

Polyurea강화 Polyacrylonitrile 제조 및 물성

오 영 세[†] · 한 삼 숙 · 김 병 규^{*}

(주)한일합섬 기술연구소, *부산대학교 고분자공학과
(1994년 4월 6일 접수)

Preparation and Properties of Polyurea Reinforced Polyacrylonitriles

Young Se Oh[†], Sam Sook Han, and Byung Kyu Kim^{*}

Technical Research and Development Center, Hanil Synthetic Fiber Co. Ltd., Masan 630-791, Korea

^{*}Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received April 6, 1994)

요 약 : Acrylonitrile copolymer(PAN)/N, N-dimethylformamide(DMF) 용액에서 3가지 polyurea(PU)를 직접 중합하여 PAN/PU blend를 제조하였다. 이들 blend들의 T_g 이상의 온도에서 PAN 매트릭스의 점탄성저장탄성률 증가를 중점적으로 고찰하였다. 중합된 세종류의 PU는 4,4-diphenylmethane diisocyanate(MDI)와 ethylene diamine(EDA)으로 이루어진 PU(MDI-EDA), 2,4-toluene diisocyanate(TDI)와 EDA로 이루어진 PU(TDI-EDA) 그리고 MDI와 diethyl triamine(DETA)으로 이루어진 가교구조를 갖는 PU(MDI-DETA)이었다. 반응이 완료된 blend 용액은 PU가 분산된 현탁계의 two-phase 상태를 나타내었다. PU domain은 크기가 수십 nm인 입자형인 것으로 SEM 사진으로부터 확인하였으며, 특히 PU(TDI-EDA)의 경우 입자가 서로 연결되어 있는 사슬구조로 나타났다. 한편 blend 용액의 전단점도는 PU 함량이 증가할수록 전단담화와 함께 항복저장탄성률을 보였으며, PU(TDI-EDA) 경우 그 효과가 컸다. 한편 선형 PU의 경우 PU 함량이 증가할수록 PAN의 T_g 가 약간 증가하였으며, 특히 고무상 영역에서 저장탄성률이 증가하였는데 15wt% PU(TDI-EDA)계에서는 PAN에 비해 약 2.5배 상승하였다. 또한 이러한 탄성률의 강화 효과가 fiber에서도 그대로 나타났다.

Abstract : Blends of fiber forming acrylonitrile copolymers(PAN) with polyurea(PU) were prepared by polymerizing a second component(PU) in the PAN/N, N-dimethyl formamide (DMF) solution. Solution blends were opaque paste due to the insolubility of PU in DMF. These blends were characterized in terms of shear viscosity, morphology, dynamic mechanical properties, and tensile properties of reinforced fibers. SEM micrographs showed that the size of PU domain was of the order of tens nm indicating intensive intermixing. Solution viscosity showed a yield behavior at low shear rate, especially for blends containing PU(TDI-EDA). Rheovibron measurements of the blends of PU(MDI-EDA) and PU(TDI-EDA) indicated that the T_g of PAN increased marginally, however, the plateau modulus significantly increased with increasing PU content in the PU(TDI-EDA) blend.

서 론

폴리아크릴로니트릴은 니트릴기에 의한 분자간

강한 쌍극자 상호작용으로 용융전에 산화분해되기 때문에 용액방사에 의해 섬유화되며, 용해성 및 염색성을 향상시키기 위해 15wt% 이하의 열가소성

단량체로 개질하는 것이 일반적이다.¹⁻³ 이렇게 개질된 PAN으로 제조된 섬유는 대체로 양호한 물리적 화학적 성질을 지니고 있으나 유리전이점(T_g : 90~110°C)이상에서 급격한 탄성율의 감소로 치수안정성이 떨어져 고온물성이 요구되는 직물에 사용할 수 없는 결점이 있다.⁴⁻⁹

이러한 결점의 원인은 아크릴섬유의 결정구조가 폴리에스터 및 나일론처럼 3차원의 결정이 아니라 2차원에 해당하는 준결정상¹⁰⁻¹³으로 고무상영역에서 저장탄성율을 보강할 수 있는 순수결정상의 부족에서 찾을 수 있다.

