

액정폴리에스터

임 대 우 · 조 태 흥

머 리 말

1970년대 미국 Dupont사가 아라미드계의 고강도 섬유를 액정용액 상태에서 방사하여 얻을 수 있었음이 발표된 이래로 액정폴리머에 대한 연구가 광범위하게 진행되어졌다.^{1,2} 그러나, 국내의 경우에는 최근들어 학계 및 산업체 연구소 등에서 관심을 갖기 시작했으며, 일부에서는 국내의 짧은 역사에 비해 많은 연구결과를 국내외에 발표하기도 하였다.^{3~5}

아라미드 섬유의 경우 분자사슬간 수소결합으로 인하여 용융점에 도달하기전에 열분해가 발생하여 용융가공이 곤란하다. 따라서 녹는점 이상에서 액정을 형성하며 용융가공이 가능한 열방성 중합체에 관한 연구가 활발히 진행하게 되었다. 미국의 Hoechst Celanese, Carborundum, Eastman Kodak, DuPont사 등에 의해 많은 연구가 이루어졌으며, 그 중에서도 방향족 폴리에스테르에 관심이 집중되었다.^{6~12} 현재 상품화되어 판매되는 대표적 액정성 방향족 폴리에스테르 제품으로는 Vectra와 Xydar를 들 수 있다.¹³ 이러한 방향족 폴리에스테르는 여러 물성에 있어서 뛰어난 성질을 보유하고 있으며, 엔지니어링 플라스틱과 고성능 섬유로서 응용이 기대되고 있다. 본 총설에서는 액정폴리머 특히 방향족 폴리에스테르에 관하여 개략적인 사항을 서술하도록 하겠다.

액정폴리머란

고체를 가열하면 녹아서 흔히 알고 있는 액체로 상변화를 하게 된다. 그러나, 여러 화합물 중에는 고체에서 직접 액체로 되지 않고 또 하나의 중간상태 즉 액정상태를 거쳐 액체로 전이되는 것들이 있다.



임 대 우

- 1973 서울대학교 섬유공학과 (B.S.)
- 1981 미국 North Carolina대 섬유공학과(M.S.)
- 1984 미국 North Carolina대 섬유 및 고분자 Program (Ph.D.)
- 1984~ Case Western Reserve Univ.(Post doc)
- 1986~ New York 주립대 교수
- 1988
- 1989~ 제일합섬 기술연구소 현재



조 태 흥

- 1983 서울대학교 화학교육과 (B.S.)
- 1985 KAIST 화학과(M.S.)
- 1988 KAIST 화학과(Ph.D.)
- 1988~ 한국과학기술연구원
- 1989
- 1989~ 제일합섬 기술연구소 현재

Liquid Crystalline Polyester

제일합섬(주) 기술연구소(Dae Woo Ihm and Tae Heung Cho, Cheil Synthetics Inc., P. O. Box 111, Suwon, Kyungki-do 440-600, Korea)

폴리머 중에서도 이러한 상변화를 보여주는 물질이 발견되었으며 이러한 특징을 나타내는 폴리머를 액정폴리머라 한다.

고분자물질이 액정성을 나타내기 위해서는 폴리머 사슬 전체 또는 분자사슬 단위가 강직한 막대구조 또는 판상의 구조를 가지며, 동시에 분자사슬 또는 분자사슬 단위가 일정한 배향을 가지고 적당한 크기의 분자간의 힘을 가지는 것이 필요하다.¹⁴

액정폴리머 역시 저분자량 액정과 동일하게 열적 성질, 용매의 극무, 또는 분자조직에 따라 분류할 수 있으며,¹⁵ 현재 광범위하게 활발히 연구되고 있는 액정고분자로는 용융가공이 가능한 열방성 액정고분자인 방향족 폴리에스테르를 들 수 있다.

액정폴리머의 분류

액정폴리머의 분류는 저분자량의 액정과 동일하게 액정을 형성하는 과정에 따라 다음과 같이 구분된다.¹⁵ 온도변화에 따라 액정을 형성하는 폴리머를 열방성(Thermotropic) 액정폴리머라 하며, 승온과 함께 결정질서기 손실되어 최종적으로 등방성 액체로 전이된다. 다른 한 부류는 용매 존재 하에서 액정을 형성하는 것으로 유방성(Lyotropic)액정폴리머라 한다. 유방성 액정폴리머는 전방향족 폴리아미드와 같은 막대형 폴리머, 인지질과 같은 양친매성 분자, 셀룰로즈 유도체와 같은 고분자 농축용액 등이 있다. 열방성 액정폴리머는 방향족 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드 등의 주사슬형 폴리머와 곁사슬형 폴리머, 그리고 주사슬형과 곁사슬형의 복합형으로 구분될 수 있으며, 폴리에스테르계가 주로 연구되고 있다.

액정폴리머는 액정의 구조면에서 네마틱(Nematic), 스멕틱(Smectic), 콜레스테릭(Cholesteric)으로 구분되며, 액정상에서 분자의 배열, 배향의 모델이 Fig. 1에서 보여 주고 있다. 네마틱상에서는 한 부피요소에 속하고 있는 입자들의 장축이 어느 한 방향으로 배향하고 있으나 그 입자들의 중심은 불규칙하게 위치하고 있어 장거리 위치 질서(Posi-

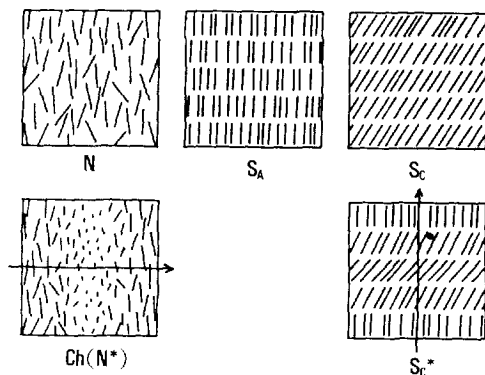


Fig. 1. Molecular organization of liquid crystalline phases.

tional long range order)는 존재치 않는다. 콜레스테릭상은 네마틱상의 한 변환꼴로 볼 수 있으며, 분자의 장축에 수직인 평면 주위로 나선선 꼴로 꼬이는 구조를 하고 있다. 스멕틱상에서는 분자들의 중심이 등거리 평면에 위치하고 있어 스멕틱 층을 형성하고, 분자의 장축은 이 수직층에 평행(Smectic A)할 수도 있으며, 각을 이룰 수도 있다(Smectic C).

