(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0093182
(43) 공개일자 2018년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 6/60 (2006.01) *D01D 1/06* (2006.01)
D01D 10/06 (2006.01) *D01D 5/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
D01F 6/605 (2013.01)
D01D 1/065 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0018584
(22) 출원일자 2017년02월10일
심사청구일자 2017년02월10일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
정영규
대전광역시 유성구 온천로 45, 알파동 2329호(봉명동, 유성푸르지오시티)
유성준
대전광역시 동구 한밭대로1237번길 52 3동 505호 (용전동,신동아아파트)
백두현
대전광역시 유성구 배울2로 24 311동 801호 (관평동,중앙하이츠빌)
(74) 대리인
김홍균

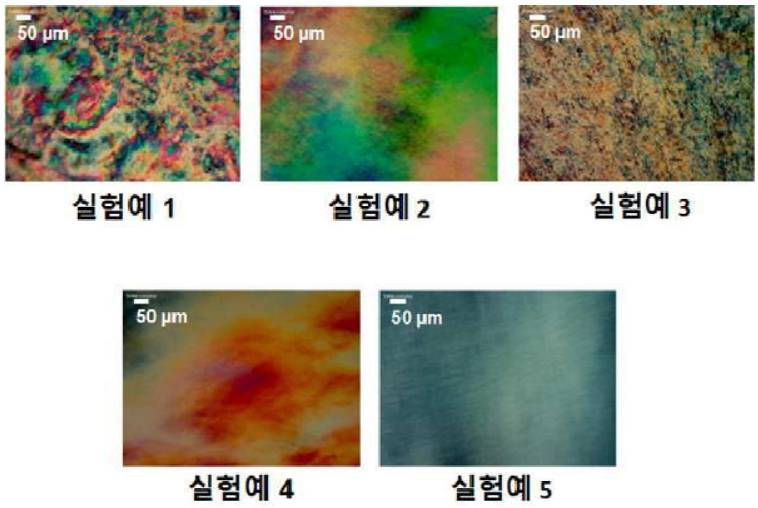
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **인산화 반응을 이용한 유기용매 가용성 파라 아라미드 섬유의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 인산화 반응을 이용하여 유기용매에 용해 가능한 파라 아라미드 중합 및 그를 이용한 섬유 제조에 관한 것이다. 본 발명의 인산화 반응에 의한 합성된 파라 아라미드는 일반적인 유기용매에도 방사 및 용액가공이 가능하여 우수한 내열성 및 기계적 물성을 갖는 섬유 및 필름 제품 제조에 사용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
D01D 10/06 (2013.01)
D01D 5/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10042636
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업소재핵심기술개발
연구과제명 유기용매에 방사 가능한 공중합 파라계 아라미드 섬유 개발
기 여 율 1/1
주관기관 서울대학교산학협력단
연구기간 2012.06.01 ~ 2017.05.31

명 세 서

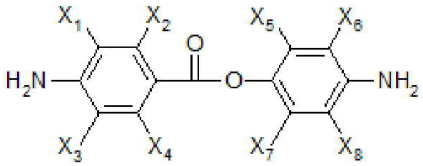
청구범위

청구항 1

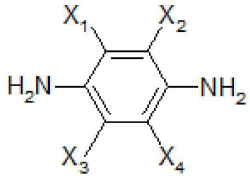
하기 화학식 1과 화학식 2로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종의 단량체와 하기 화학식 3과 화학식 4로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종의 단량체를 유기용매에 용해하고 인산화 반응을 이용하여 파라 아라미드 중합 용액을 제조하는 단계;

상기 파라 아라미드 중합 용액을 방사 구금을 통해 섬유상으로 방사하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 파라 아라미드 섬유의 제조방법.

