

液晶性 芳香族 폴리에스테르의 合成 및 物性 糾明에 關한 研究

睦榮一 · 崔炯千 · 李碩炫

亞洲大學校 工科大學 化學工學科

*(株)製鐵化學 中央 研究所

(1982년 6월 24일 접수)

Study on the Synthesis and Property Evaluation of a Liquid Crystalline Aromatic Polyester

Young Il Mok, *Hyung Chun Choi and Suck Hyun Lee

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Ajou University, Suwon, Korea*

**R&D Institute, KOSCO, Seoul, Korea*

(Received June 24, 1982)

요약 : 히드록퀴논은 誘導體와 테레프탈酸의 에스테르 反應에 의해 全芳香族 폴리에스테르를 合成하였다. DSC와 TGA에 의한 結果를 考察하면 이들 高分子은 310~320°C 範圍에서 液晶을 形成하고 450°C까지는 安定하며 485°C에서 에스테르結合의 分解가 일어남을 보여주었다. 한편 在來式의 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 合成測面에서 比較해보면, 兩者의 重合反應은 現象學的으로는 類似하고 反應 溫度만 50~60°C 정도 낮다고 볼수 있다. 그리고 重合 溫度에서의 熔融 粘度를 調査한 結果 全芳香族 試料은 5S⁻¹까지 newtonian 性質을 보이나 그 以上에서는 pseudoplasticity를 나타내었다. 반면 在來式 폴리에스테르는 100S⁻¹ 이후에서 기울기가 緩慢한 pseudoplasticity를 보임으로, 攪拌速度에 相應하는 shear Rate에서는 오히려 液晶性 폴리에스테르의 粘度가 더 낮아 지기때문에 이들의 工業的 合成을 위한 既存 設備의 이용 可能性을 示唆해주었다.

ABSTRACT : Fully aromatic polyesters have been prepared by esterification reaction between hydroquinone derivatives and terephthalic acid. These polymers as anticipated displayed thermotropic liquid crystal behaviour, which was evidenced by DSC method. Also the TGA results revealed that these polymers are fairly thermally stable up to the temperature of 450°C and beyond that the scission of ester linkage had occurred. Comparisons were made from the synthesis point of view between the fully aromatic polyester and the conventional polyethylene terephthalate. These two condensation reactions appeared similar with exception of their reaction temperatures, i.e., the latter took place at temperatures 50 to 60°C lower. Also, the conventional type differed from the liquid crystal type in melt

viscosities particularly around the temperatures where the condensation comes to completion. The conventional polyester exhibits a Newtonian behavior up to the shear rate of 100 sec^{-1} , beyond which the behavior turns into pseudoplasticity. For the aromatic types, on the other hand, a pseudoplastic behavior sets in earlier, say, at a shear rate of 5 sec^{-1} and its flow index is much lower than that of the conventional polyester. Thus at shear rates imposed by the mixing methods conventionally in practice at present, the melt viscosities of liquid crystal polymers such as ones treated herein, can be lowered significantly in comparison to those of non-liquid crystalline polymers. This supports strongly the possibility of employing conventional process equipment for the synthesis and processing of new aromatic polymers.

1. 머릿말

강한 막대형의 고분자는 특정 조건에서는 액정을 형성하며, 이들 액정의 비등방성은 높은 강도의 고분자를 얻는데 매우 중요한 역할을 한다. 특히 합성 고분자의 액정에 관한 연구는 최근 활발하며 그에 관한 문헌 및 연구논문은 점점증하고 있다^{1,2,3}.

견고한 막대형 사슬의 중합체로서 공업적 이용과 관련하여 가장 큰 주목을 받고 있는 것은 방향족 폴리아미드와 방향족 폴리에스테르이다. 전자는 non-mesomorphic diluents와의 강한 상호작용으로 인해 용액 상태에서 액정으로 존재하는 lyotropic 액정체를 구성하며, 후자는 결정성 고체를 그 녹는점 이상으로 가열하면 액정으로 되는 thermotropic 액정체를 형성한다. 이들 사이의 유성적 성질은 그 유사성이 많이 발견되고 있으며⁴ 특히 액정의 형성과 함께 계의 점도는 크게 감소하고 유체의 탄성은 증가하며 결정성 부분의 형성으로 인한 yield stress가 나타나는 것이 공통된 특징이다^{5,6}.