액정폴리에스테르의 역사

저분자 액정으로서 액정거동이 관찰된 것은 지금으로 부터 약 100여년 전으로, Reinitzer에 의하여 콜레스테롤 에스테르 유도체의 성질을 조사하던 과정에서 발견되었다.¹⁶ 이후 Lehmann은 용해과정 중 형성되는 불투명한 액체가 복굴절성을 가지며, 통상의 액체와는 다르게 분자배열이 이방성을 나타내는 것을 관찰하였다.¹⁷ 이러한 결과는 이제까지의 액체분자가 등방성인 것에 반하여 분자가 배향하고 있는 결정의 성질과 액체의 유동성을 가진 새로운 상태의 존재를 나타내는 것으로, 이 새로운 상태를 액정(Liquid Crystal)이라 호칭하였다.

그후 많은 액정물질의 합성과 연구가 진행되었으며, 그 결과 액정을 나타내는 물질의 액정상의 구조는 분자 배향의 방향에 따라 3개의 기본적 형태가 존재하는 것으로 판명되어, 1922년 Friedel에 의하

여 nematic, smectic, cholesteric으로 분류되어 현재까지 사용되고 있다.¹⁸ 또, 결정상태와 액체상태의 중간인 액정 상태를 mesophase-중간상-으로 제안하였으며, 현재는 이러한 mesophase를 형성하는 기본 단위체로서 mesogen이라는 단어가 일반적으로 사용되고 있다.

저분자 액정의 발견 후 반세기가 경과한 후 액정성을 나타내는 고분자물질이 발견되어 폭넓은 연구가 진행되었으며, 연구개발에서 중요한 결과를 Table 1에 나타내었다. 초기의 연구는 대부분 천연고분자와 용액상태에서 액정성을 나타내는 유방성 액정 폴리머가 주류를 이루었다. 대표적인 제품으로는 DuPont사가 전방향족 폴리아미드를 액정상태에서 방사하여 제조한 고강도, 고탄성의 케블라(Kevlar) 섬유이다. 아라미드 섬유의 경우 용융가공이 불가능하므로 열방성 액정폴리머의 연구가 활발히 진행되어, 그 중에서도 방향족 폴리에스테르가 집중 연구되었다.

1972년 Carborundum사의 Economy 등은 파라히드록시벤조산으로 부터 방향족 폴리에스테르 공중

Table 1. Development of the Liquid Crystalline Polymers

1. 유방성 액정폴리머

1940~1956 생체고분자와 합성 Polypeptides의 연구
Elliott(1950)
Robinson(1956)

1949 Onsager이론

1956 Flory의 격자이론

1965 방향족 폴리아미드(Kevlar)

1975 PEO, PBT

2. 열방성 액정폴리머

1923 Vorlander, p-Hydroxybenzoic acid의 Oligomer의 결정성

1972 Economy, 전방향족 폴리에스테르(Ekkcell I 2000)

1974 Jackson, Jr., 액정폴리에스테르(X-7G)

1975 Sirigu, 반강직성 폴리에스테르

1984 Xydar(Dartco)

1985 Vectra(Celanese)

합체를 합성하여 공업적 개발을 시작하였다(상품명 Ekkcell I 2000).¹⁹ 열방성 액정폴리머에서 주목되는 보고는 1974년 Eastman Kodak사의 Jackson 등이 개발한 것으로 파라히드록시벤조산(HBA)의 메틸에스테르를 에스테르 교환법으로 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 주사슬내에 도입하여 개질을 시도한 것이었다(상품명 X-7G).^{6,20} PET에 파라히드록시벤조산 단위의 도입으로 분자고리 전체에 강직성이 생성되어, 그 결과 용융시에는 액정성을 나타내며 성형시 유동 방향의 강도가 매우 크고 이방성을 나타내는 것이 보여졌다. 현재 방향족 폴리에스테르로서 상품화되고 있는 제품은 Hoechst Celanese의 Vectra 및 Dartco(현재는 Amoco)의 Xydar가 개발되어 1984년 Xydar, 1985년 Vectra가 시장에 도입되었으며, 일본과 유럽의 여러회사를 중심으로 새로운 액정폴리에스테르의 개발이 계속되고 있다. 대표적인 예를 Fig. 2에 나타내었다.²¹ 이러한 액정폴리에스테르는 고온에서 우수한 강도 특성을 나타내고 고온에서 사용시에도 열화가 발생하지 않으며, 또한 치수의 정밀도가 양호한 성형품이 얻어지는 등 구조재로서 우수한 특성을 보유하고 있다. 현재는 액정폴리에스테르의 이러한 독특한 성질을 이용하여 고성능 엔지니어링 플라스틱으로서 용용이 활발히 전개되고 있다. 특히 응용개발에서는 고도의 역학적 특성에 부가하여 내열성을 보유한 재료개발과 배향성을 이용한 고강도, 고탄성을 섬유재료 개발에 주력하고 있다.

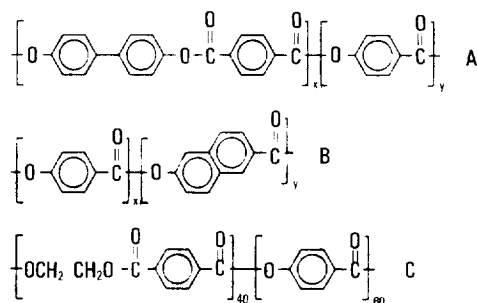


Fig. 2. Commercially available liquid crystalline polyesters ; A : Amoco(Carborundum), B : Celanese, C : Eastman Kodak.