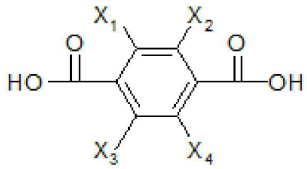
[화학식 1]



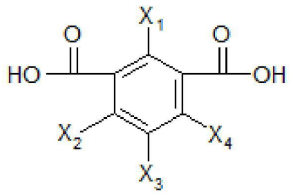
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8는 -H, -Cl, -F, -Br, -CN, $-NO_2$, $-SO_3H$ 중에서 선택된 임의의 기능기를 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아마미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 클로로포름, 벤젠, 페놀, 사염화탄소, 크레졸로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 용매로 이루어진 것을 특징으로 하는 파라 아라미드 섬유의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 파라 아라미드 중합 용액은,

선택된 상기 단량체들의 총 중량이 상기 유기용매의 총중량에 대하여 0.1 내지 90중량%이고,

염화리튬과 염화칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종의 염을 상기 유기용매 총중량에 대하여 20중량%이하로 포함하고,

트리페닐포스파이트와 피리딘으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종의 촉매를 상기 트리페닐포스파이트는 상기 단량체들의 총몰량에 대하여 0.1 내지 10몰비, 상기 피리딘은 상기 염의 총몰량에 대하여 0.1 내지 10몰비로 포함하며,

0 내지 200℃의 환경에서 제조된 것을 특징으로 하는 파라 아라미드 섬유의 제조방법.

청구항 4

2-클로로-4-아미노페닐-4 '아미노벤자이트, 2-시아노-1,4-페닐렌디아민 및 테레프탈산으로 구성된 단량체들을 유기용매인 N-메틸-2-피롤리돈에 용해한 용액에, 염으로 염화칼슘, 촉매로 트리페닐포스파이트 및 피리딘을 첨가하고, 0 내지 200℃의 환경에서 인산화 반응을 이용하여 파라 아라미드 중합용액을 제조하는 단계;

상기 파라 아라미드 중합 용액을 방사 구금을 통해 섬유상으로 방사하는 단계;를 포함하며,

상기 단량체들의 총 중량은 상기 유기용매의 중량에 대하여 0.1 내지 90중량%이고,

상기 염화칼슘의 중량은 상기 유기용매 중량에 대하여 20중량%이하이고,

상기 트리페닐포스파이트의 몰량은 상기 단량체들의 총몰량에 대하여 각 0.1 내지 10몰비이고, 상기 피리딘의 몰량은 상기 염의 총몰량에 대하여 0.1 내지 10몰비인 것을 특징으로 하는 파라 아라미드 섬유의 제조방법.

청구항 5

제1항 및 제4항의 방법으로 제조된 파라 아라미드 섬유를 이용한 섬유제품.

발명의 설명

기 술 분 야

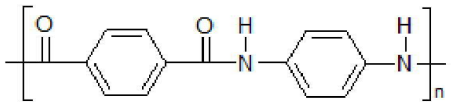
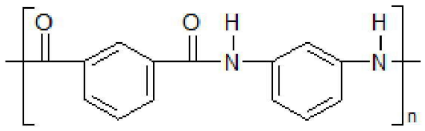
[0001] 본 발명은 인산화 반응(phosphorylation reaction)을 이용하여 유기용매에 용해 가능한 파라 아라미드를 합성하여 섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 아라미드는 방향족 고리 사이에 아미드결합(-CONH-)이 적어도 85%이상 결합된 분자구조를 갖는 전방향족 폴리아미드의 총칭이며, 하기 표 1에 표시된 파라 아라미드와 메타 아라미드로 나뉜다.

표 1

[0003]

파라 아라미드	
메타 아라미드	

[0004] 파라 아라미드는 가격경쟁력이 있는 고강도, 고탄성을 특징으로 하는 분야에서 사용되고 있다. 한편 메타 아라미드는 우수한 내열성 및 난연성을 지니고 있지만, 강도, 신도, 탄성률 등의 물성에서는 기존의 폴리에틸렌테레프탈레이트 등과 유사하다.

