

工業用 纖維用途로서의 全芳香族 폴리에스테르

(A Review on Synthesis of Wholly Aromatic Polyesters for Industrial Fiber Uses)

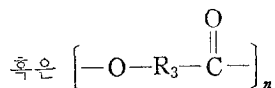
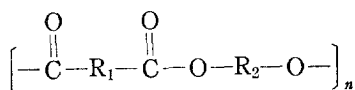
睦 榮 一* · 崔 炯 千*

要約: 一般的으로 線型 脂肪族 高分子에 芳香族을 導入하면 더욱 強靱해지고 凝集力이 增加하여 製品의 強度와 融點이 上昇된다. 이와같은 原理를 基礎로 많은 研究者들이 全脂肪族 高分子을 芳香族-脂肪族高分子로, 芳香族-脂肪族高分子를 全芳香族高分子로 置換하기 爲한 많은 實驗研究를 하였다. 本 總說에서는 後者の 例 卽 芳香族-脂肪族高分子의 構成成分中 脂肪族成分을 芳香族의 글리콜이나 디아세테이트들로 置換하여 工業用으로 適合한 全芳香族 폴리에스테르를 製造한 代表的인 事例를 論하고 合成된 高分子物質의 合成方法과 纖維物性을 解説하였다.

Abstract: Introduction of an aromatic group to a linear polymer makes the polymer molecule more rigid, increases the cohesive forces, and thereby raises its tenacity and melting point. Similiar reasoning has led many investigators to carry out experimental work in order to change wholly aliphatic polymers to aliphatic-aromatic and aliphatic-aromatic to wholly aromatic. The present discussion deals with the latter case in which, for example, the aliphatic constituent in aliphatic-aromatic polyesters are substituted by aromatic diols or diacetates to give wholly aromatic polyesters of industrial interest. Processes for synthesis and fiber properties of the resulting polymers are illustrated.

1. 序 論

폴리에스테르의 主鎖는 에스테르기 ($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$)로서 一般的으로 二鹽基酸과 글리콜 重合反應에 依하여 合成된 高分子物을 通稱하며 基本構造式은



과 같다. 이中 R_1 , R_2 , R_3 에 따라 飽和 혹은 不飽和 폴리에스테르로 脂肪族 혹은 芳香族폴리에

스테르로 區分하기도 하고 合成樹脂(3-次元構造) 혹은 合成纖維(線型) 등의 用途에 따라 區分하기도 한다.

合成纖維用으로는 飽和된 線型폴리에스테르가 主로 利用되고 있으며 上記 R_1R_2 中 R_1 이 芳香族인 디카르복실레이트나 R_2 가 脂肪族인 글리콜이 主流를 이루고 있다. 이들의 特徵은 衣料用으로는 強度와 伸度 등의 物性은 充分하고 吸濕性이 적어서 빨자마자 금방 입을 수 있고 잘 구겨지지 않는 등의 3W(Wash and Wear, Wrinkle Free) 長點이 있으나, 反面帶電性이 크며 染色性이 나빠며 보푸라기가 일어난다는 등의 短點때문에 이를 改良하기 위한 研究開發이 많이 이루어지고 있다.

工業用으로 利用하기 위하여는 吸濕性과 伸도가 작고 乾濕強度 및 伸도의 비가 작고 電氣絶緣性이 크고 初期 모듈러스가 良好하다는 등의 長點을 갖고 있으나, 強度, 融點 등이 약간 不

*亞洲大學 綜合研究所 (韓佛協同研究所)
(Young I. Mok, Hyung Chun Choi, Research & Development Center, Ajou University, Suwon 170, Korea.)

足한 短點이 있어서 이를 改良하기 위한 研究開發이 많다.

폴리에스테르 纖維의 改良을 試圖하기 위해서는 폴리아마이드와 比較할때 後者는 아미드(—CO—NH—)結合을 갖고 있는 反面前者는 에스테르(—CO—O—)結合을 갖고 있기 때문에 水素結合이 없고 有機置換基로 置換될 수 없다는 點을 考慮하여야 한다. 폴리아마이드 改良에 關해 研究開發된 많은 改質法이나 修正法은 아미드結合에 比해 에스테르結合의 加水分解性이 本質적으로 높기 때문에 폴리에스테르에는 쉽게 利用될 수 없다.