따라서 아크릴섬유의 고온물성을 향상시키기 위해서는 무엇보다도 T_g 및 결정융융온도(T_m)가 높고, 3차원의 결정구조를 갖는 강직한 고분자의 도입이 요구된다. 그러나 이러한 고분자는 자신의 고유한 분자간 상호작용과 질서로 PAN과의 상용성이 거의 없다.¹⁴⁻¹⁷

한편 고무상 매트릭스에 유리상의 미세입자가 분산상으로 존재할 경우에는 신장율 등 매트릭스의 물성저하없이 탄성율이 향상되는 것으로 알려져 있다.¹⁸⁻²¹

본 연구에서 방향족 diisocyanate와 diamine 혹은 triamine으로 구성되는 PU를 PAN/DMF 용액에서 직접 중합하여 아크릴섬유의 고온물성, 즉 T_g 이상에서 탄성율의 향상을 기하고자 하였다. 이때 방사성을 고려하여 PU 함량을 25wt% 이하로 조절하였으며 blend의 전단점도, morphology 및 기계물성을 측정함으로써 PU 종류 및 PU 함량에 따른 강화효과를 고찰하였다.

실 험

재료 및 시약. 본 실험에 사용한 PAN은 (주)한일합섬에서 제조한 것으로 acrylonitrile(AN):methylacrylate(MA)=92:8(무게비)인 개질 PAN이며 gel permeation chromatography에 의한 중량평균분자량이 148,000, 다분산지수가 1.57인 섬유제조용 PAN이다.

PU 합성용 시약은 모두 1급시약(Aldrich)으로 정제없이 사용하였다. diisocyanate는 4, 4-diphenylmethane diisocyanate(MDI)와 2, 4-toluene diisocyanate(TDI)이며, amine으로는 ethylene diamine(EDA)와 diethyl triamine(DETA)이다.

Blending 및 Sample 제조. PAN/DMF 용액에서 아래와 같이 PU를 직접 중합하여 PAN/PU blend를 제조하였다.

먼저 1-liter 4구 플라스크 반응기에 터어빈형 교반기와 질소주입기를 장치한 다음 수분이 충분히 제거된 DMF를 반응기에 넣고 건조된 PAN powder를 21wt%가 될때까지 서서히 첨가하여 질소기류하에서 250rpm으로 교반하면서 완전히 녹인다. 이 용액에 소정량의 amine을 녹인 후 첨가된 amine에 해당하는 당량의 diisocyanate를 첨가하여 30°C에서 반응시켰다. Diisocyanate가 첨가된 직후 PAN용액은 백탁되었다. 60분 경과 후 백탁된 blend용액의 농도를 측정한 결과 PU의 conversion은 97% 이상이었다. 이상과 같은 방법으로 합성된 PU는 MDI와 EDA로부터의 PU(MDI-EDA), TDI와 EDA로부터의 PU(TDI-EDA) 그리고 MDI와 DETA로부터의 PU(MDI-DETA) 세 종류이며, 첨가된 amine과 diisocyanate량으로 PU 함량을 조절하였다.

반응이 완료된 blend용액 중 일부는 film casting에 사용하였으며, 나머지는 섬유제조에 사용하였다. Film casting은 두께 10mil 제막기를 이용하여 유리판에 액상 film을 얻고 이것을 70°C dry oven에서 약 90분, 40°C 진공오븐에서 48시간 건조한 후 DMF와 극소량의 미반응물을 제거하기 위해 메탄올에서 1시간 세척하여 60°C의 진공오븐에서 24시간 건조하여 PAN/PU film을 얻었다. 한편 직접중합방법으로 제조된 blend film과 비교하기 위해서 DMF속에서 PU(MDI-EDA)를 제조하여 PU(MDI-EDA)/DMF 용액을 얻고, 이 용액을 21wt% PAN/DMF 용액과 blending하여 단순 film을 제조하였다.

