(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월13일
(11) 등록번호 10-2693954
(24) 등록일자 2024년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 69/32 (2006.01) *C08G 69/26* (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01) *D01F 6/80* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 69/32 (2013.01)
C08G 69/265 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0072680
(22) 출원일자 2023년06월07일
심사청구일자 2023년06월07일
(56) 선행기술조사문헌
US05334693 A*
JP1995118523 A
JP1995166417 A
KR100002965 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국생산기술연구원
충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
임다정
경기도 성남시 분당구 장미로 55 (야탑동, 장미마을)117동 203호
임대영
경기도 용인시 수지구 수지로113번길 16, 105동 902호 (성복동, 성동마을 강남빌리지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

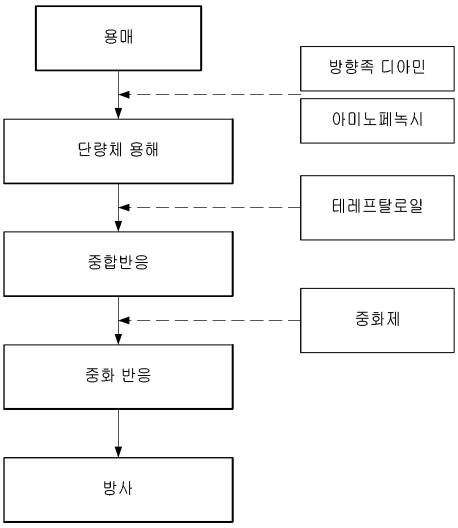
전체 청구항 수 : 총 20 항 심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **공중합 아라미드 및 공중합 아라미드 섬유, 그리고, 이들을 제조하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 공중합 아라미드 및 공중합 아라미드 섬유에 관한 것으로서, 유기용매에 방향족 디아민 단량체, 아미노페녹시 단량체 및 테레프탈로일계 단량체를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합 용액을 축합중합 반응하여 공중합 아라미드를 포함하는 중합용액을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 아미노페녹시 단량체는 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 공중합 아라미드 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 69/28 (2013.01)
D01F 6/805 (2013.01)
(72) 발명자
박노형
경기도 군포시 고산로539번길 24 (산본동, 동성백두아파트)953동 1802호
최현호
경상남도 진주시 소호로 39, 107동 2202호 (충무공동, 한림풀에버)
송원성
경상남도 진주시 비봉로 73번길 15-1, 204호
채한기
울산광역시 울주군 범서읍 장검길 88, 문수산더샵아파트 102동 1303호
김민우
울산광역시 남구 삼산로 303, 대성스카이렉스 101동 1803호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711157970
과제번호	2021M3H4A3A01043764
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노및소재기술개발사업
연구과제명	분자설계기술을 이용한 극한성능 공중합아라미드 고분자 수지와 섬유 제조 원천기술 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

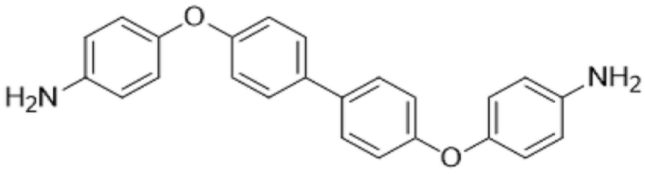
유기용매에 방향족 디아민 단량체, 아미노페녹시 단량체 및 테레프탈로일계 단량체를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 혼합 용액을 축합중합 반응하여 공중합 아라미드를 포함하는 중합용액을 제조하는 단계 및

상기 중합용액에 중화제를 투입하여 중화하는 단계를 포함하고,

상기 아미노페녹시 단량체는 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 공중합 아라미드 제조방법.

[화학식 1]



청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방향족 디아민은 파라페닐렌디아민을 포함하는, 공중합 아라미드 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 테레프탈로일계 단량체는 테레프탈로일 클로라이드, 테레프탈로일 브로마이드 및 테레프탈산으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종을 포함하는, 공중합 아라미드 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 방향족 디아민 단량체와 아미노페녹시 단량체는 혼합 용액 내의 단량체 전체에 대해 각각 22.5 내지 27.5몰% 및 22.5 내지 27.5몰% 포함하는, 공중합 아라미드 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 테레프탈로일계 단량체는 혼합 용액 내의 단량체 전체에 대해 45 내지 55몰% 포함하는, 공중합 아라미드 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 혼합 용액은 단량체 혼합물의 함량이 2 내지 9중량%의 함량으로 유기용매를 포함하는, 공중합 아라미드 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 혼합 용액을 제조하는 단계는

불활성 분위기 하에서 방향족 디아민 단량체 및 아미노페녹시 단량체를 유기 용매에 용해하여 단량체 용액을 제조하는 단계; 및

상기 단량체 용액에 테레프탈로일계 단량체를 투입하여 혼합용액을 제조하는 단계

를 포함하는, 공중합 아라미드 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 단량체 용액을 제조하는 단계는 20 내지 30℃의 온도에서 10분 내지 30분 동안 수행하는,

공중합 아라미드 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 축합중합 반응은 온도 0 내지 25℃에서 30분 내지 4시간 동안 수행하고,

상기 중화는 상기 중합용액의 온도를 30℃ 이상, 90℃ 이하에서 30분 내지 2시간 동안 수행하는, 공중합 아라미드 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 중화제는 CaO, $Ca(OH)_2$, Li_2O, 및 LiOH로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종을 포함하는, 공중합 아라미드 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 중화제는 중합 용액 전체 중량을 기준으로, 1.0 내지 1.4중량% 투입하는, 공중합 아라미드 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아마미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 크레졸로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종을 포함하는, 공중합 아라미드 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제9항 및 제11항 내지 제13항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 공중합 아라미드 중합체가 유기용매에 용해된 도프용액을 방사하여 섬유를 제조하는 단계;

를 포함하는 공중합 아라미드 섬유 제조방법.

청구항 15

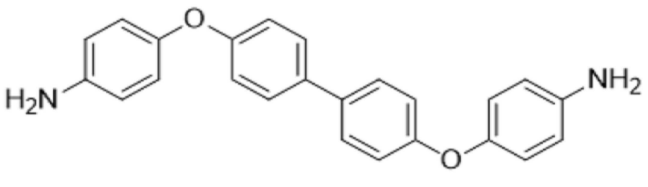
제14항에 있어서, 상기 도프용액은 파라-아라미드 중합체 함유 중합용액인 공중합 아라미드 섬유 제조방법.

청구항 16

방향족 디아민 단량체로부터 유래된 제1 구조, 아미노페녹시 단량체로부터 유래된 제2 구조 및 테레프탈로일계 단량체로부터 유래된 제3 구조를 포함하고,

상기 아미노페녹시 단량체는 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 공중합 아라미드 섬유.

[화학식 1]



청구항 17

제16항에 있어서, 상기 제1 구조, 제2 구조 및 제3 구조는 22.5 내지 27.5 : 22.5 내지 27.5 : 45 내지 55의 몰비를 갖는 것인 공중합 아라미드 섬유.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 공중합 아라미드 섬유는

질소환경 하에서 측정된 TGA 분석에 따른 중량손실 5% 및 중량손실 10%의 온도가 각각 490℃ 이상 및 500℃ 이상이고,

공기환경 하에서 측정한 TGA 분석에 따른 중량손실 5% 및 중량손실 10%의 온도가 각각 430℃ 이상 및 455℃ 이상인, 공중합 아라미드 섬유.

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 공중합 아라미드 섬유는 인장강도가 1.38GPa 이상인 공중합 아라미드 섬유.

청구항 20

제16항에 있어서, 상기 공중합 아라미드 섬유는 400℃의 온도에서 90분 동안 노출시 중량손실이 5% 이하인, 공중합 아라미드 섬유.

청구항 21

제16항에 있어서, 상기 공중합 아라미드 섬유는 70MPa 인장 하에 380℃에서 5℃/분의 승온속도로 420℃까지 승온하여 열처리하였을 때, 상기 열처리 전의 섬유의 길이에 대한 열처리 후의 섬유 길이의 변화율이 2% 미만인, 공중합 아라미드 섬유.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규 공중합 아라미드 및 이를 이용한 공중합 아라미드 섬유에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 공중합 아라미드 및 공중합 아라미드 섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 아라미드는 일반적으로 85몰% 이상의 아미드 결합이 두 개의 방향족 그룹과 직접 연결된 아미드계 합성 고분자로서, 방향족 폴리아미드를 뜻하는 용어로 잘 알려져 있다.

[0003] 아라미드는 분자 사슬의 구조적 특성, 즉, 벤젠고리에 붙은 아미드기의 위치에 따라서, 크게 유연한 굴곡성을 갖는 메타-아라미드(meta-aramid) 공중합체와 강직한 막대구조를 갖는 파라-아라미드(para-aramid)공중합체로 구분된다.

[0004] 이중에서, 메타-아라미드는 주사슬 구조가 메타 형태로 되어, 400℃ 이상의 내열성, 높은 인장강도, 전기 절연성, 내화학성을 가지고, 염색이 가능하기 때문에 이와 같은 특성이 요구되는 방염복, 방호복 등의 의류용으로 사용된다.

[0005] 한편, 폴리(파라-페닐렌테레프탈아미드)와 같은 파라-아라미드는 파라 형태로 되어 있어 밀도가 낮으면서도 500℃ 이상의 내열성, 인장강도, 인장탄성율, 전기절연성, 내약품성, 내화학성을 가지지만, 구조적 강직성에 의해 염색이 불가능하기 때문에 전기차, 우주항공 산업 등 고강도, 고성능이 요구되는 산업분야에서 고무나 수지와 같은 다양한 모재에 대한 보강재로 주로 적용되는 등, 재료의 특성으로 인해 사용처가 제한되고 있다.

