

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
D01F 6/60
D01F 6/90

(45) 공고일자 1990년05월 14일
(11) 공고번호 90-003327

(21) 출원번호	특 1987-0011440	(65) 공개번호	특 1989-0006863
(22) 출원일자	1987년 10월 15일	(43) 공개일자	1989년 06월 16일
(71) 출원인	주식회사 코오롱 이상철 서울특별시 중구 무교동 45번지		
(72) 발명자	김상호 경상북도 구미시 공단동 212번지		
(74) 대리인	김윤배		

심사관 : 유동일 (책자공보 제1870호)

(54) 신규한 방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유와 그의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

신규한 방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유와 그의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전방향족 폴리아미드의 액정 예비중합체를 제조한 후, 이를 기계적인 전단력에 중합촉진침전제와 함께 압출분사 및 열처리시켜주므로써 제반물성이 현저하게 좋아진 방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유와 그것을 제조하는 방법에 관한 것이다.

최근 섬유 복합소재로서 여러가지 고분자화합물 섬유소재가 사용되고 있는 바, 그 중에서도 특히 방향족 폴리아미드 섬유는 내약품성과 내열성 등의 물성이 뛰어나며 강도 및 탄성 등의 기계적 특성도 우수할 뿐 아니라 다른 섬유 복합소재에 비해 가볍고 견고한 장점을 가지고 있으므로 여러 산업분야에 널리 이용되고 있다. 또 방향족 폴리아미드 섬유를 펄프상 단섬유의 구조로 제조하는 경우에는 상기와 같은 우수한 특성을 가짐과 동시에 내마모성도 매우 우수한 큰 장점을 가지고 있다.

상술한 바와 같이 방향족 폴리아미드 섬유는 뛰어난 물성이나 기계적 특성이 있으므로해서 그 실용 가치가 높아지게 됨에 따라 이를 제조하기 위한 여러 방법들이 개발되어 왔는 바, 예컨대 Kwolek의 독일 특허 제181426호를 비롯한 많은 선행기술들이 알려져 있다.

예를들면, 미합중국 특허 제3,869,429호와 제3,869,430호에는 폴리아미드의 황산도우프를 제조하여 그를 방사 및 연신시켜서 얻어진 섬유를 일련의 물리적 가공법에 의해 펄프상 단섬유로 제조하는 방법이 제안되어 있으나, 이러한 방법에 따라 방향족 폴리아미드섬유를 제조하게 되면, 황산 도우프의 제조 및 방사, 연신, 세척, 분쇄등의 부수적인 공정들이 필요하게 되므로 전체 공정이 복잡하게 되며, 또 중합체의 상태에 따라 최종 섬유의 물성이 영향을 받게 되는 등의 단점이 있다.

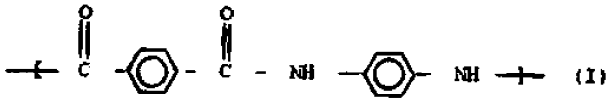
또한, 일본 특공소 59-47694에서는 방향족 폴리아미드 중합체를 아미드계 유기용매에 용해시킨 중합체 용액을 물이나 메틸알코올 중에서 침전 및 교반시켜서 펄프상 단섬유를 제조하는 방법이 제안되어 있다. 그러나, 이 경우에는 사용되는 중합체가 저분자량의 중합체이어야만 유기용매에 용해될 수 있으며, 그 중합체 용액을 물이나 메틸알코올 중에 침전 및 교반시켜주기 때문에 고유점도(I.V)의 향상을 기대할 수 없다.

한편, 중합이 완결되기 전의 중합중간체용액(Polymerization media)을 도우프로 하여 그 도우프를 침전용매에 압출방사시켜주므로써 방향족 폴리아미드 섬유를 제조하게 되는 간편한 제조공정이 미합중국 특허 제3,673,143호와 제3,817,914호에 기술되어 있는데, 상기 방법을 사용할 경우 전체공정이 간단하게 되는 잇점이 있는 반면 침전용매로서 물을 사용하기 때문에 저분자량의 중합체가 제조되게 되고, 고유점도도 낮아지게 되는 문제점이 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 상기와 같은 종래 기술의 제문제점들을 완전히 해결하여, 제조시 공정관리가 용이하며 제반물성이 우수할뿐만 아니라 특히 적어도 4.0 이상의 고유점도를 가지며, 압출, 분사 이후에 중합 촉진침전제와 함께 직접 열처리해줌으로써 피브릴(fibril)의 성장, 집속이 뛰어나며 높은 결정화도 및 배향도를 가지는 고강도의 방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유와 그를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