[0006] 아라미드 섬유는 원사 및 직물을 포함하여 부직포, 라미네이팅, 스테이플(staple), 종이(paper) 등의 형태로 높은 탄성률과 더불어 탁월한 강도 및 강성, 내약품성, 낮은 전기전도성 및 수축성, 치수안정성, 절단저항성, 난연성 등의 특성으로 이해 섬유보강 고무복합재료 등의 각종 복합재료, 로프, 케이블, 방탄방호용, 내마찰재 등의 복합소재, 레저스포츠용 장비 등의 용도로 사용되고 있으며, 자동차, 정보통신, 우주항공, 국방, 레저, 특수산업 등 다양한 관련 산업분야에서 사용이 확대되고 있는 고부가가치 소재로 각광을 받고 있다. 한편 아라미드 필름과 플라스틱은 자기테이프용, 이형필름, 점착테이프, 절연재료, 및 복합재료로 사용된다.

[0008] 인산화 반응은 방향족 폴리에스터(폴리아릴레이트) 및 방향족 폴리아미드(아라미드) 중합에 사용되는 화학반응으로 상온 또는 고온에서도 높은 중합도의 고분자를 합성할 수 있다. 트리페닐포스파이트(triphenyl phosphite), 피리딘(pyridine) 등을 촉매로 사용하는 인산화 반응을 이용하면 기존의 파라 아라미드 중합 시 단량체로 사용되는 테레프탈로일 염화물(terephthaloyl chloride) 대신 가격이 저렴하고 수분에 덜 민감한 테레프탈산(terephthalic acid)을 사용할 수 있어 단량체 보관이나 중합환경에 있어 보다 용이하다는 장점이 있다.

[0010] 한편 파라 아라미드 섬유는 황산과 같은 강산을 이용한 방사용액을 이용하여 액정방사법으로 제조되고 있다. 강산을 이용하는 파라 아라미드의 액정방사법은 제조공정이 위험하고 공정비용이 크다. 따라서 파라 아라미드 섬유를 강산이 아닌 유기용매를 이용하여 제조하면 섬유제조공정이 보다 안전하고, 환경 친화적이며, 경제적이다.

발명의 내용

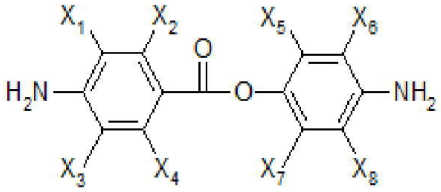
해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 기능성 그룹을 갖는 신규 단량체를 이용한 인산화 반응을 통해 유기용매에 용해 가능한 파라 아라미드를 중합하는 방법을 제공하는 목적으로 한다. 또한 본 발명에 의해 합성된 파라 아라미드를 유기용매에 용해시킨 방사용액을 이용하여 섬유를 제조하는 방법을 제공하는 것을 특징으로 한다.

과제의 해결 수단

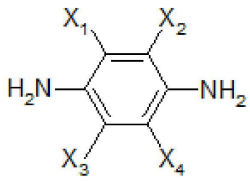
[0012] 본 발명은 하기 화학식 1과 화학식 2로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종의 단량체와 하기 화학식 3과 화학식 4로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종의 단량체를 유기용매에 용해하고 인산화 반응을 이용하여 파라 아라미드 중합 용액을 제조하는 단계; 상기 파라 아라미드 중합 용액을 방사 구금을 통해 섬유상으로 방사하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 파라 아라미드 섬유의 제조방법을 제공한다.

[0013] [화학식 1]



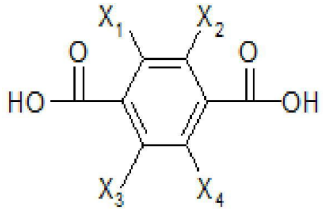
[0014]

[0015] [화학식 2]



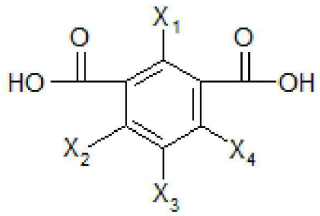
[0016]

[0017] [화학식 3]



[0018]

[0019] [화학식 4]



[0020]

[0021] (X1, X2, X3, X4, X5, X6, X7, X8는 -H, -Cl, -F, -Br, -CN, -NO2, -SO3H 중에서 선택된 임의의 기능기를 나타냄)

[0023] 이 때, 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아마미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 클로로포름, 벤젠, 페놀, 사염화탄소, 크레졸로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 용매로 이루어진 것을 특징으로 한다.