액정폴리에스터의 합성

케블라 섬유와 같은 대부분의 유방성 액정폴리머는 사슬구조 내에 아마이드(amide) 결합 구조를 포함한 반면에 열방성 액정폴리머는 일반적으로 분자내에 에스테르(ester) 결합구조를 포함한다. 여기서는 용융가공이 가능한 열방성 액정폴리머 특히 방향족 폴리에스테르계의 합성법에 대하여 언급하기로 한다.

방향족 폴리에스테르는 에스테르 교환반응(ester interchange reaction) 또는 아실클로라이드(acyl chloride)의 직접에스테르화 반응(direct esterification)을 이용한 용융 또는 저온 축중합으로 합성할 수 있다(Fig. 3).

고온의 용융점을 갖는 폴리머의 제조를 위하여 축중합의 경우 적당한 용매가 요구되며, 두개 또는 그 이상의 단위체의 조합에 의하여 고온의 용융점을 가진 다양한 폴리에스테르 공중합체($T_m > 350^\circ\text{C}$)를 합성할 수 있다. 그러나 강력한 사슬만으로 구성된 폴리에스테르는 일반적으로 반응 매체에 용해성이 낮아 용융점이 높은 고분자량의 방향족 폴리에스테르를 얻는 것이 곤란하다. 따라서 용융 축중합법에

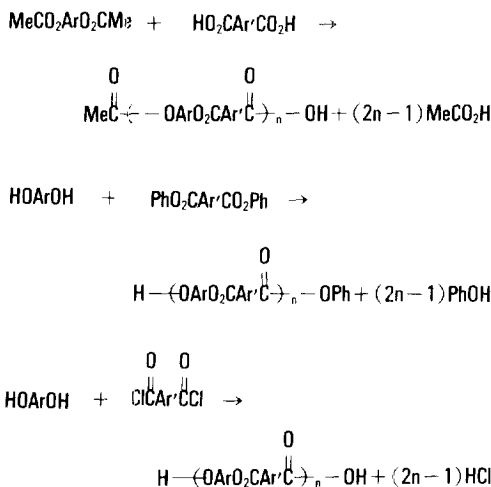


Fig. 3. Ester interchange reaction and direct esterification.

서는 일반적으로 2단계 중합으로 방향족 폴리에스테르를 합성한다.

Hoechst Celanese,²² DuPont,²³ Eastman Kodak²⁰ 및 Carborundum¹⁹의 특허에 따르면 대부분의 액정성 방향족 폴리에스테르는 축합반응에 의하여 제조되었으며, 잘 알려진 공중합체의 반응을 Fig. 4에 나타내었다.

중합의 효율을 높이기 위하여 일반적으로 모노머를 적당한 촉매하에서 중합전에 초산무수물로 아세테이트화 한다. 에스테르 교환반응은 비교적 높은 온도에서 diacid의 페닐에스테르(phenyl ester)와 아릴 디올(aryl diol) 또는 아세테이트화된 아릴 디올과 diacid와 반응하게 된다. 일반적으로 sodium, potassium계의 촉매를 사용하나 무촉매 하에서도 중합반응을 실시한다. 촉매는 최종제품의 색과 열안정성에 영향을 주나 정확한 역할에 대해서는 아직 알려지지 않고 있다. 또한 모노머의 순도와 반응조건이 최종제품의 물성과 형태에 중요한 역할을 하는 것으로 보고되었다.²⁴ 산화반응을 방지하기 위하여 질소 대기하에서 중합을 실시하며, 중합의 후반부에는 반응물로 부터 초산등의 부산물의 유출을 효

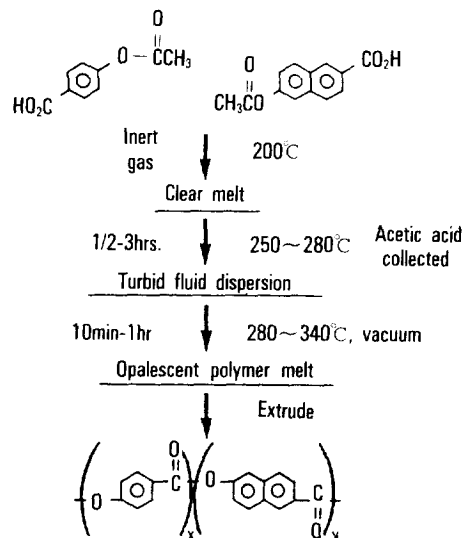


Fig. 4. Typical synthetic scheme of HBA/HNA copolyester.

과적으로 증가시킬 수 있어야 한다.

반응온도는 일반적으로 모노머들의 녹는점보다 50~80℃ 높은 온도에서 결정되며, 낮은 용융점도를 갖는 중합체가 얻어졌을 때 배조겐 들의 구역배향 (domain orientation) 과동이 가시광선 과장영역에 속하므로 용융물은 불투명해진다. 용융물로 부터 여분의 초산을 제거하고 분자량을 증가시키기 위하여 반응기에 진공을 걸어주며, 더 큰 분자량을 얻기 위하여 분쇄한 펠렛을 (pellet)을 감압 또는 질소 기류 하에서 고상중합을 실시한다. 분자량을 용이하게 증가시키기 위해서는 여러단계의 온도변화 과정이 중요하지만 고상중합의 최종 반응온도는 중합체 고유의 녹는점보다 10~30℃ 정도 낮게 설정한다. 6, 11, 25

현재 상업생산되고 있는 액정성 방향족폴리에스테르는 이와 유사한 방법으로 제조하는 것으로 알려져 있으며, 역학적 특성의 저하를 방지하며 성형 가공온도를 낮추기 위한 많은 연구가 행해지고 있다.