폴리에스테르는 酸性도 알칼리性도 갖지않는 水酸基 末端만을 갖고 있고 高結晶性이므로 外部에서 接近하기 어렵기 때문에 吸濕性이 폴리아미드 보다 훨씬 낮은 0.5%밖에 안된다. 폴리아미드의 融點이 높은 것은 水素結合力(解離에너지 5kcal/mol)때문이며 雙極性을 가진 단순한 에스테르의 結合力(解離에너지 2kcal/mol)은 微弱하지만 폴리아미드의 경우와 같이 環狀成分이 導入되면 高融點이 되고 難溶性이 된다.

高分子重合體의 融點은 固相과 液相이 共存할 때는

$$T_m = \Delta H / \Delta S$$

여기서 ΔH : 融解熱

ΔS : 融解엔트로피

로 表示할 수 있으며 對稱構造에서는 部分의인 分子運動이나 整列을 妨害하기 때문에 融點(T_m)이 높으나 異性化, 置換 또는 環構造가 있으면 非對稱으로 되어 分子運動이나 整列을 妨害하지 않으며 이들은 ΔH 보다는 ΔS 에 더큰 影響을 주게되어 T_m 을 낮춘다.

폴리에스테르의 融點이나 溶解性은 에스테르結合間의 距離에 依하여, 環狀成分이 導入되거나 메틸 등의 基가 導入되면 分子鎖의 結合의 自由回轉이 減少하여 耐溶劑性과 軟化點이 向上된다. 이를 위하여 從來의 二鹽基酸으로 이용된 테레프타르酸(TPA)과 이소프타르酸(IPA)은 芳香族 二鹽基酸으로서 이의 代替研究도 많이 施行되고 있으며 지금까지 利用되어 오고 있는 脂

肪族 글리콜인 에틸렌 글리콜을 芳香族 글리콜로 代替하므로써 보다 耐加水分解性, 耐熱, 耐酸化, 耐光性 등을 向上시키려고 試圖하고 있다.

지금까지 高分子 結晶은 結晶狀態에 있어서는 異方性이라는 것은 알려진 事實이나 最近 特定한 溶液(dope)은 光學的으로 異方性(optical anisotropy)을 가지며 여러가지 性質이 液相과 固相의 中間의인 液晶(liquid crystal)과 같은 特性을 나타내고 顯微鏡透光範圍에서 複屈折(direfringence)을 나타내고 벌크 도-프(bulk dope)는 平面偏光을 解消(depolarize)한다는 것이 發見되었다. 이 異方性 高分子液(dope)은 構造的 機能의으로 既存高分子 溶液과 달리 纖維 등의 高強力 形成物을 만들고 매로는 延伸과 같은 成型을 위한 前處理가 必要없이 된다.

異方性 高分子은 適合한 液體 媒介物中에서는 各芳香族 分子核이 共軸이 되던가 平行하고 反對로 向하고 있으며 이 高分子液(dope)의 粘度와 高分子 濃度傾斜曲線에서 銳敏한 變曲點을 갖는 不連續性을 나타내며 이點을 지나면 粘度가 減少하고 異方性이 더커진다. 이와같은 高分子로 製造된 纖維는 一樣한 内部構造를 갖고 있어서 低配向角度와 또는 高透音速度를 가지며 紡糸直後나 熱處理後에 特異한 高強力과 높은 初期 모듈러스와 高融點을 갖는다. 高分子에서 異方性 乃至 複屈折 現象은 既存 폴리아미드나 폴리에스테르 등의 纖維에서 熱延伸固定後에 認定되었으나, 全芳香族 폴리아마이드나 全芳香族 폴리에스테르의 工業用 高強力 高融點纖維開發에서 發見된 것은 興味롭고 研究價値가 있는 事實이다.

폴리에스테르의 融點을 中心으로 研究開發된 內容中에서 同種高分子物들을 (homopolymer) 爲主로 Table I ~ IV까지 整理 要約하였다.

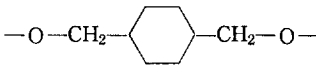
이밖에도 共重合體로서 二鹽基酸의 混合, 글리콜類의 混合等과 옥시카복실레이트와 二鹽基酸 및 글리콜類와의 混合等 이루어질수 없을 만큼 많은 研究結果가 特許 및 報文들로 發表되고 있어 芳香族폴리에스테르의 春秋戰國時代를 連想하게 된다.