[0025] 또한, 상기 파라 아라미드 중합 용액은, 선택된 상기 단량체들의 총 중량이 상기 유기용매의 총중량에 대하여 0.1 내지 90중량%이고, 염화리튬과 염화칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종의 염을 상기 유기용매 총중량에 대하여 20중량%이하로 포함하고, 트리페닐포스파이트와 피리딘으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종 또는 2종의 촉매를 상기 트리페닐포스파이트의 몰량은 상기 단량체들의 총몰량에 대하여 각 0.1 내지 10몰비로, 상기 피리딘의 몰량은 상기 염의 총몰량에 대하여 0.1 내지 10몰비로 포함하며, 0 내지 200℃의 환경에서 제조된 것을 특징으로 한다.

[0026] 상기 유기용매의 총중량에 대하여 상기 단량체의 총 중량이 0.1중량% 미만인 경우 경제성이 떨어지게 되며, 90중량%를 초과하는 경우 단량체가 충분히 용해되지 않아 반응성이 떨어진다.

[0027] 또한 상기 유기용매의 총중량에 대하여 상기 염이 상기 20중량%를 초과하는 경우 반응속도의 향상을 기대할 수

없어 경제성이 떨어진다.

[0028] 한편 상기 촉매의 경우 상기 트리페닐포스파이트의 몰량을 상기 단량체들의 총몰량에 대하여 0.1몰비 미만으로 첨가하거나 상기 피리딘을 상기 염의 총몰량에 대하여 0.1몰비 미만으로 첨가하는 경우 촉매의 효과를 얻기 어려우며, 트리페닐 상기 트리페닐포스파이트의 몰량을 상기 단량체들의 총몰량에 대하여 10몰비를 초과하여 첨가하거나 상기 피리딘을 상기 염의 총몰량에 대하여 10몰비를 초과하여 첨가하여도 반응성이 향상되지 않아 경제성이 떨어진다.

[0029] 본 발명에 따른 제조방법은 0 내지 200℃의 온도 환경에서 바람직한 반응성을 보이나, 0℃미만인 경우는 반응속도가 저하되며, 200℃를 초과하도록 온도를 상승시키는 경우엔 경제성이 떨어지게 된다.

[0030] 또, 본 발명의 제조방법은 2-클로로-4-아미노페닐-4 '아미노벤자이트, 2-시아노-1,4-페닐렌디아민 및 테레프탈산으로 구성된 단량체들을 유기용매인 N-메틸-2-피롤리돈에 용해한 용액에, 염으로 염화칼슘, 촉매로 트리페닐포스파이트 및 피리딘을 첨가하고, 0 내지 200℃의 환경에서 인산화 반응을 이용하여 파라 아라미드 중합용액을 제조하는 단계; 상기 파라 아라미드 중합 용액을 방사 구금을 통해 섬유상으로 방사하는 단계;를 포함하며, 상기 단량체들의 총 중량은 상기 유기용매의 중량에 대하여 0.1 내지 90중량%이고, 상기 염의 중량은 상기 유기용매 중량에 대하여 20중량%이하이고, 상기 트리페닐포스파이트의 몰량은 상기 단량체들의 총몰량에 대하여 각 0.1 내지 10몰비이고, 상기 피리딘의 몰량은 상기 염의 총몰량에 대하여 0.1 내지 10몰비인 경우 가장 바람직한 결과를 제공한다.

[0032] 또한 본 발명의 상기한 제조방법에 의한 파라 아라미드 섬유를 이용하는 경우, 품질이 매우 우수한 섬유제품을 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에서 인산화 반응을 이용하여 합성된 파라 아라미드는 NMP, DMAc, DMF, DMSO 등의 유기용매에 용해가 가능하다. 따라서 인산화반응에 사용된 파라 아라미드 중합용액 그 자체를 직접 방사하거나, 합성된 파라 아라미드를 유기용매에 녹여 제조한 용액을 방사함으로써 고성능 파라 아라미드 섬유를 제조할 수 있다.