이하 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 무기염을 용해시킨 아미드계 또는 우레아계 중합용매중에서 p-페닐렌디아민과 테레프탈로일 클로라이드를 같은 당량비로 반응시켜서, 고유점도가 1.0 내지 4.0이며 다음 구조식(1)로 표시되는 반복 단위를 갖는 광학적 비등방성 액정예비중합체를 제조한 후, 이를 압출분사시키되 50℃ 이하의 저온에서 3급 아민류 중합촉진침전제와 함께 적어도 20sec⁻¹ 이상의 전단속도를 받도록 동시에 압출분산시키고, 이를 세척시키기 이전에 소량의 중합촉진침전제가 함유되어 있는 상태에서 열처리시켜서 됨을 특징으로하는 방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유의 제조방법이다.



또한, 본 발명은 상술한바와 같은 제조방법에 의해 제조되는, 완전히 확장된 분자쇄 구조를 가지면서 그 고유점도가 적어도 4.0 이상인 상기 구조식(1)로 표시되는 반복단위를 갖는 방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유이다.

이와같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따른 광학적 비등방성 액정예비중합체는 할로겐화 금속염과 같은 무기염을 함유하고 있는 아미드계 또는 우레아계 중합 용매에서 방향족 디아민과 방향족 디에시드클로라이드, 예컨대 p-페닐렌디아민과 테레프탈로일 클로라이드를 중합시키므로써 용이하게 제조될 수 있는데, 즉 아미드계 또는 우레아계 중합용매에 무기염을 용해시킨 후, 여기에 방향족 디아민을 용해시키고 그것을 질소기류하에서 40℃ 이하의 저온으로 냉각시킨 다음, 방향족 디에시드 클로라이드를 첨가하여 저온 중합시키므로써 상기 액정예비중합체를 제조한다.

이때, 본 발명에서 사용되는 중합용매로는 아미드계 또는 우레아계 용매를 단독으로 사용하거나 그들의 혼합용매를 사용하는 바, 예컨대 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N, N-디메틸 아세타미드(DMAc), 헥사메틸포스포라미드 등이 주로 사용되며, 이외에도 N-메틸피페리돈, N-메틸 카프롤락탐 또는 디메틸 프로필우레아 등이 사용될 수 있다.

또한 상기 중합용매중에 용해시키는 무기염으로는 염화리튬, 염화칼슘, 염화칼륨 또는 브롬화칼륨 등을 주로 사용하며, 그 사용량은 중합용매에 대하여 0.5 내지 15중량%로 첨가시키는 것이 바람직하다.

한편 상기와 같이 제조된 광학적 비등방성 액정예비중합체 용액은 통상적인 펄프상 단섬유의 제조장치, 즉 노즐 제트(Nozzle jet)나 동축유닛(Coaxial Unit)를 사용하여 압출분사시키는데, 이때 상기 광학적 비등방성 액정예비중합체용액은 장치내에 유입되는 중합촉진침전제와 함께 적어도 20sec⁻¹ 이상의 전단속도를 받도록 압출분사시키므로 말미암아 상기 펄프상 단섬유의 제조장치를 통과한 액정예비중합체와 중합촉진침전제가 접촉되면서 반응속도가 급격히 증가하게 되므로 중합이 완결되게 된다. 이렇게 중합이 진행되면서 고유점도가 현저하게 상승하게 되는 동시에, 중합 촉진 침전제에 의해 전단력을 주므로써 중합체의 분자배향이 고도로 성장되게 되어 피브릴을 형성시키게 된다.

이때 압출분사시키는 상기 액정예비중합체용액은 중합체를 4 내지 20중량% 범위로 포함하고 있어야 하며, 도우프로써 압출의 용이성, 분자쇄 배향의 성장 및 최종 중합 등을 고려할때, 그 고유점도가 1.0 내지 4.0, 바람직하기로는 1.0 내지 3.0, 더욱 바람직하기로는 1.5 내지 2.7 정도인 것이 좋다.

또, 본 발명에 따른 중합촉진 침전제로는 3급아민류를 사용하는데, 예컨대, 피리딘, 트리메틸아민, t-부틸아민 및 피리미딘 중에서 선택하여 사용할 수 있으나, 특히 피리딘을 사용하는 것이 효과적이며, 이러한 중합 촉진침전제는 일반적으로 50℃ 이하의 저온에서 사용하는 것이 바람직하고, 부분적으로는 아미드계 중합용매 중에 혼합시켜서 사용할 수도 있다.

