

液晶重合體 4. 芳香族 폴리에스테르

Liquid Crystal Polymers 4. Aromatic Polyesters

陳 政 一*

머 리 말

두번째 글에서 芳香族 폴리아미드중 lyotropic liquid crystal을 형성하는 예를 몇가지 들었으며 이들로부터 만든 섬유가 보여주는 우수한 性質에 關하여도 논술한 바 있다¹. 이 重合體들이 갖고 있는 가장 큰 構造의 特性은 견고한 막대형 (rigid rod-like) 사슬로 되어 있다는 점이며, 이와 같은 構造를 갖고 있는 다른 종류의 重合체로 芳香族 폴리에스테르를 들 수 있다. 그러나 芳香族 폴리아미드에서와 같이 溶媒와 강한 相互作用이 不可能하므로 芳香族 폴리에스테르는 thermotropic liquid crystal의 性質을 가질 것이 예상된다.

芳香族 폴리에스테르중 폴리(테레프탈산 *p*-페닐렌) (poly(*p*-phenylene terephthalate))은 견고한 막대형 重合體의 代表的 例로 꼽을 수 있으며 지금까지 發表된 理論이나 實驗의 觀察에 依하면 이 重合體는 thermotropic liquid crystal mesophase를 이룰것이 틀림없다. 그러나 이 폴리에스테르는 유리전이온도 (T_g , 267°C)와 녹는점 (T_m , 467°C)이 너무 높아² 용융상태에서의 mesophase에 關한 知識을 얻기가 어려울 뿐 아니라 가공하기도 힘들어 이로부터 만든 섬유 혹은 플라스틱의 物性에 關하여 거의 알지 못하고 있다. 따라서 가능한한 液晶性은 파괴하지 않고 전이 온도 특히 녹는 점을 낮추기 위하여 여러가지 방법으로 그 組成과 構造를 변화시켜 液晶성과 物

性的 關係를 研究하고 있는 例가 많이 눈에 띈다.

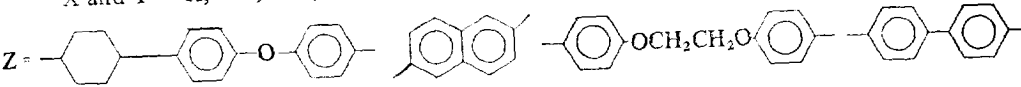
芳香族 폴리에스테르의 또 한 例로는 *p*-히드록시벤조산(*p*-hydroxybenzoic acid)의 단독 重合體를 들 수 있으나, 이 폴리에스테르도 녹는점이 너무 높아 용융되기 전에, 分解하며 325~360°C에서 crystal transition을 보여준다³. 녹는점이 너무 높아 보통의 가공법으로는 成형이 不可能하여 高温 compression sintering 法等과 같은 特殊加工法을 使用하여야 하는 問題점이 있다. 이 폴리에스테르는 매우 큰 flexural modulus와 熱傳導率, 溶媒에 대한 저항성, 電氣 絶緣性等을 갖고 있다⁴. 그러나 그 構造의 特性에도 불구하고 mesophase의 形成 및 mesophase의 狀態에 關한 지식은 알기 힘들다. 따라서, poly(*p*-phenylene terephthalate) 경우와 같이 이 단독 重合체를 여러 方法으로 共重合體를 만들어 組成 및 構造의 變更에 따른 物性 變化에 關한 연구가 많이 進行되고 있다.

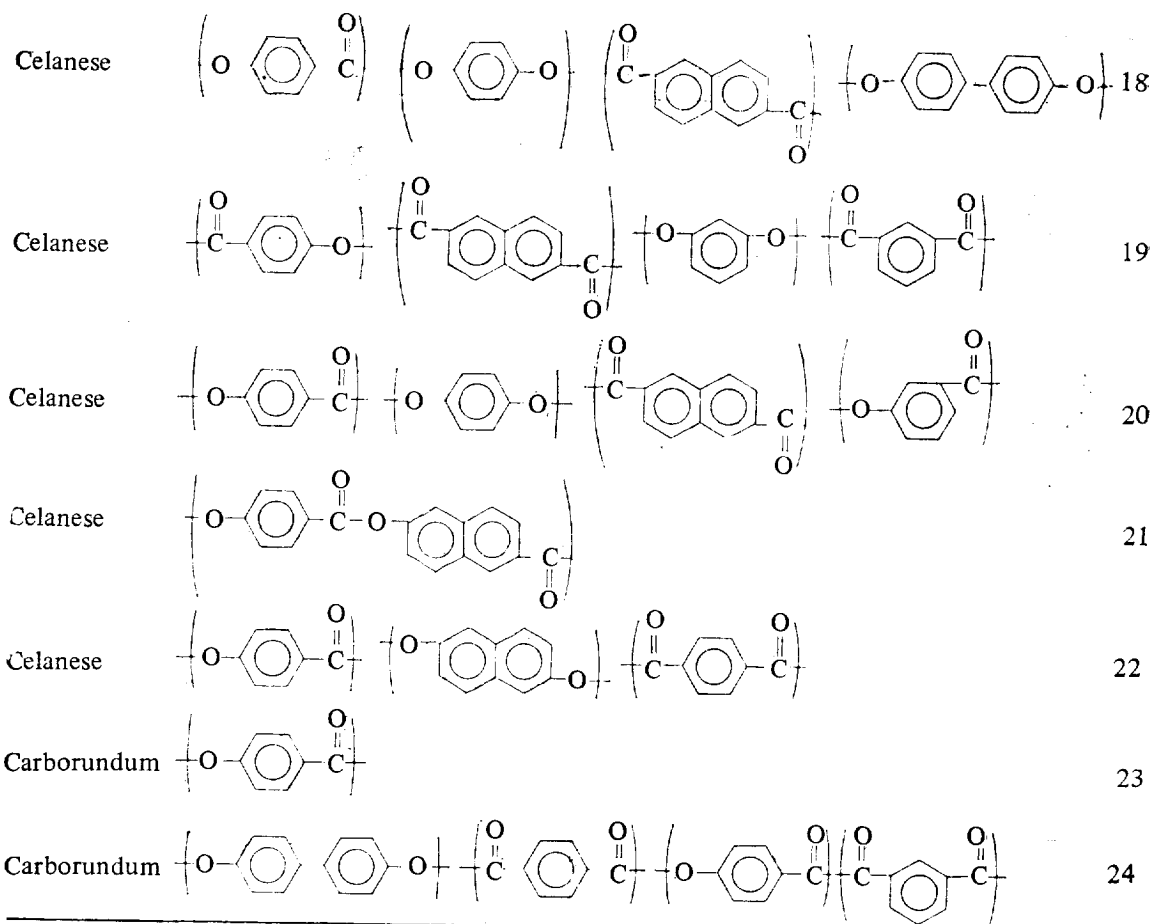
물론 構造 및 組成을 變化시키는 主目的은 分解溫度 以下에서 重合體를 加工할 수 있도록 녹는 점을 낮추되 熔融狀態에서 ordered state 즉 液晶性을 유지할 수 있도록 하여 좋은 物性을 얻자는 데 있다. 이를 위하여 가장 흔히 使用되고 있는 幾가지 方法은 아래와 같다.

