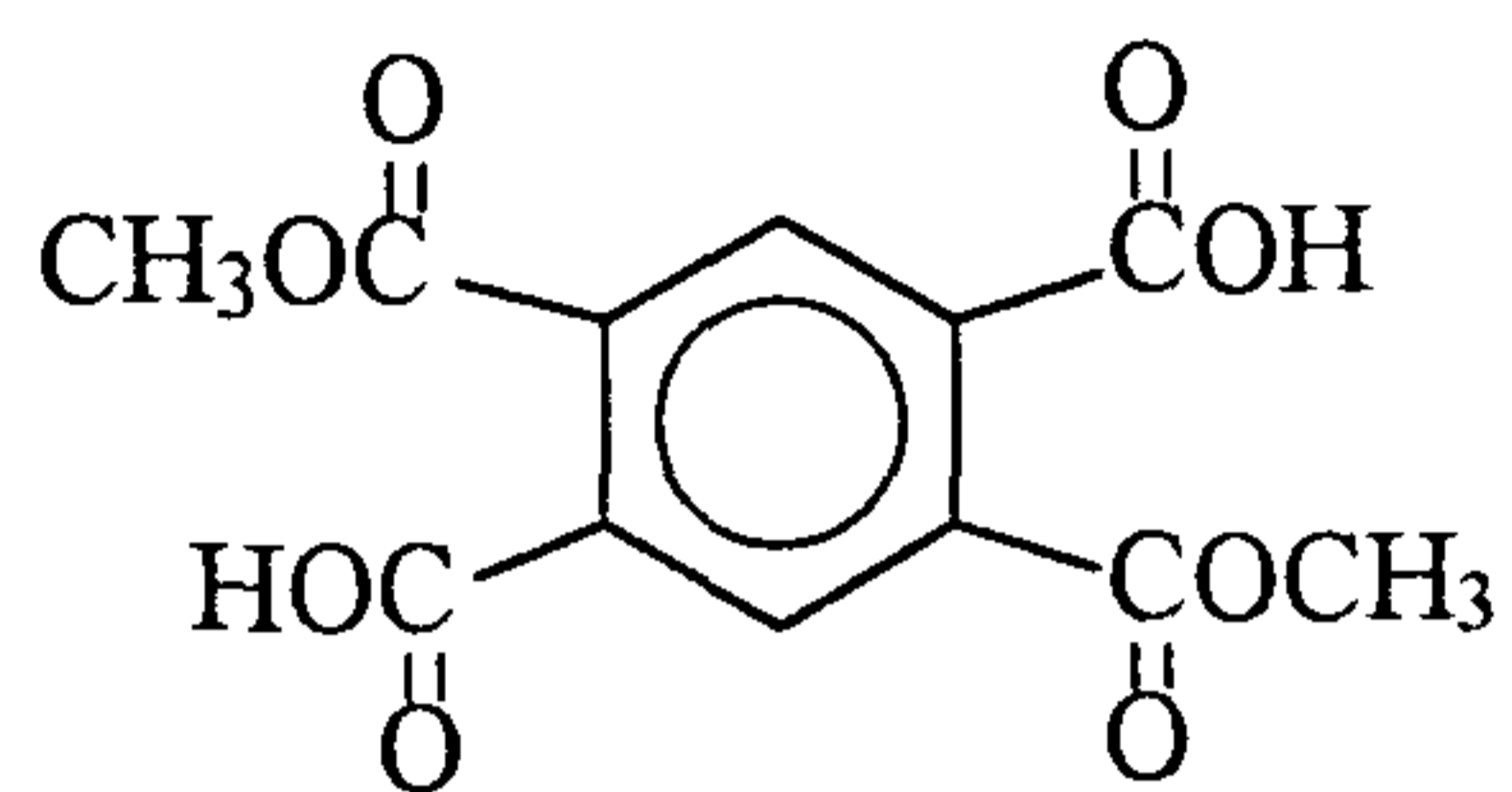
2-3. 2,5-Dicarbomethoxy terephthaloyl chloride의 제조 [25] 및 중합 [17] (Scheme 6)

p-PMDE 5g을 thionyl chloride 20ml에 넣고 맑은 용액이 얻어질때까지 환류교반하였다. 반응후 과량의 thionyl chloride를 water aspirator로 완전히 제거하고 잔존물을 벤젠/헵탄(50/50, v/v)혼합용매로 재결정 하였다.

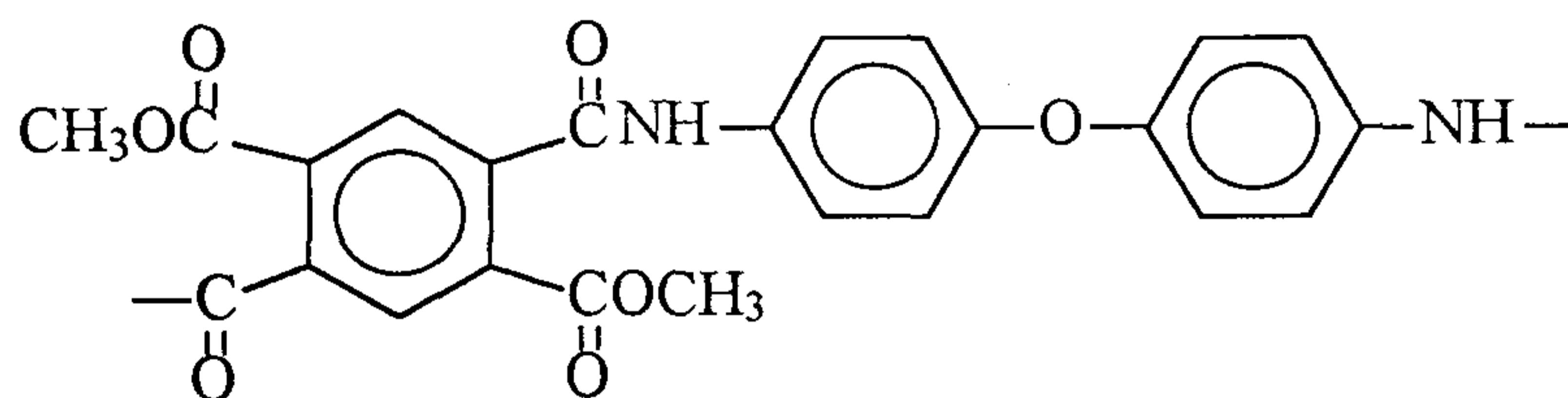
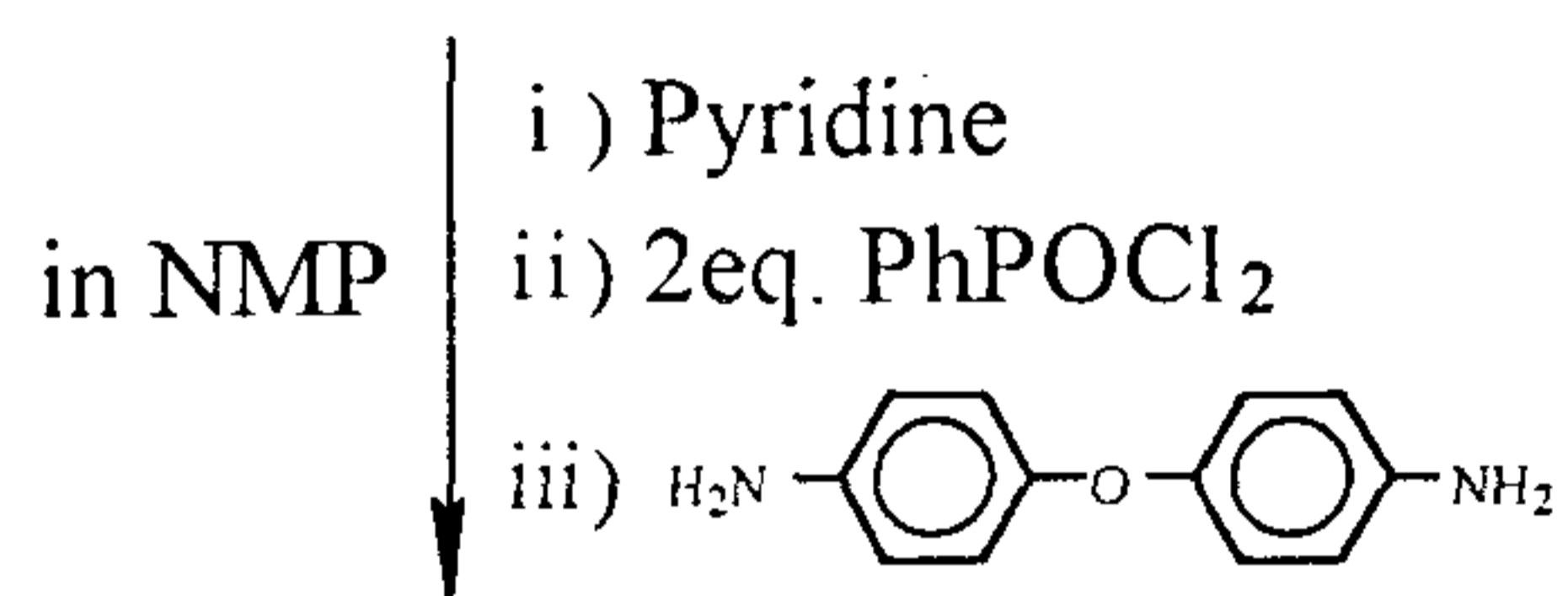
이 2,5-dicarbomethoxy terephthaloyl chloride를 이용한 중합은 Scheme 6(b)와 같이 하였다. 질소기류하에서 NMP 10ml에 ODA 3.9mmol을 완전히 용해시킨 후 피리딘 0.93ml를 첨가하였다. 위에서 제조한 dicarbomethoxy terephthaloyl chloride 3.9mmol을 일시에 투입하고 격렬히 교반하였다. 중합은



Scheme 4. Synthesis of dicarbomethoxy terephthalic acid (PMDE) and separation of *p*-PMDE.