[0006] 한편, 상기와 같은 파라-아라미드의 구조적 강직성과 함께, 강한 수소결합에 의해서 100% 황산에만 용해되는 특성을 가져, 제조 및 이용 공정상 위험성을 가지고 있다.

[0007] 한편, 고성능 아라미드 섬유로 알려져 있는 테이진 아라미드(Teijin Aramid) 사의 Technora®는 p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine, PPD), 3,4-옥시디아닐린(oxydianilne, 3,4-ODA) 및 테레프탈로일 클로라이드(Terephthaloyl chloride, TPC)의 축중합 반응에 의해 제조되는 것이다.

[0008] 상기 테이진 아라미드사의 Technora®는 고강도 물성을 유지하면서 3,4-ODA를 이용하고, 에테르기가 도입되어 기존 공중합 아라미드와 달리 구조적으로 유연하기 때문에, NMP와 같은 일반적인 유기용매에 용해시켜 용액방사할 수 있고, 다양한 분야에 적용될 수 있다.

[0009] 기존 파라-아라미드가 갖는 물성을 보유하면서 용액 방사가 가능한 신규한 공중합 아라미드 및 이를 이용한 공

중합 아라미드 섬유의 필요성이 강하게 요구되고 있다.

발명의 내용

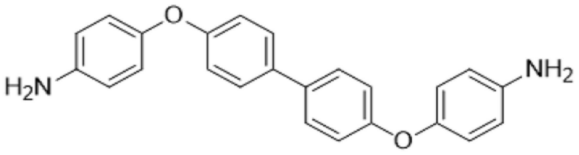
해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 아미노페녹시 기반의 신규 단량체 구조를 포함한 용액방사성이 용이한 신규 아라미드 중합체의 분자 구조를 제안하고, 섬유 방사가 가능한 유기용매 기반의 중합 용액을 제조하는 방법과 고내열성 공중합 아라미드 섬유를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 일 견지로서 공중합 아라미드 제조방법을 제공하며, 본 발명에 따른 공중합 아라미드 제조방법은 유기용매에 방향족 디아민 단량체, 아미노페녹시 단량체 및 테레프탈로일계 단량체를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합 용액을 축합중합 반응하여 공중합 아라미드를 포함하는 중합용액을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 아미노페녹시 단량체는 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0012] [화학식 1]

[0013] 

[0014] 상기 방향족 디아민은 파라페닐렌디아민을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 테레프탈로일계 단량체는 테레프탈로일 클로라이드, 테레프탈로일 브로마이드 및 테레프탈산으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종을 포함할 수 있다.

[0016] 상기 방향족 디아민 단량체와 아미노페녹시 단량체는 혼합 용액 내의 단량체 전체에 대해 각각 22.5 내지 27.5 몰% 및 22.5 내지 27.5몰% 포함할 수 있다.

[0017] 상기 테레프탈로일계 단량체는 혼합 용액 내의 단량체 전체에 대해 45 내지 55몰% 포함할 수 있다.

[0018] 상기 혼합 용액은 단량체 혼합물의 함량이 2 내지 9중량%의 함량으로 유기용매를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 혼합 용액을 제조하는 단계는 불활성 분위기 하에서 방향족 디아민 단량체 및 아미노페녹시 단량체를 유기용매에 용해하여 단량체 용액을 제조하는 단계; 및 상기 단량체 용액에 테레프탈로일계 단량체를 투입하여 혼합 용액을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 단량체 용액을 제조하는 단계는 20 내지 30℃의 온도에서 10분 내지 30분 동안 수행할 수 있다.

[0021] 상기 축합중합 반응은 온도 0 내지 25℃에서 30분 내지 4시간 동안 수행할 수 있다.

[0022] 상기 중합용액에 중화제를 투입하여 중화하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0023] 상기 중화제는 CaO, $Ca(OH)_2$, Li_2O, 및 LiOH으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종을 포함할 수 있다.

[0024] 상기 중화제는 중합 용액 전체 중량을 기준으로, 1.0 내지 1.4중량% 투입할 수 있다.

[0025] 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아마미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 크레졸로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종을 포함할 수 있다.

[0026] 본 발명은 또한 공중합 아라미드 섬유의 제조방법을 제공하며, 본 발명에 의해 제공되는 방법은 상기한 공중합 아라미드의 제조방법 중 적어도 하나의 방법으로 제조된 파라-아라미드 중합체가 유기용매에 용해된 상기 도프용액을 방사하여 섬유를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0027] 상기 도프용액은 파라-아라미드 중합체 함유 중합용액일 수 있다.

[0028] 본 발명은 또한 공중합 아라미드 섬유를 제공하며, 상기 섬유는 방향족 디아민 단량체로부터 유래된 제1 구조,

아미노페녹시 단량체로부터 유래된 제2 구조 및 테레프탈로일계 단량체로부터 유래된 제3 구조를 포함한다.

[0029] 상기 제1 구조, 제2 구조 및 제3 구조는 22.5 내지 27.5 : 22.5 내지 27.5 : 45 내지 55의 몰비를 가질 수 있다.

[0030] 상기 공중합 아라미드 섬유는 질소환경 하에서 측정된 TGA 분석에 따른 중량손실 5% 및 중량손실 10%의 온도가 각각 490℃ 이상이고, 500℃ 이상이며, 공기환경에서 측정한 TGA 분석에 따른 중량손실 5% 및 중량손실 10%의 온도가 각각 430℃ 이상이고, 455℃ 이상일 수 있다.

[0031] 또, 상기 공중합 아라미드 섬유는 인장강도가 0.9GPa 이상일 수 있다.

[0032] 또한, 상기 공중합 아라미드 섬유는 400℃의 온도에서 90분 동안 노출시 중량손실이 5% 이하일 수 있다.

[0033] 나아가, 본 발명의 공중합 아라미드 섬유는 70MPa의 인장 하에 380℃에서 5℃/분의 승온속도로 420℃까지 승온하여 열처리하였을 때, 상기 열처리 전의 섬유의 길이에 대한 열처리 후의 섬유 길이의 변화율이 2% 미만일 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따르면, 새로운 단량체를 도입하여 기존 용액방사 공정 하에서 방사성이 우수한 신규 공중합 아라미드 섬유를 제조할 수 있으며, 이에 의해 제조된 공중합 아라미드 섬유는 종래의 파라-아라미드 섬유가 갖는 물성과 비교하여 동등 이상의 성능을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 공중합 아라미드 섬유를 제조하는 공정을 개략적으로 나타내는 공정도이다.

도 2는 본 발명에 따른 공중합 아라미드를 제조하는 일 예에 있어서의 공정 및 조건을 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 공중합 아라미드 섬유의 제조공정의 일 예를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 4는 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 얻어진 방사 도프용액을 촬영한 사진이다.

도 5는 실시예 1에서 얻어진 공중합 아라미드 도프용액의 방사성을 평가하기 위해 Rheometer 장비를 이용하여 30, 50, 80℃에서의 유변물성을 분석하여 온도에 따른 도프용액의 용액 거동을 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 1 및 비교예 1에서 얻어진 각 공중합 아라미드 섬유에 대해 Thermogravimetric analysis (TGA) 장비를 이용하여 질소환경에서 800℃까지의 TGA 분석을 수행하여 온도에 따른 중량변화를 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 1 및 비교예 1에서 얻어진 각 공중합 아라미드 섬유에 대해 TGA 장비를 이용하여 공기환경에서 800℃까지의 TGA 분석을 수행하여 온도에 따른 중량변화를 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 1에서 얻어진 공중합 아라미드 섬유에 대해 TGA 장비를 이용하여 질소 환경에서 200, 300, 400℃에서 시간에 따른 섬유의 중량손실 변화를 나타낸 그래프이다.

도 9는 실시예 1에서 얻어진 공중합 아라미드 섬유에 대해 질소환경의 가열로(Furnace)를 이용하여 기계적 인장이 부여된 환경에서 열처리(Heat treatment)한 후의 섬유 길이의 변화 결과를 나타낸 그래프이다.

도 10은 실시예 1에서 얻어진 공중합 아라미드 섬유 30개에 대해, 만능시험기(Universal Testing Machine, UTM 사제)를 이용하여 측정된 인장강도(Tensile strength) 및 Elongation, Modulus 및 선형 밀도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명은 아미노페녹시 기반의 신규 단량체 구조를 포함한 용액방사성이 용이한 신규 아라미드 중합체를 제공하고, 섬유 제조가 가능한 유기용매 기반의 중합 용액을 제조하는 방법과 고내열성 공중합 아라미드 섬유를 제공한다.

[0037] 본 발명에서 제공하는 공중합 아라미드 섬유는 방향족 디아민 단량체로부터 유래된 제1 구조, 아미노페녹시 단량체로부터 유래된 제2 구조 및 테레프탈로일계 단량체로부터 유래된 제3 구조를 포함한다.

[0038] 상기 공중합 아라미드 섬유는 공중합 아라미드를 포함하는 도프용액을 방사하여 제조될 수 있는 것으로서,

먼저, 상기 공중합 아라미드를 제조하는 방법에 대해 설명한다.

[0039] 도 1은 본 발명의 공중합 아라미드 섬유를 제조하는 공정을 개략적으로 나타내는 것으로서, 이하, 도 1을 참고하여 본 발명의 방법을 구체적으로 설명한다.