(1) 非對稱의 으로 치환된 히드로퀴논(HQ)이나 테레프탈산(TA)의 사용

* 高麗大學校化學科 (JIN, JUNG-IL, Chemistry Department, College of Sciences, Korea University, 1-Anam Dong, Seoul 132, Korea)

Table I. Patents on Liquid Crystal Aromatic Polyesters.

Company	Structural Units	References
Du Pont	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X}, \text{Y})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X}, \text{Y})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}-\text{C}(=\text{O}) \right)_m$ <p>X and Y = -H, -Cl, -Br, -CH₃</p> <p>Z = </p>	7, 8, 9
Du Pont	$\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_m$ <p>X and Y = -H, -Cl, -CH₃</p>	10
Du Pont	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Ph})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n$	11
Du Pont	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O}) \right)_m$	12
Du Pont	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right)_n \left(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})-\text{C}(=\text{O}) \right)_m \left(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_p$	13
Du Pont	$\left(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Naph})-\text{O} \right)_n \text{ or } \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Naph})-\text{O} \right)_m$ <p>and $\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right)_p$ or $\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Ph})-\text{O} \right)_q$</p>	14
Eastman Kodak	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O}) \right)_n \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_m$	15
Eastman Kodak	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n$ <p>X = Cl, Br, CH, etc.</p>	16
Eastman Kodak	$\left(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Naph})-\text{C}(=\text{O}) \right)_n \left(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_m$	17



(2) 共重合

(3) 非線形 構造의 部分的인 삽입

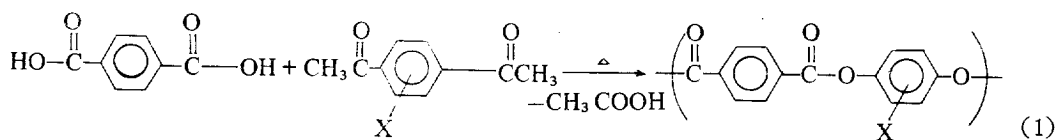
(4) 柔軟한 脂肪族 사슬의 포함

以上의 方法中 (4)의 構造를 갖고 있는 重合體의 液晶性에 關하여는 다음 글에서 다루기로 하고 나머지 3가지 方法을 사용한 研究 結果만을 이 글에서 살려보기로 하겠다. 纖維用 芳香族 폴리에스테르에 關하여는 最近에 陸과 崔가 本學會誌에서 論述하고 있다⁵. 따라서 本稿는 液晶性을 갖고 있는 芳香族 폴리에스테르의 組成, 構造와 液晶性의 相關關係 및 이들이 보여주는 熱的 性質상의 特異性, rheology 등을 주로 다루기로 한다.

美國 特許의 例

非對稱的으로 치환된 HQ와 TA로부터 만든 芳香族 폴리에스테르의 例는 비록 液晶性은 언급되지 않았으나 1965년에 發表된 英國 ICI社의 特許에 叙述되고 있으며⁶, 美國에서는 1975年頃부터 Du Pont, Eastman Kodak, Celanese 및 Carborundum社 等に 의하여 液晶性을 갖고 있는 여러 芳香族 폴리에스테르의 組成에 關한 特許가 많이 發表되었다(Table I).

가장 간단한 예로 치환된 HQ와 TA의 폴리에스테르는 다음과 같이 에스테르 교환반응(trans-esterification)으로 흔히 합성한다⁷.



X는 Cl, Br 및 CH₃등이나 이들 단독 중합체들의 녹는 점도 너무 높아 共重合體를 만들어야 加工이 쉬어진다. 테레프탈산(TA) 대신 柔軟性이 좀더 큰 시클로헥산디카르복시산(cyclohexane dicarboxylic acid) 등을 사용한 例도 보인다.

이 폴리에스테르들이 熔融되었을 때 非等方性을 보여 주는 것은 extended chain형을 갖고 있는 分子들이 정돈된 狀態를 이루고 있는 domain이 存在하고 있기 때문에 보고 있으며, 이 domain들은 extrusion과 같은 과정에서 더욱 정돈되고 extrusion 後에는 그대로 그 分子秩序(molecular order)를 유지하게 된다.

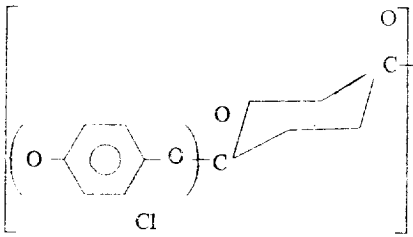
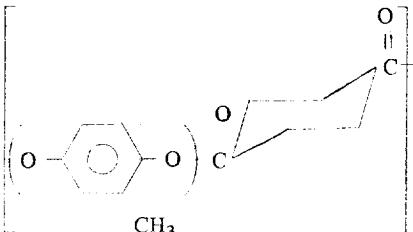
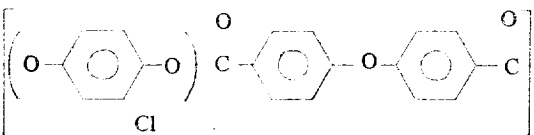
Du Pont社의 特許에 의하면 spinning 후에 연신을 하지 않고 flow temperature 또는 녹는점보다 약 20°C 낮은 溫度에서 熱處理를 하면 인장력과 modulus가 크게 증가한다(Table II). 이는

아마도 열처리 과정에서 固狀重合이 進行되어 폴리에스테르의 分子量이 증가하기 때문인 것 같다. 여러 組成과 그로부터 방사한 섬유 物性을 Table III에도 실었다. 이들은 모두 熔融상태에서 液晶性을 보여주며 特記할 點은 tenacity나 modulus에서 芳香族폴리아미드보다 별로 뒤지지 않는 組成이 있다는 點이다.