한편, 위의 중합체들은 그 용점이 일반적으로 너무 높아서 특수 가공을 요한다. 예를들면, 방향족 폴리아미드는 용액 상태에서 방사하게 되며 이렇게 얻은 초강력 섬유 Kevlar와 Fiber B 등은 복합재료의 강화 용도로서¹ 그 우수성이 널리 알려져 있으며, 방향족 폴리에스테르의 경우 용점이 높아서 그것을 낮추기 위하여 공중합에 의한 그 구조 및 조성 변화 연구가 활발하다⁷.

본 연구에서는 전방향족 폴리에스테르계를 택

하여 그 합성법 및 물성을 조사하였다. 이 분야에서는 아직도 기업체에서의 연구가 주를 이루고 있으며 대부분의 연구 결과는 특허 형태로 발표되고 있어 접근하기가 어려운 실정이다. 더우기 학술적인 측면에서는 근래에 그 관심도가 높아지고 있으며 앞으로 체계적이고 방대한 노력이 요구되는 흥미있는 분야이다. 여기에 실게되는 내용은 이 분야 연구계획의 제일보로서 축중합에 의한 폴리테레프탈산-P-페닐렌의 합성법을 주로 연구 하였으며 합성된 고분자의 액정성 및 열적성질, 그리고 종래의 폴리에스테르 합성과의 비교를 목적으로 용융상태에서의 점도도 아울러 조사하였다.

2. 실험방법

2-1. 시 료

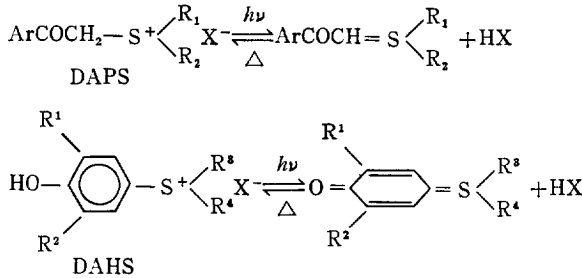
○테레프탈산

삼성 석유화학제 정제된 테레프탈산(PTA) 을 그대로 사용하였다. 320°C 의 고온에서도 디카르복시화 반응이 일어나지 않았으며 장시간 안정하였다.

○페닐히드로퀴논

아닐린에서 출발하여 페닐벤조퀴논을 합성하였다⁸. 이를 다시 환원하여 페닐히드로퀴논을 얻었으며 진공 증류에 의해 정제하여 사용하였다 (20 mmHg , $240^{\circ}\text{C} - 242^{\circ}\text{C}$). 수득율은 70% 정도이었다. 정제된 시료의 물리적 상수는 다음과 같다. 비중은 $1.14(100^{\circ}\text{C}, \text{molten})$, m.p : $100 - 101^{\circ}\text{C}$, B.P : $338^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ($1.01 \times 10^6 \text{ Pa}$ 에서)이다.

이에 반하여 dialkylphenacylsulfonium(DAPS)염과 dialkyl(4-hydroxyphenyl) sulfonium(DAHS)염은 가역적인 광해리반응(photodissociation)으로 브론스테드산 HX와 ylides를 생성한다³⁵⁻³⁷.



5. 맺음과 展望

광을 利用하는 최대의 장점은 간편하고 實用的인 에너지源으로서, 光이 照射된 局所에만 순간적으로 作用이 可能하다는 점이다. 표면 코팅에 利用되는 紫外線 硬化樹脂(UV-Curing Resins)³⁷의 경우에서 보면, 용매없이 액체 모노머를 그대로 使用하기 때문에 公害問題가 해결되며 原料의 손실도 없으므로 경비가 절감되고, 이러한 光硬化(photocuring)에서는 종래의 熱硬化에 比하여 에너지가 1/20까지 절감된다고 한다³⁸. 光硬化 및 光分解는 빛이 照射된 局所에만 순간간에 作用이 일어나게 되므로 畫像形成作業(image making)에 있어서 통상적인 사진술에 대하여 非銀鹽 사진 및 畫像形成 기능으로 유용하게 利用되고 있다^{38,39}.