Table I 全脂肪族 폴리에스테르의 融點.

① 線型 디카르복실類와 線型 글리콜類의 融點(°C)

No. of (CH ₂) in Dicarboxyls	No. of (CH ₂) in Glycol									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0	173	88	98	49	76	—	—	—	79	
1	—	33	—	—	~48	—	—	—	29	
2	172	69	—	—	56	—	—	—	80	
3	—	—	—	—	38	—	—	—	60	
4	47	46	58	37	55	—	—	—	70	
5	—	51	—	—	—	—	—	—	—	
6	50	46	—	—	57	—	—	—	77	
7	—	60	—	—	—	—	—	—	—	
8	74	55	64	53	68	—	70	—	74	
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
10	75	58	—	—	64	—	—	—	76	

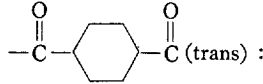
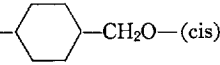
② 線型 디카르복실類와 脂肪族環글리콜類의 融點(°C)

No. of (CH ₂) in Dicarboxyls	Sorts of Alicyclic Glycols			
				
			Cis	Trans
2	268	62	62	147
3	212	—	—	50
4	225	55	55	124
5	163	(liq)	(liq)	42
6	—	50	50	36
7	127	41	41	50
8	144	50	50	78
9	—	—	—	—
10	—	46	46	85

③ 옥시알칸오일類의 融點(°C)

No. of (CH ₂) in Oxyalkanoyls	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
—O—(CH ₂) _n —CO—	227	122	62	56	62	76	—	66	—	74

④ 脂肪族環디카르복실類와 線型 혹은 脂肪族環글리콜類의 融點(°C)

Dicarboxyls	Glycols	Melting Points
	—O—(CH ₂) ₃ —O—	110
" : "	—OH ₂ C—  —CH ₂ O—(cis)	205

1-1. 全脂肪族環 폴리에스테르 (Table I 參照)

- 脂肪族線型鎖의 (CH₂)의 數가 增加하면 特히 글리콜에서 融點은 增加하여 폴리에치렌의 融點에 漸次接近하게 된다. (CH₂의 數가 2 이

下에서는 例外)

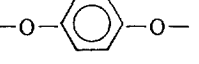
- (CH₂)의 數가 奇數인 것은 偶數인 것 보다 一般的으로 融點이 낮다.
- (CH₂)의 線型鎖보다 側鎖 또는 할로겐이 導入

Table II 芳香族디카복실類와 脂肪族글리콜類의 폴리에스테르의 融點(°C)

Structure of Aromatic Dicarboxyls	No. of (CH ₂) in Linear Aliphatic Glycol									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	265	233	232	134	154	85	132	102	130	
	240	132	152	—	140	—	—	—	—	
	>350	280	328	217	240	—	193	—	164	
	132									
	137	50	65	83	55	—	—	—	67	
	220									
	170									
	420									
	152									
	340	320	—	288	279	—	215	—	230	
	254	160	188	100	170	—	—	—	135	
	266	199	241	135	211	—	185	—	144	
	256									
	305									
	185									
	172									

Table III 脂肪族디카르복실類와 芳香族 글리콜類의 폴리에스테르의 融點

① 脂肪族디카르복실類와 芳香族 글리콜類의 融點(°C).

No. of (CH ₂) in Dicarboxyls	Structure of Aromatic Glycols		
			
0	350	214	132
1	267	—	10
2	310	115	102
3	194	58	5
4	230	81	68
5	165	67	15
6	186	82	—
7	135	74	26
8	165	93	30
9	—	—	—
10	—	94	—

② 脂肪族環디카르복실類와 芳香族 글리콜類의 融點(°C) 例를 찾을수가 없었다.