상술한 바와 같은 공정에 의해 중합 및 배향되어 피브릴을 형성시킨 방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유는 여과조에서 중합촉진침전제와 분리시킨 후, 세척하지 않은 상태에서 열처리장치로 이송시킨다.

열처리 장치로 이송된 펄프상 단섬유는 질소분위기하에서 150℃ 내지 350℃의 온도로 열처리시키므로써 분자배향의 성장, 피브릴의 집속 및 결정화도의 증가 등 최종 중합이 마무리되게 된다. 이때, 열처리되는 펄프상 단섬유는 세척하지 않은 상태이므로 중합체 분자쇄가 상당히 배향되어 있기는 하지만 그 간격이 어느정도 존재함으로 말미암아 그 사이에 중합용매와 중합촉진침전제가 소량 포함되어 있는 바, 상기 잔류용매들은 열처리 공정에 의해 쉽게 제거될 수 있다.

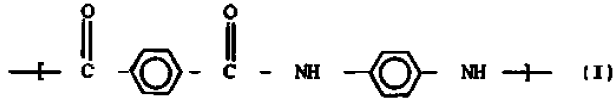
즉, 일반적으로는 유기용매를 제거하기 위하여 섬유를 물로 세척시키는 방법을 주로 사용하고 있는데 반하여, 본 발명에서는 제조된 방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유를 물로 세척시키기 전에 열처리시키므로써, 열처리에 의해 잔류용매를 제거할 수 있을 뿐아니라, 그로 인해 중합체 분자쇄간의 간격이 좁아지게 되므로 분자배열의 규칙성이 증가되고 피브릴이 발달되어 그 집속이 현저하게 좋아지게 되며, 섬유내에 잔류용매가 포함되어 있던 비결정성 영역이 상대적으로 감소되어 섬유의 결정화도 향상되게 된다.

또한, 섬유내에 포함되어 있는 중합촉진침전제가 가열되므로써, 고화된 상태에서도 미반응 단량체 또는 올리고머와 올리고머, 폴리머와 올리고머 사이의 약간의 잔류 반응에 의해 최종중합이 마무리되는 효과도 있으므로 중합도를 더욱 상승시킬 수 있는 장점이 있다.

본 발명에 따른 열처리공정의 효율을 최대로 하기 위해서는, 열처리전에 회수조를 통하여 얻어지는 방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유가 그 섬유중량에 대하여 0.5 내지 6배, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5.0배의 중합촉진침전제를 함유하고 있는 것이 좋으며, 그 열처리조건은 150℃ 내지 350℃ 온도

에서 5분 내지 60분 동안, 가장 바람직하게는 180℃ 내지 300℃ 온도에서 15분 내지 40분 동안 열처리시키는 것이 좋는데, 이때 열처리온도는 150℃에서 높을수록 좋지만, 만약 350℃ 이상의 온도에서 열처리시킬 경우에는 섬유내에 포함되어 있는 중합용매에 의하여 섬유의 경시적 색상변화와 아울러 분해(degradation) 및 비배향화(disorientation)될 우려가 있으므로 바람직하지 못하다.

한편, 본 발명에 따른 방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유는 그 제조과정 중에 중합촉진침전제를 사용함으로써 액정예비중합체용액의 중합도가 현저하게 향상되는 동시에 중합체의 아미드결합과 수소결합을 형성시켜서 분자배향을 성장시키게 되고, 또한 압출분사시 직접적인 기계적 전단력을 줌으로써 섬유속을 발달시키는 분자 배향중합법에 의해 확장된 분자쇄 구조를 가지게 될 뿐아니라, 압출분사 후 세척단계이전의 섬유내에 중합촉진침전제를 함유하고 있는 상태로 열처리시키므로써 분자구조가 완전히 확장된 분자쇄 구조를 갖는 동시에 배향도 및 결정화도 등 향상된 제반물성을 가지게 되며, 적어도 4.0 이상인 고유점도를 가진, 다음 구조식(I)로 표시되는 반복단위를 갖는 단섬유임을 특징으로 하고 있다.



여기서, 본 발명에 따른 폴리(p-페닐렌 테레프탈 아미드)의 중합도는 다음의 식에 의하여 고유점도(I.V)로 나타낸다.

$$I.V = \ln \eta_{rel} / C$$

상기식에서, η_{rel} 상대점도이고, C는 g/l로 나타낸 용매 100ml중의 중합체 0.5%의 농도를 나타낸다. 상기 상대점도 η_{rel} 은 모세관 점도계내에서의 중합체 용액의 유동시간을 순용매의 유동시간으로 나눈 값으로서, 상기 유동시간은 농황산(97%)을 사용하여 30℃ 온도에서 측정한다.