여러 會社들의 特許例를 整理하여 液晶 芳香族 폴리에스테르의 合成에 사용된 單位體의 構造를 그 部類에 따라 Table IV에 보여 주고 있다.

이 單位體들중에는 最終 폴리에스테르의 液晶性은 감소시키지만 熔融點을 낮추어 加工性을 改善하기 위하여 포함시킨 構造들도 많음에 유의하여야 한다. 레소르시놀(resorcinol), 이소프탈산(isophthalic acid, IA), m-히드록시벤조산(m-hydroxybenzoic acid) 등이 그 代表的인 例

Table II. Fibers from Aromatic Polyesters.

Structure	inh		TEM a b	
	Polymer	Final fiber	As-spum	Heat-treated
 <p style="text-align: center;">Cl</p>	3.4	71	4.7/2.1/174	11/2.8/249
 <p style="text-align: center;">CH₃</p>	2.85	Insol.	5/3.1/189	12/4.7/243
 <p style="text-align: center;">Cl</p>	0.51	1.6	2.6/3.4/142	16/3.3/321

*Data taken from reference 7 b).

T=tenacity(g/den); E=elongation-to-break(%); M_i=initial modulus(g/den).

†Tensile properties are for fibers that were heated but not hot-drawn.

Table III. Ultrahigh-Strength/High-Modulus Fibers from Aromatic Polyesters.

Structure	Fiber form T E M, b c
	Filament 18.0/5.6/423
	Yarn 15.0/2.5/528 (20.5/5.3/2.46)
	Yarn 30.4/4.7/527
	Filament 16.0/3.4/483
	Yarn 20.0/4.4/365
	Filament 12.0/3.9/355

^aData taken from reference 7 b).

^bT=tenacity(g/den); E=elongation-to-break(%); M_i =initial modulus(g/den).

^cTensile properties are for fibers which were heated but not hot-drawn.

이다.

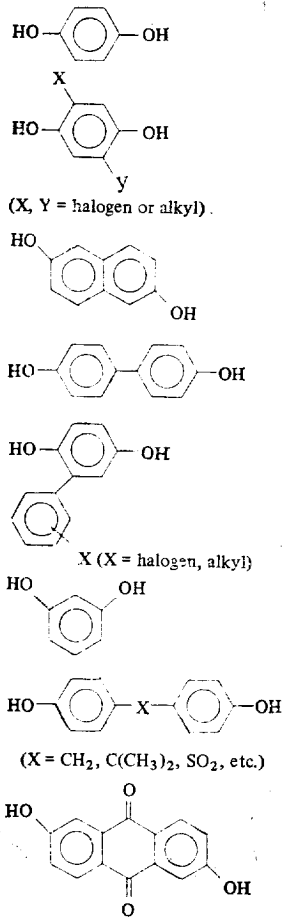
芳香族 폴리에스테르의 構造·組成 및 液晶性과의 關係

筆者等은 芳香族 폴리에스테르의 구조, 조성과 液晶性과의 관계를 좀더 現解하기 爲하여 폴리테레프탈산 클로로-*p*-페닐렌) (poly(chloro-*p*-phenylene terephthalate)) 및 클로로히드록퀴논 (chlorohydroquinone, CHQ)을 일부 여러가지 다른 bisphenol로 바꾼 共重合體를 合成하여 그 液晶性을 조사한바 있다^{25,26}. 비록 McFarlane 등이 類似한 研究를 發表한바 있으나²⁷ 그들의 研究는 體係의 이 되지 못했을 뿐 아니라 芳香族 폴리에스테르를 다루고 있지 않으며 비스페놀로 구조

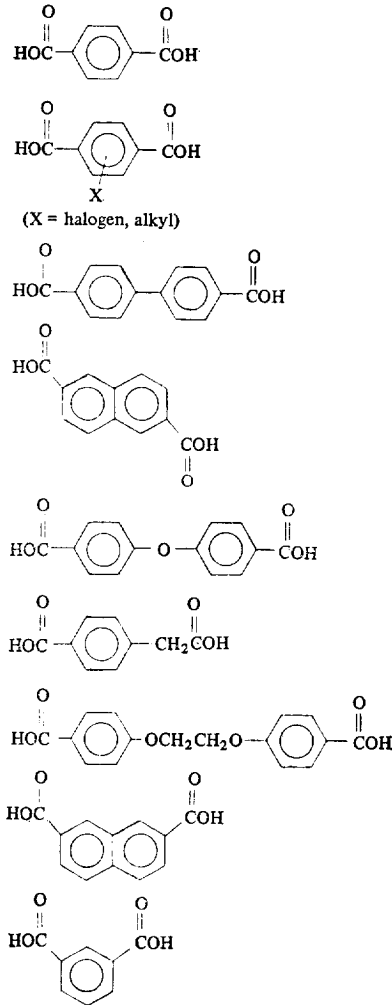
이다.

Table IV. Monomers Used in the Synthesis of Liquid Crystal Aromatic Polyesters.