Blend용액의 방사는 Fig. 1과 같은 system에

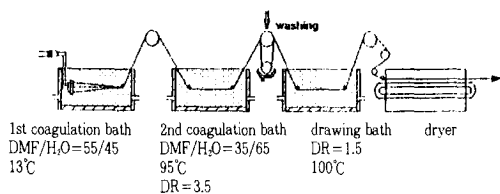


Fig. 1. Diagram of the spinning apparatus.

서 연속적으로 행하였으며, 노즐 직경이 0.06mm, 공수가 300hole인 노즐을 사용하여 1차 응고욕에 10m/min로 토출시켜 6m/min로 take up한 다음, 2차 응고욕에서 3.5배로 gel연신하고 100°C 물욕에서 1.5 배 연신하여 연신사를 얻었다. 이 연신사는 150°C의 건조기에서 28%의 수축과 동시에 완전히 건조됨으로서 3 데니어의 filament 다발을 얻었다.

측 정. Blend 용액 (고형분 21wt%)의 전단점도는 Rheometer(Contraves rheomat 120)를 이용, 30°C에서 측정하였고, Morphology는 시편을 액체질소 속에서 파단시켜 주사전자 현미경 SEM (Jeol JSM 5400)으로 관찰하였다.

동적점탄성은 Rheovibron(Orientec DDV-01FP)을 사용하여 11Hz, 30~250°C 범위에서 측정하였다. 모노 filament의 인장물성은 Tensilon (Fafegraph, M)을 사용하여 실온에서 측정하였으며 crosshead speed는 20m/min으로 하였다.

결과 및 고찰

Morphology. PAN/PU(85/15)조성을 가지는 blend의 파단면 SEM사진이 Fig. 2에 나타나있다. 그림에서 볼 수 있듯이 PU는 수십 nm 크기의 입자형태로 분산상을 이루고 있다 PU(MDI-EDA)의 입자는 bimodal형 입경분포를 보이나 대체로 균일하게 분산되어 있는 반면, PU(TDI-EDA)와 PU(MDI-DETA)의 입자는 사슬형태로 서로 엉켜 있다.

한편 각 PU의 입자 size는 PU가 형성될 때의 medium의 성질 및 점도에 의존하지만 입자의 응

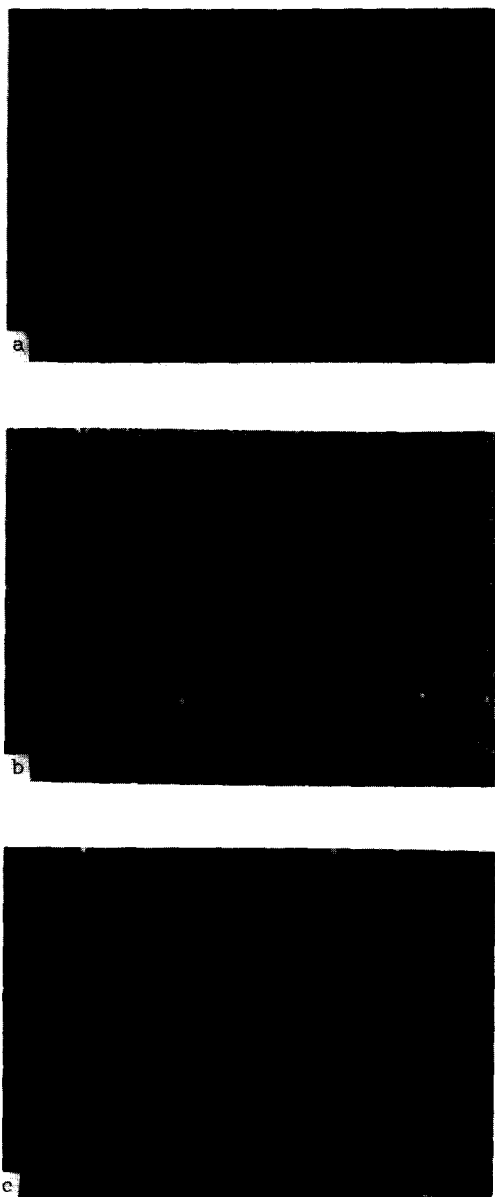


Fig. 2. SEM micrographs of the fractured surface of PAN/PU(85/15) blends : (a) PU(MDI-EDA), (b) PU(TDI-EDA) (c) PU(MDI-DETA).