[0034] 또 현재 산업용 분야에 사용되는 섬유와 같이, 우수한 기계적 물성과 높은 열분해 온도를 나타내어 다양한 산업용 분야에서 섬유 제품으로 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 편광현미경을 이용하여 본 발명에서 제조된 유기용매 가용성 파라 아라미드 용액의 액정발현을 보인 사진을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에서 제조된 유기용매 가용성 파라 아라미드의 열분해 온도를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명을 통해 제조된 유기용매 가용성 파라 아라미드 섬유를 광학현미경 사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명에서 사용된 용어 "아라미드(Aramid)"는 85% 이상의 아미드결합(-CONH-)이 두 개의 방향족 고리에 직접 연결된 합성고분자를 의미한다.

[0037] 본 발명에서 사용된 "유기용매에 용해 가능한 파라 아라미드"는 화학식 1 및 화학식2로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종의 단량체와 화학식 3 및 화학식 4로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종의 단량체를 이용하여 인산화 반응을 이용하여 합성된 아라미드를 말한다.

[0038] 다음으로 인산화 반응을 이용하여 유기용매에 용해 가능한 파라 아라미드를 합성하는 방법을 설명한다.

[0039] 유기용매에 용해 가능한 파라 아라미드 중합은 NMP, DMAc, DMF, DMSO, 클로로포름, 벤젠, 페놀, 사염화탄소, 크레졸로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 용매, 염화리튬(LiCl)과 염화칼슘(CaCl2)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종의 염, 트리페닐포스파이트과 피리딘로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종의 촉매를 이용하여 실시한다.

[0040] 또한 파라 아라미드 중합 시 사용되는 단량체들의 총중량은 유기용매의 중량 대비 0.1 내지 90 중량%이며, 염의

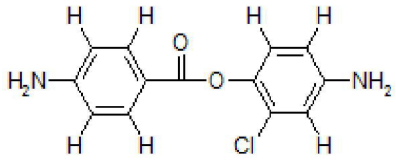
함량은 유기용매의 중량에 대하여 20 중량%이하이고, 촉매로 사용되는 트리페닐포스파이트의 함량은 단량체와의 몰 비율이 0.1:1 내지 10:1, 피리딘의 함량은 염과의 몰 비율이 0.1:1 내지 10:1인 것이 바람직하다. 또한 파라 아라미드 중합온도는 0 내지 200 ℃ 범위 내에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0041] 중합한 유기용매에 용해 가능한 파라 아라미드를 이용하여 섬유를 제조할 수 있다. 섬유 제조 시 방사용액은 NMP, DMAc, DMF, DMSO, 클로로포름으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 용매와 LiCl과 CaCl2로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 염을 이용하여 제조하는 것이 바람직하다. 또한 파라 아라미드 섬유 제조 시 응고욕은 물, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 클로로포름, 벤젠, 페놀, 사염화탄소, 크레졸, NMP, DMAc, DMF, DMSO로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종이 포함된 조성을 이용하는 것이 바람직하다.

[0042] 이하에서 실시예를 들어 본 발명을 상세하게 설명하지만, 실시예에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

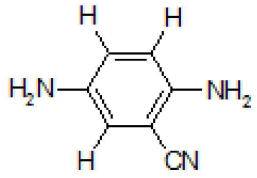
[0044] 본 발명의 실시예를 위해 사용된 단량체로는 화학식 1 및 화학식 2로 이루어진 군으로부터 선택한 2-클로로-4-아미노페닐-4 '아미노벤자이트(하기 화학식 5, 서울대학교 제공, 이하 Cl-M3)와 2-시아노-1,4-페닐렌디아민(하기 화학식 6, 미원상사 제공, 이하 cyPPD), 화학식 3 및 화학식 4로 이루어진 군으로부터 선택한 테레프탈산(하기 화학식 7, 삼전화학 제공, 이하 TPA)을 사용한다. 인산화 반응을 위한 용매는 NMP(99.5%, 삼전화학 제공)을 사용하며, 염은 CaCl2(96%, 삼전화학 제공)을 사용한다. 인산화 반응 촉매로는 트리페닐포스파이트(97 %, 삼전화학 제공, 이하 TPP)와 피리딘(anhydrous96%, 시그마알드리치 제공, 이하 Py)를 사용한다.