액정폴리에스테르의 분자설계

방향족 폴리에스테르 공중합체 합성의 최종 목적은 액정상태에서 우수한 물성을 유지하며 가공의 용이성을 위하여 가능한한 낮은 용융점을 가진 폴리에스테르를 얻는 것이다. 이러한 목적을 달성하기 위한 접근방법은 다음과 같다(Fig. 5).^{26, 28}

첫번째로 단위체의 방향족 화합물에 치환체, 즉 페닐(phenyl) 그룹, 알콕시(alkoxy) 그룹, 할로겐(halogen) 그룹 또는 알킬(alkyl) 그룹을 도입하는 방법이다. 히드로키논(hydroquinone)과 테레프탈산(TPA)으로 구성된 방향족 폴리에스테르는 용융점이 600℃ 정도이나, 히드로키논 대신 페닐히드로키논(phenyl hydroquinone)을 사용시 용융점은 341℃로 저하된다.²³ 井上등의 연구의 결과를 보면 치환체 도입에 의한 용융점의 영향을 잘 보여주고 있다 (Table 2).²⁷

두번째 방법으로 다른 길이와 형태의 유연사슬을 규칙적으로 또는 랜덤하게 도입하는 방법이 있다.

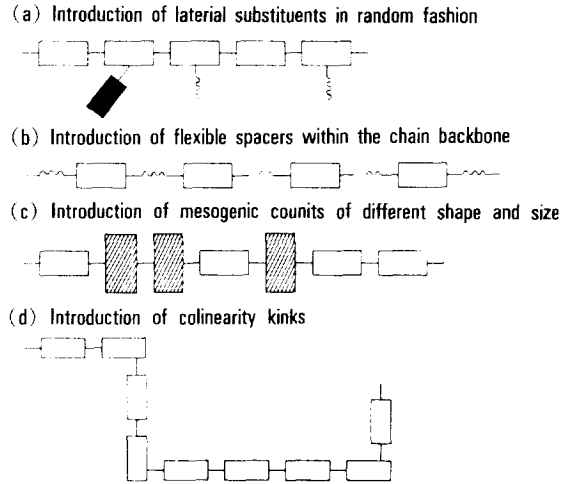


Fig. 5. Representation of the structural designs adopted for improving the bulk tractability of rigid-rod mesomorphic polymers.

Table 2. Effect of the Substituents on the Melting Points

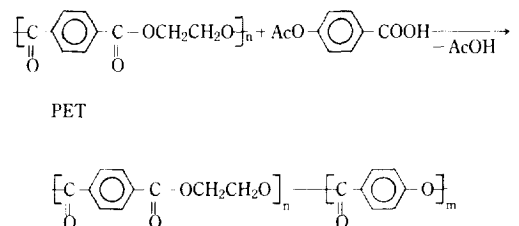
X=	Tm(℃)			
	H	Cl	CH ₃	Ph
X-HQ/TA	600	>500	>500	334
X-HQ/BB	>500	354	366	393

BB : 4,4'-Biphenyldicarboxylic acid

TA : Terephthalic acid

HQ : Hydroquinone

예로서 폴리메틸렌 테레프탈레이트(PET)에 옥시벤조에이트(oxybenzoate) 단위체를 에스테르 교환반응으로 삽입하여 얻어진 공중합체를 제시할 수 있다.



이러한 공중합 폴리에스테르는 파라히드록시벤조산(HBA) 40~90mol%의 범위에서 고도의 이방성을

가진 사출성형품으로 제조되며, 특히 60mol%에서 최고의 성능을 얻을 수 있다.^{6,20}

또다른 방법으로 2,6-나프탈렌 단위체와 같은 선형의 크기가 다른 방향족 화합물을 도입하는 것과 비선형 방향족 화합물을 도입하는 방법이 있다. Economy 등은 비페놀(4,4'-biphenol)과 TPA를 HBA와 중합하여 가공성이 향상된 공중합체를 개발하였으나,²⁹ 용융점이 400°C 이상의 고온으로 섬유 등의 가공을 위하여 용융점의 저하가 필요하였다. 이를 위해 제 3성분으로서 이소프탈산 등을 공중합한 폴리머가 개발되었다. 또다른 예로는 HBA와 2,6-히드록시나프탈렌산(HNA)의 폴리에스테르로서 Hoechst Celanese사의 Calundann에 의해 상세히 연구되었다.¹¹ HBA와 HNA의 공중합비에 따라 용융점이 변화되며,³⁰ 약 280°C의 용융점을 가진 폴리머가 Vectra의 상품명으로 판매되고 있다.

액정폴리에스터의 특징과 응용

일반적으로 액정폴리머는 유동 가능한 광학적 이방성 구조를 가지고 있으며, 어떤 온도영역에서는 각각의 분자가 액체 내에서와 같은 형태로 자유로이 회전할 정도의 충분한 에너지가 주어지지 않는다. 이러한 이유로 분자간에 상호작용이 발생하여 분자가 서로 평행한 영역(domain)을 형성하는 것으로 생각되고 있다. 이때 형성된 액정폴리머는 분자의 장축 방향과 평행한 네마틱 형태가 많다. 또다른 특징으로 액정폴리머는 고체상태와 용융상태의 구조변화와 엔트로피 변화가 상당히 적은 것이다.³¹

액정폴리머는 이러한 두개의 기본적인 특징으로 2차적, 즉 응용분야에서 각종 특징을 나타내고 있다. 액정폴리머의 대표적인 특징은 내열성과 강도, 탄성율이 높은 것이다. 또한 가공시 용융점도가 낮고, 성형수축율이 적으며, 양호한 치수안정성, 낮은 선팽창계수, 저흡습 특성, 우수한 내약품성 등의 특징을 가지고 있다.