집형태는 입자간 또는 입자-medium 간의 상호작용에 크게 의존한다.

PU(MDI-DETA) blend 경우, PU의 가교구조

로 입자-matrix간의 상호작용이 부족하기 때문에 사슬구조가 형성된 것으로 보인다. 그러나 PU (TDI-EDA) 입자의 경우, PU의 분자구조가 비대칭으로 무정형이고 soft하여 결정성이 강한 PAN matrix와의 불용성에 기인하여 사슬구조가 형성된 것으로 추정된다.

점 도. Fig. 3, 4는 PU(MDI-EDA) 및 PU (TDI-EDA) blend 용액의 블렌드 조성에 따른 전단점도를 나타낸 것이다.

두 blend 용액 모두 PU 함량이 증가할수록 항복 거동을 보이며, 전단속도가 증가함에 따라 전단담화현상을 보이고 있다. 그러나 PU 함량이 적은 경우에는 높은 전단속도에 이르기 까지 Newtonian 거동이 나타나고 있다.

일반적으로 항복거동은 불균일계에서 나타나는 현상으로 분산상의 부피분율이 크거나 분산상-연속상간에 상호작용이 부족하여 분산상이 망목 혹은 사슬구조를 취하는 경우 흔히 나타나는 것으로, Fig. 3 및 4의 항복거동은 SEM morphology를 잘 반영하고 있는 것으로 보인다.

Fig. 5은 낮은 shear rate(0.1 s^{-1})에서 η/η_0 (blend 용액점도/PAN 용액점도)를 PU함량의 함수로 나타낸 것인데, PU(TDI-EDA) blend가 PU(MDI-EDA) blend보다 높은 점도를 보이고 있다. 이는 morphology에서 관찰된 바와같이 PU 입자간에 사슬구조를 형성함으로써 입자간 상호작용이 급격히 증가하여 점도증가가 수반된다.

동적 점탄성. PU에 의한 PAN 매트릭스의 강화효과를 알아보기 위해 각 blend의 film 및 fiber의 동적점탄성을 측정하였다. 이 때 방사성을 고려하여 각 blend의 PU 함량을 15 wt% 이하로 조절하였다.

일반적으로 섬유제조용 PAN은 $70\sim 130^\circ\text{C}$ 범위에서 damping이 일어나며, $140\sim 180^\circ\text{C}$ 에서 고무상 영역, 180°C 이상에서 열분해에 의한 modulus 감소를 보인다.

한편 본 실험에 도입된 PU는 구조적으로 매우 강직하고 urea결합들간의 강한 상호작용으로 대부

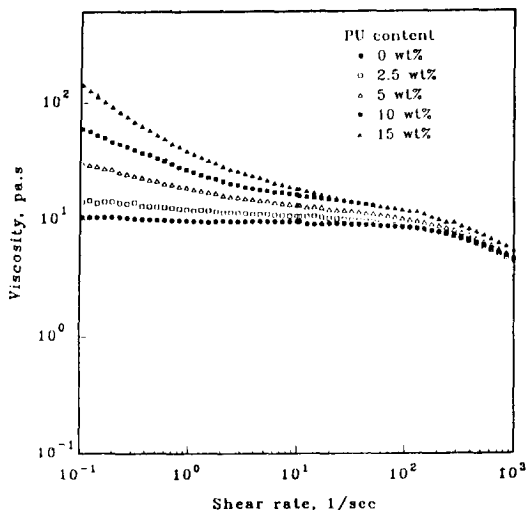


Fig. 3. Viscosity vs. shear rate for the solutions of PAN/PU(TDI-EDA) blends at various compositions (30°C).