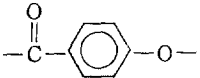
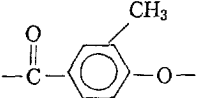
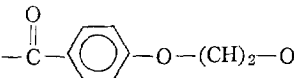
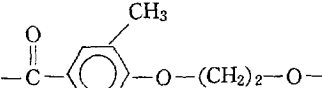
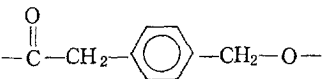
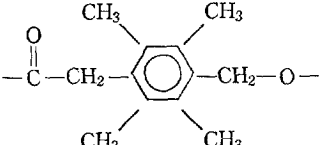
Table IV. 全芳香族 폴리에스테르의 融點

① 從來使用되던 芳香族디카르복실類와 芳香族 글리콜類의 融點(°C)

Carboxyls : Glycols		Melting Points					
TPA	:	n =	1	2	3	4	5
			265	320	155	220	125
"	: (P)			>370			
	: (O)			335			
"	:	$\frac{R_1}{R_2}$	$\frac{R_2}{CH_3}$	300/335			
		CH ₃	CH ₃	>400			
		CF ₃	CF ₃	250/280			
		H	CCl ₃	200/220			
		H	Phenyl				
"	:			450			
"	:			350			
IPA	: (P)			372/420			
"	: (O)			245			
"	:			355			

"	: -O-  -C(R ₁ R ₂)-  -O-	R ₁	R ₂	
		CH ₃	CH ₃	250/290
		H	CF ₃	290
		H	CCl ₃	130/150
		CF ₃	CF ₃	>400
"	: -O-  -SO ₂ -  -O-	H	Phenyl	160/170
				250

② 파라옥시벤조일類와 기타의 融點(°C)

Type of Polyester Structure		Melting Points
	Homopolymer	550
"	Copolymer-O-C6H4-O + TPA	400~480
"	" " + IPA	260~450
"	" -O-C6H4-C6H4-O + TPA	480~600
"	" " + IPA	300~500
	Homopolymer	240~250
	"	220
	"	290
	"	190
	"	325

된 것이 融點이 낮다.

- 글리콜 鎖中에 -O-, -SO₂-가 있으면 融點을 上昇시킨다.
- 脂肪族環글리콜을 使用時는 酸成分中의 (CH₂)의 增加에 따라 融點은 減少하며 奇數 偶數關係는 非環 化合物과 同一傾向을 나타낸다.
- 脂肪族環의 Trans 가 Cis 보다 融點이 높다.

1-2. 芳香族 디카르복실類와 脂肪族 글리콜

폴리머 제 5 권 제 2 호 1981년 4 월

의 폴리에스테르 (Table II 參照)

- 芳香族 디카르복실類의 H를 CH₃ 혹은 할로젠 등으로 置換하게 되면 融點과 結晶度가 減少한다.
- 페닐렌의 디카르복실 置換位置는 para > ortho > meta 順으로 融點이 높다.
- 페닐렌 基數가 增加하면 融點도 增加한다.
- 鎖中의 線型(CH₂)의 數가 增加하면 融點은 減

少하며 奇數 偶數의 關係는 非環化合物과 同一한 傾向을 나타낸다. 反面 轉移點과 初期 모듈러스가 減少되며 溶解度는 커진다.

1-3. 脂肪族 디카르복실類와 芳香族 글리콜의 폴리에스테르 (Table III 參照)

- 2)項의 芳香族 디카르복실類와 脂肪族 글라콜類로 된 폴리에스테르보다 一般的으로 融點이 높고 軟化點은 낮아진다.
- 其他 構造에 따른 特性은 類似하다.

1-4. 全芳香族 폴리에스테르 (Table IV 參照)

- 2와 3項에서 列擧된 構造에 따른 特性은 類似하다.
- 芳香族環을 包含한 폴리에스테르는 構造的으로 對稱하기 때문에 脂肪族環 글리콜로 構成된 非環化合物에 比해 加水分解와 아미노分解에 對한 安定性의 不足이 豫想되나 水溶性物質(aqueous reagent)의 浸入을 防害하는 疎水性(hydrophobic nature) 때문에 水分의 吸收가 防止된다. 從來의 폴리에치렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate)에 比해 에틸렌基가 파라페닐렌基로 置換되었을때 高融點을 나타내는 原因은 밝혀지지 않았으나 다음과 같은 可能性이 提示되고 있다.
- ① 파라페닐렌 核과의 結合에 依한 에스테르 그룹의 極性上昇
- ② 에스테르의 카보닐 그룹과 水素 原子와의 水素 結合
- ③ 파라페닐렌 그룹 相互間의 강한 引力

1-5. 工業用纖維로서의 具備條件

- 現在까지 많은 學者들이 數많은 全芳香族 폴리에스테르를 研究開發하였으나 工業化된 것은 그리 많지 않다. 그중에는 高融點重合體로서 纖維나 필름 또는 熱可塑性 플라스틱 또는 成型樹脂 등에 利用可能할 것 같은 것도 많으나 아직 商用化된 것은 몇가지에 不過하다. 그 理由로서 特히 工業用 纖維用途로서는 一般적으로 下記事項의 條件이 具備되어야만 한다.
- ① 軟化點에서 高熔融性이어야 한다.