아라미드와 같은 유방성 액정폴리머의 경우 섬유와 필름의 1,2차원 제품의 생산만 가능하나 방향족

폴리에스테르와 같은 열방성 액정폴리머는 성형품과 같은 3차원 제품도 직접 용융가공으로 생산이 가능하다. 현재 상품화 되어 시판되고 있는 방향족 폴리에스테르는 파라히드록시벤조산을 중심으로 한 제품들로 단위체의 구조와 열변형온도에 따라 구분되고 있다.³² 실용화 측면에서 보면 아직 미약하고, 타 엔지니어링 플라스틱과 비교하여 가격이 높은 점이 있다. 또 종래의 엔지니어링 플라스틱과 크게 다른 특성을 가지고 있어 금형설계, 성형가공 면에서 새로운 관점으로 노력을 필요로 한다. 일반적으로 액정폴리에스테르는 내열성, 가공성, 가격에 따라 용도가 조금씩 다르나, 주로 내열성이 요구되는 표면실장기술(surface mount technology)용 전기, 전자 부품에서 많이 사용되고 있다. 또한, 최근에는 방향족 폴리에스테르에서도 케블라섬유와 같은 고강도·고탄성율의 섬유제조에 관심이 집중되고 있다.¹¹ 본 총론에서 응용분야는 섬유의 제조에 관하여 서술하고자 한다.

Fig. 6에 일반 범용폴리머인 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 비교하여 나프탈렌계 열방성 액정폴리머(NTP)의 용융점도(melt viscosity)와 전단속도(shear rate)와의 관계를 나타내었다.

나프탈렌계 액정폴리머의 shear 의존성은 고분자량을 갖는 폴리머의 경우에도 낮은 점도를 유지한다는 잇점을 가지고 있으나, 현재 대부분의 가공설비들이 pseudo-Newtonian flow를 따르는 일반 폴리머들에 맞게 설계되어 있어 적용이 어렵다는 단점을 포함하고 있다. 또한, 일반폴리머와 비교하여 나프

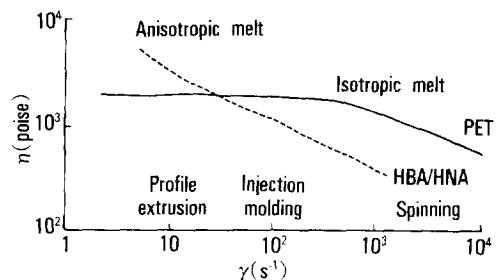


Fig. 6. Comparison of the viscosity-shear rate behavior of conventional and anisotropic melts.

탈렌계 액정폴리머의 경우 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 shear field에서는 배향을 하지 않는 경향이 있는 반면에 elongation field에서는 쉽게 배향을 하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 특성으로 인하여 액정폴리에스테르 폴리머는 고전단응력 하에서 방사하면 노즐 통과 시에 분자가 고도로 배향하며, 방사된 섬유가 냉각되는 사이에 그 구조(배향)가 거의 보존되어 고화되므로 고성능 섬유를 제조할 수 있다. 공업적 관점으로 부터 용융 액정폴리머의 방사방법은 다음과 같이 구분할 수 있다.

- ① 비교적 저분자량(저 η_{inh})의 방사
- ② 고분자량 폴리머의 용융점이상에서의 방사
- ③ 고분자량 폴리머의 용융점이하에서의 방사

저분자량의 방사는 저점도에서 방사하므로 비교적 용이하나, 방사된 상태로써의 원사(as-spun)의 강도가 낮아, 고성능화를 위해서는 장시간 열처리를 필요로 한다. 두번째 방법으로 고분자를 방사 가능한 한계까지 고분자량화 하여 용융점도를 낮추기 위해 고전단 속도 하에서 방사하는 것이다. 이 방법에서는 열안정성과 방사기술이 매우 중요하며, 비교적 단시간의 열처리로 고성능화 할 수 있는 장점이 있다. 또다른 방사방법으로³³ 결정화열 ΔH_c 가 10J/g 이하의 고분자량 액정폴리머를 용융점 이하, 응고점 이상의 온도에서 방사하는 경우가 있다. 이 방법은 비교적 저속으로 권취를 하며, 폴리머의 열분해가 적고 고성능섬유를 얻기위한 열처리 시간이 짧은 점이 중요하다.

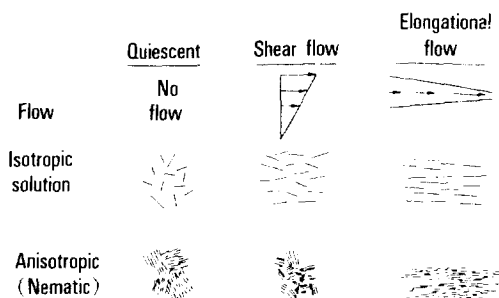


Fig. 7. Molecular orientation in shear field and elongational field.

액정폴리에스테르 폴리머는 Fig. 8과 같은 방사장치를 이용하여 섬유의 제조가 가능하다. 방사한 액정폴리에스테르 섬유의 기계적 성질은 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 방사 드래프트(draw down)의 증가와 함께 크게 증가하며 방사시 응고점(freeze point)에 매우 빠르게 도달한다. 용융액정 폴리머가 통상의 굴곡성 폴리머와 다르게 되는 최대의 특징은 전단응력에 따라 분자가 용이하게 배향이 일어나는 것과 장시간의 완화시간(relaxation time)을 가지고 있는 것이다. 용융액정폴리머의 유동 거동에 있어서 응력의 완화는 수초인데 반하여 배향완화는 수분의

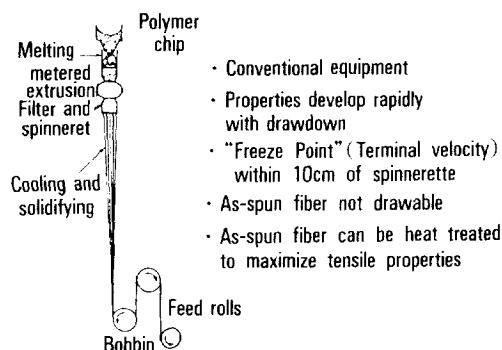


Fig. 8. NTP melt spinning.