이러한 光重合反應에는 앞에서 열거한 光開始

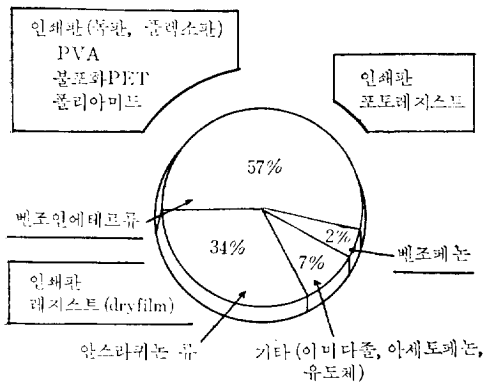


Figure 6. 광개시제의 공업적 사용률

DAPS염과 DAHS염은 DAI 염이나 TAS, TA-Se 염보다 반응성은 다소 낮지만, 역시 양이온 개시에 의한 광중합을 일으키는 것으로 보고되었다.

劑를 적절히 선택하여야 기대하는 결과를 얻을 수 있다. 光開始劑의 選擇에는 使用하는 모노머 등 反應界의 重合條件, 光反應性(photo reactivity), 熱安定性, 저장성, 최종제품의 色變性, 有毒性 등이 고려되어야 한다. 現在 市販되고 있는 光開始劑의 工業的 使用率을 보면 Fig.6과 같이 벤조인 에테르 계통이 50% 이상을 점유하고, 다음에는 안트라퀴논 유도체가 많이 使用되고 있다⁹.

陽이온 光開始劑는 금년에 美國 General Electric社의 Crivello³⁸가 중점적으로 開發하여서, 기존의 벤조인 에테르 등 라디칼 光開始劑에 없는 여러 장점을 保有하는 것으로 評價되고 있다. 즉 비닐 모노머 뿐만이 아니라 라디칼 光開始劑로는 重合이 不可能한 에폭시, 락톤, 아세탈, 고리에테르 화합물까지도 陽이온 重合이 可能하게 되어 優秀한 物性的 光硬化 表面 코팅이 可能하여졌다. 또한 이들 陽이온 光開始劑는 기존의 라디칼 光開始劑에 比하여 대기중 산소의 악영향이 적어서 産業化에 經費가 절감되므로 여러 分野에 適用이 기대되고 있다.

參考文獻

1. 포토폴리머懇話會, 포토폴리머編集委員會 編, "포토폴리머-基礎及應用", 시에엠씨(株), 東京, 1977.
2. 角田隆弘, "感光性樹脂" 改訂版, 印刷學會出版部, 東京, 1978.
3. 永松元太郎, 乾英夫, "感光性高分子", 講談

2-2. 중 합

페닐히드로퀴논을 직접 사용하면 이합체가 생성될 가능성이 있고 반응촉진을 위한 촉매 사용이 요구된다. 본 model polymer 합성에서는 우선 페닐히드로퀴논에 아세트산을 가한후 175°C에서 15분간 reflux하여 페닐히드로퀴논 디아세테이트를 얻고 이를 단위체로서 사용 하였다.

130g의 테레프탈산과 220g의 페닐히드로퀴논 디아세테이트를 사구 플라스크에 넣고 잘 저어 준다. 정제된 질소를 통과 시키면서 가열을 시작한다. 온도가 350°C에 이르면 N₂도입을 배로 늘리면서 10분동안 일정 온도로 유지 시킨후 N₂ 통과를 중지시키고 감압(<2mmHg)을 시작한다. 원하는 분자량에 따라 반응 시간을 조절하고, 교반속도는 300°C 이상의 고온에서는 300rpm 이상으로 증가시킨다. 반응 종료시에는 진공을 파괴하고 질소를 다시 통과시키면서 급격히 실온까지 냉각시킨다. 수거되는 유출물은 280°C에서 나타나기 시작하여 반응 개시 150분(350°C)에서 멈추었다. 최종 얻어진 고분자는 연한 황갈색을 띄었으며 용매로는 p-chlorophenol, hexafluoroisopropanol/CHCl₃의 혼합용액 등이었다.

2-3. 말단기 분석법

고분자에 존재하는 카르복실기의 수는 0.1NK OH/EtOH 용액으로 적정하여 결정하였다. 수평균 분자량은 다음식에 의해 계산 하였으며, % conversion을 결정하는 데도 이를 사용 하였다.

$$\bar{M}_n = 2 \times 10^{-6} / E \quad E : \text{total ends}/10^6 \text{g}$$

2-4. DSC와 TGA에 의한 열적 성질 측정

Perkin-Elmer DSC model 1-B를 이용하였다. 일반적으로 시료의 양은 10mg정도 이었으며 온도의 변화 속도는 10°C/min으로 택하였다.