② 高分子量에서 線型, 對稱構造를 가져야 한다.

③ 誘導된 分子配向의 維持能과 關連된 分子柔軟性을 가져야 한다.

그중 一般적으로 有用하며 興味있는 것이 옥시벤조일類와 페닐페닐렌프탈레이트로서

a) 옥시벤조일類는 末端 카르보닐基의 水素이온을 알킬(alkyl) 또는 아릴(aryl)基로 置換하여 줌으로서 불룩킹을 防止하여 주어 分解를 막고 熱安定性을 向上 시켜준다는 것은 興味있는 事實이다.

또 二鹽基酸과 글리콜의 一部分을 代替한 重合體로서 物性 調整을 여러가지로 試圖하고 있다.

b) 페닐 페닐렌 프탈레이트는 線型構造에 側鎖로 페닐基를 附加하여 줌으로써 페닐基가 없는 경우 너무 높은 融點 내지는 딱딱하며, 부스러지기 쉽고 不溶性인 特性을 緩和시켜 오히려 重合加工性을 向上시켜 주는 것으로 생각한다.

그리고 附加된 페닐에 置換基를 追加하여 低下되리라 豫想되는 特性들이 特定基들에 依해 向上될수 있다는 事實이 Eastman Kodak 社의 特許에 依해 밝혀진것은 앞으로 研究할 興味있는 課題이다.

④ 外部의 劣化因子에 對해 相當한 低抗力을 갖어야 한다.

⑤ 現場에서 經濟적으로 入受하기 쉬운 原料로 合成이 可能해야 한다.

특히 工業用 纖維로서 利用하기 위한 線型, 構對稱造를 가지며 손쉬우면서도 經濟적으로 적합한 原料로 構成된 높은 融點과 높은 軟化點을 가진 全芳香族 폴리에스테르를 생각한다면 우선 芳香族 디카르복실레이트로서는 TPA, IPA, DMT(디메틸테레프탈레이트)을 芳香族글리콜로서는 하이드로키논, 레소르시놀(resorcinol)과 이들의 置換體나 誘導體에서 選擇하는 것이 가장 理想的이다.

2. 合成方法과 物性

工業用的 全芳香族 폴리에스테르로서 前記한

要求物性を満足시킬 수 있는 重合體의 合成研究은 오래前부터 試圖되어 왔다.

이를 위하여는

- ① 高融點의 原料들이 使用되어야 하고
- ② 反應溫度가 높아야 하며
- ③ 空氣接觸等에 依해 酸化(老化), 分解等이 發生하기 容易하므로 이를 抑制할 수 있어야 한다.

그러므로 高純度의 原料가 必要하게 된다. 使用되는 原料가 高融點 또는 難溶性, 昇華性 物質이기 때문에 數 많은 合成方法이 研究發表되어 있다.

現在 商用化되어 一般화된 폴리에틸렌 테레프

탈레이드 纖維는 테레프타르酸이 融點이 없고 300°C 이상에서 昇華하기 때문에 反應시키기가 困難하여 에틸렌 글리콜等に 슬러리化된 狀態로 供給하고 反應시키며 200~300°C 란 高溫과 高眞空(約 0.1~10mmHg)을 利用한다.

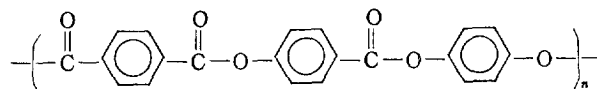
그러나 全芳香族 폴리에스테르를 構成할 수 있는 芳香族 글리콜도 대개 融點이 높아 常溫大氣壓下에서는 固體이기 때문에 取扱에서부터 熔融後의 流動狀態等を 勘案하여 여러가지 合成方法이 利用되고 있다. 그中 實用化可能性이 있는 全芳香物質을 利用하면서 合成方法이 다른 全芳香族폴리에스테르를 代表的으로 例示해보면 Table V, VI, VII 과 같다.