[0045] [화학식 5]



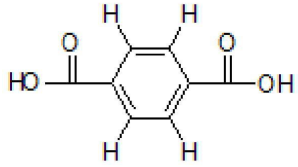
[0046]

[0047] [화학식 6]



[0048]

[0049] [화학식 7]



[0050]

[0052] 인산화 반응에 의한 유기 용매 가용성 파라 아라미드 중합을 위해 용매(NMP)와 염(CaCl2)의 비율은 100:7.78 중량비로 사용한다. 인산화 반응을 위한 용액에서 단량체 총중량은 용매대비 5 중량%가 되도록 하여 촉매와 염이 녹아있는 용매에 넣어 100 ℃에서 4~6시간 동안 교반하여 중합한다. 중합한 파라 아라미드 중합체는 증류수와 아세톤을 사용하여 수세하고, 60 ℃에서 24시간 동안 진공 건조한다.

[0054] 실시예 1 내지 5

[0056] 상기한 방법에 따라 단량체(Cl-M3, cyPPD, TPA), 용매, 촉매, 염의 함량을 달리하여 실시예 1 내지 실시예 5를

각 실시하였으며, 각 실시예에 따른 성분 함량은 하기 표 2에 나타내었다.

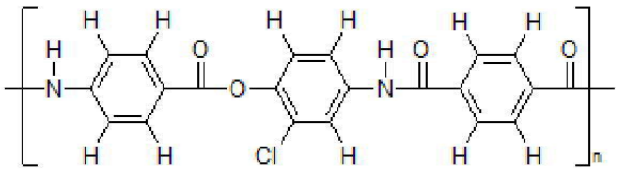
표 2

[0058]

	Cl-M3 (mmol)	CYPPD (mmol)	TPA (mmol)	NMP (g)	Pyridine (mmol)	TPP (mmol)	$CaCl_2$ (mmol)
실시예1	12.5	-	12.5	51.4	72.0	50.0	36.0
실시예2	11.875	0.625	12.5	51.4	72.0	50.0	36.0
실시예3	11.2	1.3	12.5	51.4	72.0	50.0	36.0
실시예4	10.625	1.875	12.5	51.4	72.0	50.0	36.0
실시예5	10.0	2.5	12.5	51.4	72.0	50.0	36.0

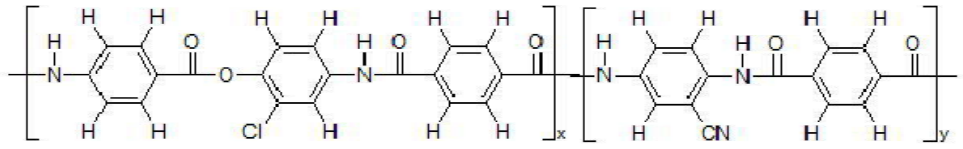
[0060] 한편 실시예 1에 따른 파라 아라미드 중합체는 화학구조는 하기 화학식 8와 같으며, 실시예 2 내지 5에 따른 파라 아라미드 공중합체는 하기 화학식 9와 같다.

[0061] [화학식 8]



[0062]

[0063] [화학식 9]



[0064]

[0066] 실시예에 의해 합성된 유기용매 가용성 파라 아라미드 중합체를 이용한 섬유는 용액방사를 이용하여 제조하였다. NMP 중량 대비 2 중량%의 염화칼슘을 NMP에 녹여 만든 용액을 만든 후 전체 용액 중량대비 8 중량%의 합성된 파라 아라미드 고분자를 넣어 12시간 동안 약 60 ℃에서 교반시켜 방사용액을 만든다. 만들어진 방사용액을 40 ℃의 물로 구성된 응고욕에 습식방사 한 후, 제조된 섬유는 증류수와 아세톤을 사용하여 수세하고, 진공오븐에서 24시간 동안 60 ℃에서 건조한다.