또한, 본 발명에 따른 방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유의 결정화도 및 배향각은 미합중국 특허 제 3,869,430호에 기술된 방법에 의해 X선 회절 측정기로 측정할 수 있다.

이상과 같은 본 발명은 종래 기술에 비하여 다음과 같은 월등한 효과를 나타내게 된다.

첫째, 중합체의 제조, 분리 및 세척 건조후 황산 도우프를 제조하여 방사하는 부수적인 공정들이 필요없이 중합과정에서 직접 펄프상 단섬유를 제조하므로써 공정이 간편하며; 둘째, 액정예비중합체를 중합촉진 침전제와 함께 20sec⁻¹ 이상의 전단속도로 압출분사시키므로써 반응속도가 급증하여 중합이 촉진됨과 동시에 분자배향을 성장시키는 분자배향 중합법에 의해 고강도, 고배향을 갖는 방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유를 얻을 수 있고; 셋째, 본 발명에서는 분자배향 중합법에 의해서 얻어진 단섬유를 중합촉진 침전제가 함유되어 있는 상태에서 세척하기 이전에 열처리를 시키므로써 기존의 열처리 온도보다 낮은 조건에서도 충분히 피브릴이 발달될 수 있고, 배향도 및 결정화도가 향상된 단섬유를 얻을 수 있으며, 섬유내에 잔류되어 있는 중합촉진 침전제와 중합용매를 쉽게 제거할 수 있다.

이하 본 발명을 실시예에 의거 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

[실시예 1]

질소분위기하에서 반응기에 N-메틸-2-피롤리돈 250ml를 투입시키고 온도를 상승시킨 다음, 염화알루미늄을 첨가시켜 용해시킨다. 상기 용액에 p-페닐렌디아민 10.38g을 용해시킨 후, 30℃ 이하의 저온에서 테레프탈로일 클로라이드 19.55g을 투입시키고 격렬하게 교반시킨다.

이와 같이하여 얻어진 액정예비중합체를 기어펌프를 이용하여 2m/분의 속도로 이송관을 통하여 노즐 제트장치로 이송시킴과 동시에 피리딘을 30m/분의 속도로 노즐제트장치로부터 압출시킨다.

노즐제트장치에서 서로 접촉되어진 액정예비중합체 용액과 피리딘은 여과장치를 통과하면서 펄프상 단섬유는 여과되어 열처리장치로 이송되고, 피리딘은 다시 재순환되게 되는데, 이때 질소분위기하의 열처리 장치로 이송된 펄프상 단섬유는 섬유중량에 대하여 1.5배의 피리딘을 포함하고 있다. 열처리 장치에서 200℃의 온도로 30분동안 가열시켜 얻어진 최종 펄프상 단섬유를 물로 세척하여 섬유속에 함유되어 있는 무기염을 제거시키고, 진공건조기에서 2시간 동안 건조시킨다.

그 결과, 얻어진 최종 펄프상 단섬유의 고유점도(I.V)는 6.90이었고, 배향각과 결정화도는 각각 18 및 75%를 나타내었다.

[실시예 2](비교예 1)

침전제로서 피리딘, t-부틸아민, 메틸알코올 및 물을 각각 사용한 것을 제외하고는 액정예비중합체 용액의 제조 및 압출조건, 열처리조건 등은 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 펄프상 단섬유를 제조하고 열처리시킨 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

[표 1]

첨가제	I.V	배향각(°)	결정화도(%)
피리딘	6.5	17	72
t-부틸아민	6.1	18	70
에틸알코올	2.3	27	35
물	2.15	29	32

[실시에 3]

상기 실시예 1과 동일한 조건으로 액정예비중합체 용액을 제조 및 압출시켜 폴리(p-페닐렌테레프탈아미드)의 펄프상 단섬유를 제조한 후, 상기 단섬유를 섬유중량에 대하여 1.7배의 피리딘을 포함하고 있는 상태로 열처리 장치로 이송시킨다. 열처리 장치로 이송시킨 단섬유를 열처리 온도와 시간을 다음 표 2에 따라 변화시키면서 열처리시키고, 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

여기서, 열처리전의 펄프상 단섬유는 고유점도 5.9, 배향각 18°, 결정화도 59%의 물성치를 갖는다.