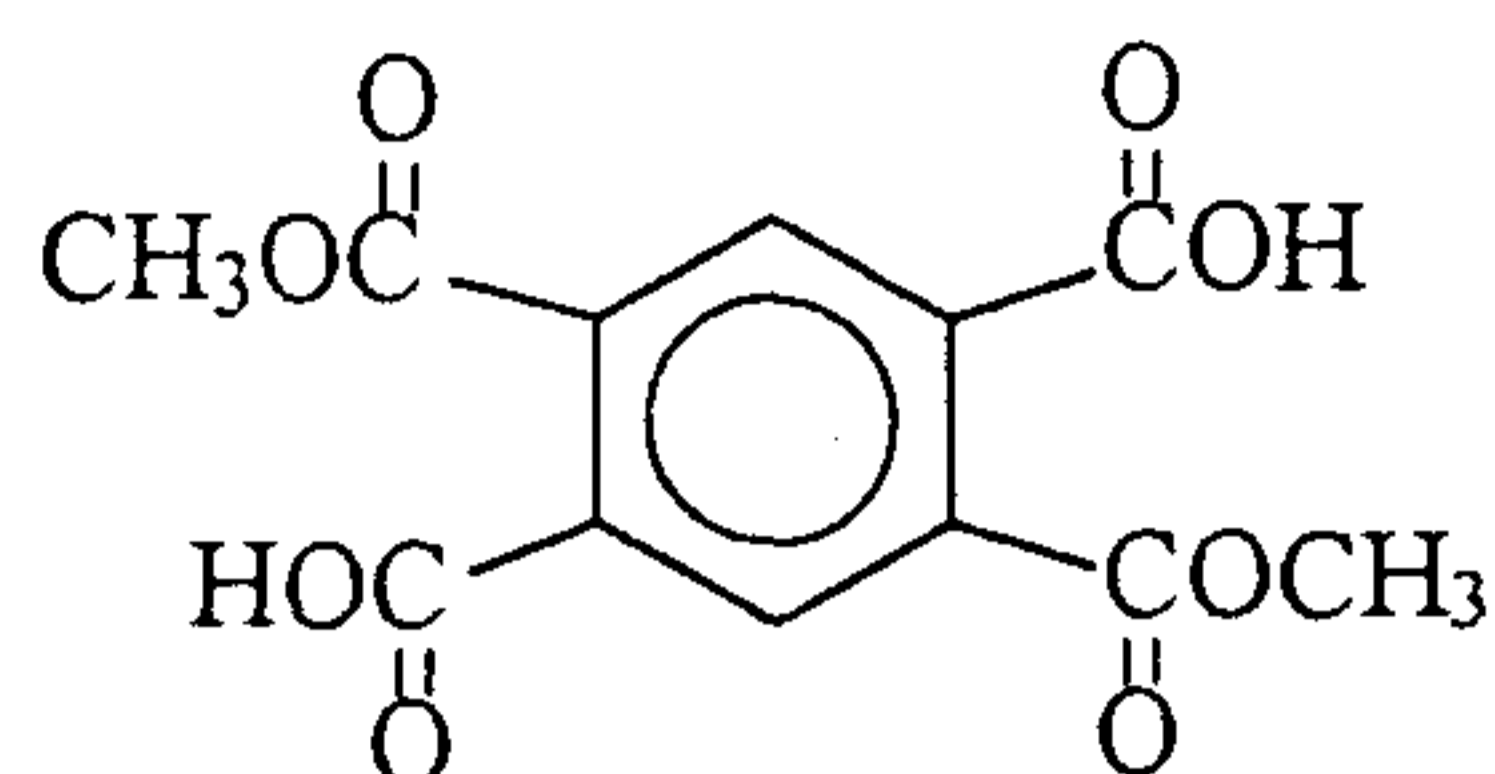


2,5-Dicarbomethoxy terephthalic acid (*p*-PMDE)

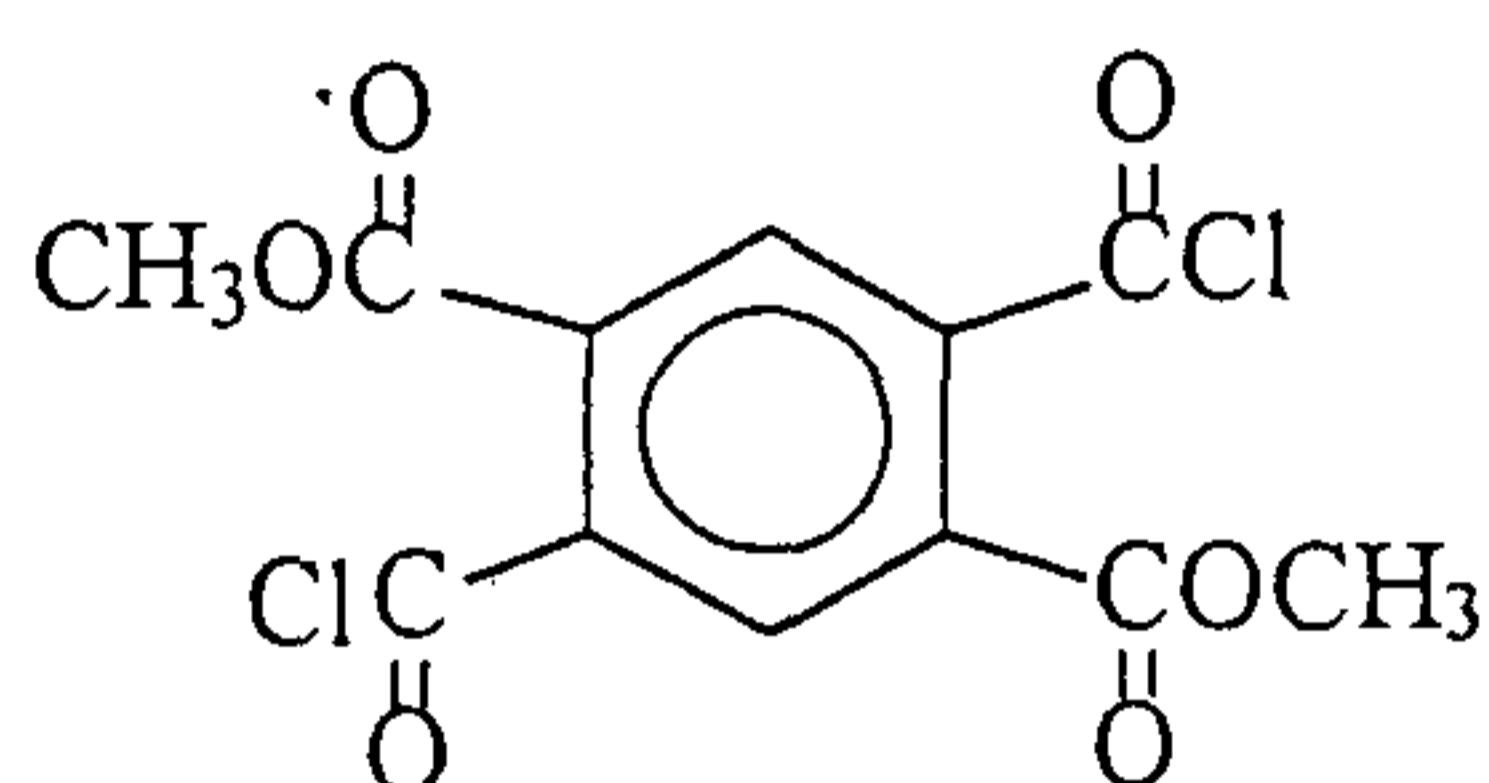
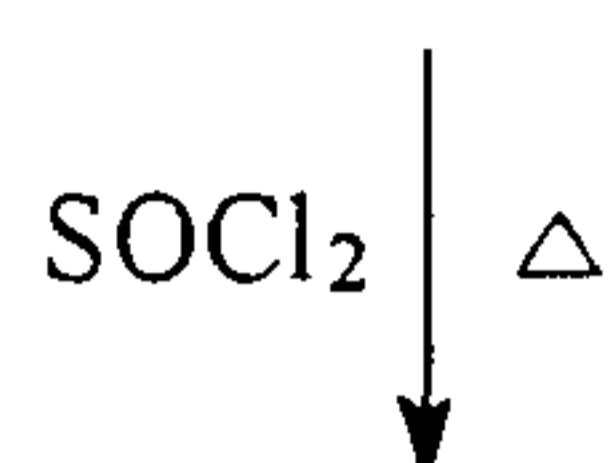


Polyamic acid methyl ester

Scheme 5. Synthesis of polyamic acid methyl ester by direct polycondensation.

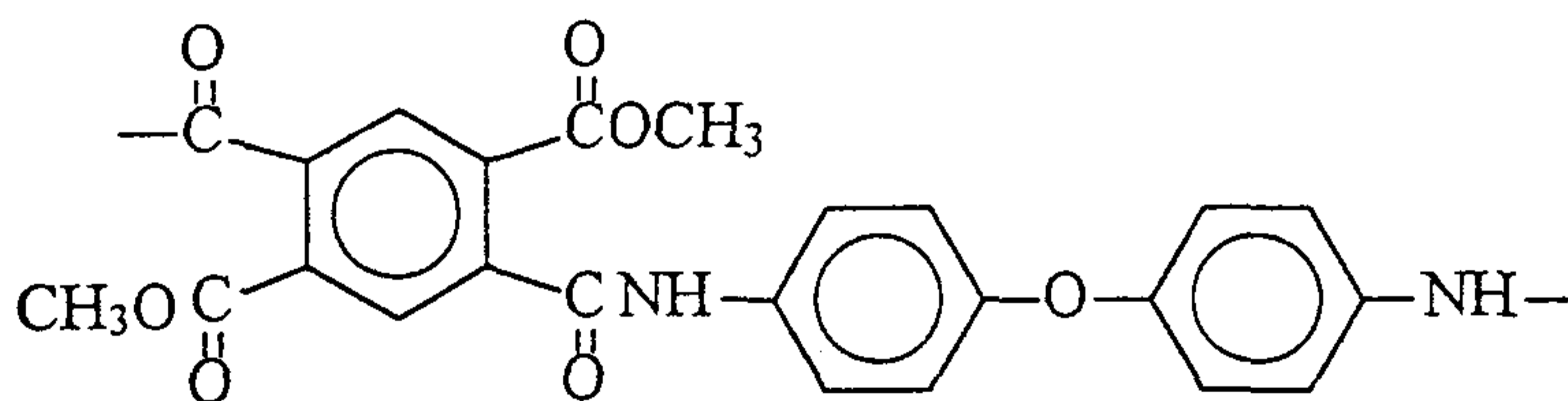
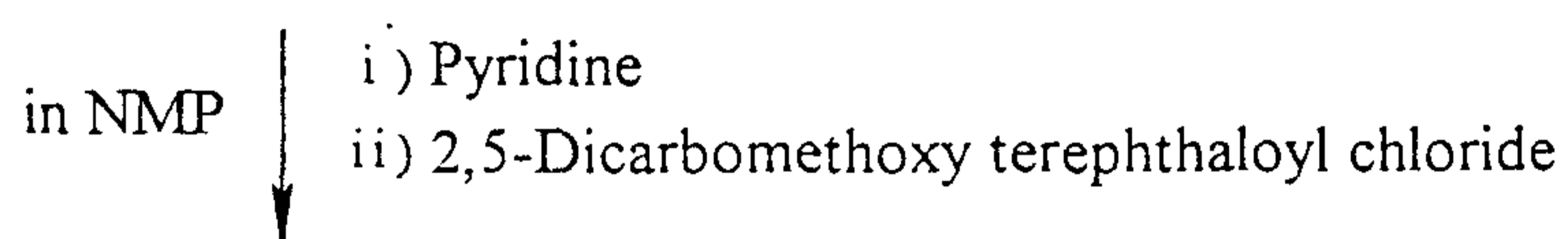
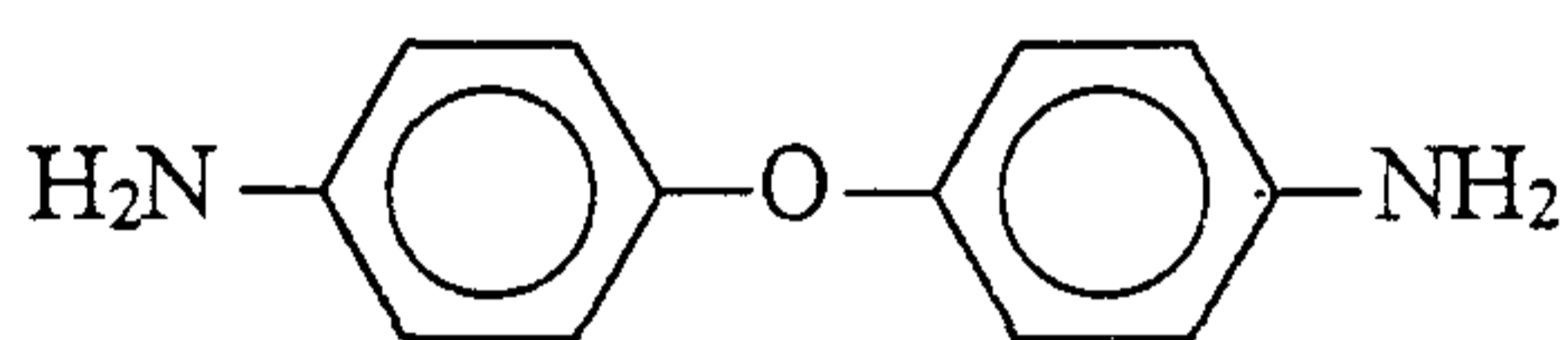