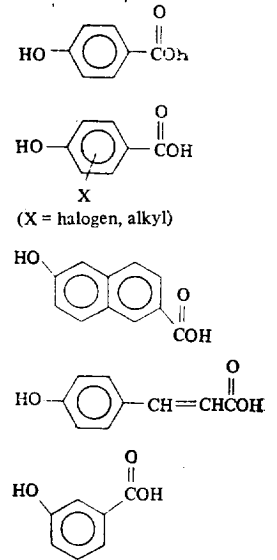
Aromatic Diol



Aromatic Dicarboxylic Acid



Hydroxyacid

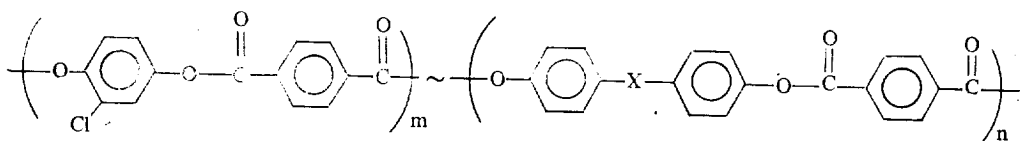


로 바꾼 폴리(테레프탈산 에틸) (poly(ethylene terephthalate, PET)의 共重合體의 液晶性에 미치는 비스페놀의 構造 및 含量을 論하고 있어 오히려 다음 글에 계획하고 있는 內容과 더 가까웁다.

poly(chloro-*p*-phenylene terephthalate)를 母體로 삼은 理由는 鹽素 定量에 依하여 共重合體 組成 分析이 용이할 뿐 아니라, 이 단독 중합체의 녹는점이 poly(*p*-phenylene terephthalate)보다 훨씬

낮은 340°C 밖에 되지 않고 液晶性을 보여줌으로 共重合에 의하여 그 녹는점을 더욱 낮춤으로서 熔融 狀態의 mesophase에 관하여 더 쉽게 知識을 얻을 수 있으라 判斷하였기 때문이다.

사용한 비스페놀은 bisphenol A(BPA), bis(4-hydroxyphenyl) methane(BPM), 4,4'-oxydiphenol(ODP), 4,4'-sulfonyldiphenol(SDP), resorcinol(RES), 4,4'-thiodiphenol(TDP) 및 4,4'-biphenol(BP) 이었으며, 따라서 (2) 식에서 X



로 표시한 가운데 치환기는 $C(CH_3)_2, CH_2, O_2, SO_2, S$ 이거나 X가 없이 두 페닐기가 직접 결합 구조를 갖고 있다. 이 비스페놀 comonomer와 CHQ의 비를 바꾸어 가면서 TA와 중합시켜 copolyester를 만든후 偏光 顯微鏡, wide-angle X-線 廻折, small-angle 빛 廻折法等을 사용하고, 熔融狀態에서의 stir-opalescence를 觀察하여 각 비스페놀을 얼마까지 포함시키면 共重合體의 液晶性이 宗全히 없어지는지 調査하였으며, 그 結果를 Table V에 要略하였다.

이 Table에 실린 結果에 依하면 液晶性을 完全히 파괴치 않고 CHQ를 대치시킬 수 있는 비스페놀의 最大量은 그 構造에 크게 依存함을 알 수 있으며 一般的으로 말하여 비스페놀의 두 페

닐기 사이에 있는 X의 種類에 따른 비스페놀 자체의 stereogeometry 變化에 敏感함을 알 수 있다. 定性的으로 말하여 X의 極性 보다는 크기 및 X의 存在에 의한 두 페닐기의 colinearity의 파괴에 共重合體의 液晶性이 左右된다는 말이다.

X가 비스페놀 두 벤젠고리의 colinearity 및 coplanarity를 許諾하지 않고, 많이 굽은 꼴로 結合하게 하고, 그 크기가 클수록 共重合體 rodlike의 構造를 더 쉽게 파괴하고, 인접 分子의 接近을 어렵게 하므로 ordered structure의 形成을 방해하기 때문이다. 레소르시놀을 60mole% 이상 共重合시킬 때나 共重合體의 液晶性이 完全히 없어지는 事實은 (Table V) 液晶을 이루기 위하여 重合體 전사슬이 선형의 막대형일 필요는 없고 다만 중합체 사슬에 充分히 긴 선형의 막대형 構造가 存在하면 된다는 事實을 暗示해준다.

Table V. Effect of Amount of Bisphenols on the Properties of Liquid Crystal Polyesters Based on Chlorohydroquinone and Terephthalic Acid.

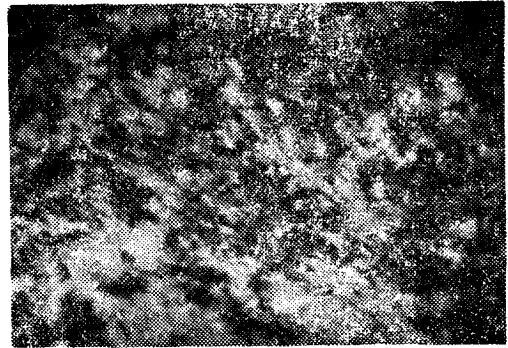
Structure of Bisphenol	Maximum Mole % in Copolyester for Retention of Liquid Crystallinity
	40
	50
	60
	60
	60
	70
	100

Fig. 1 (a)~(d)는 CHQ/BPA copolyester의 optical birefringence가 그 組成, 즉 BPA 單位의 含量 增加에 어떻게 依存하는가를 보여준다.

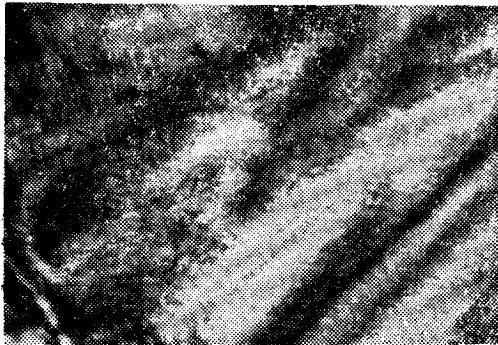
100% CHQ의 homopolymer에서부터 70CHQ/30 BPA 共重合體까지는 소위 marble texture라 부르는 nematic 구조에 특유한 光學異方性을 뚜렷이 보여주는데 반하여, 60CHQ/40BPA copolyester는 anisotropic한 領域과 amorphous한 領域이 共存하는 것을 뚜렷이 볼 수 있다. BPA 單位의 含量을 더욱 增加시켜 50CHQ/50BPA copolyester를 만들면 熔融狀態에서 cross polarized light를 쫓겨 투과시키지 못하게, 즉 液晶狀을 이루지 못하게 된다. 같은 結果를 He-Ne laser를 사용한 small angle light scattering 研究에서도 얻었다. 100CHQ, 60CHQ/40BPA 및 50CHQ/50 BPA 폴리에스테르의 small angle light scattering pattern을 Fig.2(a)~(c)에서 볼 수 있다. Methylhydroquinone/TA와 bisphenol의 copolyester의 液晶性도 bisphenol의 構造 및 含量에 똑같은 依