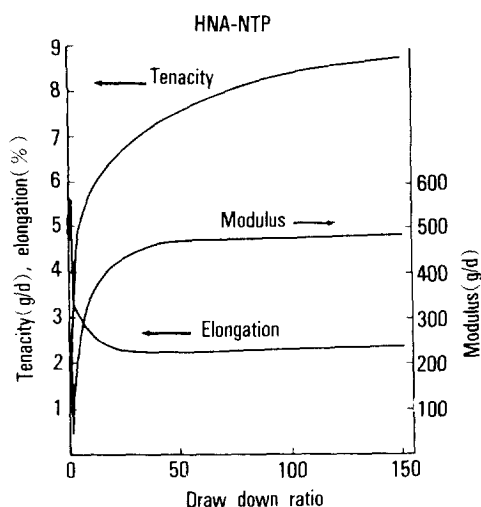


Fig. 9. Development of fiber properties with draw-down.

단위가 되는 경우가 있다.³⁴ 그러므로, 용융액정폴리머가 노즐 통과시에 분자는 고도로 배향하며, 또 완화시간이 길기 때문에 섬유가 냉각되는 사이에 그 배향이 거의 보존되어 고화된다. 일반적으로 방사구로부터 10cm 이내에서 분자사슬의 배향과 형태형성이 이루어지게 된다.

방사직후의 액정폴리에스테르 섬유의 인장강도(tenacity)는 배향뿐 아니라 분자량에 의해서도 크게 영향을 받는다(Fig. 10). 그림에서 고분자량 강도의 감소는 높은 IV를 갖는 폴리머의 강도가 작아지기 보다는 측정에 사용된 방법이 불안정하기 때문이다. 방사후 섬유는 일반적인 방법으로는 연신이 어려우며 미연신 섬유의 성질을 향상시키기 위해서 무장력하에서 열처리를 함으로써 그 목적을 달성할 수 있다. 열처리 효과에 대해서는 Fig. 11에 나타내었으며 IV와 일정 모듈러스에서의 강도 및 신장율(elongation)이 증가하며 섬유의 녹는점 또한 증가하였다. 방사섬유의 열처리는 일반적으로 무장력하에서 dry air 혹은 불활성 기체 대기 내에서 열처리전 섬유의 녹는점보다 10~30°C 아래에서 실행한다. Fig. 12에

액정폴리에스테르 섬유의 열처리 전후를 DSC를 사용하여 열분석한 결과를 나타냈으며, 열처리 시간에 따라 녹는점이 변화함을 보여주며 또한 결정구조에 있어서의 변화도 보여진다. 그러나, 열처리 전후의 용해열은 변하지 않으며, 즉 결정성 크기의 증가 혹은 일정한 결정도에서 결정의 완성도가 증가함을

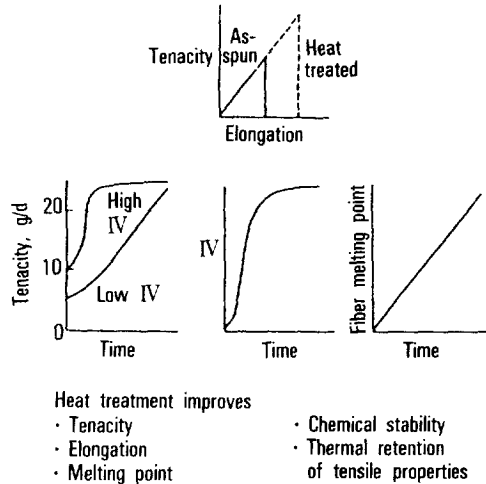


Fig. 11. Summary of the property changes after annealing the NTP fibers.

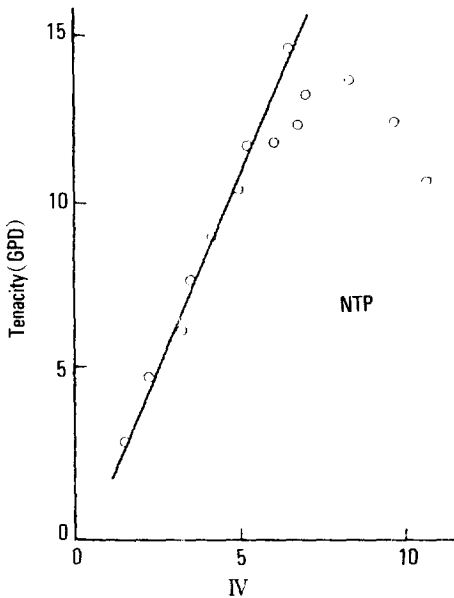


Fig. 10. Relationship between NTP molecular weight (IV) and fiber tensile strength.

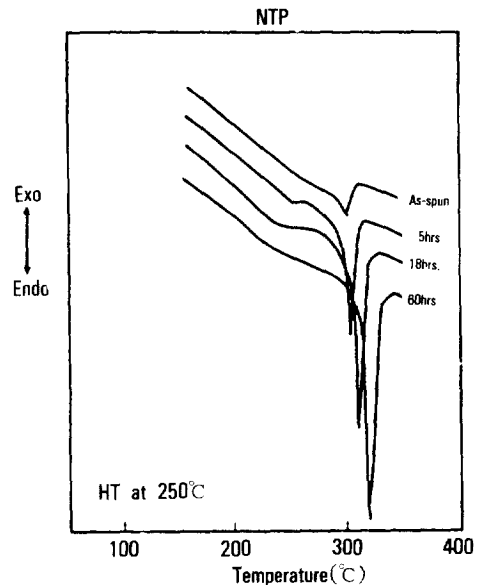


Fig. 12. NTP fiber melting behavior as a function of annealing time(250°C).

나타낸다.