2,5-Dicarbomethoxy terephthalic acid (*p*-PMDE)



2,5-Dicarbomethoxy terephthaloyl chloride

(a)



Polyamic acid methyl ester

(b)

Scheme 6. Preparation of 2,5-dicarbomethoxy terephthaloyl chloride (a) and its polymerization (b).

24시간 진행하였으며, 중합체는 2-2항과 같은 방법으로 회수하였다.

2-4. 2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine(PFMB)의 합성 [27,28] (Scheme 7)

1. 2-Bromo-5-nitrobenzotrifluoride의 합성

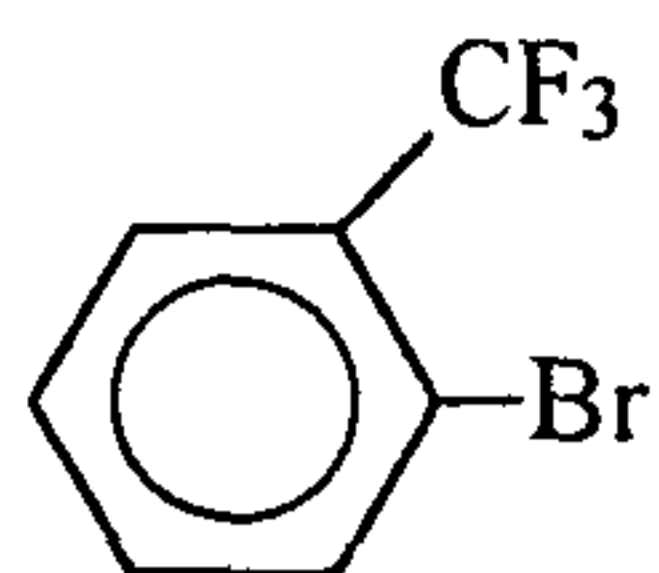
교반기와 온도계가 설치된 3구 플라스크에 2-bromobenzotrifluoride 250g (1.11mol)과 황산 300ml를 넣고 질산/황산(1/1, v/v)의 혼산 200ml를 2시간에 걸쳐 가하였다. 이 때 온도는 5-10°C로 유지하였으며 적하후에도 2시간동안 교반하면서 같은 온도를 유지시켰다. 반응종료 후 과량의 얼음물에 부어 얻은 침전물을 여과하고 충분히 수세한 후 상온에서 진공건조하여 진한 노란색의 침상결정을 얻었다(m.p. 37-38°C, 수율 96%).

2. 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-dinitro-1,1'-biphenyl의 합성

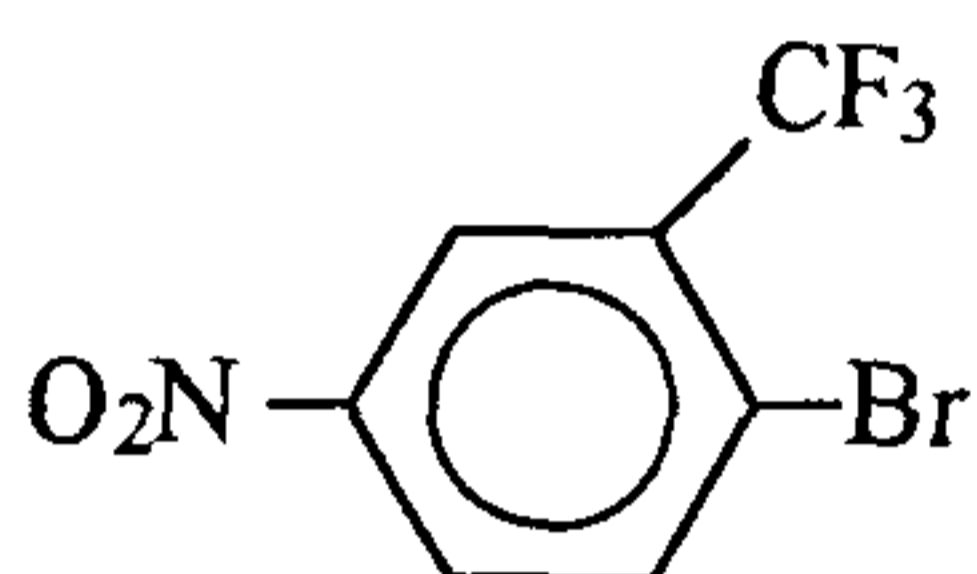
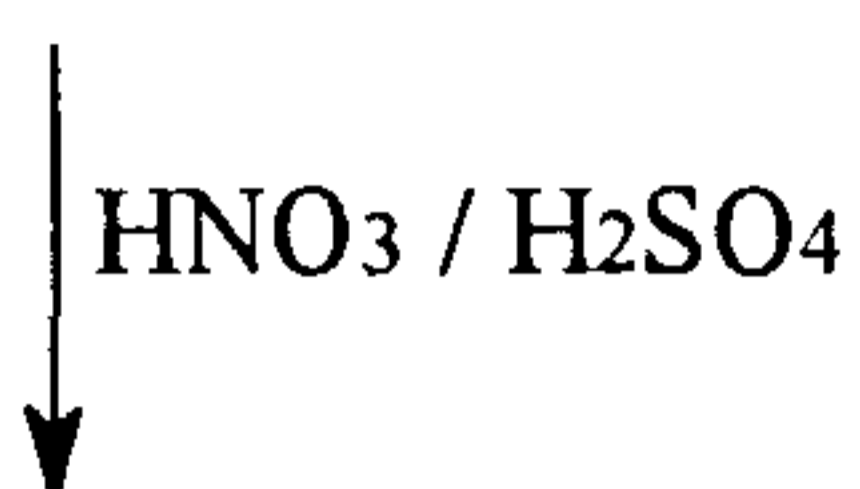
교반기와 환류냉각기가 설치된 3구플라스크에 활성화시킨 구리 45g (0.0708mol), 2-bromo-5-nitrobenzotrifluoride 50g (0.185mol), DMF 100ml를 넣고 5시간동안 환류교반시켰다. 반응혼합물을 여과하여 구리를 제거하고 거른액을 상온으로 냉각시킨 후 과량의 물에 부어 생성물을 얻었다. 생성물을 60°C의 진공건조기에서 충분히 건조시킨 후 석유에테르로 추출하고 재결정하여 연노란색의 생성물을 얻었다(m.p. 138-140°C, 수율 71%).

3. 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-dinitro-1,1'-biphenyl의 환원