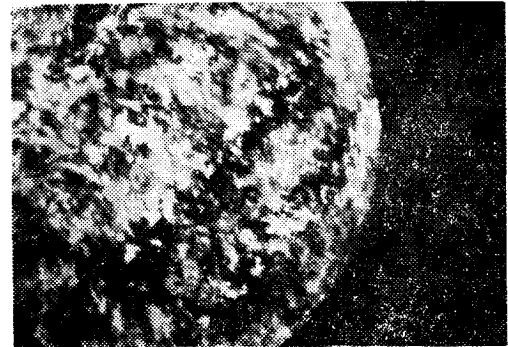
(a) 100% CHQ homopolymer



(b) 90CHQ/10BPA copolymer

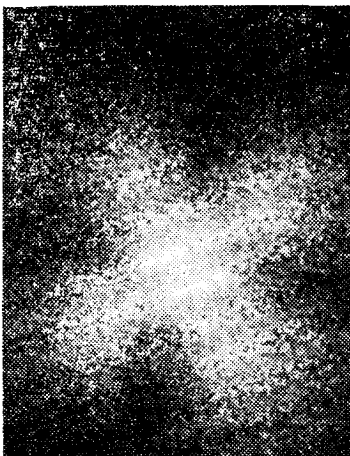


(c) 70CHQ/30BPA copolymer

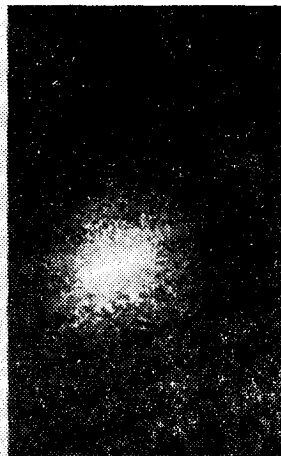


(d) 60CHQ/40BPA copolymer

Figure 1. Photomicrographs of CHQ/TA homopolymer and CHQ/BPA/TA copolyesters (magnification X320)



(a) 100CHQ



(b) 60CHQ/40BPA

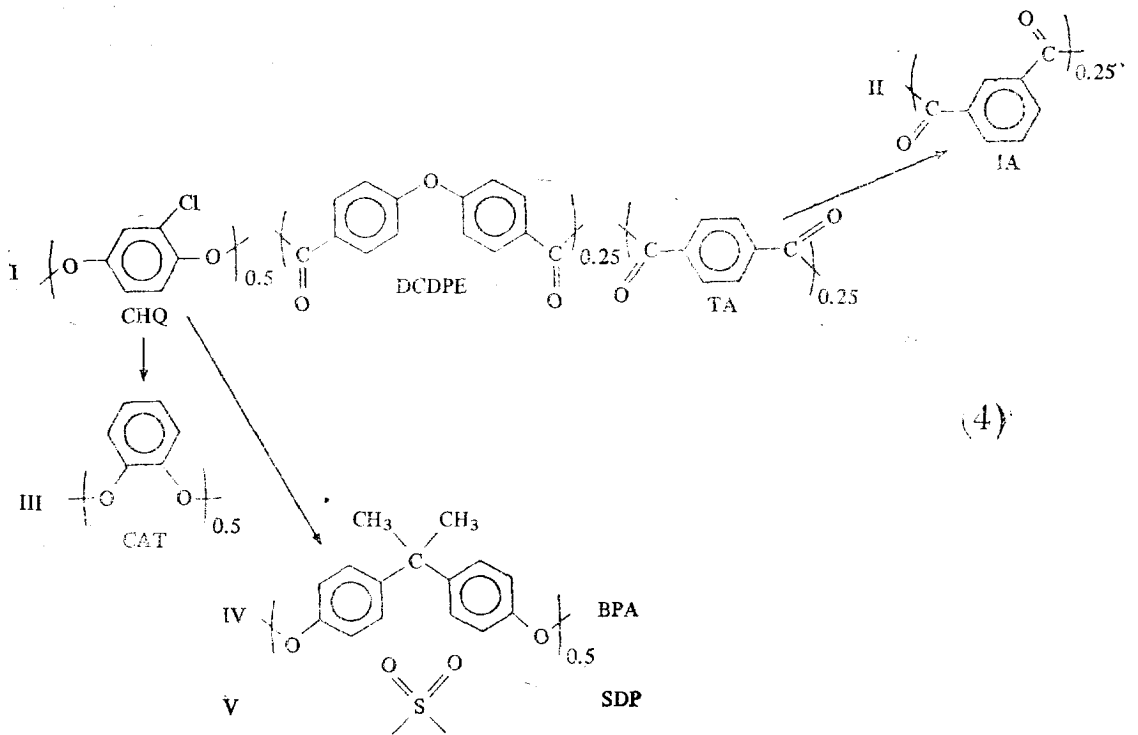


(c) 50CHQ/50BPA

Figure 2. Small angle light scattering patterns of CHQ/TA homopolymer and CHQ/BPA/TA copolyesters.

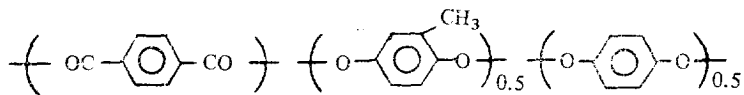
存性を 보여줌을 觀察하였다. 不幸히도 이 液晶 폴리에스테르의 物性에 關하여는 아직 세밀히 調査, 報造된 바 없다.

Nöel 등은 다음 (3)식과 같은 組成을 갖고 있는 芳香族 폴리에스테르가 186°C 以上에서 nematic 狀으로 存在함을 偏光 顯微鏡으로 觀察



하였으며 光學活性 化合物을 섞었을 때 cholesteric 液晶狀으로 變함을 볼 수 있었다²⁸.