Table V. 反應物質과 함께 液體熱傳達媒體 使用

① Dibasic Acid :	P-Hydroxyl Benzoic Acid or Glycol	: P-Hydroxyl Benzoyl Phenyl
Catalyst :	Tetra-n-Butyl-O-Titante (or Na-Alkoxide, Lithium Hydroxide, etc.)	
Heat Transfer Medium	} : Therminol ® 77	
Using with Reactants		
Solvent for Separation :	Acetone	
Reaction Condition :	170~360°C, 14hrs	
Equipment :	Polycondensation Reactor, Dissolving, Filtering, Separation by Extraction and Drying Equipment.	
Repeating Unit	: $R-O-\left(\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\text{C}_6\text{H}_4-O \right)_n-R'$	
Properties of Polymer :	Molecular Weight >10,000	
	Polymer M.P. at 550°C decomposes	
	>400°C decomposes	
	Thermal Stability, (Weight loss)	
	<1% at 475°C	
	<5% at 530°C	
	: After Compression Molding:—	
	Compression Strength 2,700kg/cm ²	
	Flexural Strength 84,000kg/cm ²	
	Linear Thermal Expansion 5.1×10^{-5}	
② Dibasic Acid :	Diphenyl Terephthalate	
Glycol :	P-Hydroxy Benzoic Acid Phenyl Acetate.	
Catalyst :	HCl and Na-Ti Alkoxide.	
Heat Transfer Medium :	Therminol ®77	
Solvent for Separation :	Acetone	
Reaction Condition :	Esterification 180°C~220°C, 10hrs	
	Polycondensation 220°C~340°C, 29hrs	
	} one or two stage	
Equipment :	Esterification and Polycondensation Reactor, Dissolving, Filtering, Separating by	

Soxhlet Extraction Method and Drying Equipment.

Polymer Repeating Unit:



Properties of Polymer : Intrinsic Viscosity —

Polymer S. P. 493°C ($\cong$ M. P 300°C)

Density —

Tenacity —

Elongation $\cong$ 1~3%

Modulus Initial —

Degree of Polymerization 10~70

Polymer Molecular Weigher 3,500~20,000

Heat Stability (Weight loss) 5% at 400°C, 3hrs

Dimension Stability >470°C

Table VI. 反應物質에 對한 溶媒使用

Dibasic Acid : Isophthaloyl Chloride + Terephthaloyl Chloride

Glycol : Hydroquinone

Solvent for Reaction : Pentachlorodiphenyl Ether

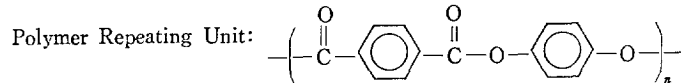
Solvent for Separation : Hot Acetone 5 Times

Reaction Condition : 145~335°C by steps, one stage

Heat Setting : 200~350°C

Drawing : 200% at 250~350°C

Equipment : Conventional Polycondensation Reactor, Washing, Filtering and Drying Equipment.



Properties of Polymer : Intrinsic Viscosity 0.8~1.3

Polymer M. P. >370

Density >1.34~1.41

Tenacity $\cong$ 4g/den

Elongation >25%

Modulus Initial: 10% up than Tenacity (40% increase to itself)

at 200°C Tenacity $\cong$ 2g/den Elongation, 130~300

Table VII 通常的인 方法과 裝置使用

① Dibasic Acid : Terephthalic Acid.

Glycols : Diacetate Ester of p-Tolyl Hydroquinone, Hydroquinone.

Catalyst : None

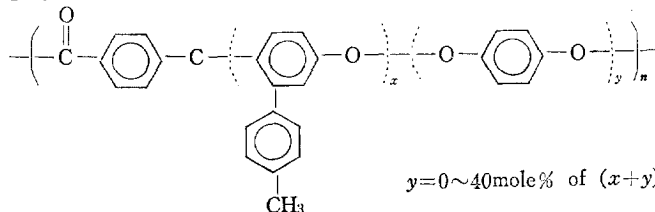
Reaction Condition : 110°C~360°C by steps, one or two stages

Initial stage—N₂

Later Stage—0.5mmHg Vacuum Ultimately

Equipment : Conventional Polycondensation Reactor.