TGA에 의한 실험은 Du Pont 951 TGA를 사용 하였으며 온도는 20°C/min으로 증가하였다.

2-5. 점도 측정

p-chlorophenol에 녹여 inherent viscosity(IV)를 측정 하였으며 온도는 45°C와 50°C에서 그리

고 농도는 0.05-0.1 g/dl 범위에서 실험하였다. Ostwald 점도계를 이용하였고 saccharose 용액 40%로 보정 하였다.

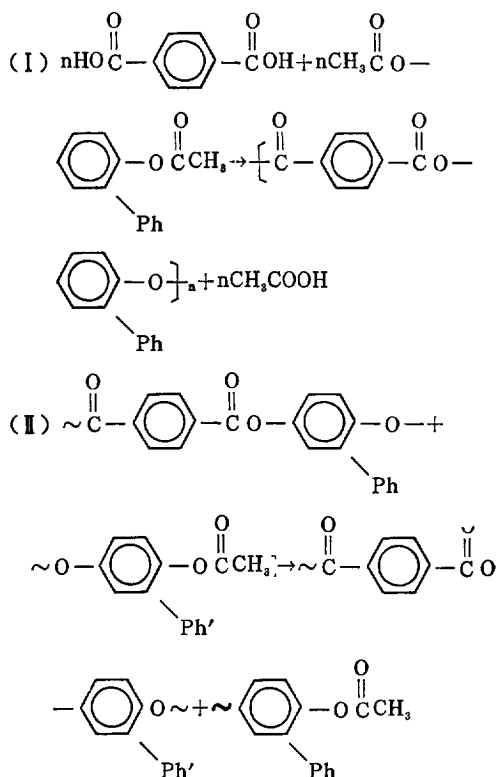
한편, 용융점도는 shear rate 100s⁻¹ 이상에서는 Instron capillary rheometer를, 그 이하에서는 plate-plate viscometer를 사용하였다. capillary rheometer의 결과는 Bagley 및 Weissenberg-Rabinowitsch⁹ 보정을 생략 하였다.

3. 결과 및 고찰

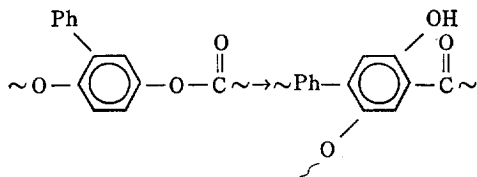
3-1. 중합 방법

3-1-1. 중합 반응

테레프탈산과 페닐히드로퀴논 디아세테이트의 축합반응(I)과 에스테르 교환반응(II)은 다음과 같다.



한편, 부반응으로 chain scission, chain branching을 들 수 있는데 후자를 낳는 주된 반응은 Fries재배열 반응으로 아래와 같다¹⁰.



phenolic ester가 높은 온도에서 재배열 되어 3개의 작용기를 갖는 가지의 [형성이 가능하다. 본 실험에서는 그 초기에 gel화 현상을 관측 하였으며 위의 부반응이 일어나고 있음을 확인하였으나 구체적인 분자량 분포등은 조사하지 않았다.

3-1-2. 중합에 영향을 미치는 인자

a. 물비

페닐히드로퀴논 디아세테이트는 공기중 산소 및 수분에 의해 변화되기 쉬우며 340°C 고온에서는 Ti 또는 Sn 존재하에 분해반응이 쉽게 일어나기 때문에 초기 물비를 테레프탈산 보다 1 mole%가량 과잉으로 택하였다.