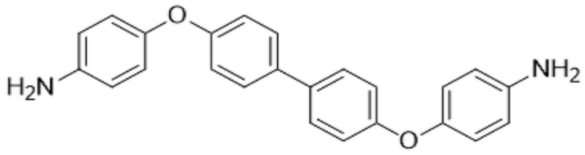
[0040] 본 발명에 따르면, 유기용매에 방향족 디아민 단량체, 아미노페녹시 단량체 및 테레프탈로일 단량체를 투입하여 용해하여 단량체 혼합 용액을 제조하는 단계를 포함한다. 보다 구체적으로는 도 1에 나타낸 바와 같이, 유기용매에 방향족 디아민 단량체 및 아미노페녹시 단량체를 투입하여 용해하고, 이어서, 테레프탈로일 단량체를 투입한 후에 축합중합 반응시킬 수 있다.

[0041] 상기 방향족 디아민 단량체는 페닐렌디아민을 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 페닐렌디아민은 파라페닐렌디아민(PPD, 1,4-페닐렌디아민)을 사용할 수 있다.

[0042] 상기 방향족 디아민 단량체는 상기 단량체 혼합 용액에 포함된 단량체의 전체 몰에 대해 20 내지 30몰% 또는 바람직하게는 22.5 내지 27.5몰% 포함할 수 있으며, 가장 바람직하게는 25몰% 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 신규 공중합 아라미드를 제조함에 있어서, 상기 3,4'-옥시디아닐린 대신 아미노페녹시 단량체를 포함하며, 보다 구체적으로는 다음 화학식 1로 표시되는 4,4-비스(4-아미노페녹시비페닐)(BABP)의 아미노페녹시 단량체를 포함한다.

[0044] [화학식 1]

[0045] 

[0046] 상기 화학식 1의 아미노페녹시 단량체는 종래 테크노라의 중합에 사용된 3,4-옥시디아닐린에 비해 보다 긴 구조를 가지고, 에테르기(-O-)를 많이 포함하고 있어, 유기용매에 대한 용해도 및 방사성을 향상시킬 수 있다. 또한, 분자구조에 포함된 바이페닐 구조에 의해 결정화도를 높일 수 있고, 이로 인해 고온에서 치수안정성을 향상시킬 수 있다.

[0047] 따라서, 상기 화학식 1의 아미노페녹시 단량체를 포함함으로써 종래의 테크노라 섬유가 가지고 있는 고내열성, 고강도 및 높은 기계적 안정성 등의 물성을 동등 이상으로 갖는 공중합 아라미드 섬유를 제공할 수 있다.

[0048] 나아가, 상기와 같은 아미노페녹시 단량체를 포함하는 공중합 아라미드는 일반적인 유기용매에 대한 용해성을 가져, 섬유를 제조하는 과정에서 도프용액 제조를 위해 황산에 용해하는 공정이 요구되지 않아, 공정상 안전성을 확보할 수 있다.

[0049] 상기 아미노 페녹시 단량체는 상기 혼합용액에 포함된 단량체의 전체 몰에 대해 20 내지 30몰%, 바람직하게는 22.5 내지 27.5몰% 포함할 수 있으며, 가장 바람직하게는 25몰% 포함할 수 있다.

[0050] 다른 구현예로서, 상기 방향족 디아민 단량체와 아미노페녹시 단량체는 이에 한정하는 것은 아니지만 방향족 디아민 단량체 1몰에 대해 0.75 내지 1.25의 몰비로 혼합할 수 있고, 보다 바람직하게는 1:0.9 내지 1.1의 몰비, 가장 바람직하게는 1 : 1의 몰비로 혼합할 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 상기 아미노페녹시 단량체의 함량이 보다 적게 포함되면 방향족 디아민의 비율이 늘어나 NMP 기반 중합에서 용해도 저하나 중합도가 감소하는 문제가 있고, 반면, 아미노페녹시 단량체의 함량이 과다하게 포함되면 단량체에 포함된 바이페닐에 의한 공중합 아라미드 고분자 사슬의 강직성과 분자간 인력으로 인해 고분자 결정화도가 매우 높아져 방사에 적합한 중합 용액을 얻는데 어려움이 있다.

[0051] 상기 각 단량체가 혼합된 단량체 혼합물을 용해하는 유기용매로는 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아마미드(DMF), 크레졸로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종을 들 수 있다. 상기 유기용매는 잔존 수분 함량은 70ppm 이하인 것이 바람직하다. 유기 용매 내의 잔존 수분 함량이 70ppm을 초과하면 중합도가 낮고 중합 재현성 문제를 야기할 수 있다.

[0052] 상기 유기 용매는 단량체 혼합물의 함량이 2 내지 9중량%, 보다 구체적으로는 2 내지 7중량%, 3 내지 5중량% 또는 3 내지 4중량%가 되도록 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 3.1 내지 3.6중량%, 더욱 더 바람직하게는 3.17 내지 3.37중량%가 되도록 투입할 수 있다. 상기 단량체 혼합물의 함량이 2.00중량% 미만이면 도프용액에

고형분의 함량이 지나치게 낮거나 중합도가 떨어져 높은 분자량의 중합 용액을 제조할 수 없다.

[0053] 상기 유기 용매에 단량체 혼합물을 용해함에 있어서는 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, 20 내지 30℃의 온도에서, 5분 내지 30분 동안 수행할 수 있으며, 이에 의해 단량체가 용해된 단량체 용액을 얻을 수 있다. 일 예로서, 상온(25℃)에서 30분 동안 유지하여 상기 단량체들을 유기용매에 용해하여 단량체 용액을 제조할 수 있다.

[0054] 상기 단량체 용액에 테레프탈계 단량체 화합물을 투입하는 단계를 포함한다. 상기 테레프탈계 단량체 화합물은 테레프탈로일 클로라이드(Terephthaloyl Chloride, 테레프탈로일 브로마이드(Terephthaloyl Bromide) 및 테레프탈산(Terephthalic Acid)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 일종을 사용할 수 있다.

[0055] 상기 테레프탈계 단량체 화합물은 상기 제조된 단량체 용액 내에 포함된 단량체 전체 몰에 대해 40 내지 60몰%, 예를 들어, 45 내지 55몰%, 47.5 내지 52.5몰%의 함량으로 포함할 수 있으며, 가장 바람직하게는 상기 단량체 혼합 용액 내의 댠량체 전체 몰에 대해 50몰%의 함량으로 포함할 수 있다. 상기 테레프탈계 단량체 화합물의 투입량이 상기 범위 미만인 경우에는 중합도가 떨어져 분자량이 낮고 점도가 낮은 도프용액이 중합되는 문제가 있고, 초과하는 경우에는 미반응 테레프탈로일계 단량체 잔존하는 문제가 있다.

[0056] 일 예로서, 상기 단량체 혼합 용액은 방향족 디아민 단량체, 아미노페녹시 단량체 및 테레프탈계 단량체를 1:1:2의 몰비로 포함할 수 있다.

[0057] 상기 테레프탈계 단량체는 상기 단량체 용액을 냉각한 후에 투입할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기용매에 방향족 디아민 단량체 및 아미노페녹시 단량체가 용해된 단량체 용액을 0 내지 25℃의 범위로 냉각한 후에, 보다 구체적으로는 0℃ 이상, 1℃ 이상, 2℃ 이상 또는 3℃ 이상이고, 25℃ 이하, 22℃ 이하, 20℃ 이하, 18℃ 이하, 17℃ 이하 또는 15℃ 이하의 범위로 냉각한 후에 상기 테레프탈계 단량체를 투입할 수 있다.

[0058] 이와 같이, 방향족 디아민 단량체, 아미노페녹시 단량체 및 테레프탈로일계 단량체가 모두 투입된 상태에서 중합반응을 수행하여 중합용액을 얻을 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 중합반응은 불활성 분위기, 더욱더 구체적으로는 질소 분위기 하에서 수행할 수 있다.

[0059] 상기 중합반응 질소환경이 아닌 공기 중에서 중합용액 제조시 방향족 디아민 단량체의 산화나 공기 중 포함된 잔존수분에 의해 중합도가 낮아 점도가 충분히 확보되지 못한 중합용액이 제조되거나 중합재현성에 문제가 생길 수 있다. 따라서, 상기 단량체 용액 및 혼합 용액은 불활성 분위기에서 제조할 수 있다.

[0060] 상기 중합반응은 질소환경에서 상기 테레프탈계 단량체가 투입된 온도에서 30분 내지 180분의 시간 동안 수행할 수 있다. 제1 중합반응의 시간이 상기 범위를 벗어나 너무 짧은 경우에는 중합도가 낮아 중화공정에서 추가 화학반응의 문제가 있으며, 180분을 초과하여 수행하는 경우에는 점도가 지나치게 높아지거나 겔이 형성되는 문제가 있다.

[0061] 이에 특별히 한정하는 것은 아니지만, 중화반응은 교반기에 의한 교반 하에서 수행될 수 있는데, 교반기에 인가되는 토크가 빠르게 상승하는 경우에는 중합체의 점도가 높아져서 나타나는 현상으로 중합반응을 종결하는 시점으로 판단할 수 있으며, 다음 단계인 중화반응을 수행할 수 있다.

[0062] 상기 중합반응은 상기한 바와 같이 교반 하에서 수행할 수 있으며, 구체적으로는, 이에 한정하는 것은 아니지만, 150 내지 300 rpm의 교반 속도로 수행할 수 있다. 가장 바람직하게는 180 내지 250rpm, 예를 들어, 190 내지 220rpm으로 수행할 수 있다. 교반속도가 150rpm 미만인 경우 중합도가 떨어져 분자량이 낮은 중합용액이 제조되는 문제가 있고, 300 rpm을 초과하는 경우 중합용액의 점도가 매우 높아져 방사가 어려운 중합용액이 제조된다.