Polymer Repeating Unit:



Properties of Polymer : Intrinsic Viscosity 2.4

Polymer M. P. $\approx 300^{\circ}\text{C}$

Density —

Tenacity 20g/den

Elongation —

Modulus Initial —

Molecular Weight 8,000~25,000

Others Unobviously High Mechanical Properties

② Dibasic Acid : Terephthalic Acid

Glycol : Phenyl Hydroquinone or its Diacetate

Catalyst : None

Reaction Condition:

140~350°C 10hrs by steps, one or two stage

Initial Stage—N₂

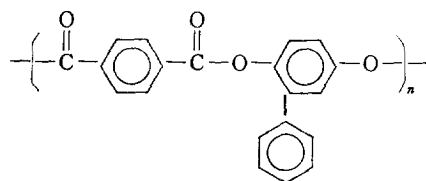
Later Stage—1~10mmHg Vacuum Ultimately

Purification step Necessary 250°C 2hrs.

Heat Treating : 230~325°C 18hrs by steps in inert atmosphere.

Equipment : Conventional Polycondensation Reactor Heat Treating Facility.

Polymer Repeating Unit:



Properties of Polymer:

Intrinsic Viscosity >1

Polymer M. P. $\approx 350^{\circ}\text{C}$

Density —

Tenacity; Polymer >3.4g/den

: ; After Heat Treat >21g/den

Elongation 1~5%

Modulus Initial; Polymer >400g/den

// ; After Heat Treat $\approx 550\text{g/den}$

Tenacity Retention in 150°C >65%

Elongation " >85%

Modulus " >50%

3. 檢 討

工業用纖維를 위한 全芳香族폴리에스테르 使用을 滿足시키기 위해서는 要求되는 物性에 適合하여야하며 製造方法이 簡單하딘가 商業化된 裝置를 利用할 수 있고 經濟的으로 製造할 수 있으며 原材料를 高純度로 容易하고 값싸게 購入할 수 있어야 한다는 등의 여러가지로 考慮하

여야할 事項이 많다.

1 項에서는 全芳香族 폴리에스테르中에서도 同種重合體를 中心으로 綜合하였으나, 이以外에도 글리콜과 二鹽基酸의 誘導體들 및 置換體들이 얼마든지 있고 共重合體들의 混合比와 重合體混合 또는 重合體修正(modification)等を 全部 列舉, 檢討할 수는 없다.

따라서 同種重合體 및 基本的으로 利用할 수

있는 共重合體를 選定하여 既存工程을 應用할 수 있는 것을 擇하여 2項 Table V, VI, VII에 紹介하였다.

이를 檢討하여 보면 아래와 같다.

3-1. 옥시벤조일類 (Table V 參照)

- 機械的, 電氣的, 摩耗面에서 優秀하며 高溫의 特性을 갖고 있고
- 成型樹脂用으로 工業化까지 되어 있으나
- 裝置容積이 크게 要求되며 (原料의 3倍 程度의 熱傳達媒體가 反應物과 함께 容器에 投入되어야 하기 때문에)
- 過대한 溶媒抽出과 精製施設이 必要하며
- 反應時間이 길어 生産性이 낮다.
- 光學的 異方性 高分子인지 아닌지 不分明하다.
- 纖維로서의 製造能 및 特性이 밝혀지지 않았기 때문에 確言하기는 困難하나 通常의 纖維 製造施設을 利用하기에는 經濟性과 作業性이 不適合한 것 같다.

3-2. 溶媒를 使用하는 方法에 依한 파라페닐렌프탈레이트 (Table VI 參照)

- 通常의 裝置를 利用할 수 있다는 利點이 있으나
- 溶媒抽出 精製過程의 追加가 必要하며
- 融點은 向上되어 耐熱性 纖維로서는 利用可能할지 모르나, 伸張이 크고 引張強度가 通常의 인 폴리에칠렌프탈레이트 (芳香族-脂肪族) 폴리에스테르보다 優秀하지 못한 것 같다. (資料不充分)
- 光學的 異方性 高分子인지 아닌지 不分明하다.
- 따라서 工業用 纖維로서의 經濟性과 作業性을 滿足시키기 어려울 것 같다.