b. 온도 및 감압

대부분의 축합반응에서와 마찬가지로 중합도 즉 합성된 고분자의 분자량은 반응시간에 비례할 것으로 예측되며 이때 반응 온도 및 감압관계는 중요한 영향을 미치게 된다. 중합반응을 감압 유무에 따라 2단계로 나누어서 고찰한다. 제 1 단계는 상압하에서 질소를 통과 시키면서 온도를 올려주는 과정이다. 반응 초기에는 고진공을 가져올 수 없다. 테레프탈산 단위체는 페닐히드로퀴논 디아세테이트에는 중합온도 범위에서 녹지 않으며 저분자량의 중합체에는 녹는다. 따라서 반응 초기에 175mmHg이하로 감압 시키면 내용물의 분산이 일어날 뿐만 아니라 단위체의 비등점이 낮아져서 그 손실이 있게된다. 테레프탈산의 끓는점은 상압에서는 337°C이나 압력이 100, 10, 2mmHg로 낮아지면 275°C, 200°C, 150°C로 낮아지게 된다. 본 실험에서는 맑고 균일한 용융상태가 얻어 질때까지 감압을 하지 않았으며 이때의 온도는 340°C 이었다. % conversion은 60% 정도 이었다. 한편, 반응초기에는 테레프탈산의 용해도 및 용해속도가 중합속도에 영향을 미칠 것으로 예측되며, 용해도는 입자 크기에 따라 달라지게 되기 때문에 입자의 크기 및 분포가 반응 속도에 영향을 미칠것으로 생각된다. 삼성제 테

Table I. Polymerization condition as a function of reaction time (Fully aromatic polyester)

TIME (MIN)	TEMPERATURE(°C) BATH MELT	VAC. mm Hg	N ₂ Flow l/min	REMARKS
10	250	210	—	Stirring
35	300	292	—	200RPM
45	283	262	—	"
55	302	295	—	"
70	305	299	—	"
85	311	305	—	"
100	320	313	—	"
115	327	323	—	"
130	363	351	—	300RPM
135	364	355	START	"
145	361	352	380	0.5 N ₂ OFF
150	361	352	250	—
153	361	352	125	—
161	361	351	45	—
169	355	350	0.1	—
173	354	350	N ₂ seal	FINISHED

레프탈산을 광학 현미경으로 조사한 결과 Amoco 제와 거의 유사 했으며 비중은 0.865, 수분 함량은 0.06%미만 이었으며 침강 속도에 의한 입자 크기는 평균 146μm이었다.

제 2 단계는 감압을 시작하면서 중합도를 높이는 과정이다. 감압의 효과는 공기중의 산소를 줄여서 고분자의 고온 산화에 의한 분해를 방지하고 축합에 의해 생긴 유출물의 제거를 가져와 에스테르화 반응을 촉진 시켜준다. 압력을 2mmHg 이하 (Table I 참조)로 유지시키고 350°C에서 반응시간을 조절한다. 이때의 반응시간에 따른 분자량의 증가는 초기에는 거의 직선적으로 일어났다. 예를 들면 반응 시간이 7-8분이면 IV값은 1.3이고 말단기 분석법에 의한 분자량은 7,000 정도이었으며, 반응 시간이 15분으로 증가되면 IV값은 2.4로서 분자량은 13,000정도이었다.

c. 촉매

전방향족 폴리에스테르 합성에 쓰이는 촉매로는¹¹ 알킬스테노익산, 티탄 및 안티모니 화합물 등 많이 보고되어 있다. 위의 촉매는 고온에서

페닐히드로퀴논의 분해를 촉진 시키기 때문에 부반응이 생기고 가지가 많이 생길 우려가 있다. 본 실험에서는 촉매를 사용하지 않고 그대신 아세틸화 반응에 의해 그 반응성을 증가 시키고 저하였다.

3-1-3. 페닐히드로퀴논을 기본으로 하는 단위체의 중합

우선 페닐히드로퀴논을 아세틸화시키지않고 직접 단위체로 사용하여 반응을 수행 하였다. 결과는 합성 과정은 크게 다름이 없고 고진공에서의 반응 시간을 충분히 길게하여 반응개시 270분까지 되어야 고분자량의 중합체가 얻어졌으며 상기 결과는 아세틸기의 도입으로 반응성이 증가할 수 있음을 시사하고 있다. 한편 페닐히드로 퀴논의 페닐기대신에 염소를 도입하여 실험을 실시한 결과 그 반응성은 크게 달라지지 않았으며, 이 사실은 공중합을 시키기 위한 가능한 comonomer의 조합이 많아져서 공업적 이용과 관련하여 중요한 연구 분야가 될 것으로 사료된다.