[0068] 물성 측정 및 시험 결과

[0070] 각 실시예에 따른 물성을 확인하기 위하여 시험예 1 내지 3의 방법에 따라 파라 아라미드 중합용액의 액정성 발현, 파라 아라미드 중합체의 열안정성, 파라 아라미드 섬유의 구조를 각 측정하였다.

[0072] 시험예 1 : 파라 아라미드의 유기용매에서의 액정성 발현

[0074] 도 1의 편광 현미경사진을 통해 실시예1 내지 5에 따라 제조된 파라 아라미드중합용액이 모두 명확한 액정성을 발현함을 알 수 있다. 용액에서 파라 아라미드의 함량은 유기용매 대비 5중량%이다.

[0076] 시험예 2 : 파라 아라미드의 열안정성

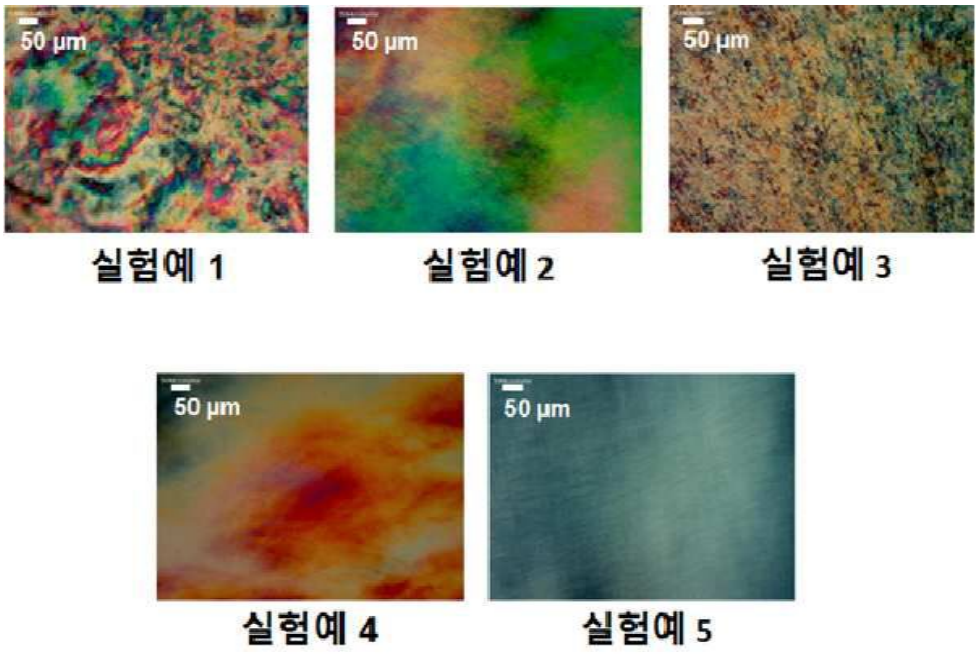
[0078] 도 2는 실시예 1-5의 유기용매에 용해 가능한 파라 아라미드에 대해서 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer)를 이용하여 열분해 온도를 측정한 것이다. 측정 시 질소 분위기 하에서 분당 10 ℃의 속도로 800 ℃까지 확인하였다. 합성된 고분자들은 800 ℃에서 대부분 약 41~54 중량%의 잔여물이 남아있었다. 또 518 ~ 528 ℃ 부분에서 합성된 공중합체의 열분해가 일어나는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 기존의 아라미드 단독 고분자와 유사한 높은 열분해 온도를 갖는 다는 것을 확인하였다.