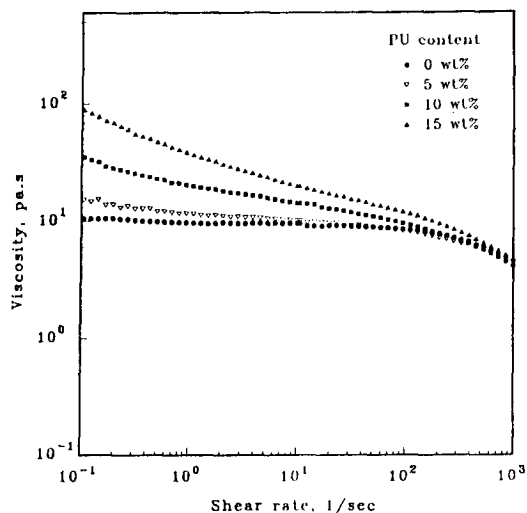


Fig. 4. Viscosity vs. shear rate for the solutions of PAN/PU(MDI-EDA) blends at various compositions (30°C).

분의 polar solvent에 녹지 않으며 용융과 동시에 열분해가 일어나 동적점탄성을 측정할 수 없었다.

Fig. 6은 PU(MDI-EDA)가 10wt% 함유된

blend 계와 PAN의 저장탄성을 및 $\tan \delta$ 를 온도 함수로 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 blend 방법에 관계없이 T_g 이하에서는 탄성율의 증가가 없으나 T_g 이상의 고무상영역에서는 직접 중합에 의한 blend 계가 단순 blend 계보다 높은 탄성율을 나타내고 있다.

그리고 $\tan \delta$ 거동을 보면 직접중합에 의한

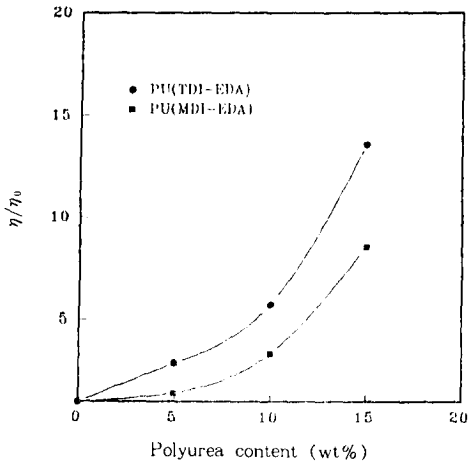


Fig. 5. Low shear (0.1 1/s) viscosity vs. PU content for the PAN/PU blends at 30°C.

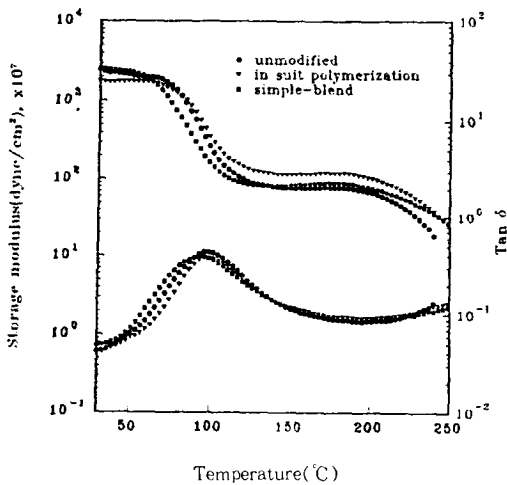


Fig. 6. Storage modulus and $\tan \delta$ of PAN, PAN/PU(MDI-EDA)(90/10) blends prepared by simple blending and in situ polymerization.

blend 에서 PAN의 T_g 는 거의 변화가 없는 반면 단순 blend 경우 낮은 온도영역으로 약간 이동하였는데, 이는 DMF 속에서 PU(MDI-EDA)를 제조할 때 생긴 저분자(dimer 및 trimer)가 PAN matrix 속에 침투함으로써 나타나는 현상이다.