[0063] 본 발명에 있어서, 상기 중합반응에 의해 공중합 아라미드를 제조한 후에 중합용액에 대해 중화반응을 수행하는 단계를 포함한다. 상기 중화반응은 축합중합 반응에 따라 생성된 HCl 등의 부산물을 중화시키기 위한 것이다. 한편, 상기 중화 후에는 염화물과 같은 부산물이 생성되는데, 이러한 부산물은 중합용액 내부에서 이온화되어, 공중합 아라미드의 용해도를 상승시키는데 기여할 수 있다.

[0064] 예를 들어, 상기 중합반응 단계에서 반응이 종료된 후에, 중합용액의 온도를 상승시키고, 상기 중합반응에서 생성된 부산물인 HCl의 당량에 따라 상기 얻어진 공중합 아라미드를 포함하는 중합용액에 중화제를 투입하여 중화반응을 수행할 수 있다.

[0065] 다른 예로서, 상기 중화제를 중합반응 이전에 단량체와 함께 투입하여 중합반응과 동시에 중화반응을 유도할 수

도 있다. 다만, 이 경우 중합과정에서 중합반응을 저해하는 수분이 지속적으로 생성되어 중합도가 낮아질 수 있으며, 방사에 부적합한 중합용액이 제조될 수 있는바, 생성되는 수분을 제거하는 공정이 요구될 수 있다.

[0066] 상기 중화제로는 특별히 한정하지 않으며, 예를 들어, 수산화칼슘($Ca(OH)_2$), 산화칼슘(CaO), 산화리튬(Li_2O) 및 수산화리튬(LiOH)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 중화제를 투입함으로써 수행할 수 있다.

[0067] 상기 중화제는 특별히 한정하지 않으나, 중합 용액 전체 중량에 대해 1.0 내지 1.4중량%, 보다 구체적으로는 1.1 내지 1.3중량%의 함량으로 투입할 수 있으며, 가장 바람직하게는 1.20 내지 1.23중량%의 함량을 투입할 수 있다.

[0068] 상기 중화제는 이에 한정하는 것은 아니지만, 상기 반응용액의 온도를 30℃ 이상, 90℃ 이하의 범위로 승온하여 투입할 수 있다. 보다 구체적으로는 50℃ 이상, 80℃ 이하의 온도로 승온하여 상기 중화제를 투입할 수 있다. 상기 중화제의 투입 온도가 30℃ 미만의 온도에서 수행하는 경우 용액의 유동성이 낮아 중화가 잘되지 않는 문제가 있으며, 90℃ 초과의 온도에서 수행하는 경우에는 용액의 변색 문제가 있다.

[0069] 이때, 중화반응은 중화가 충분히 이루어질 만큼 시간을 부여할 수 있는 것으로서, 특별히 한정하지 않으나, 30분 이상 수행할 수 있으며, 예를 들어, 30분 내지 2시간, 보다 구체적으로는, 30분 이상 60분 이하의 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 중화반응 시간이 10분 미만으로 짧은 경우에는 잔존 HCl에 의한 피해가 야기될 수 있다.

[0070] 상기와 같은 중합반응에 의해 축합중합 반응이 일어날 수 있다. 본 발명에 따른 공중합 아라미드의 제조방법의 일 예를 도 2에 개략적으로 나타내었다. 예를 들어, 방향족 디아민 단량체와 아미노페녹시 단량체를 상온(25℃)에서 유기용매에 투입하고, 30분 동안 교반하여 용해하여 단량체 용액을 제조하고, 상기 단량체 용액을 5℃로 냉각한 상태에서 테레프탈로일 클로라이드를 투입하고 90분 동안 축합 중합반응시켜 공중합 아라미드를 제조하고, 이어서 상기 공중합 아라미드를 포함하는 반응용액을 60℃로 승온한 후 수산화칼슘을 중화제로 투입하여 60분 동안 중화반응을 수행함으로써 공중합 아라미드를 제조할 수 있다.

[0071] 구체적으로, 방향족 디아민 단량체로 파라페닐렌디아민(PPD)을 사용하고, 아미노페녹시 단량체로 1,4'-비스(4-아미노페녹시)벤젠(BABP)을 사용하고, 테레프탈로일계 단량체로 테레프탈로일 클로라이드(TPC)를 사용한 경우를 예로 들면, PPD 및 BAB의 아민기($-NH_2$)가 테레프탈로일 클로라이드의 아실클로라이드(acyl chloride, -C=O-Cl)기와 반응하여 HCl 부산물을 생성하고, 아미드기를 형성하며, 중화제로 사용된 수산화칼슘($Ca(OH)_2$) 또는 산화칼슘(CaO)에 의해 HCl 부산물이 중화되어 $CaCl_2$와 H_2O를 생성함으로써 축합중합이 완료되어 공중합 아라미드를 얻을 수 있다.

[0072] 본 발명에 따른 공중합 아라미드를 포함하는 중합용액에는 상기 $CaCl_2$와 같은 중화반응 부산물을 포함한다. 상기 중화반응 부산물은 NMP 등과 같은 유기 용매 내에서의 공중합 아라미드의 용해를 촉진하는데 기여할 수 있으며, 또한 상기 부산물은 무기염으로서 도프용액 내에서 이온화되어 아미드기의 케톤기(-C=O)에 붙어 아미드기의 수소 결합을 감소시켜 점도를 낮추는데 기여할 수 있다. 이를 통해 중합도가 높은 고분자의 용해도를 향상시킬 수 있고, 미세 노즐을 통한 섬유방사 공정이 가능해진다.

[0073] 상기 중화반응 부산물로서 무기염은 공중합 아라미드를 포함하는 중합용액 내에 1.0 내지 1.5중량%의 함량으로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 1.2 내지 1.3중량%의 함량으로 포함할 수 있다. 상기 무기염의 함량이 1.5중량%를 초과하는 경우에는 NMP 회수공정 단계에서 고순도 NMP를 회수하기 어려운 문제가 있다.

[0074] 상기 얻어진 공중합 아라미드는 이에 한정하는 것은 아니지만, 100 kDa 이상 500 kDa 이하의 수평균분자량을 가질 수 있다. 보다 구체적으로는 150 kDa 이상 200 kDa의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 상기 얻어진 공중합 아라미드의 분자량이 100 kDa 미만인 경우 중합용액의 점도가 낮아 방사에 적합하지 않거나 기계적 물성이 취약한 섬유가 얻어질 수 있고, 500 kDa 초과하는 경우 결정성이 매우 높아 높은 방사 난이도를 나타낼 수 있다.

[0075] 상기 제조된 중합용액을 도프용액으로 사용하여 공중합 아라미드 섬유를 제조할 수 있다. 상기 중합 용액을 도프용액으로 사용함에 있어서, 상기 중합용액은 이에 한정하는 것은 아니지만, 방사온도, 예를 들어, 50℃ 내지 80℃ 범위에서의 점도가 50 Pa·s 내지 200 Pa·s, 보다 구체적으로는 100 Pa·s 내지 200 Pa·s의 점도를 갖는 것이 바람직하다. 상기 도프용액의 점도가 200 Pa·s를 초과하는 경우 방사노즐에서 도프용액이 막히게 되어 섬유를 얻기 어려운 문제가 있다.

[0076] 한편, 상기 얻어진 공중합 아라미드는 중합을 위해 투입된 아미노페녹시 단량체에 의해, 용해도가 높은 고중합도의 공중합 아라미드를 얻을 수 있다. 또한, 별다른 수소결합을 위한 첨가제 없이 고분자 자체에서 수소결합을

형성할 수 있어 인장강도 및 내열성을 향상시킬 수 있다. 특히, 내열성의 경우, 5% 중량감소되는 온도가 490℃ 이상을 나타내어, 종래 3,4-옥시디아닐린을 포함하여 제조된 공중합 아라미드 보다 우수한 특성을 가질 수 있다.

[0077] 나아가, 상기 생성된 공중합 아라미드는 고분자 사슬 내 케톤기(C=O)와 에테르기(-O-)를 포함하는데, 상기 화학구조는 NMP, DMAc, DMSO 등 대표적인 유기용매들에 고분자가 용해될 수 있도록 도울 수 있다. 따라서, 공중합 아라미드 섬유를 제조하기 위한 도프용액을 제조함에 있어서 황산을 사용할 필요가 없고, 일반적인 유기용매를 사용할 수 있으며, 나아가, 상기 공중합 아라미드를 포함하는 중합 용액을 도프용액으로 사용하여 방사공정에 의해 공중합 아라미드 섬유를 제조할 수도 있다.

[0078] 또한, 본 발명에 의해 얻어지는 공중합 아라미드 섬유는 고분자 사슬 내에 에테르기(-O-)를 포함하며, 상기 에테르기는 고분자 사슬이 회전할 수 있는 특성을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 공중합 아라미드 섬유는 상기 에테르기에 의해 유기용매에 대한 용해도 및 방사용이성을 높일 수 있다. 또한 분자구조에 포함된 바이페닐에 의해 분자간 적층과 이로 인한 결정화도를 높이고 고온에서 수치안정성을 향상시킬 수 있다.

[0079] 본 발명에 의해 얻어진 상기 공중합 아라미드를 사용하여 섬유를 제조할 수 있으며, 상기 공중합 아라미드가 유기용매에 용해된 중합용액을 방사함으로써 공중합 아라미드 섬유는 제조할 수 있다.

[0080] 앞서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 공중합 아라미드는 아미노페녹시 단량체를 사용하여 제조되는 것으로서, 고분자 사슬 내에 포함된 에테르기(-O-)에 의해 유기용매들에 공중합 아라미드가 용이하게 용해될 수 있는 특징을 갖는다. 따라서, 상기 공중합 아라미드를 유기용매에 용해하여 도프용액으로 사용할 수 있고, 나아가, 공중합 아라미드를 포함하는 중합용액을 상기 도프용액으로 사용하여 방사함으로써 공중합 아라미드 섬유를 제조할 수 있다.