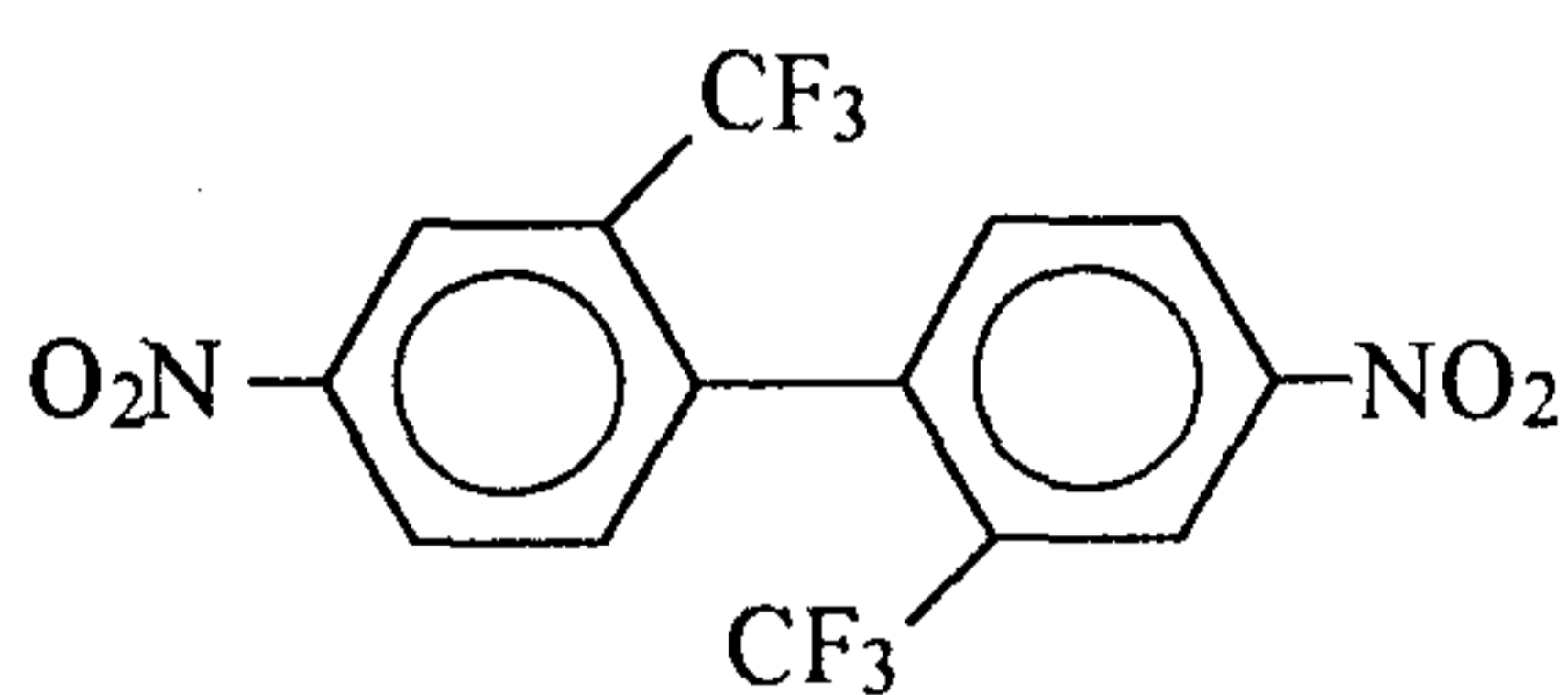
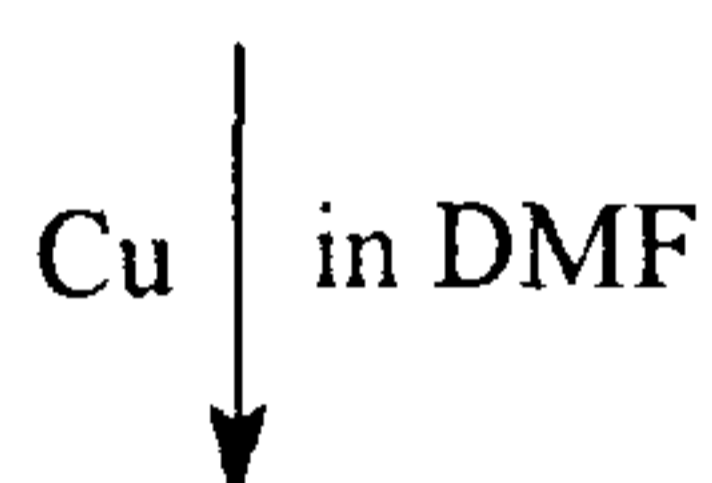
교반기와 환류냉각기가 설치된 3구 플라스크에 2,2'-bis (trifluoromethyl)-4,4'-dinitro-1,1'-biphenyl 15g(0.039mol), 에틸알콜 50ml, stannous chloride dihydrate 63g을 넣고 상온에서 교반하면서 염산 80ml를 서서히 적하하였다. 적하후 24시간 환류교반시킨 다음 상온으로 냉각시켰다. 감압하에서 에틸알콜을 제거한 잔존물에 증류수를 붓고, 20% 수산화나트륨 수용액으로 중



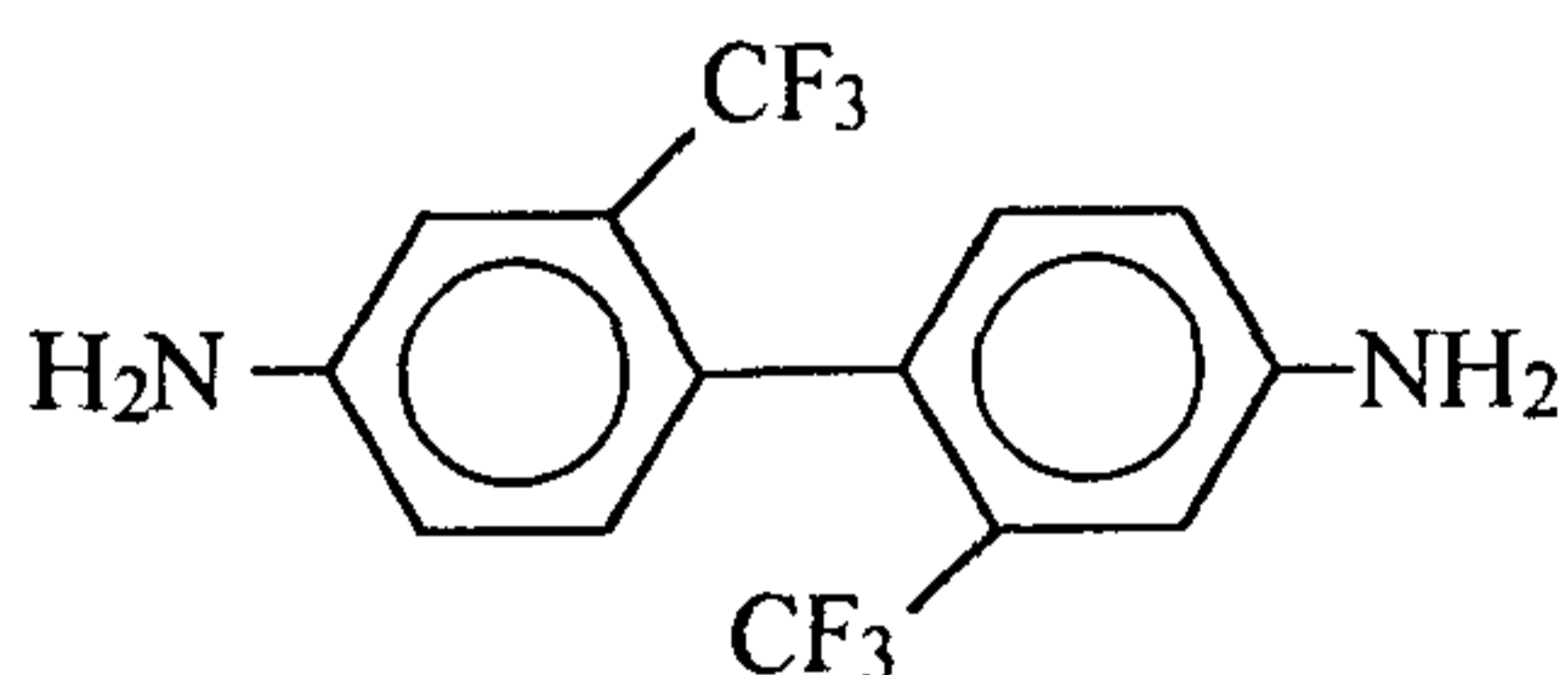
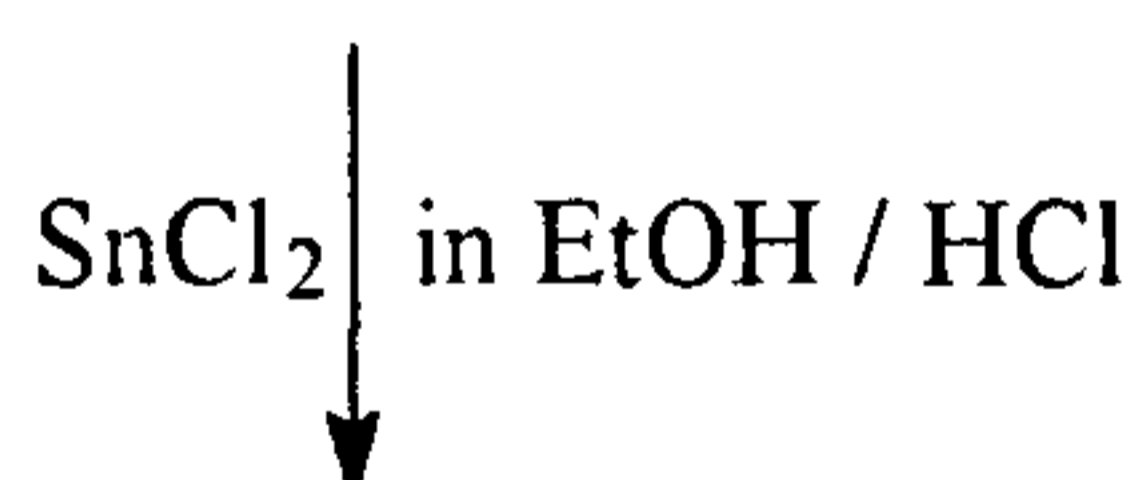
2-Bromobenzotrifluoride



2-Bromo-5-nitrobenzotrifluoride



2,2'-Bis (trifluoromethyl)-4,4'-dinitro-1,1'-biphenyl



2,2'-Bis (trifluoromethyl)benzidine (PFMB)

Scheme 7. Synthesis of PFMB.

화시킨후 여과, 건조하였다. 이를 아세톤으로 추출하여 반응생성물을 얻었고 130-140°C에서 승화시켜 흰색의 결정을 얻었다(m.p. 179-180°C, 수율 65%). 원소분석(C, H, N): 이론값 (52.51, 3.15, 8.75); 분석값 (52.73, 2.60, 8.60). IR (KBr, cm^{-1}): 3445, 3343 (N-H 신축진동, 1급아민); 1636 (C=C 신축진동, 방향족). ^1H NMR(acetone- d_6 , ppm): 6.8-7.1 (6H, 방향족); 5.1 (4H, 1급아민)