전형적인 액정폴리에스테르 섬유에서 열처리 전 후의 stress-strain에 대한 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 커브가 곡선으로 나타난 것을 섬유내부에 어떤 종류의 slip 현상이 일어나기 때문으로 여겨진다. 한편 온도가 150°C일 때 섬유의 모듈러스와 강도가 어느정도 감소하며 150°C 이상에서는 모듈러스는 변화가 없지만 강도는 계속 감소한다. Fig. 14에서는 액정폴리에스테르 섬유와 폴리에스테르 섬유의 강도에 대한 온도 의존성을 비교하여 나타내었으며 온도에 따라 기계적 성질의 변화정도는 폴리머의 조성과 가공조건에 크게 영향받고 있음을 보여준다.

액정폴리에스테르 섬유는 액정폴리머의 특성과 같이 우수한 내약품성을 나타내고 있으며 Table 3에 아라미드와 비교하여 나타내었다. 여러 용매에 대하여 우수한 내약품성을 보여주고 있으나 알칼리 조건에서는 내약품성이 감소하였다.

이상에서 우수한 내열성, 내약품성 및 기계적 성질을 나타내는 액정폴리에스테르 섬유를 일반적인 방사장치를 사용하여 얻을 수 있었으며 이제까지 살펴본 대표적인 액정폴리에스테르 섬유의 제조공정을 Fig. 15에 요약하였다. 액정성 폴리에스테르의 섬유화 연구는 상당히 많이 진행되고 있으나, 현재 상업생산 되고 있는 제품은 Kuraray사의 Vectran 뿐이다. 섬유분야에서 당면한 과제는³⁵ 고성능화와

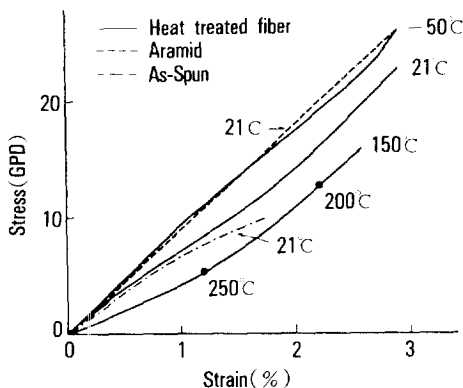


Fig. 13. Typical stress-strain behavior of NTP fibers as a function of temperature.

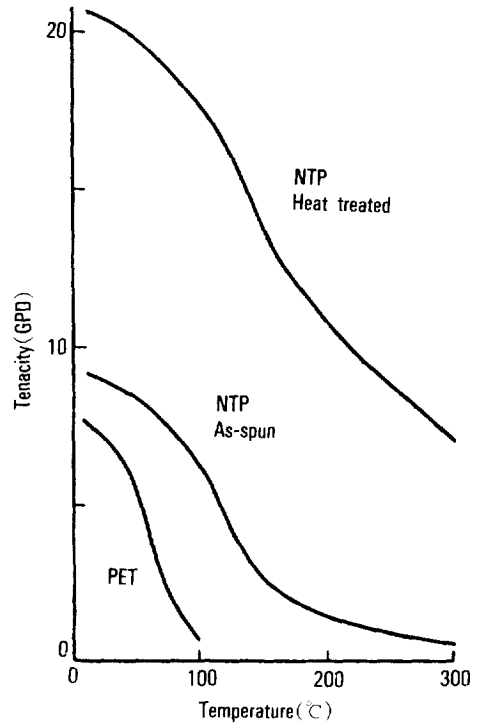


Fig. 14. The dependence of typical NTP fiber tensile strength on temperature.

Table 3. Chemical Resistance of Typical NTP Fibers

Solvent	NTP(5dpf)		Aramid(1.5dpf)	
	% Mod. Ret.	% Str. Ret.	% Mod. Ret.	% Str. Ret.
Original	505	21.4	817	25.6
Water	103	106	95	95
Gasoline	96	95	101	107
Motor Oil	96	89	97	92
50% Antifreeze	103	98	99	104
5% Sodium Hypochlorite	84	75	Dissolved	
10% Sodium Hydroxide	88	40	105	69
20% Sulfuric Acid	94	88	101	72
20% Hydrochloric Acid	108	117	104	65

* Percent modulus and strength retention of fibers aged in solvents for 1 month at 50°C

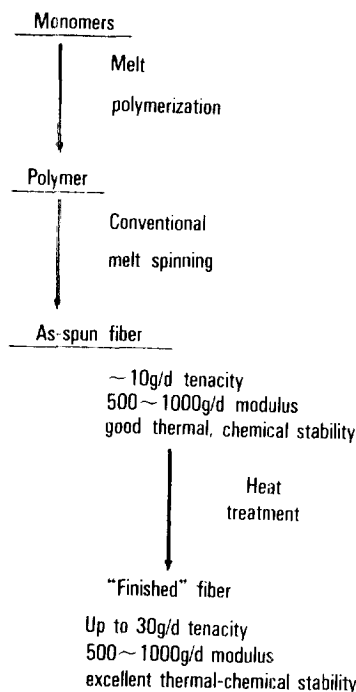


Fig. 15. Melt spinning of NTPs-summary.

공정개선에 의한 비용절감을 도모하는 것이다.

향후전망

이제까지 방향족 폴리에스테를 중심으로하여 액정폴리머의 개략적인 면을 기술하였다. 액정폴리에스테르는 독특한 특성-내열성, 고강도, 고탄성 등의 성질을 이용하여 성형가공품으로서, 고성능 섬유로서, 또는 필름으로서 많은 응용분야가 전망되고 있다. 그러나, 현재 많은 응용분야에서 가장 중요한 기준은 가격의 문제이다. 따라서 가격이 비싼 방향족 폴리에스테르의 사용이 제한되고 있다. 우선적으로 액정폴리에스테르에서 사용되고 있는 모노머의 가격을 낮출 수 있는 합성법의 개발이 필요하며, 대량생산에 의한 비용절감을 모색해야 할 것이다.