Fig. 7, 8, 9는 직접중합법으로 얻은 각 blend

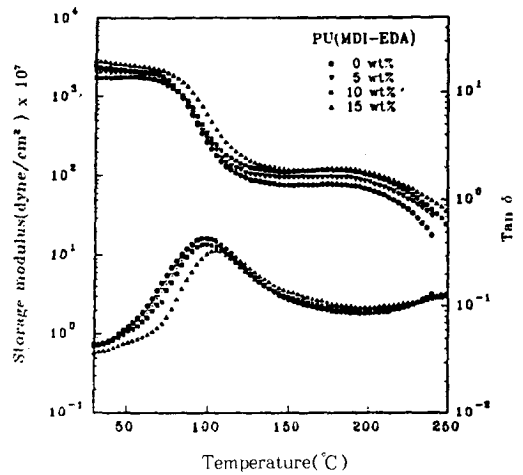


Fig. 7. Storage modulus and $\tan \delta$ of PAN/PU(MDI-EDA) blends as a function of temperature at various compositions.

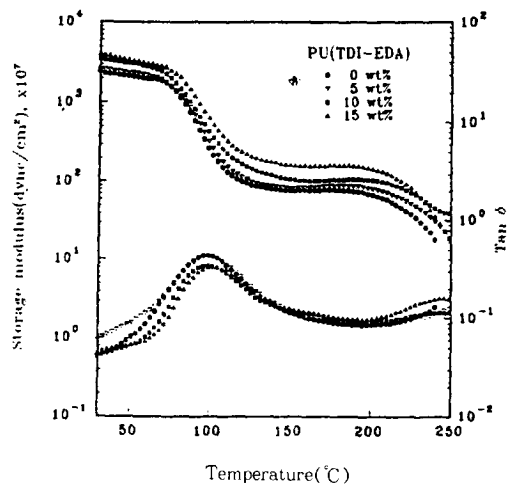


Fig. 8. Storage modulus and $\tan \delta$ of PAN/PU(TDI-EDA) blends as a function of temperature at various compositions.

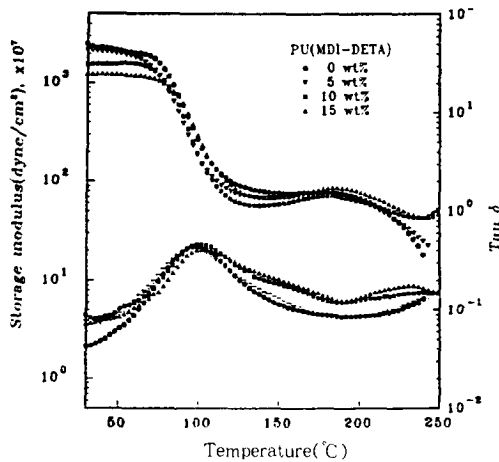


Fig. 9. Storage modulus and $\tan \delta$ of PAN/PU (MDI-DETA) blends as a function of temperature at various compositions.

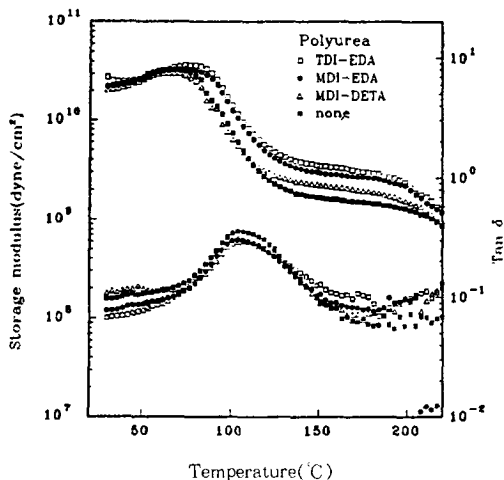


Fig. 10. Storage modulus and $\tan \delta$ of 10wt% PU reinforced acrylic fibers.

film의 저장탄성율과 $\tan \delta$ 의 온도의존성을 PU 함량별로 나타낸 것이다. PU(MDI-EDA) 경우 T_g 이상에서 PU의 함량이 10wt% 까지 탄성율이 증가하다가 그 이상에서는 일정한 반면, PU(TDI-EDA) 경우 PU 함량이 증가할 수록 탄성율이 증가하였다. 이는 앞서 morphology와 점도거동에서

고찰하였듯이 PU(TDI-EDA)의 입자가 PAN 매트릭스 속에서 사슬구조로 서로 연결되어 있어 일종의 물리적 가교점을 형성하기 때문인 것으로 판단된다.