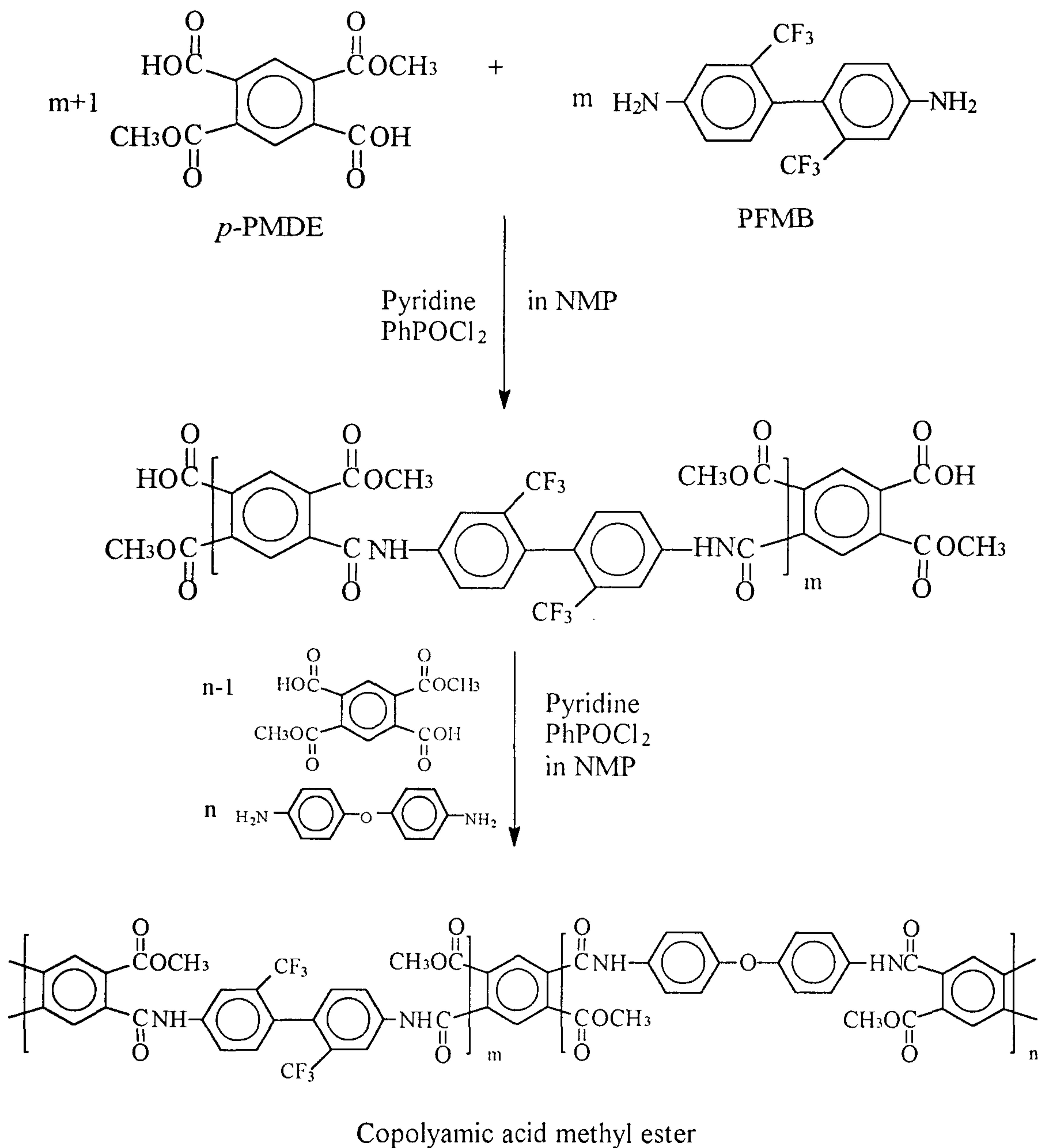
2-5. 공중합

블록공중합체를 제조하기 위하여 Scheme 8과 같은 방법으로 중합체를 제조하였다. 우선 *p*-PMDE $m+1$ mol을 NMP에 용해시키고 단량체에 대해 피리딘 4당량을 가한후 PhPOCl_2 를 2당량 가하였다. 발열반응이 끝난후 PFMB 단량체를 m mol을 가하고 2시간 방치하였다. 이후 같은 방법으로 $n-1$ mol의 *p*-PMDE와 이에 대응하는 상기 당량의 피리딘 그리고 PhPOCl_2 를 가하고 n mol의 ODA를 첨가하였다. 중합은 24시간동안 상온에서 실시하였으며, 중합액의 solid content는 20wt%(w/v)가 되도록 조정하였고 $m=n=5$ 로 조절하여 블록 형태의 공중합체의 생성을 목적으로 하였다. 모든 경우 불소계 디아민 단량체의 몰수 (m)와 ODA의 몰수(n)가 일치하므로 전반적인 조성은 1:1로 유지되어 있다. 비교 실험으로 직접중합이 아닌 2,5-dicarbomethoxy terephthaloyl chloride를 사용한 공중합을 행하였는데, 이 때는 불소계 디아민 단량체를 투입하고 완전히 용해된 후 ODA 단량체를 바로 투입하여 공중합체를 제조하였다. 공중합 폴리아미드산 에스테르는 2-2항과 같은 방법으로 회수하였다.

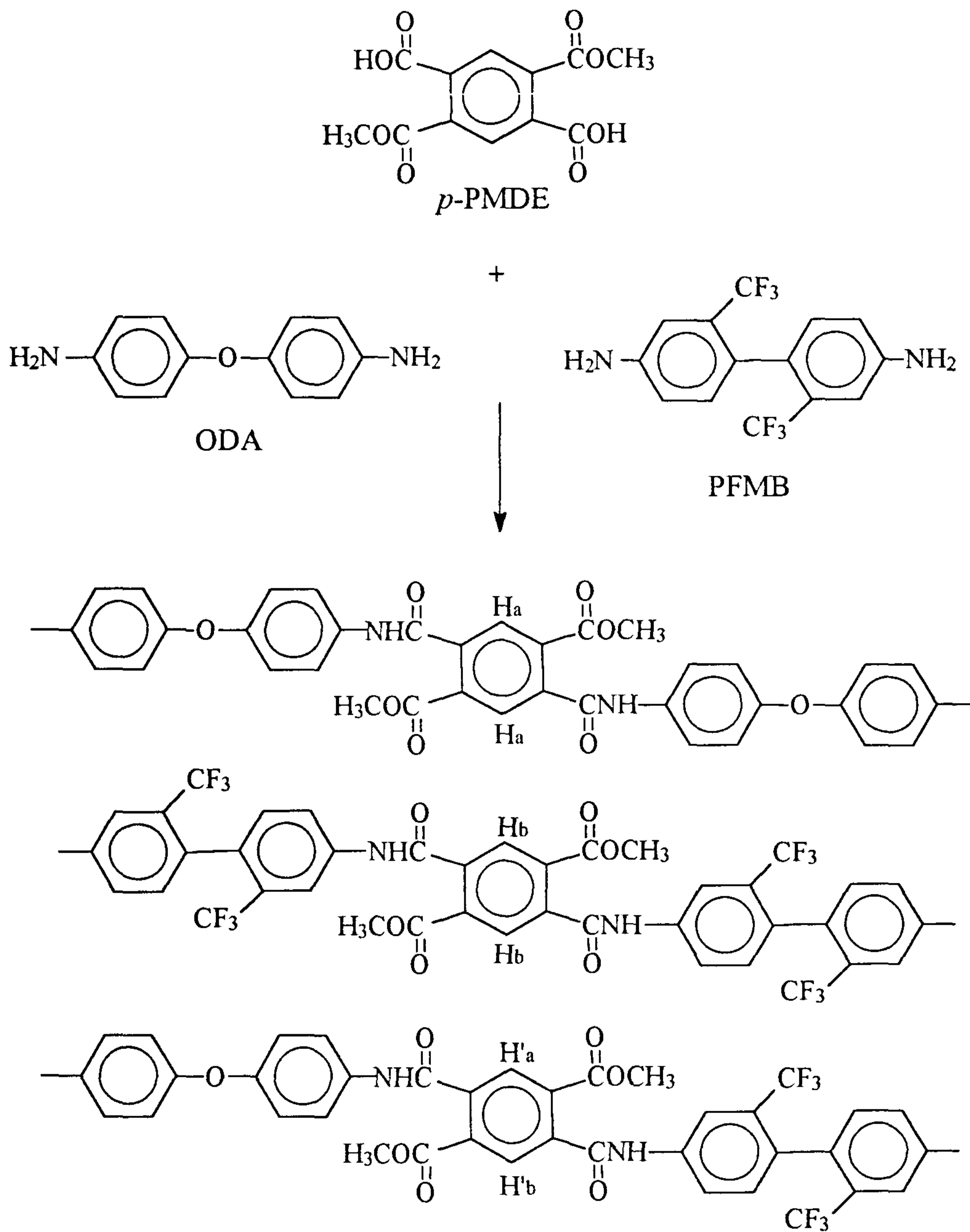
2-6. 분석방법

1. 원소분석

Elemental Analyzer Carlo Erba 1106을 사용하여 단량체중의 C, H, N 함량을 분석하였다.



Scheme 8. Synthesis of copolyamic acid methyl ester.



Scheme 9. Three types of copolymer sequence.

2. 적외선 분광분석

Midac FT-IR Spectrometer를 사용하였다. KBr 펠릿법을 이용하였으며, 주사회수는 32회, 분해능은 4cm^{-1} 로 하였다.

3. 핵자기 공명 분광분석

단량체 확인의 경우 Varian Gemini 200을, 구조분석에는 Varian Gemini 500을 사용하였으며 분석용매로는 acetone- d_6 , dimethyl sulfoxide- d_6 를 사용하였다.

4. 대수점성도 측정

폴리아미드산 에스테르를 DMAc에 용해시켜 농도(C)를 0.5g/dl되게 하였다. 이 용액을 25°C 에서 Ubbelohde 점성도계를 사용하여 상대점성도(η_{rel})를 측정하고 아래식에 의해 대수점성도(η_{inh})를 구하였다.

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{C}$$

제 3 장 결과 및 고찰

3-1. PFMB의 합성

ODA의 공중합 단량체로서 불소계 화합물인 PFMB를 Scheme 7과 같이 합성하였고 합성여부를 ^1H NMR, IR, 원소분석 및 융점측정을 통해 확인하였다.

PFMB의 융점은 $179\text{--}180^\circ\text{C}$ 였으며 Fig. 1에서와 같이 IR상의 3445 와 3343cm^{-1} 에서 1급아민의 N-H 신축진동 흡수피크가 나타났으며 1634cm^{-1} 에서 방향족 C=C의 신축진동 흡수피크가 나타났다. 또한 NMR상에서는 $6.8\text{--}7.1\text{ppm}$ 사이에서 6개의 방향족 프로톤에 의한 피크가 나타났으며 1급아민의 4개 프로톤에 의한 피크가 5.1ppm 에서 보여지고 있다. 원소분석결과 C, H, N의 함량은 모두 오차범위내에 있었다. 수율은 65%로 비교적 높았으며 진공승화를 통한 정제가 가능하였다.

3-2. 폴리아미드산 에스테르 공중합체의 구조해석

폴리아미드는 불용불융의 고분자이기 때문에 구조분석이 용이하지 않다. 따라서 폴리아미드의 전구체인 폴리아미드산 에스테르의 단계에서 구조해석을 하고자 하였으며 핵자기 공명 분광법을 이용하였다.