액정폴리에스테르의 응용에서 또다른 문제점은 파라하이드록시 벤조산을 중심으로 전개되고 있는 (1) 액정폴리에스테르에서 발생하는 skin-core와 micro-

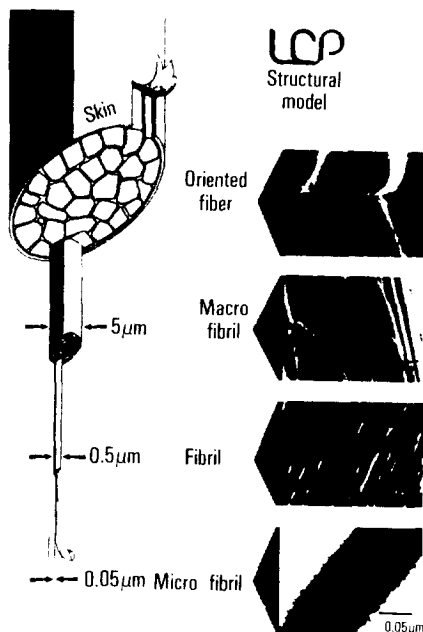


Fig. 16. The liquid crystalline polymer(LCP) structural model which shows the fibrillar texture of LCP materials.

fibrillar structure의(Fig. 16)³⁶ 조절을 위한 rheological feature, (2) 고도배향된 섬유의 압축강도가 낮은 점, (3) molding이나 다른 forming operation에서 배향 컨트롤, (4) low cohesion과 weld line 문제등을 거론할 수 있다. 최근에 이러한 문제점을 해결하기 위한 많은 노력이 진행되고 있으며, 성형가공에서도 액정 폴리에스테르의 독특한 기계적 성질과 용융가공성의 잇점을 채택한 새롭고 혁신적인 가공기술의 개발이 진행되고 있다.³⁷ 대부분의 응용분야에서 액정폴리에스테르의 내열성, 인장강도, 고탄성의 특성을 이용하고 있으나 몇몇 분야에서는 뛰어난 가공성과 내약품성이 더욱 중요한 것으로 알려졌다. 그러므로 장래에는 금속, 세라믹, 열경화성 수지, 타엔지니어링 플라스틱을 대체하여 액정폴리에스테르의 사용이 증가할 것이다. 저가격의 액정폴리에스테르가 얻어짐에 따라, 또 성형물의 이방성 조절을 충분히 이해함에 따라 많은 응용분야가 개발될 것이다.

참 고 문 헌

1. U. S. patent 3,600,350 (1971).
2. P. W. Morgan, *Macromolecules*, **10**, 1381 (1970).
3. J. I. Jin, E. J. Choi, and B. W. Jo, *Macromolecules*, **20**, 934 (1987).
4. J. I. Jin, J. H. Chang, B. W. Jo, K. Y. Sung, and C. S. Kang, *Macromol. Chem.*, **33**, 97 (1990).
5. 목영일, 최병천, 이석현, *Polymer*, **6**, 384 (1982).
6. W. J. Jackson, Jr. and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).
7. F. E. McFarlane, V. A. Nicely, and T. G. Davis, *Contemporary Topics in Polym. Sci.*, **2**, 109 (1976).
8. W. J. Jackson, Jr., and H. F. Kuhfuss, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1685 (1980).
9. W. J. Jackson, Jr., *Br. Polym. J., Dec.*, **154** (1980).
10. W. J. Jackson, Jr., *Macromolecules*, **16**, 1027 (1983).
11. G. W. Calundann and M. Jaffe, "Anisotropic Polymers, their Synthesis and Properties", Proceedings of the Robert A. Welch Conference on Chemical Research, XXVI, Synthetic Polymers (1982).
12. J. I. Jin, S. Antoun, C. Ober, and R. W. Lenz, *Br. Polym. J., Dec.*, 132 (1980).
13. S. K. Varshney, *J. Macromol. Sci. Rev.*, **C26**, 551 (1986).
14. P. J. Flory, *Proc. R. Soc. London*, **A234**, 73 (1956).
15. 小出直之. 편. 액정폴리머-합성, 성형, 응용-CMC (1987).
16. I. Reinitze, *Monatschritte. für. Chemie*, **9**, 421 (1988).
17. O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, **4**, 462 (1989).
18. G. Friedel, *Ann. Physique*, **18**, 273 (1922).
19. U. S. patent 3,637,595 (1972).
20. U. S. patent 3,778,410 (1973).
21. *Plastics Tech.*, Dec., 82 (1984).
22. U. S. patent 4,067,852 (1978).
23. U. S. patent 4,621,154 (1986).
24. W. R. Krigbaum, R. Kotek, T. Ishikawa, H. Hakemi, and J. Preston., *Eur. Polym. J.*, **20**, 225 (1984).
25. D. A. Simoff and R. S. Porter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 1 (1984).
26. W. J. Jackson, Jr., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **169**, 23 (1989).
27. 井上, 岡本, 平井, 고분자논문집, **43**, 253 (1986).
28. B. P. Griffin and M. K. Cox, *Br. Polym. J.*, **12**, 147 (1980).
29. J. Economy, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A21**, 1705 (1984).
30. T. S. Chung, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 901 (1986).
31. 田中 亨, 플라스틱 에이지, May, 132 (1987).
32. *Japan Plastics*, **40**, 145 (1990).
33. J. Zimmermann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2067 (1990).
34. D. K. Yang and W. R. Krigbaum, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **27**, 1837 (1989).
35. D. E. Beers and J. E. Ramirez, *J. Text. Inst.*, **81**, 561 (1990).
36. D. W. Ihm, A. Hiltner and E. Baer, in "High Performance Polymers", Chap. 10 Hanser, New York, 1991.
37. J. R. Dole, *Chemtech*, **17**, 242 (1987).