3-2. 열적 성질

전방향족 폴리에스테르중 그 대표적인 poly(1,4-phenylene terephthalate)는 강한 막대형 구조를 가지며 용융되기 전에 분해 해버리기 때문에 그 용점을 낮추기 위하여 공중합을 시켜 페닐기에 bulky한 치환기를 도입하거나 유연한 사슬을 도입시키는 연구가 활발 하다는 것은 주지의 사실

이다¹². 본연구에서 시도한 액정을 형성하는 mesogen기의 페닐기에 또다른 페닐기를 삽입시켰을때의 열적 성질의 조사는 매우 흥미가 있을 것으로 생각된다. Fig.1에 합성된 고분자의 DSC thermogram을 나타 내었다. Fig.1에서 보던 312°C와 333°C 부근에서 기울기가 변하고 흡열 피크가 있음을 알 수 있다. 첫째의 경우는 고분자의 결정이 녹는 온도를 가리키고 두번째는 액정 상에서 균일상의 용융액체로 전환되는 점을 가리킬 것으로 해석된다. 그리고 160°C 부근에서의 기울기 변화는 고분자의 유리 전이 온도와 관련이 있을 것으로 생각되며 이 과정은 관측하기가 일반적으로 어려웠다. 상기 결과는 전방향족 폴리에스테르가 thermotropic 액정을 형성함을 간접적으로 보여 주고 있으나 대부분의 폴리에스테르는 액체상에서 multiple transition 현상을 보이기 때문에 상기 해석은 의도적이며 편광 현미경, 더 나아가서는 빛과 X-선 산란법에 의한 구조 확인등을 통하여 보완 되어야 할것으로 생각된다. 한편 온도를 내리면서 조사해도 더 낮은 온도이지만 2개의 방출 피크가 나타나며 온도의 shift 정도는 액정이 녹는점에서 더 낮다. 이 사실은 액정의 형성이 열 가역적이며 결정화 때보다 과냉각 정도가 더 낮음을 보여주고 있다. 그리고 열에 의한 안정성을 TGA(Thermogravimetric Analysis)에 의해 조사하였다(Fig.2). Fig.2에 의하면, 485°C에서 13.0 (51% wt. loss)mg의 무게 감소가 있으며 450°C까지는 안정한 것으로

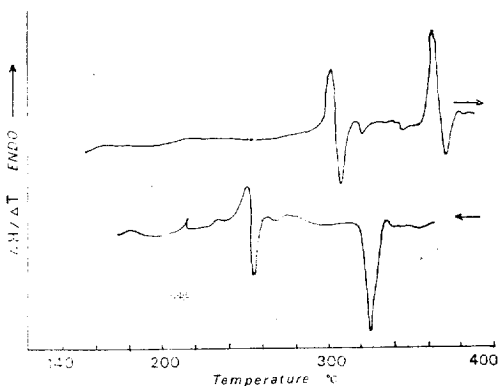


Figure 1. DSC thermogram of the poly(Phenyl-p-phenylene) terephthalate

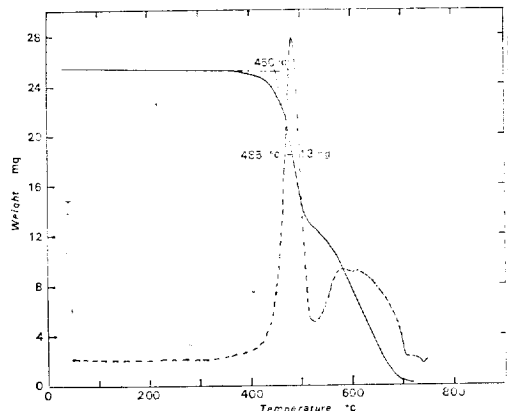


Figure 2. Thermo-gravimetric curve of the poly(phenyl-p-phenylene) terephthalate

Table II. Polymerization condition as a function of reaction time (Polyethylene terephthalate)

TIME(MIN)	10	23	35	60	90	110	125	135	145	160	175	190
TEMP.°C(MELT)	80	155	150	192	239	252	260	265	270	284	290	287
VAC. (mmHg)	—	—	—	—	—	—	30-40	"	0.4	"	0.2	"
REMARKS	N ₂ seal	—	MeOH Coming out	"	"	Excess Glycol Coming out	—	—	—	—	—	N ₂ seal Finished

나타났다. 따라서 합성 고분자의 분자량의 분포는 비교적 좁으며 450°C 이상에서는 테레프탈산과 페닐 히드로 퀴논의 에스터 결합이 불안정함을 말해 준다.