[0081] 공중합 아라미드 섬유는 통상적인 방사수단에 의해 제조할 수 있는 것으로서, 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, 상기 도프용액을 방사노즐을 통해 필라멘트 형태로 방사하는 단계; 상기 방사된 도프를 응고 및 수세하여 필라멘트를 얻는 단계; 얻어진 필라멘트를 고온에서 후 연신하는 단계를 포함한다.

[0082] 본 발명에 따른 공중합 아라미드를 포함하는 도프용액을 사용하여 공중합 아라미드 섬유를 제조하는 방법에 대해서는 도 3에 개략적으로 나타내었다.

[0083] 도 3에 나타낸 바와 같이, 도프용액을 방사장치의 방사노즐(방사 노즐: 8 내지 12홀, 방사노즐 지름=150 내지 200㎛)을 통해 필라멘트 형태로 공기 중에 방사하여 물 100% 비율로 포함하는 20 내지 30℃의 온도의 응고욕으로 배출할 수 있다.

[0084] 상기 응고된 필라멘트를 복수개 집속하여 세정함으로써 섬유를 제조할 수 있다. 상기 세정은 이에 한정하는 것은 아니지만, 제1, 제2 및 제3 세정조로 구성된 세정수단을 연속적으로 통과시켜 세정할 수 있다. 이때, 상기 세정조는 물을 포함하며, 예를 들어 20 내지 30℃의 온도를 가질 수 있다. 이때, 연신율은 특별히 한정하지 않으나, 1.0 이상, 예를 들어, 1.0 내지 3.0, 또는 1.2 내지 2.5, 또는 1.5 내지 2.0일 수 있다.

[0085] 상기 세정된 섬유는 고온에서 후연신 공정을 진행한다. 상기 후연신 공정을 위해 상기 섬유는 400 내지 500℃, 또는 440 내지 480℃의 온도를 가질 수 있다. 이때, 상기 공중합 아라미드 섬유는 특별히 한정하지 않으나, 1.0 이상, 예를 들어, 1.0 내지 9.0, 또는 3.0 내지 7.5의 연신율로 후연신 공정이 수행될 수 있다.

[0086] 본 발명에 의해 얻어진 공중합 아라미드 섬유는 유연한 고분자 체인 구조를 가지며, 이로 인해 유기용매에 대한 용해도 및 방사용이성을 가지며 또한, 바이페닐기에 의해서 고내열성 및 고온 수치안정성을 가진다

[0087] 구체적으로, 본 발명에 따른 공중합 아라미드 섬유는 TGA 분석결과, 중량손실(Td) 5%일 때의 온도가 400℃ 이상, 보다 구체적으로 450℃ 이상이고, Td 10%일 때의 온도가 470℃ 이상, 보다 구체적으로 480℃ 이상으로 우수한 열적 특성을 가질 수 있다. 또한, 400℃ 이상의 온도 하에서 80분 이상 노출 시 중량손실이 5% 미만을 가질 수 있다.

[0088] 본 발명에 따른 공중합 아라미드 섬유는 점탄성 분석(Dynamic Mechanical Analyzer, DMA) 및 고온 수치안정성 분석 결과, 유리전이온도(Tg)가 250℃ 이상, 보다 구체적으로는 280℃ 이상일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 공중합 아라미드 섬유는 고온에서 높은 수치안정성을 가질 수 있으며, 예를 들어, 45 내지 70 MPa 인장강도 하에서 380℃ 지점에서 420℃ 지점까지 분당 5℃의 속도로 승온하여 열처리하였을 때 380℃ 지점에서의 섬유길이에 대한 420℃에서의 섬유길이의 증가폭이 2% 미만일 수 있다. 예를 들어, 섬유길의 변화량은 1.8% 이하일 수

있고, 보다 구체적으로는 1.78% 이하일 수 있다.

[0089] 나아가, 본 발명에 따른 공중합 아라미드 섬유는, 이에 한정하는 것은 아니지만, 1.0GPa 이상의 인장강도를 가질 수 있으며, 보다 구체적으로는 1.0 내지 1.6GPa, 1.2 내지 1.5GPa, 또는 1.3 내지 1.4GPa의 값을 가질 수 있다. 또한 20.0 내지 40.0GPa 탄성계수를 가지며, 보다 구체적으로는 25.0 내지 30.0GPa 탄성계수 값을 가진다.

[0090] 따라서, 본 발명에 의해 제공되는 공중합 아라미드 섬유는 유기용매에 대한 용해성이 높아 방사에 용이한 도프용액을 획득할 수 있으며, 고강도의 고내열성 섬유 및 고온에서 수치안정성을 가진 섬유를 생산할 수 있다.

[0091] 본 발명에서 제공되는 공중합 아라미드 섬유는 터보 호스, 고압 호스, 타이밍 및 V-벨트 및 기타 보강제의 소재로 활용될 수 있다.

[0092] **실시예**

[0093] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 보다 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예는 본 발명에 대한 일 예로서, 이에 의해 본 발명을 한정하고자 하는 것이 아니다.

[0094] **실시예 1**

[0095] 질소가 지속적으로 주입되어 질소 분위기로 유지되는 상온(25℃)의 반응조에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 300g 투입하고, 그 후에 p-페닐렌디아민(PPD) 26.6mmol과 4,4-비스(4-아미노페녹시비페닐)(BABP) 26.6mmol을 투입한 후, 200rpm의 속도로 약 30분간 교반하여 투입된 단량체를 모두 용해하여 단량체 용액을 제조하였다.

[0096] 이어서 상기 단량체 용액이 담긴 반응조를 10분에 걸쳐 0℃로 냉각하여 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 53.2mmol을 첨가한 후, 90분 동안 중합하였다.

[0097] 중합 완료 후에, 상기 반응조 온도를 60℃까지 약 30분에 걸쳐 승온한 후, $Ca(OH)_2$ 중화제 53.2mmol를 투입하고 한시간 동안 유지하여 중화하였다.

[0098] 이에 의해 얻어진 공중합 아라미드를 포함하는 방사 도프용액을 촬영하여 도 4(P5)에 나타내었으며, 상기 얻어진 도프용액에 대한 수평균 분자량 및 점도를 각각 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0099]

도프용액 온도(℃)	분자량(Mn/PDI)	점도(Pa.s)
30	149,900/3.12	1826.7
50		692.2
80		164.5

[0100] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 얻어진 도프용액 내의 공중합 아라미드는 150 kDa의 수평균분자량을 가짐을 알 수 있다.

[0101] 상기 중화 반응 종료 후 얻어진 공중합 아라미드를 함유하는 중합용액(60℃, 320 Pa·s)을 방사장치(방사 노즐: 12홀, 방사노즐 지름 = 200㎛)에 공급하고, 방사 기어 펌프를 운전하여 필라멘트 형태로 방사하였다. 이때, 토출 속도 및 토출 온도는 아래 표 2에 나타낸 바와 같이 설정하였다.

[0102] 상기 방사된 필라멘트를 20℃의 물이 담지된 3개의 세정조에 연신비 1.5 내지 2.0으로 연속적으로 공급한 후, 권취하여 1차 공중합 아라미드 섬유를 얻었다. 이후 해당 섬유는 460℃ 환경에서 연신비 3.0 내지 9.0으로 고온 연신하여 최종 공중합 아라미드 섬유를 얻는다.

[0103] 상기 얻어진 공중합 아라미드 섬유 제조 공정 조건을 표 2에 정리하였다. 표 2에서 RT는 실온(Room Temperature, 25℃)를 나타낸다.

[0104] **비교예 1**

[0105] 4-비스(4-아미노페녹시)벤젠(BAB)를 4,4-비스(4-아미노페녹시)비스페놀(BABP) 대신에 사용하고, 구체적인 방사 조건(토출속도 및 토출온도) 및 연신율을 표 2에 나타낸 바와 같이 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 공중합 아라미드 섬유를 제조하였다.

[0106] 비교예 1에서는 노즐에서 보다 원활하게 방사를 위해 토출온도를 상승시켜 도프용액의 점도를 300Pa·s 이하로

조절하였으며, 이에 의해 얻어진 방사 도프용액을 촬영하여 도 4(P6)에 나타내었다.

[0107] **비교예 2**

[0108] 4,4-비스(4-아미노페녹시비페닐)(BABP) 대신에 3,4'-옥시디아닐린(3,4'-ODA)을 사용하고, 구체적인 방사조건(토출속도 및 토출온도) 및 연신율(SDR: Spun Draw Ratio, TDR: Total Draw Ratio)을 표 2에 나타낸 바와 같이 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 공중합 아라미드 섬유를 제조하였다.

[0109] 비교예 2에서는 노즐에서 보다 원활하게 방사를 위해 토출온도를 상승시켜 도프용액의 점도를 300Pa·s 이하로 조절하였으며, 이에 의해 얻어진 방사 도프용액을 촬영하여 도 4(P7)에 나타내었다.