한편 가교된 PU(MDI-DETA) 경우 PU 함량이 증가하여도 저장탄성율의 증가현상은 나타나지 않았다. 이는 PU가 화학적 가교구조로 인해 PAN matrix와의 심한 상분리구조를 가지는데 기인한 것으로 해석된다.

각 blend에서 $\tan \delta$ peak를 살펴보면 PU(MDI-DETA) blend에서는 PU의 함량에 관계없이 PAN의 T_g 는 일정하였다. 그러나 PU(MDI-EDA)와 PU(TDI-EDA) blend에서는 PU 함량이 많으면(약 15wt%) PAN의 T_g 가 고온으로 약간 이동하는 경향을 보였고, PU(MDI-EDA) blend의 PAN T_g 가 더 많이 이동하였다. 이와 같이 PAN의 T_g 가 고온으로 이동한다는 것은 PU 입자와 PAN matrix 간에 상호작용력이 있다는 것을 의미하므로 morphology에서 사슬구조를 갖는 blend는 입자-matrix 간에 상호작용이 부족하다는 것을 반증하고 있다.

Fig. 10은 10wt% PU가 함유된 섬유들의 저장탄성율과 $\tan \delta$ 를 온도함수로 나타낸 것이다. Film에서 나타난 고무상에서의 탄성율 증가가 fiber에서도 나타나고 있음을 보여주고 있다. 즉 PU(TDI-EDA)로 강화된 fiber의 경우 150°C 부근에서 약 2.5배 증가하였으며, 이는 film에서 나타난 강화효과가 fiber에서도 그대로 나타나고 있음을 보여주고 있다.

한편 아크릴섬유의 T_g 는 film의 T_g 보다 약 20°C 정도 증가하였는데 이는 PAN 분자가 연신되어 열처리되므로써 배향결정이 향상됐기 때문이다.

기계적물성. Fig. 11, 12은 blend 용액으로부터 제조된 아크릴섬유의 파단강도 및 파단신장율을 나타낸 것이다.

먼저 파단강도를 살펴보면 PU(MDI-EDA) 및 PU(TDI-EDA)로 보강하는 경우 PU 함량 10wt%까지는 파단강도가 떨어지지 않지만 PU(MDI-

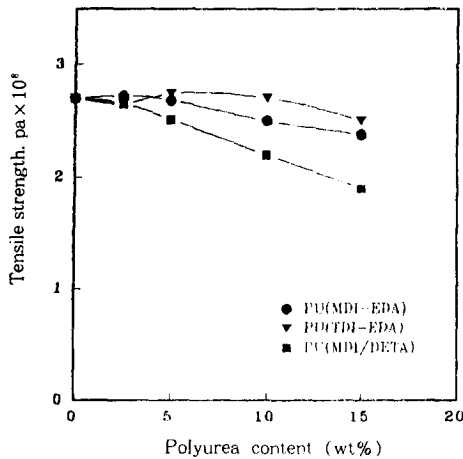


Fig. 11. Tensile strength at break of the PU reinforced acrylic fiber as a function of PU content.

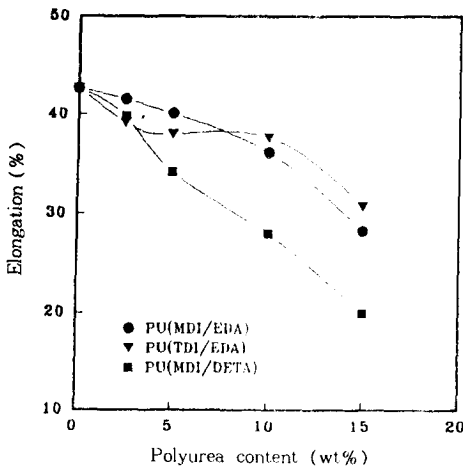


Fig. 12. Elongation at break of the PU reinforced acrylic fiber as a function of PU content.