한편, 주사열의 페닐기에 페닐기 대신 염소를 도입한 클로로히드로 퀴논을 사용하여 얻은 고분자의 thermogram은 Fig.3에 나타 내었다. 두개의 endotherms이 300°C와 370°C 부근에 보인다. 액정의 녹는 온도가 이 경우 페닐히드로 퀴논 폴리에스테르보다 30°C 높게 나타났다. 이 결과는 Antoun et al⁷의 결과와 잘 일치한다. 즉 단일 치환기를 갖는 고분자에 있어서 mesop-hase가 mesogen기에 도입된 치환기의 영향을 받아 불안정해지면 그 녹는 점이 낮아진다는 것이다. 본실험 결과에서는 염소보다 그 크기가 큰 페닐기의 경우는 액정의 녹는 점이 낮아지고 있음을 보여 준다.

3-3. 종래의 폴리에스테르와의 비교

재래의 폴리에스테르 즉 폴리 에틸렌 테레프탈

레이트(PET)의 합성 및 최근 기술동향은 잘 알려져 있다¹³. 본 연구에서는 전방향족 폴리에스테르의 합성법과의 비교를 목적으로 PET의 합성을 시도 하였다. (Table II) PET의 중합은 반응개시 30분 후에 내온을 170°C로 상승 시키고 MeOH의 유출과 함께 내온이 250°C까지 올라가면 진공을 시작하면서 유출량을 점점하여 반응을 종료 시킨다. 합성된 PET의 IV값은 0.641이었고 녹는 온도는 263.8°C이었다.

그리고, Table I 과 Table II 를 비교하여 보면 에스테르화 및 에스테르 교환반응은 원칙적으로 유사하다. 고전적인 DMT(Dimethyl terephthalate) —Batch 중합법에서는 최고 온도 270—300°C이며 전방향족 폴리에스테르의 경우 340—360°C로서 온도만이 50—60°C정도 차이가 나며 두 경우 모두 1mmHg 이하의 감압 상태에서만 고분자량의 중합체가 얻어질 수 있다.

한편 공업적인 차원에서 이들의 용융점도를 비교해 보는 것도 흥미가 있을 것 같다. Fig. 4에 두 고분자의 flow curve를 나타내었다. 온도는

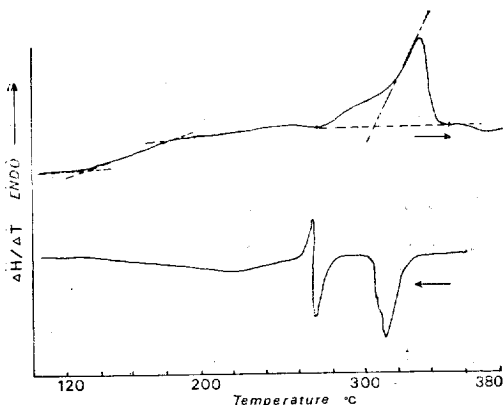


Figure 3. DSC thermogram of the poly (chloro-phenylene terephthalate)

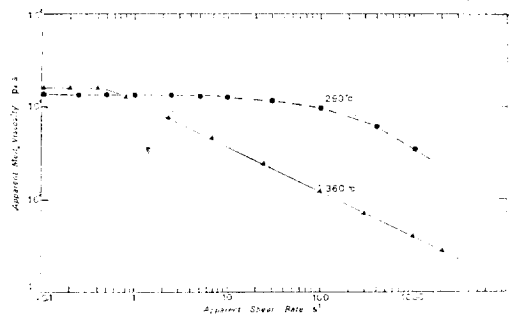


Figure 4. Melt viscosity dependence on shear rate in poly (phenyl-p-phenylene terephthalate) (●) and polyethylene terephthalate (▲)

8. J.A. Van Allan, "Org. Syn.", Coll. Vol.IV. 15 (1963).
9. R.S. LENK, "Polymer Rheology" Appl. Sci. Pub.London (1978).
10. J. MARCH "Advanced Org. Chem." p.428, McGraw-Hill (1968).
11. Y.I. Mok, Korean Pat 78-613 and 78-614 (Nov. 28, 1978).
12. J.I. JIN, S. Antoun, C. Ober and R.W. Lenz, *Brit. Polym. J.*, **12**(4), 132 (1980).
13. 이 유건, *Polymer (Korea)* **5**, 294 (1981).

*