PMDA를 메틸알콜로 개환시키면 Fig. 2(a)에서와 같이 메타, 파라형태의 PMDE 이성질체가 존재하게 되며 이는 직접중합에 의한 공중합체의 구조해석을 매우 복잡하게 만든다. 따라서 ^1H NMR상에서의 분석을 단순화 하기 위해 PMDE의 방향족 프로톤이 하나의 환경을 갖는 파라형태의 PMDE만 분리 추출하였다. Fig. 2(b)에서와 같이 $8.1, 7.9\text{ ppm}$ 의 화학적 이동을 갖는 메타형태의 PMDE 방향족 프로톤이 사라진 것으로부터 확인하였다. 이렇게 분리 추출된 파라형 PMDE를 *p*-PMDE라 칭하였으며 이를 공중합 구조분석을 위한 단량체

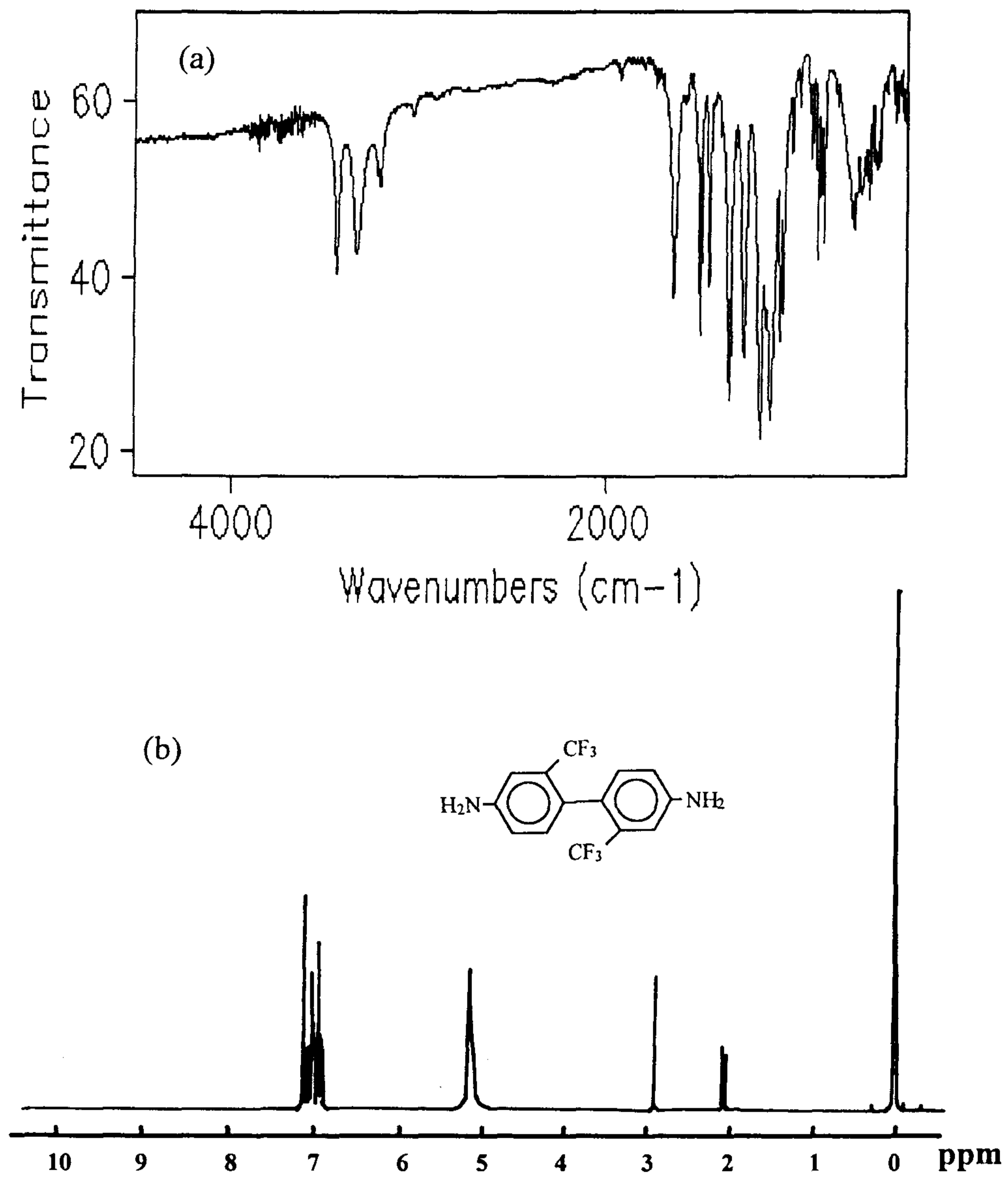


Fig. 1. IR (a) and ¹H NMR (b) spectrum of PFMB.

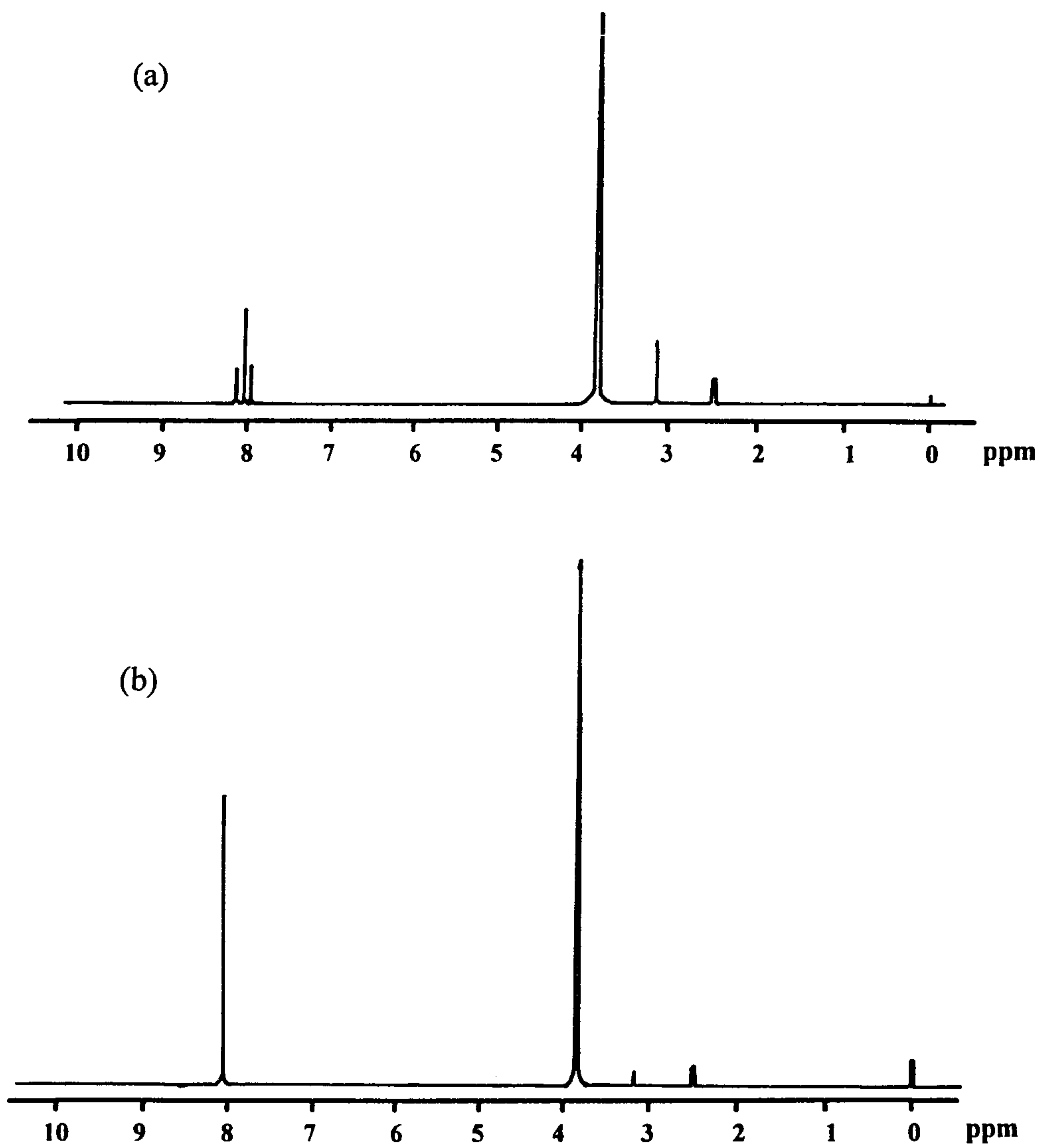


Fig. 2. ¹H NMR spectra of PMDE (a) and p-PMDE (b).

로 사용하였다.

ODA와 PFMB 단량체를 *p*-PMDA와 함께 공중합시키는 경우 가능한 공중합체의 triad 구조는 Scheme 9에서와 같이 세가지로 나뉘게 된다. 각 경우에 있어 *p*-PMDE의 방향족 프로톤의 환경은 서로 다르게 되는데 ODA가 *p*-PMDE 양쪽으로 결합된 경우 *p*-PMDE의 방향족 프로톤을 H_a , PFMB가 양쪽으로 결합된 경우를 H_b , 그리고 *p*-PMDE를 기준으로 ODA와 PFMB가 교대로 결합된 경우 방향족 프로톤을 H'_a , H'_b 라 칭하였다. 먼저 H_a , H_b 의 화학적 이동을 확인하기 위하여 *p*-PMDE와 각각의 단량체를 앞서의 방법으로 단독중합시켜 각각의 폴리아미드산 에스테르를 1H NMR로 분석하였다. *p*-PMDE 방향족 프로톤을 중심으로 확대시킨 NMR 스펙트럼을 Fig. 3, 4에 보였다. *p*-PMDE/ODA 단독중합체의 경우 *p*-PMDE의 방향족 프로톤에 의해 8.05 ppm에서, 그리고 *p*-PMDE/PFMB 단독중합체의 경우는 8.23ppm에서 단일피크로 나타났다. H'_a 와 H'_b 프로톤 화학적 이동은 H_a 와 H_b 사이에 나타날 것으로 생각되는데 H'_a 에 의한 화학적 이동은 8.12ppm, 그리고 H'_b 에 의한 화학적 이동은 8.15ppm에서 나타났으며 또한 3.8ppm부근에서의 메틸에스테르에 의한 프로톤의 피크가 여전히 남아 있음을 알 수 있다(Fig. 5).

p-PMDE/ODA, *p*-PMDE/PFMB단독중합체와 *p*-PMDE/ODA/PFMB공중합체의 대수점성도는 각각 0.38, 0.54, 0.38dl/g였으며 각각의 중합체들은 안정한 필름을 형성하였다.

Scheme 8에서의 공중합 방법으로 ODA와 PFMB단량체를 사용하여 $m=n=5$ 으로 했을 때 *p*-PMDE의 4가지 방향족 프로톤피크의 변화를 확대시켜 Fig. 5에 나타내었다. 네가지 피크 중 가운데에 들어있는 H'_a , H'_b 에 해당하는 피크는 *p*-PMDE를 중심으로 디아민이 교대형태로 배열된 것으로 가운데 두 피크가 성장하게 되면 교대성이 그리고 H_a 와 H_b 의 프로톤에 해당하는 피크가 상대적으로 성장하게 되면 블록성이 강하게 된다는 것을 의미하는데, $m=n=5$ 경우 H_a 와 H_b 피크가 상대적으로 성장해 있음을 볼 수 있다.

각 공중합체의 블록성은 정량적으로 각 피크의 면적으로부터 계산이 가능하다[29,30].