표 2

[0110]

	토출속도 (m/min)	토출온도 (℃)	SDR	고온연신		
				Winding 속도(m/min)	TDR	온도(℃)
실시예1	2	60	2.0	12.0	6.0	460
비교예1	6	RT	1.5	N/A	N/A	N/A
비교예2	4	70	2.0	12.0	6.0	460

[0111] **[물성 평가]**

[0112] **Rheology 분석**

[0113] 실시예 1에서 얻어진 공중합 아라미드 도프용액의 방사성을 평가하기 위해 Rheometer 장비를 이용하여 공중합 아라미드 도프용액의 각 30, 50, 80℃ 유변물성을 분석하고, 방사가능성을 분석하여 온도에 따른 도프용액의 용액 거동을 도 5에 나타내고, 도프용액의 30, 50 및 80℃에서의 도프용액 방사성에 대한 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

[0114]

온도(℃)	η' at 0.05rad/s (Pa·s)	G'/G" cross-over frequency (rad/s)	G' at cross-over point (Pa)	Cole-Cole plot slope
30	1826.7	8.3	1796.3	1.38
50	692.2	30.0	2369.9	1.39
80	16.62	139.0	3249.4	1.46

[0115] 상기 표 3에서의 실험결과는 모두 동적각속도 분석법(dynamic frequency sweep test)으로부터 도출된 것으로, 각속도(angular frequency)의 범위는 0.05 내지 500rad/s, 전단 변형률(shear stain)은 5%의 조건으로 고정한 후 세 온도(30, 50 및 80℃)에서 각각 측정하였다. η' at 0.05rad/s는 측정된 각속도 범위 중 0.05rad/s 각속도 조건에서의 점도(단위: Pa·s)를 나타내고, G'은 탄성을 나타내며, G"은 점성을 나타내고, G'/G" Crossover frequency (크로스오버 주파수)는 각 측정 온도에서 0.05 내지 500rad/s의 유변측정 범위 내에서 G'이 G"보다 커지는 크로스오버가 나타나는 경우 그 지점의 각속도 값을 나타내는 것으로서, 각속도 증가에 따라 탄성이 점성보다 커지는 탄성 지배적인 상변화를 보일 경우를 crossover가 없는 경우(즉 점성이 탄성보다 지배적인 경우)보다 방사성이 우수한 것으로 평가할 수 있다.

[0116] 또한, 상기 G' at cross over point는 용액의 탄성 정도를 나타내는 정량적 지표로서, 상기 cross over point에서의 G'(단위: Pa) 값이 클수록 상대적으로 용액의 탄성이 높음을 의미하며, 탄성이 높은 용액일수록 방사성이 우수하다.

[0117] 나아가, 상기 Cole-Cole slope는 상기 동적 각속도 분석법으로 얻어진 G'과 G" 값들을 활용해 Cole-Cole plot을 도식화하여 얻을 수 있으며, 구체적으로 x축을 G", y축을 G'으로 한 데이터 곡선에서의 초기 기울기 값을 Cole-Cole slope라 정의한다. 이때 slope는 용액의 균일성을 수치화한 데이터로서, 상기 값이 온도가 상승함에 따라 값이 상승한다면 용액의 균일성이 향상되는 결과이며, 이는 고온에서 원활하게 방사가 가능하다고 예측할 수 있다.

[0118] 상기 표 3으로부터, 본 발명에 따른 공중합 아라미드의 도프용액은 30 내지 80℃에서 η'가 1826.7 내지 16.62Pa·s이고, Cole-Cole slop 1.38 내지 1.46을 알 수 있다. 따라서 방사를 위한 최적의 온도는 η'가

320Pa·s로 나타나는 80℃로 설정한다.

[0119] 한편, 도 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1에서 얻어진 공중합 아라미드 도프용액은 온도가 증가시 η'과 G'가 감소하고, 저속도 변형 구간(~10^{-1} rad/s)에서 η'가 변형 속도와 관계없이 일정하게 나오고, G'은 변형 속도가 상승할수록 증가하였다. 이로부터 측정한 세 온도 모두에서 동적 점도 곡선에서의 Newtonian 영역 발현과 함께 균일성이 증가함을 알 수 있다. 또한, 방사온도보다 낮은 저온에서는 높은 분자량으로 인해 점도가 매우 높아 겔 유사(gel-like)한 특성을 보이며, 방사 온도 이상의 온도에서는 적정 점도로 내려가, 용액 유사(solution-like)한 특성을 나타내는 Sol-Gel 상변화가 관찰되었다. 이와 같은 sol-gel 상변화 특성은 분자량이 높고 균일성도 우수함을 나타내는 것으로서, 용액이 방사성이 우수함을 알 수 있었다.

[0120] **TGA 분석**

[0121] 실시예 1 및 비교예 1에서 얻어진 각 공중합 아라미드 섬유의 열적 특성의 확인을 위해 Thermogravimetric analysis (TGA) 장비를 이용하여 공중합 아라미드 섬유에 대해 질소환경에서 800℃까지의 TGA 분석을 수행하여 온도에 따른 중량변화를 도 6에 나타내고, 각 섬유의 중량손실이 5%일 때의 온도 (Td 5%) 및 10%일 때의 온도 (Td 10%)를 확인하여 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[0122] 또한, 공기환경에서 800℃까지의 TGA 분석을 수행하여 온도에 따른 중량변화를 동일한 방법으로 측정하여 그 결과를 도 7에 나타내고, 각 섬유의 Td 5%, Td 10%의 값을 표 5에 나타내었다.

표 4

[0123]

	Td 5%(℃)	Td 10%(℃)
실시예 1	491.9	511.2
비교예 1	465.1	487.8
비교예 2	488.1	498.5

표 5

[0124]

	Td 5%(℃)	Td 10%(℃)
실시예 1	444.5	468.2
비교예 1	429.5	454.8
비교예 2	383.3	450.2

[0125] 도 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 얻어진 공중합 아라미드 섬유는 질소 환경에서의 초반 열적 특성(약 500℃까지)이 모두 비슷한 양상을 보임을 알 수 있었다.

[0126] 그러나, 표 4에 나타낸 중량손실 분석결과를 살펴보면, 중량손실 5% 지점에서는 BABP를 사용한 실시예 1의 공중합 아라미드 섬유의 열적 특성이 가장 우수하였다. 이와 같은 결과로부터, 본 발명에 따른 4,4-비스(4-아미노페녹시)비스페놀(BABP)의 아미노페녹시 단량체를 포함하는 공중합 아라미드 섬유의 열적 특성이 개선됨을 알 수 있다.

[0127] 한편, 도 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 얻어진 공중합 아라미드 섬유는 공기 환경에서 유사한 열적 특성(약 800℃까지)이 모두 비슷한 양상을 보임을 알 수 있었다.

[0128] 그러나, 표 5에 나타낸 중량손실 분석결과를 살펴보면, 중량손실 5% 지점에서 BABP를 사용한 실시예 1은 비교예 1 및 2에 비해 열적 특성이 우수하였고, 중량손실 10% 지점에서도 BABP를 사용한 실시예 1의 공중합 아라미드 섬유의 열적특성이 가장 우수함을 알 수 있었다.

[0129] 따라서, 공기환경에서도 고온 내열특성은 BABP를 포함하는 실시예 1의 공중합 아라미드 섬유가 저온 및 고온 내열특성 모두에 있어서 우수한 결과를 나타내었다.

[0130] **고온 장시간 노출 안정성 시험**

[0131] 실시예 1에서 얻어진 공중합 아라미드 섬유의 고온에서의 장시간 노출시 안정성을 확인하기 위해 Thermogravimetric analysis (TGA) 장비를 이용하여 공중합 아라미드 섬유에 대해 질소 환경에서 200, 300, 400℃에서 시간에 따른 섬유의 중량손실 변화를 도 8에 나타내고, 90분 노출시켰을 때의 섬유의 중량을 표 6에

나타내었다.

표 6

[0132]

	200℃	300℃	400℃
실시예 1	97.5 %	96.7 %	95.6 %

[0133] 도 8로부터 알 수 있는 바와 같이. 실시예 1에서 얻어진 공중합 아라미드 섬유는 질소환경에서의 고온에서 장시간 노출시켰을 때 매우 안정한 양상을 보임을 알 수 있었다. 또한, 400℃ 이상의 고온에 도달하였을 때와 장시간 노출시켰을 때, 5% 이하의 매우 낮은 중량손실을 확인했다.

[0134] 따라서, BABP를 사용한 실시예 1의 공중합 아라미드 섬유가 장시간 고온에 노출되었을 때 중량의 변화가 거의 없고 고온에서도 연속적으로 사용이 가능함을 알 수 있었다.

[0135] **고온 치수안정성 시험**

[0136] 실시예 1에서 얻어진 공중합 아라미드 섬유에 대해 질소환경의 가열로(Furnace)를 이용하여 기계적 인장이 부여된 환경에서 열처리(Heat treatment)후 섬유 길이의 변화 결과를 도 9 및 표 7에 나타내었다.

표 7

[0137]

	Ramping rate (℃/min)	Tension ratio (Mpa)	열처리 전후 섬유 길이 증가 폭			
			380℃ 열처리 전	380℃ 열처리 후	420℃ 열처리 전	420℃ 열처리 후
실시예 1	5	52	5.6 cm	5.7 cm	10.5 cm	10.5 cm

[0138] 상기 표 7로부터 알 수 있는 바와 같이 고온에서의 열처리 전후에 있어서 치수의 변화가 거의 없음을 알 수 있었다. 또한, 도 9로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1의 공중합 아라미드 섬유의 열처리 전과 후의 길이를 비교하였을 때, 매우 낮은 증가 폭을 확인할 수 있었다.

[0139] 따라서, 고온 환경에서의 수치안정성에 있어서 우수한 결과를 나타내었다.

[0140] **DMA 분석**

[0141] 실시예 1에서 얻어진 공중합 아라미드 섬유에 대해 점탄성 특성 확인을 위해 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)장비를 이용하여 400℃까지의 점탄성 거동을 확인하고 그 결과를 도 10에 나타내었으며, 비결정질의 변화가 생기는 온도인 유리전이온도(Tg)를 확인하고 그 결과를 표 8에 나타내었다.