3-3. 通常의 方法에 依한 置換된 파라페닐렌프탈레이트 (Table VII 參照)

- ①②共히 通常의 에스테르化와 重縮合 施設을 利用할 수 있는 利點이 있고
- 光學異方性 液晶의 特性 때문에 纖維製造工程에서 延伸過程이 省略될 수 있는 利點이 있으며 ①은 不分明함.
- ①은 固有粘度 및 引張強度가 너무커서 通常의 纖維製造裝置의 利用은 困難하겠단. (資

料不充分)

- ②는 다만 熱處理에 高溫과 長時間을 必要로 한다는 것이 短點이다.

그러나 熱處理한 後의 特性이 工業用 纖維로서는 滿足할 만하다.

4. 結 論

上記 檢討에서 追加設備을 除外하고 通常의 裝置를 利用할 수 있는 境遇에 共通의 問題點은 全芳香族이기 때문에 融點이 높아지고 따라서 各種 反應器와 裝置의 高에너지의 供給能力이 必要하게 된다는 것이다.

그러나, 이것은 高融點과 높은 機械的 特性을 가진 高分子物을 얻기 위해서는 克服되어야 할 問題이다. 이와같은 點을 考慮하고 現在까지 數 많은 研究結果를 놓고 判斷하여 볼때 光學的으로 異方性이고 工業纖維用인 全芳香族 폴리에스테르가 適合하고 거의 모든 要求條件에 符合되고 間單하고 單純한 페닐렌 프탈레이트에 페닐이 置換된 것이 가장 適合하여 以後 상당한 期間은 工業用纖維로서의 主人公으로 寵愛를 받게 될 것으로 展望된다.

參 考 文 獻

1. H. F. Mark, N. G. Gaylord, and N. M. Bikales, Encyclopaedia of Polymer Sci. and Tech., John Wiley & Sons, Inc., New York Press, Vol 11, pp.1~128, Vol.15 pp.292~306 (1969)
2. H. F. Mark, S. M. Atlas, and E. Cernia, Man-Made Fibers Sci. and Tech., Marusen Co. Ltd., Vol 3. pp.15~41 (1971)
3. R. W. Moncriff, Man-Made Fibers, Heywood Book London, pp.400~439 (1970)
4. R. B. Seymour, Introduction to polymer Chemistry, McGraw Hill Inc., pp.94~135 (1971)
5. J. Brandrup and E. H. Immergut, Polymer Handbook, John Wiley & Sons Inc. 2^{ed} (1975)
6. O. B. Edgar and R. Hill, J. polymer Sci,

- 8, No. 1 pp.1~22 (1952)
7. C.J. Kibler, A. Bell, and J.G. Smith, *J. Polymer Sci.*, **2**, pp.2115~2125(1959)
8. A. Conix, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, No. 2, pp.147~150, Feb. (1959)
9. W.M. Eareckson, *J. Polymer Sci.*, Vol. XL, pp.399~406 (1959)
10. H.W. Coover F.B. Joyner, and, N.H. Shearer, U.S. Pat. 3,075,952 (Jun. 29 1963)
11. F.B. Cramer, U.S. Pat. 3,388,097 (Jun. 11. 1968)
12. B.E. Nowak, S.G. Cottis, J. Economy, and P.J. Steiner, U.S. pat. 3,644,593 (Feb. 22. 1972)
13. S.W. Kantor and F.F. Holub, U.S. Pat. 3,036,990 and 3,036,991 (May. 29, 1962), and 3,160,602 (Dec. 8. 1964)
14. S.G. Cottis, Soc. Plast. Eng. Tech. Paper, Carborundum Co., Niagara, N.Y. Vol. 20, pp.496~498 (1974)
15. R. Gilkey and J.R. Caldwell, *J. Applied Polymer Sci.*, **2**, No. 5, pp.198~202(1959)
16. S.G. Cottis, J. Economy, and B.E. Nowak, U.S. Pat. 3,637,595 (Jan. 25. 1972)
17. S.G. Cottis and J. Economy, Japan Pat. 6796 (Feb. 20. 1976)
18. J.J. Kleinschuster and T.C. Pletcher, Can. Pat. 1,051,146 (Mar 20, 1979)
19. T.C. Pletcher, Can. Pat. 1,051,148 (Mar. 20, 1979)
20. Y.I. Mok, Korean Pat 78—613 and 78—614 (Nov. 28, 1978)
21. W.J. Jackson, G.G. Gebeau, and H.F. Kuhfuss, U.S. Pat. 4,153,779 (May 8, 1979)
22. C.R. Payet, U.S. Pat. 4,159,365 (June, 26, 1979)