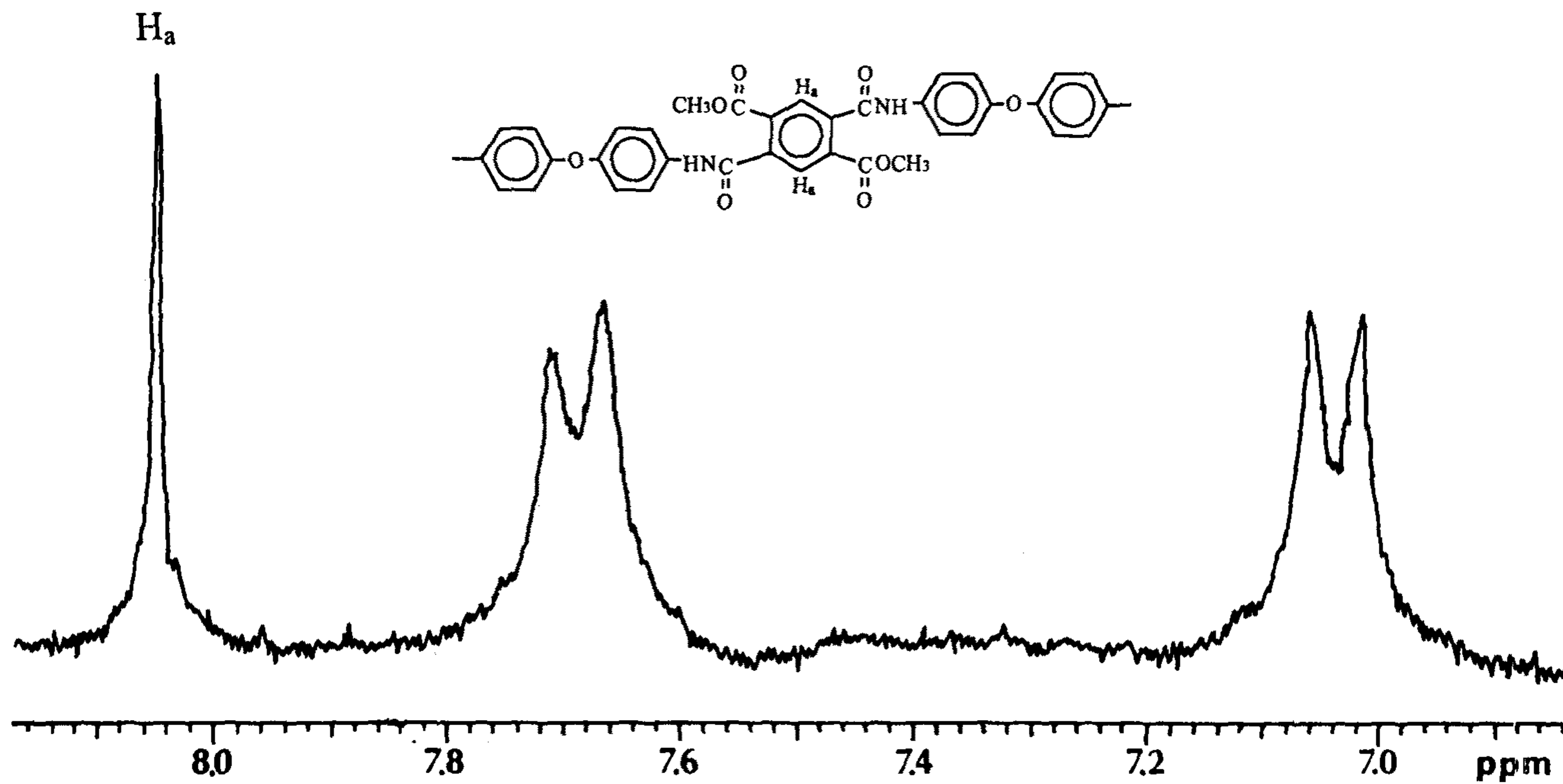


Fig. 3. ¹H NMR spectrum of homopolyamic acid methyl ester synthesized from *p*-PMDE and ODA (6.9-8.1 ppm).

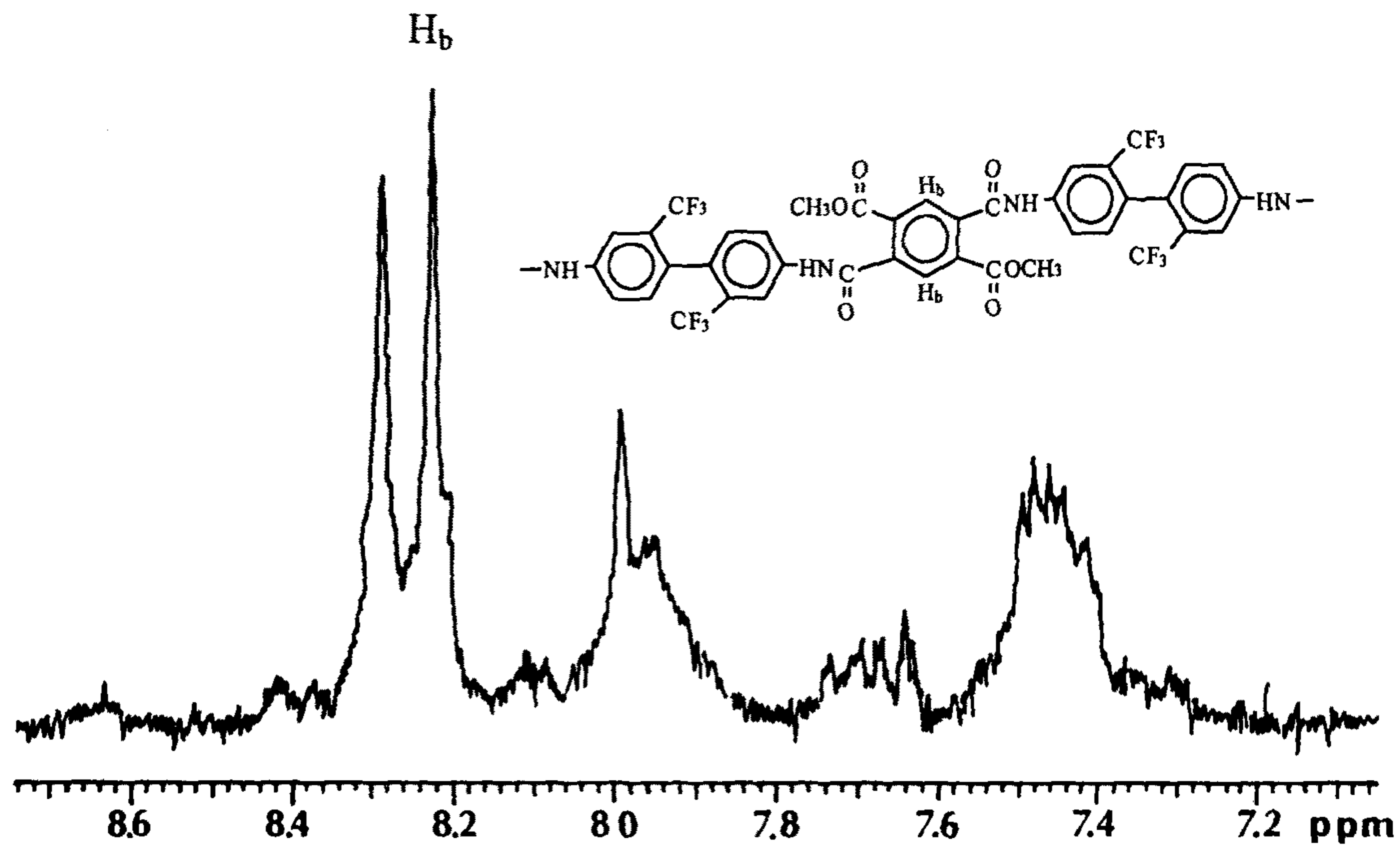


Fig. 4. ^1H NMR spectrum of homopolyamic acid methyl ester synthesized from *p*-PMDE and PFMB (7.1-8.7ppm).

$$(A) = (AAA) + (BAA) + (BAB)$$

$$(B) = (BBB) + (ABB) + (ABA)$$

$$\begin{aligned} \text{Run Number} &= 1/2 (AB) \\ &= (BAB) + 1/2(BAA) \\ &= (ABA) + 1/2(ABB) \end{aligned}$$

공중합체중 단량체 A의 평균길이 = (A)/Run Number

공중합체중 단량체 B의 평균길이 = (B)/Run Number

단, (A): 중합에 참여한 단량체 (A)의 분율

(B): 중합에 참여한 단량체 (B)의 분율

Run Number: 1 mer당 평균블록수

(A)와 (B)의 분율은 아미드 결합의 프로톤피크의 면적비로 계산하였는데 아미드 프로톤의 피크 중 11.0ppm은 PFMB와 *p*-PMDE에 의한 아미드 그룹의 프로톤에 해당하는 것이고 10.6ppm이 ODA와 *p*-PMDE 경우의 아미드 그룹의 프로톤에 의한 것이다. (Fig. 5). 이 아미드 그룹의 프로톤 피크들과 4가지로 분리된 *p*-PMDE 방향족 프로톤 피크들 각각의 면적들로부터 (A), (B), (AB), Run Number 등을 계산하였고 이러한 값들을 근거로 각 공중합체의 단량체별 평균블록길이를 측정하였다. m=n=5로 공중합시킨 경우 평균블록길이는 4.5/5.8 (ODA/PFMB)로 이론값과 비슷한 수치를 보였다.

ODA와 PFMB를 공중합 단량체로 하여 산염화물법과 본 실험에서의 직접 중합법에 의한 공중합 구조제어의 결과를 ¹H NMR 스펙트럼으로 분석하여 Fig. 6에 정리하였다. 산염화물법의 경우 m=n=5인 경우 블록성이 강한 폴리아미드산 에스테르를 얻었는데 이는 산염화물의 아민에 대한 반응성이 뛰어나 디아민 단량체의 확산속도보다 중합속도가 더 빨랐기 때문으로 생각되었다. 산염화물법의 경우 직접중합법보다는 중합측면에서 우수하였으나 공중합시 구조제어는 불가능하였다.