度 領域에서 mesophase와 等方性液이 共存하고 (이는 lyotropic liquid crystal solution의 行動과



Griffin과 Cox는 식(4)에서 볼 수 있는 바와 같이 CHQ/TA/4,4'-dicarboxydiphenylether(DCDPE) copolyester를 出發點으로 하여 CHQ를 굵은 구조를 갖고 있는 diol인 catechol(CAT), BPA 혹은 SDP로, 또는 TA를 이소프탈산(IA)으로 바꾸어 가면서 일련의 共重合體를 合成하여 熱的 性質(녹는점, 液晶→무정형 액체로의 變化溫度) 光學的 性質 및 dynamic mechanical property도 조사하여 構造와 性質의 關係를 살펴보았다²⁹.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 (1) CHQ/DCDPE/TA terpolyester의 TA를 約 85%를 IA로 바꾸어도 液晶性을 完全히 잃지 않았으며, (2) IA의 含量이 增加할 수록 nematic→isotropic transition 溫度 (T_{N-I})는 감소하였으며, (3) 比較的 좁은 溫

매우 類似하다), (4) TA : IA가 50 : 50以下에서는 DSC로 T_g 가 分明히 觀察되었으나 그 以上에서는 그렇지 못하였다.

熔融 密度는 TA量이 增加함에 따라 增加하다가 50%以上에서는 漸近線에 到達하였으며 (Fig. 4), 이는 TA의 含量이 커질 수록 熔融狀態에서 分子들이 더욱 정돈된 질서를 유지하게 됨을 뜻하고, 50%以上에서는 密度에 變化를 줄 程度로 分子秩序상의 變化는 없음을 말해준다. 또 이들은 식 (4)에서 I → III 方向으로 CHQ를 BPA, SDP *p*-, *m*-, 및 *o*-dihydroxybenzene과 같은 非線形 디올로 代치했을 때 다음 順序를 따라 液晶性이 쉽게 파괴됨을 觀察하였으며, 이는 앞에서 말한 筆者 등의 結果와 一致한다.

para < *meta* < *ortho* < SDP < BPA

液晶性 芳香族 폴리에스테르의 Rheology 및 Morphology

液晶性 芳香族 폴리에스테르의 rheology에 관한 研究는 不幸히도 Griffin과 Cox의 研究 結果 外에는 아직 發表된 바가 눈에 띄이지 않아 여기서는 주로 이들의 結果를 論述하겠다²⁹.

Lytropic 液晶 重合體가 液晶溶液을 만들면 等方性溶液일 때 보다 溶液粘度가 훨씬 낮음은 이미 지적하였다¹. 이와 類似하게 thermotropic 液晶 重合體도 溶融狀態에서 자발적으로 이루어지는 分子秩序 때문에 溶融粘度가 매우 낮다(Fig. 5). 이처럼 낮은 粘度는 液晶重合體의 溶融加工이 쉬울것을 말해준다. 또한 Fig.5의 오른쪽 점선 부분은 굵은 구조 단위의 DCDPE를 골은 구조단위인 TA로 바꿈에 따라 용융점도가 다시

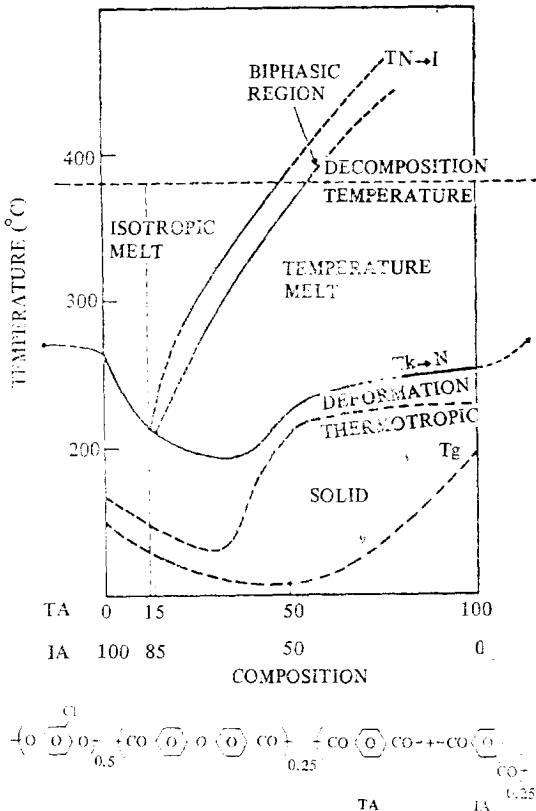


Figure 3. Transition temperatures vs composition for TA : IA series.

높아짐을 보여준다. 이 현상도 lyotropic 液晶重合體의 濃度를 너무 增加시키면 溶液粘度는 다시 增加하고 마침내 gel이 形成되는 현상과 흡사하다¹.

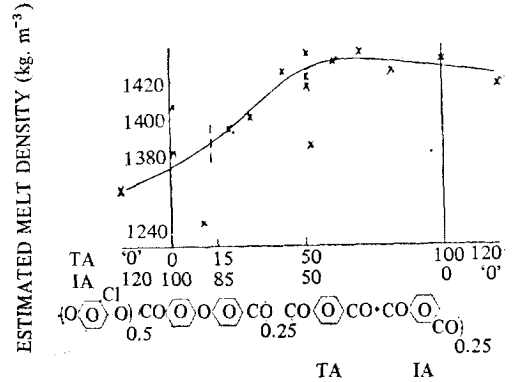


Figure 4. Melt density vs composition for TA : IA series.

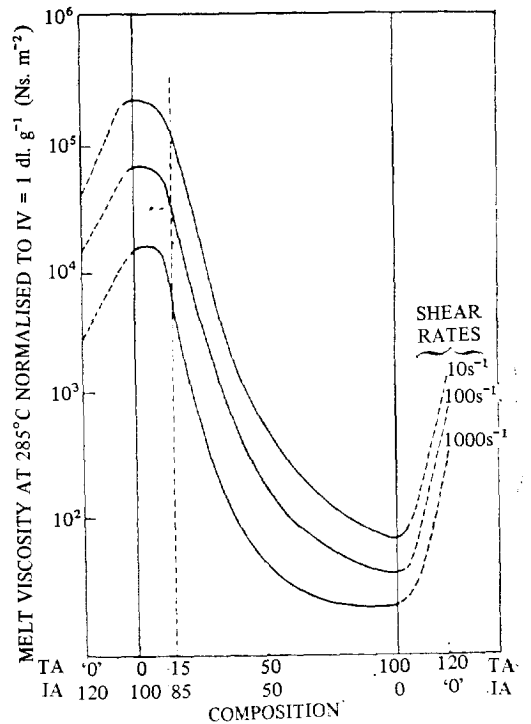


Figure 5. Melt viscosity vs composition at various shear rates for TA : IA series.