[0080] 시험예 3 : 파라 아라미드 섬유의 구조

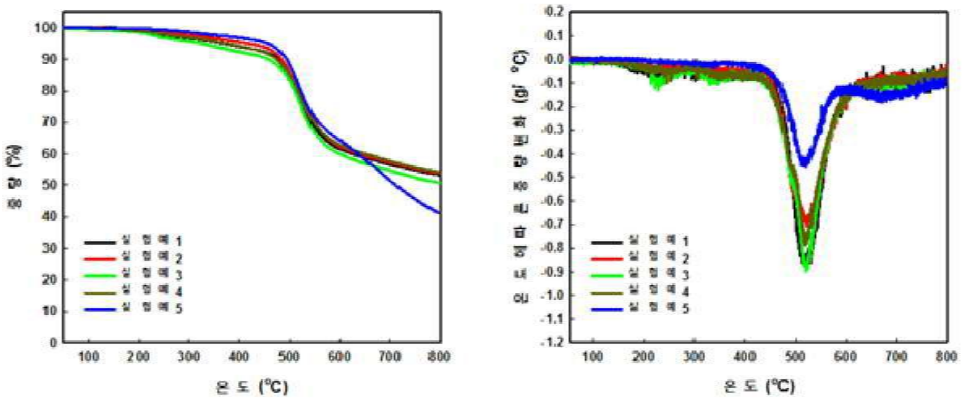
[0082] 도 3은 실험예 1 내지 4에 의해 합성된 유기용매에 용해 가능한 파라 아라미드를 이용하여 제조한 섬유의 현미경 사진을 나타낸 것이다. 현미경 사진으로부터 인산화 반응에 의해 합성된 파라 아라미드가 유기용매를 이용한 액정방사를 통해 섬유가 잘 형성됨을 알 수 있다.

도면

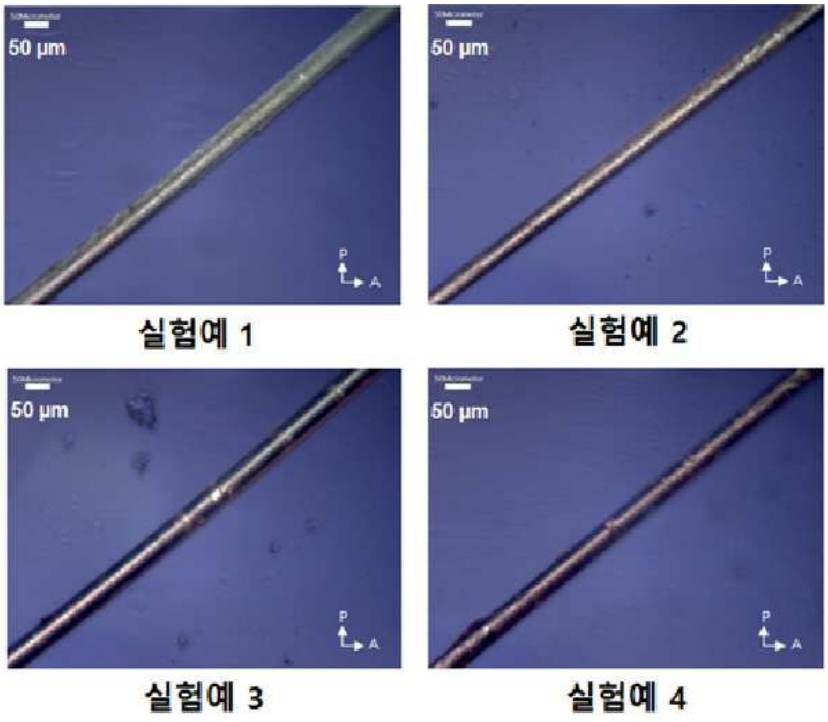
도면1



도면2


중 량 (%)
온 도 (°C)
실 험 예 1
실 험 예 2
실 험 예 3
실 험 예 4
실 험 예 5
온 도 (°C)

도면3


50 μm
실험예 1
50 μm
실험예 2
50 μm
실험예 3
50 μm
실험예 4