표 8

[0142]

	Tg(℃)
실시예 1	298.38

[0143] 도 10 및 표 8로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1에서 얻어진 공중합 아라미드 섬유는 비결정질이 되기 위한 온도인 유리전이온도가 매우 높은 것을 알 수 있다. 따라서 실시예 1에서 얻어진 공중합 아라미드 섬유는 결정성이 깨지기 위한 온도가 매우 높아 고온 치수안정성이 매우 높은 것을 확인했다.

[0144] **[단섬유 인장시험]**

[0145] 실시예 1에서 얻어진 공중합 아라미드 섬유 30개에 대해, 만능시험기(Universal Testing Machine, UTM사제)를 이용하여 인장강도(Tensile strength)를 측정하고, Elongation, Modulus 및 선형 밀도를 각각 구하고, 그 결과를 표 9 및 도 10에 나타내었다.

표 9

[0146]

	고온 열처리		인장강도 (GPa)	연신율 (%)	모듈러스 (GPa)	선밀도 (dtex)
	온도(℃)	인장력(MPa)				
실시예 1	N/A	N/A	1.38±0.13	5.00±0.21	29.4±3.5	4.42±0.43

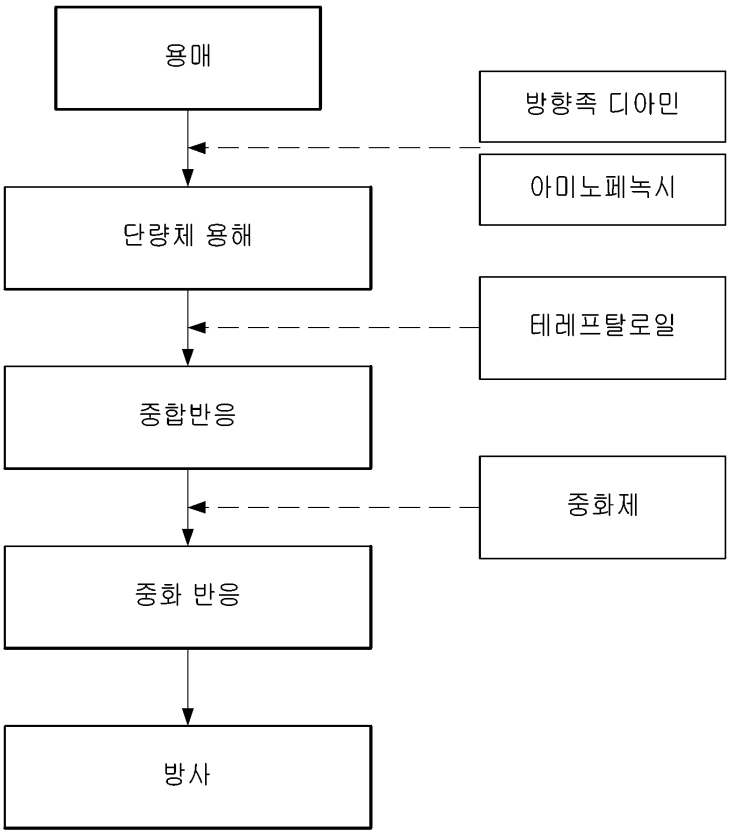
380	70	1.38±0.13	5.02±0.26	29.3±2.0	6.18±0.60
420	70	1.38±0.10	5.01±0.25	31.4±2.0	5.57±0.27

[0147] 표 9 및 도 10에 나타낸 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 공중합 아라미드 섬유는 높은 인장강도를 보이며, 380 내지 420℃ 온도구간의 고온에 노출된 이후에도 인장물성에 대한 변화가 매우 적음을 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 고온 치수안정성을 가진 신규 공중합 아라미드 섬유를 제조할 수 있음을 알 수 있었다,

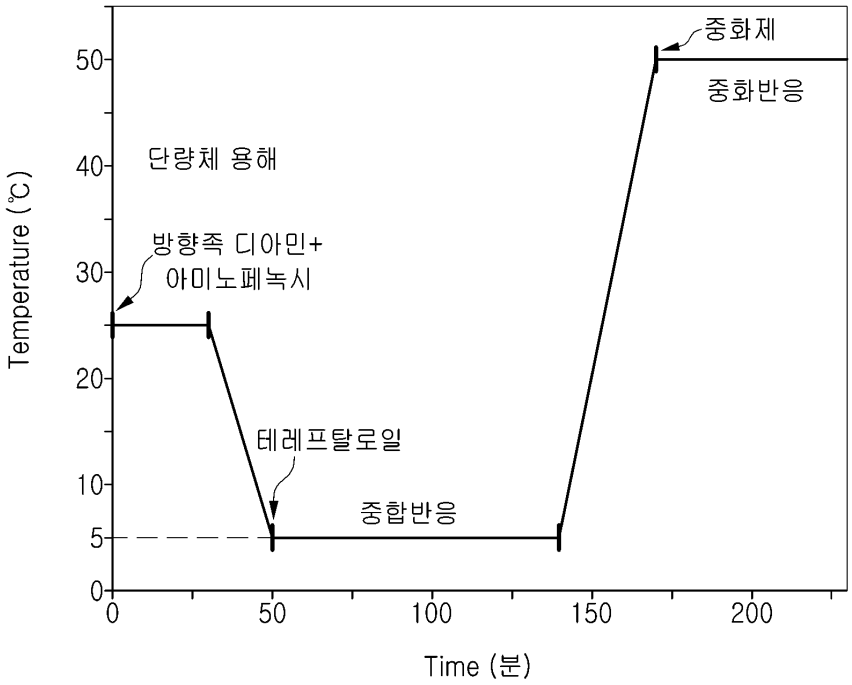
[0148] 결과적으로 본 발명에서 제공하는 4,4-비스(4-아미노페녹시)비스페놀(BABP)의 아미노페녹시 단량체를 포함하여 공중합 아라미드 섬유를 제조하면 인강강도 등의 기계적 물성을 개선할 수 있다.

도면

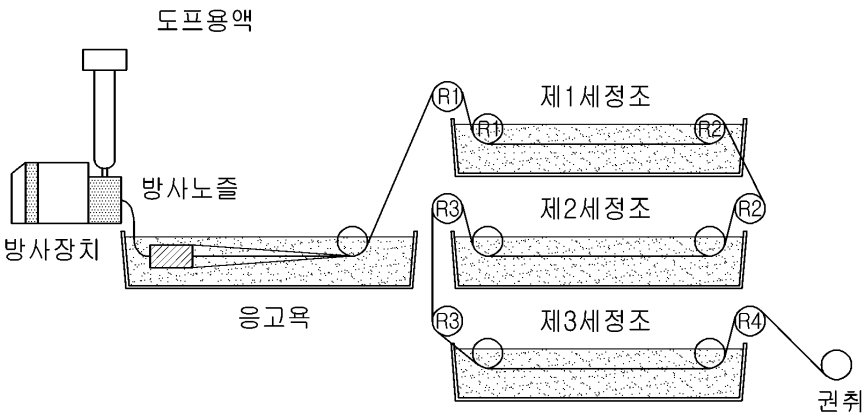
도면1



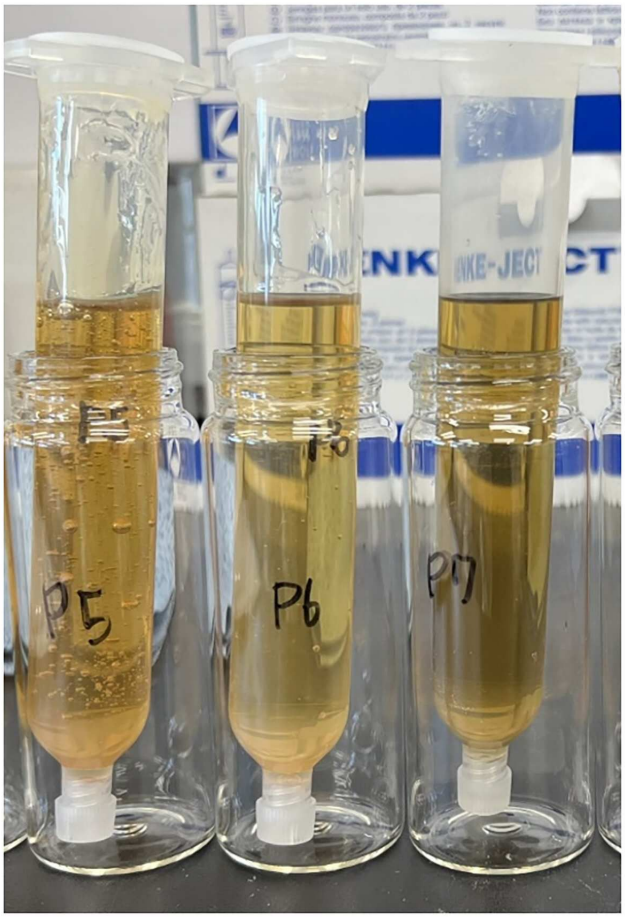
도면2


중화제
중화반응
단량체 용해
방향족 디아민+
아미노페녹시
테레프탈로일
중합반응
Temperature (℃)
Time (분)
0
5
10
20
30
40
50
0
50
100
150
200