[표 2]

열처리조건	I.V	배향각(°)	결정화도(%)
100℃, 30분	5.9	18	59
200℃, 20분	6.15	17.8	69
300℃, 15분	6.23	17	78
400℃, 15분	5.19	20	58

[실시에 4]

본 실시예는 열처리 조건중 펄프상 단섬유에 함유되어 있는 중합촉진첨가제의 양에 대한 열처리 결과를 나타낸 것으로, 열처리전의 펄프상 단섬유는 고유점도 6.12, 배향각 18°, 결정화도 58%의 물성치를 가지며, 열처리 온도 및 시간은 300℃에서 15분 동안 열처리를 실시하였다.

그 결과를 다음 표 3에 나타내었으며, 여기서 중합촉진제 함유율(%)은 섬유 중량에 대한 비율을 나타낸 것이다.

[표 3]

중합촉진제 함유율(%)	I.V	배향각(°)	결정화도(%)
100	6.15	17.5	67
250	6.19	17.6	69
400	6.17	17.2	73
700	5.99	19	58

[비교예 2]

반응기를 질소가스로 충분히 정화시켜 수분을 제거한 다음, N-메틸-2-피롤리돈 250ml를 투입시키고 온도를 상승시킨 후 염화칼슘을 첨가시켜 용해시킨다. 이어서, 상기 용액에 p-페닐렌 디아민 10.38g을 용해시키고, 저온으로 냉각시킨후, 테레프탈로일 클로라이드를 투입시키고 격렬하게 교반시켜서 가루형태의 고분자화합물(PPD-T)을 얻는다.

이를 질소분위기하에 5시간 동안 방치시킨후, 과량의 물과 아세톤으로 세정시키고, 105℃ 온도에서 건조시킨다.(이때의 중합체 고유점도는 6.0이었다.)

다시, 상기 건조시킨 PPD-T를 100% 황산으로 20% 도우프를 만들고, 75℃ 온도와 약 4kg의 질소압력 하에서 0.06mm 노즐을 통하여 250m/분의 속도로 방사시키면서 물로 냉각시킨다.

상기와 같이하여 생성된 섬유의 제반물성과, 이를 다시 상기 실시예 1의 열처리 조건에 따라 열처리시킨 섬유의 제반물성을 다음 표 4에 나타내었다.

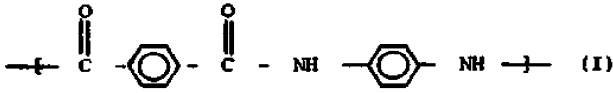
[표 4]

	미 열처리 섬유	열처리 섬유
I.V	4.9	4.87
배향각	20°	20°
결정화도	57%	59%

(57) 청구의 범위

청구항 1

방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유를 제조하는데 있어서, 무기염을 용해시킨 아미드계 또는 우레아계 중합용매중에서 p-페닐렌 디아민과 테레프탈로일 클로라이드를 같은 당량비로 반응시켜서, 고유점도가 1.0 내지 4.0이며 다음 구조식(I)로 표시되는 반복단위를 갖는 광학적 비등방성 액정예비중합체를 제조한 후, 이를 압출분사시키고 50℃ 이하의 저온에서 3급아민류 중합촉진침전제와 함께 적어도 20sec^{-1} 이상의 전단속도를 받도록 동시에 압출분산시키고, 이를 세척시키기 이전에 소량의 중합촉진 침전제가 함유되어있는 상태에서 열처리시켜서 뿜을 특징으로 하는 방향족 폴리아미드펄프상 단섬유의 제조방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 중합촉진침전제는 피리딘, 트리에틸아민, t-부틸아민 및 피리미딘 중에서 선택되어짐을 특징으로하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 무기염은 염화칼슘, 염화리튬, 염화칼륨 및 브롬화칼륨 중에서 선택되어짐을 특징으로하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 열처리는 150℃ 내지 350℃ 온도범위에서 5분 내지 60분 동안 실시하여서 뿜을 특징으로하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 열처리시키기 전의 방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유는 섬유중량에 대하여 0.5 내지 6배의 중합촉진 침전제가 함유되어 있음을 특징으로하는 방법.

청구항 6

방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유에 있어서, 다음 구조식(I)로 표시되는 반복단위를 갖는 광학적 비등방성 액정예비중합체를 3급아민류 중합촉진 침전제와 동시에 압출 분사시키고 이를 세척시키기 이전에 열처리시켜 줌으로써 이루어진 완전히 화장된 분자쇄 구조를 가지며, 그 고유점도가 적어도 4.0 이상인 방향족 폴리아미드 펄프상 단섬유.