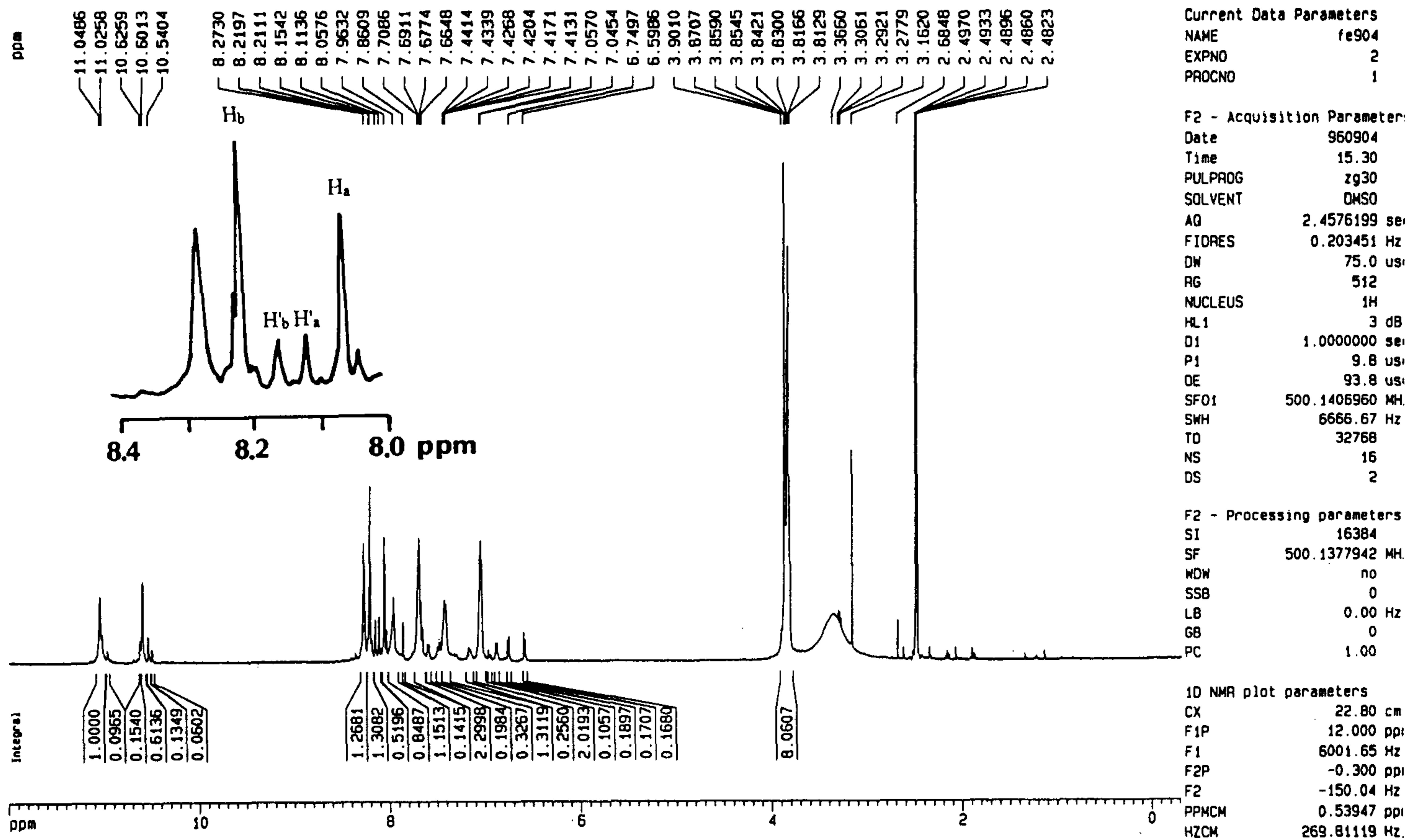


Fig. 5. ¹H NMR spectra of copolyamic acid methyl ester (m=n=5) synthesized from *p*-PMDE, ODA, and PFMB.

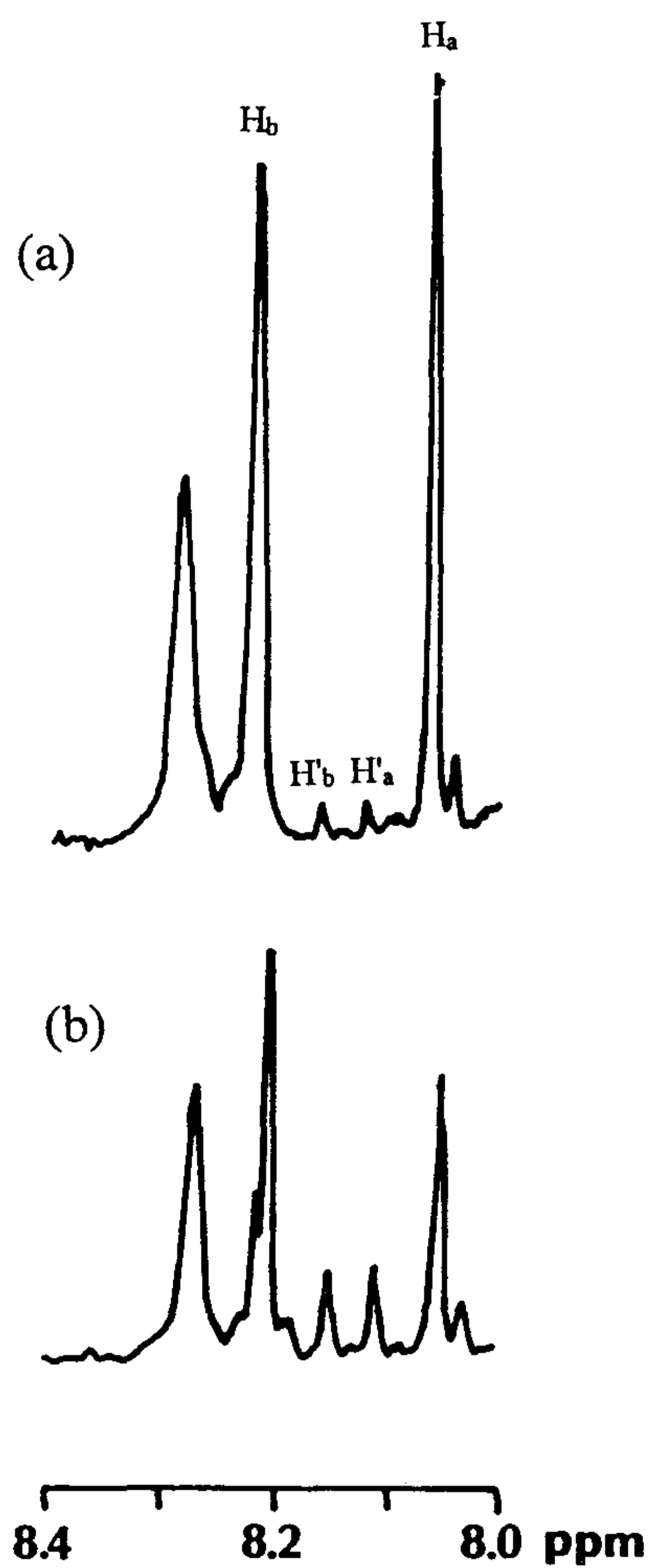


Fig. 6. ^1H NMR spectra of copolyamic acid methyl esters ($m=n=5$) synthesized by acid-chloride (a) and direct polycondensation method (b).

제 4 장 결 론

불소함유 단량체로 PFMB 단량체를 합성하였고 ODA와 함께 직접중합법으로 *p*-PMDE와 공중합시켰다. $m=n=5$ 로 조절한 폴리아미드산 에스테르의 평균블록길이는 5정도를 나타내어 공중합체 미세구조제어는 가능한 것으로 생각되었다. 이와 같은 결과를 기존의 산염화물법의 경우와 비교하였는데 산염화물법으로의 공중합 조절은 산염화물의 아민에 대한 반응성이 뛰어나 디아민 단량체의 확산전에 중합이 발생하여 블록성이 강한 경향을 보여 구조제어는 불가능하였다.

앞으로의 연구는 평균블록길이의 한계성 검토와 블록성에 따른 제반 물성을 고찰하는데 초점을 맞추고자 한다.

참 고 문 헌

1. T. M. Bogert and R. R. Renshaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 1140 (1908).
2. M. W. Edwards and M. I. Robinson, U. S. Pats. 2,710,853 (1955).
3. C. P. Yang and S. H. Hsiao, *J. Appl. polym. Sci.*, **30**, 2883 (1985).
4. R. A. Dine-Hart and W. W. Wright, *J Appl. polym. Sci.*, **11**, 609 (1967).
5. G. M. Bower and L. Frost, *J. polym. Sci., A1*, **1**, 3135 (1963).
6. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edward, and K. L. Oliver, *J. polym. Sci., Pt. A*, **3**, 1373 (1965).
7. R. J. W. Reynolds and J. D. Seddon, *J. polym. Sci., Pt. C*, **23**, 45 (1968).
8. L. W. Frost and I. Kesse, *J. polym. Sci.*, **8**, 1039 (1964).
9. Harkness and Watanabe, *Macromolecules*, **24**, 6759 (1991).
10. V. I. Kolegov and S. Y. Frenkel, *Polym. Sci. USSR*, **18**, 1919 (1976).
11. V. I. Kolegov, *Polym. Sci. USSR*, **18**, 1929 (1976).
12. S. B. Rhee, J. W. Park, B. S. Moon, and J. Y. Chang, *Macromolecules*, **26**, 404 (1993).
13. J. L. Hedrick, J. W. Labadie, T. D. Palmer, and T. P. Russell, 'Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization', Ed. by C. Feger, M. M. Khojasteh, and J. E. McGrath, Elsevier, New York, 1989.
14. A. Y. Ardashnikov, Y. Kardash, and A. N. Pravednikov, *Vysokomol. Soyed.*, **A13**, 1863 (1971).
15. P. P. Nechayev, Y. S. Vygodskii, G. Y. Zaikov, and S. V. Vinogradova, *Polym. Sci. USSR*, **18**, 1903 (1976).
16. V. V. Korshak, S. V. Vinoryadova, Y. S. Vygodskii, and Z. V. Gerashchenko, *Polym. Sci. USSR*, **13**, 1341 (1971).

17. S. Nishizaki and T. Moriwaki, *J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Sec.*, **71**, 1559 (1968).
18. T. D. Flain, B. L. Horter and M. G. Moss, *Polyimides : Materials Chemistry and Characterization*, Ed., by Claudius Feger, Mahmoud M. Khojasteh, and James E. McGrath, Elsevier, New York, 1989.
19. S. K. Park, W. S. Ha, and C. J. Lee, *Polymer*, accepted.
20. S. Li and F. E. Karasz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 753 (1993).
21. L. Litauszki, F. E. Karasz, K. Grünberg, and W. Berger, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 1227 (1992).
22. W. R. Shiang and E. P. Woo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 2081 (1993).
23. K. Inohara, N. Kikutani, '高分子新素材 One Point', 日本高分子學會編集, 共立出版, 東京, 1990.
24. S. T. St. Clair, 'Polyimides', Ed. by D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, Blackie & Sons, New York, 1990.
25. V. L. Bell and R. A. Jewell, *J. Polym. Sci., Pt. A-1*, **5**, 3043 (1967).
26. N. C. Stoffel, E. J. Kramer, Willi Volksen, and Thomas P. Russell, *Polymer*, **34**, 4524 (1993).
27. H. G. Rogers and R. A. Gaudiana, *Macromolecules*, **18**, 1058 (1985).
28. Y. Maki, K. Inukai, *Nippon Kagaku Kaisi*, No. 3, 675 (1972).
29. H. J. Harwood and W. M. Ritchey, *Polym. Lett.*, **2**, 601 (1964).
30. L. H. Sperling, 'Introduction to Physical Polymer Science', John Wiley & Sons, New York, 1986.