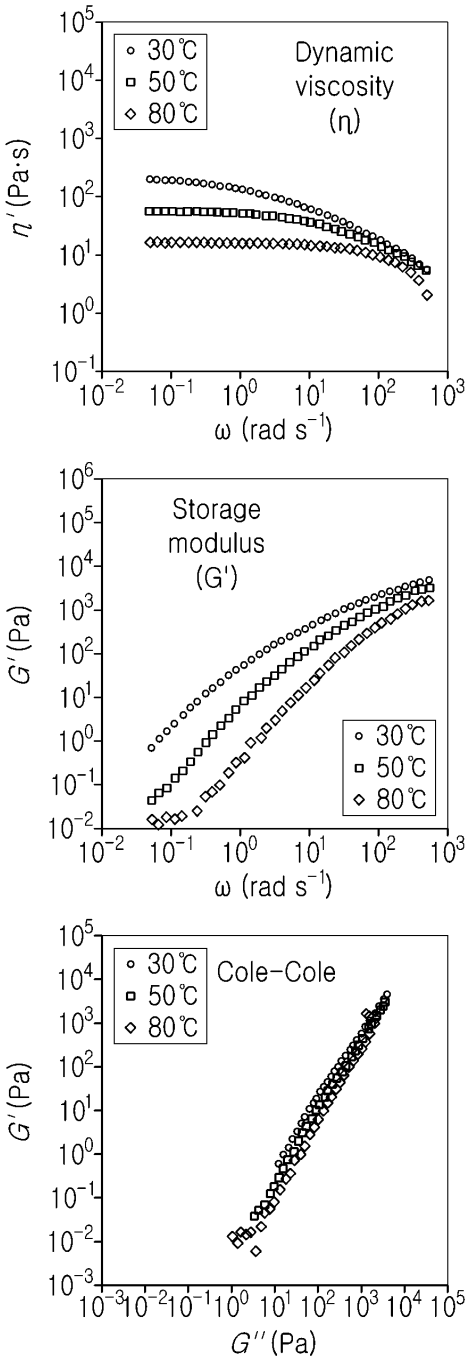
도면3


도프용액
방사노즐
방사장치
응고욕
제1세정조
제2세정조
제3세정조
R1
R2
R3
R4
권취

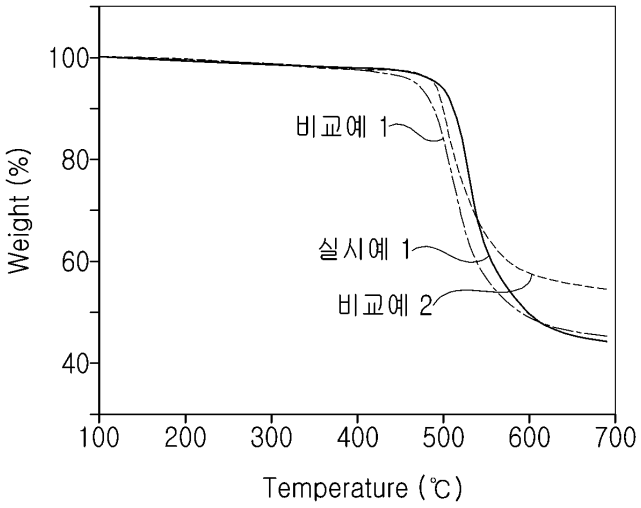
도면4



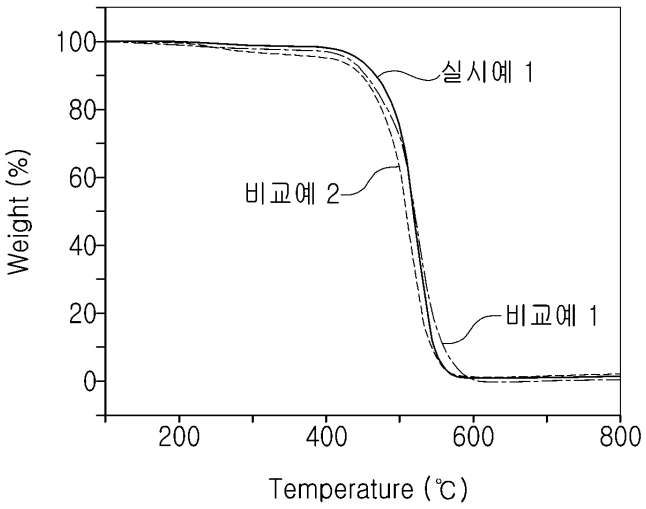
도면5


30℃
50℃
80℃
Dynamic
viscosity
(η)
η′(Pa·s)
ω (rad s⁻¹)
Storage
modulus
(G')
G′(Pa)
ω (rad s⁻¹)
Cole-Cole
G′(Pa)
G″(Pa)

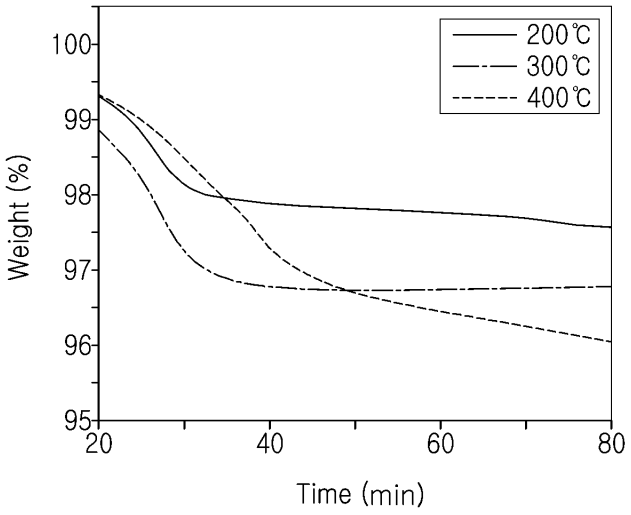
도면6


100
80
60
40
Weight (%)
비교예 1
실시예 1
비교예 2
100
200
300
400
500
600
700
Temperature (℃)

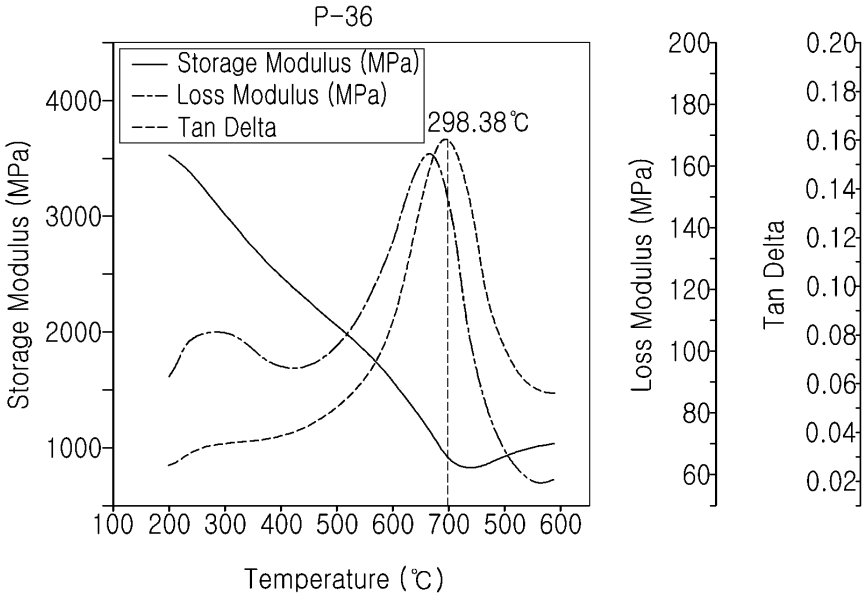
도면7


100
80
60
40
20
0
Weight (%)
실시예 1
비교예 2
비교예 1
200
400
600
800
Temperature (℃)

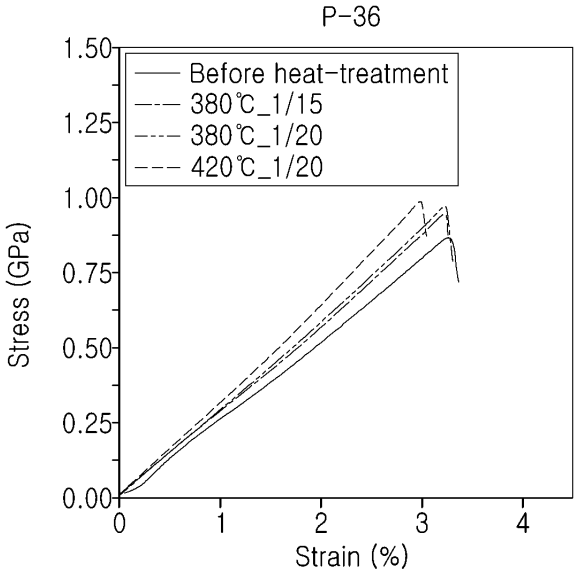
도면8


100
99
98
97
96
95
Weight (%)
200℃
300℃
400℃
20
40
60
80
Time (min)

도면9



도면10



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 18

【변경전】

제16항에 있어서, 상기 공중합 아라미드 섬유는

질소환경 하에서 측정된 TGA 분석에 따른 중량손실 5% 및 중량손실 10%의 온도가 각각 490℃ 이상 및 500℃ 이상이고,

공기환경 하에서 측정한 TGA 분석에 따른 중량손실 5% 및 중량손실 10%의 온도가 각각 430℃ 이상 및 455℃ 이상인, 공중합 아마리드 섬유.

【변경후】

제16항에 있어서, 상기 공중합 아라미드 섬유는

질소환경 하에서 측정된 TGA 분석에 따른 중량손실 5% 및 중량손실 10%의 온도가 각각 490℃ 이상 및 500℃ 이상이고,

공기환경 하에서 측정한 TGA 분석에 따른 중량손실 5% 및 중량손실 10%의 온도가 각각 430℃ 이상 및 455℃ 이상인, 공중합 아라미드 섬유.