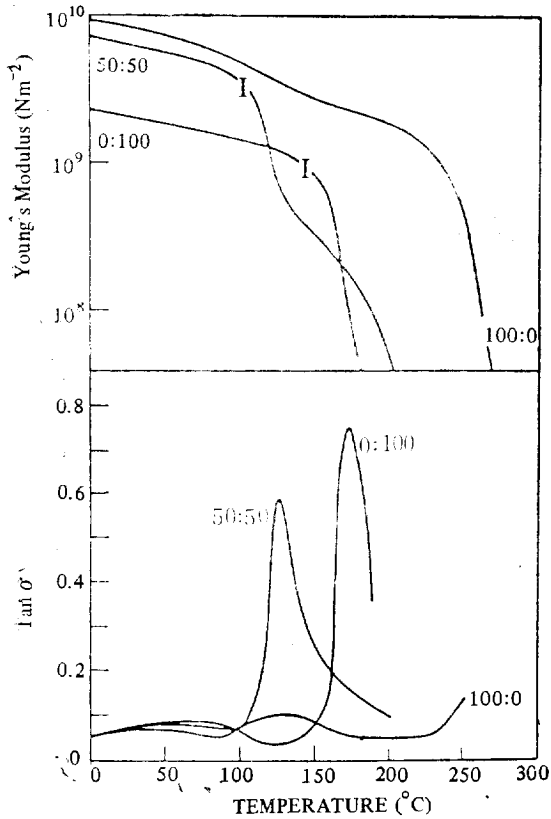


Figure 6. Dynamic mechanical analysis for TA : IA series. I: T_g 's by DSC.

식 (4)에서 보여준 I → III 변화에서 TA : IA의 비를 바꾸어 가면서 만든 copolyester의 melt fracture를 電子顯微鏡으로 調査해 보면, TA를 모두 IA로 바꾸었을 때는 非結晶性 glassy texture를 보여 주었으나, TA를 10% 정도 포함한 重合體는 대략 600Å 크기의 粒狀構造를 볼 수 있었다. TA를 50% 含有한 組成은 반경이 500Å 이하의 매우 가는 fibril 상태로 배열된 구조를 보여 주었다. 물론 液晶領域만 본 것인지 혹은 液晶領域과 微少 結晶이 섞여 있는 狀態를 본 것인지는 著者들도 確實히 말할 수 없었다.

이 copolyester의 dynamic mechanical behavior (Fig. 6)도 매우 興味롭다. 等方性 組成(TA : IA) = 0 : 100은 T_g 근처에서 큰 loss를 보여 주나,

液晶性を 갖고 있는 TA : IA = 50 : 50 重合體는 T_g 근처에서 一次的인 loss를 보여 준 후 nematic → isotropic 轉移溫度(T_{N-I})에 이르기까지 점차적인 loss를 보여 주었다. 100% TA 폴리에스테르는 T_g 근처에서는 loss가 매우 적고, T_{N-I} 에서는 modulus가 급격히 감소하였다. 이와 같은 현상은 液晶 重合體의 경우 T_g 以上에서 예상되는 各 分子 segment의 運動에도 불구하고 重合體 사슬들이 정돈된 狀態를 유지할 수 있는 能力 때문에 일어난다. 물론 結晶性의 存在도 無視할 수는 없다.

非等方性 melt의 가장 큰 특징중의 하나는 orientation이 加能한 점이며, 이와같은 性質은 射出成形한 試料과 壓縮成形한 試料의 物性を 比較할 때 잘 나타난다. Fig. 7에 依하면 壓縮成形한 試料은 그 flexural modulus가 組成에 따라 크

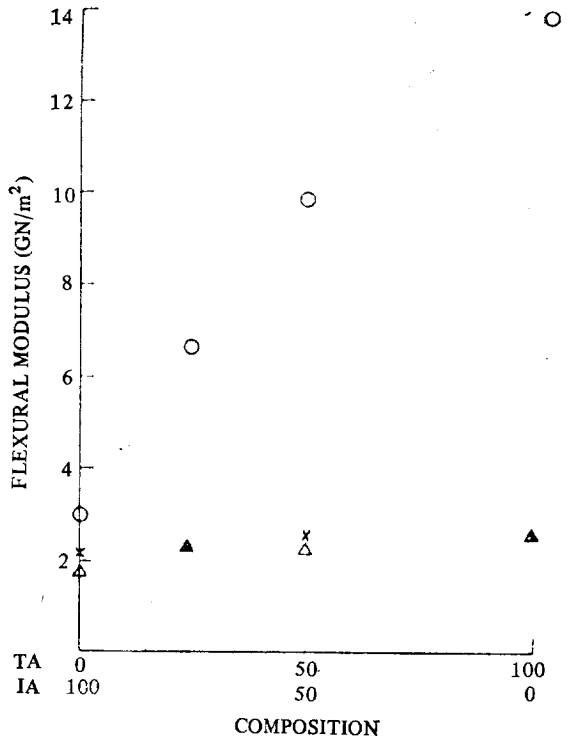


Figure 7. Mechanical properties of mouldings for TA : IA series. x : 1/8" × 5" Compression Mouldings; 1/16" × 4 1/2". Injection Mouldings along (○) and across (△) flow.

게 변하지 않는 데 반하여 射出成形한 試料는 TA의 含量이 커질수록 非等方性이 크게 增加함을 알 수 있으며, flow 方向으로 重合體 分子가 orientation하게 되므로 flow 방향의 flexural modulus가 훨씬 더 큼을 볼 수 있다.