DETA)인 경우 5 wt% 이상에서 급격히 떨어졌다 (Fig. 11).

한편 파단신장율은 PU 함량이 증가할 수록 감소하는 경향을 보이고 있으나, 역시 PU(MDI-DETA)로 보강하는 경우 극격한 감소를 보이고 있다 (Fig. 12). 이와 같이 PU(MDI-DETA)로 보강된 fiber의 기계물성이 PU 함량에 따라 급격히

떨어지는 현상은 PU가 화학적 가교구조로 인해 matrix와의 심한 상분리구조를 가지는데 기인한 것으로 해석된다.

결론

아크릴섬유의 고온물성을 향상시키기 위해서 세 가지의 polyurea(PU)를 PAN/DMF 용액에서 직접 중합하여 PU에 의한 아크릴섬유의 강화효과를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PAN/PU blend 용액의 전단점도는 PU 함량이 증가할수록 전단담화와 함께 항복저동을 보였으며, 특히 PAN/PU(TDI-EDA) blend의 경우 그 효과가 컸다.

2. PAN/PU blend의 고무상저장탄성율은 PU가 선상구조일때 PU의 함량에 따라 증가하였는데, PAN/PU(TDI-EDA)(85/15)계에서는 PAN에 비해 약 2.5배 상승하였다. 그리고 단순 blend계보다 직접중합 blend계의 탄성율이 더 컸다.

3. 선상 PU로 보강된 fiber의 경우 PU 함량 10wt%까지는 파단강도가 유지되었으며, 신장율은 함량에 따라 감소하였다.

참고문헌

1. L. H. Peebles, R. B. Thompson, J. R. Kirby, and M. E. Gibson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 3341 (1972).
2. P. Bajaj, A. K. Sungupta, and P. C. Jain, *Textile Res. J.*, **50**, 218 (1980).
3. P. Bajaj and M. Padmanaban, *Textile Res. J.*, **55**, 352 (1985).
4. A. K. Gupta and A. K. Maniti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2409 (1982).
5. A. K. Gupta, R. P. Singhal, and V.K. Agarwal, *Polymer*, **22**, 285 (1981).
6. A. S. Kenyon and McC. J. Rayford, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 717 (1979).
7. W. R. Krigbaum and N. Tokita, *J. Polym. Sci.*, **43**, 467 (1960).
8. R. F. Boyer, *J. Polym. Sci., Symp.*, **50**, 189

- (1975).
9. S. Matsuoka and Y. Ishida, *J. Polym. Sci.*, **43**, 467 (1960).
10. C. R. Bohn, J. R. Schaefgen, and W. O. Statton, *J. Polym. Sci.*, **55**, 531 (1961).
11. P. H. Lindenmeyer and R. Hosemann, *J. Appl. Polym. Phys.*, **34**, 42 (1963).
12. B. G. Colvin and P. Storr, *Eur. Polym. J.*, **10**, 337 (1974).
13. V. F. Holland, S. B. Mitchell, W. L. Hunter, and P. H. Lindenmyer, *J. Polym. Sci.*, **62**, 145 (1962).
14. C. F. Xiao and Z. F. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 439 (1990).
15. Y. Nishio, K. R. Saroj, and R. S. Manley, *Polymer*, **28**, 1385 (1987).
16. J. Qin, Z. Liu, M. Yang, P. Mao, and F. Li, *Textile Res. J.*, **Agu.** (1987).
17. B. Zein and E. P. Robert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 887 (1979).
18. E. L. Lawton, T. Murayama, V. F. Holland, and D. C. Felty, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 187 (1980).
19. J. K. Dunn, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 978 (1976).
20. L. E. Nielsen and B. L. Lee, *J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed.*, **15**, 683 (1977).
21. C. D. Han. "Polymer Blends and composites in Multiphase system"; American chemical society: Washington, D.C. (1984)