새로운 液晶性 芳香族 폴리에스테르의 研究·開發의 問題點

“머리말”에서 언급하였듯이 芳香族 폴리에스테르에 關한 研究는 近年에 급격히 증가되고 있으며 美國 및 유유럽 여러나라의 企業體에 依한 研究가 많이 눈에 뜨인다. 그러나 大部分의 information이 特許로 發表되고 있으므로 그들이 研究한바 있는 組成에 關한 情報以外的 기타 重要한 內容은 감추어져 있는 실정이다. 더우기 基礎 研究結果는 發表된 例가 別로 없다. 또 한가지 주시하여야 할 점은 液晶性 芳香族 폴리에스테르중 지금까지 市販되었거나 혹은 現在 市販化를 시도하고 있는 것이 없다는데 있다.

이에 대한 理由를 여러가지 生覺할 수 있겠으나 筆者의 意見으로는 다음 것들이 가장 重要한 까닭이라 하겠다.

(1) 이 폴리에스테르 合成에 使用하고 있는 單位體의 availability가 一般적으로 좋지 않아 값이 비싸며,

(2) 加工이 쉽도록 熔融點이 낮은 組成을 찾다 보면 흔히 여러 構造 單位를 갖는 共重合體에 到達하게 되며, 이와 같은 共重合體를 生産할 때 組成의 control이 용이하지 않을 뿐더러, 加工中 일어날 單位體 서열 변화에 따른 物性의 變化를 예측하기 힘들다.

(3) 熔融點을 充分히 맞추면 結晶性 및 耐熱性을 同時에 낮추게 되어 특이한 장점을 찾기 힘들게 될 뿐더러,

(4) 現在로는 이미 개발된 芳香族 폴리아미드에 비하여 加工法을 除外하고는 物性상의 優秀性은 찾기 힘들며,

(5) 例를 들어 molding 製品의 非等方性(方向에 따라 物理的·機械的 性質이 다름)을 價値있게 使用할 수 있는 特殊分野가 많으나 하는 점

등이다.

물론 이 分野의 研究가 아직 유년 단계에 있으며 많은 基礎知識이 現在 여러 研究陣에 依하여 축적되고 있으므로 위에서 지적한 사항들에 대한 答이 가까운 將來에 나올 加能性은 充分히 있다. 끝으로 一般적으로 말하여 液晶性을 所有하고 있는 芳香族 폴리에스테르의 mold shrinkage는 매우 낮아 거의 0에 가까우므로 흔히 特許에서 말하고 있는 섬유 제품뿐만 아니라 정밀 부속품의 製造 分野에의 應用도 생각할 수 있다. 또 이들은 모두 難燃性을 갖고 있음도 지적해 둔다.

REFERENCES

1. Jung-II Jin, *Polymer(Korea)*, 5(3), 158(1981).
2. V. Frosini, G. Levita, J. Landis and A.E. Woodward, *J. Polym. Sci.-Polym. Phys. Ed.*, 15, 239(1977).
3. J. Economy, R.S. Storm, V.I. Matkovich, S.G. Cottis and B.E. Nowak, *J. Polym. Sci.-Polym. Chem. Ed.*, 14, 2207(1976).
4. J. Economy, B.E. Nowak and S.G. Cottis, *SAMPE J.*, 6, 6(1970).
5. Y.-I. Mok and C. H. Choi, *Polymer(Korea)*, 5(2), 92(1981).
6. I. Goodman, J.E. McIntyre and D.H. Aldred, *Brit. Pat.*, 993272(May 26, 1965).
7. a) J.J. Kleinschuster, T.C. Pletcher, J.R. Schaeffgen and R.R. Luise, *Ger. Offen.* 252 0819 and 2520820(Nov.27, 1975); b) *Belg. Pat.* 828935 and 828936(1975).
8. T.C. Pletcher, *U.S. Pat.* 3991013 and 3991014 (Nov.9, 1976).
9. S.P. Elliot, *Ger. Offen.* 2751585 (May 24, 1978).
10. J.R. Schaeffgen, *U.S. Pat.* 4075262(Feb.21, 1978).
11. C.R. Payet, *Ger. Offen.* 2751653(May 24, 1978).

12. J.R. Schaeffgen, U.S. Pat. 4118372(Oct.3, 1978).
13. R.S. Irwin, U.S. Pat. 4176223(Nov.27, 1979).
14. R.S. Irwin, U.S. Pat. 4188476(Feb.12, 1980).
15. W.J. Jackson, Jr. and H.F. Kuhfuss, U.S. Pat. 4140846(Feb.20, 1979).
16. W.J. Jackson, Jr., G.G. Gebeau, and H.F. Kuhfuss, U.S. Pat. 4153779(May 8, 1979).
17. W.J. Jackson, Jr. and J.C. Morris, U.S. Pat, 4181792(Jan,1, 1980).
18. G.W. Calundann, Ger. Offen. 2721786(Nov 24, 1977) and U.S. Pat. 4067852(Jan.10, 1978).
19. G.W. Calundann, H.L. Davis, F.J. Gorman, and R.M. Mininni, Ger. Offen. 2727187 (Nov.24, 1977).
20. G.W. Calundann, U.S. Pat. 4130545(Dec. 19, 1978).
21. G.W. Calundann, U.S. Pat. 4161470(July 17, 1979).
22. G.W. Calundann, U.S. Pat. 4184996(Jan. 22 1980).
23. S.G. Cottis, J. Economy and R.S. Storm, Ger. Offen. 2248217(April 5, 1973).
24. S.G. Cottis, J. Economy, and L.C. Wohrer, Ger. Offen. 2507066 (Sept.2, 1976).
25. J.-I. Jin, S. Antoun, C. Ober, and R.W Lenz, *Brit. Polym. J.*, 12(4), 132(1980).
26. R.W. Lenz and J.-I. Jin, *Macromolecules*, in press.
27. F.E. McFarlane, V.A. Nicely and T.G. Davis, *Contemporary Topics in Polymer Science*, Vol.2 (ed. E.M. Pearce and J.R. Schaeffgen), Plenum Press, New York and London, 1977, pp.109-141.
28. C. Noël, J. Billard and B. Fayolle, *IUPAC, Macro Florence Preprints*, 3, 286 (1980).
29. B.P. Griffin and M.K. Cox, *Brit. Polym. J.*, 12(4), 147(1980).