

메틸렌 유연쇄가 비페닐렌구조를 가지는 액정중합체의 성질에 미치는 영향

육 경 창 · 김 완 영 · 김 종 배 · 최 상 원*

전북대학교 공업화학과 · *여수수산대학 화학공학과

(1992년 1월 16일 접수)

Effects of Methylene Flexible Spacers on the Properties of Liquid Crystalline Polymer Containing Biphenylene Units

Gyeong-Chang Yug, Wan-Young Kim, Chong-Bae Kim, and Sang-Won Choi*

Dept. of Chemical Technology, Chonbuk National Univ., Chonju 560-756, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Yosu National Fisheries College., Yosu 550-749, Korea

(Received January 16, 1992)

요 약 : p, p'-비페닐 디카르복산과 테레프탈산의 양이 1 : 3인 기본구조에 메틸렌의 수(n)가 6~9인 α , ω -비스(4-히드록시 페녹시)알칸(BIS-n)을 가하여 용액중합법으로 액정 폴리에스테르를 제조하였다. 합성한 중합체의 유연쇄 도입에 따른 열적성질은 DSC, TGA로 조사하였고, 형성하는 액정상은 편광현미경으로 확인하였다. 액정상은 n에 따라 변하여 n이 6인 것은 스멕틱상을, n이 7인 것은 네마틱성을 나타내었고 합성한 중합체 T_m 과 T_i 는 뚜렷한 짝수-홀수 효과를 나타내었다. 또한 중합체의 열안정성은 중합체중의 Bis-n의 양이 증가할수록 저하되었다.

Abstract : Aromatic liquid crystalline polyesters were synthesized by solution polymerization from terephthalic acid/p, p'-biphenyl dicarboxylic acid (75/25 by mole %), hydroquinone (HQ) and α , ω -bis(4-hydroxy phenoxy)alkane (BIS-n) with various length of flexible spacers ($n=6\sim 9$). Effects of HQ/BIS-n ratio (by mole %) on the properties of polymers were investigated with DSC, TGA, cross-polarized microscopy, and X-ray diffractometer. The textures of polymers changed depending on the number of methylene units. The polymers with $n=6$ formed smectic phase, while those of $n=7$ showed nematic one. Transition temperatures of liquid crystalline polymers in this study showed typical odd-even effects. Thermal stabilities of polymers decreased with increase of BIS-n content.

서 론

중합체의 액정성을 파괴하지 않으면서 용융온도를 저하시키는 방법중의 하나인 유연쇄 도입방법에는

메틸렌구조를 도입하는 방법,^{1~6} 옥시에틸렌구조를 도입하는 방법,^{7~8} 실록실구조를 도입하는 방법⁹ 등이 알려져 있다. 이중에서도 특히 메틸렌구조를 도입하는 방법은 유연쇄의 도입 및 유연쇄의 길이조절

이 용이하므로 많은 연구가 보고되어 있다.

Krigbaum³은 지방족 이염기산과 4,4'-히드록시 비페놀로부터 유연쇄와 비페닐렌구조를 동시에 가지는 공중합체를 합성하여 메틸렌기의 수에 따른 짝수-홀수효과와 홀수의 메틸렌기를 가지는 중합체가 네마틱 액정상을 형성함으로 발표하였다. Blumstein⁴은 4,4'-디히드록시-2,2'-디아족시 벤젠과 지방족 이염기산을 이용하여 중합체를 합성하고 녹는점 (T_m)과 등방성 액체화온도(T_i)뿐만 아니라 ΔH 와 ΔS 도 유연쇄중의 메틸렌기의 수에 따라 짝수-홀수 효과가 나타남을 관찰하여 유연쇄가 중합체사슬의 배향과정에 참여한다고 발표하였다. 또한 Roviello⁵은 여러가지 유연쇄를 중합체의 구조중에 도입하여 이들의 길이가 중합체의 전이온도, 열역학적 변수에 미치는 영향에 대하여 보고하였으며, Iimura⁶은 아족시 벤젠과 아조벤젠의 중합체를 제조하여 메틸렌기의 수가 중합체의 특성에 미치는 영향에 대하여 보고하였다.

본 연구에서는 테레프탈산(TPA)과 p, p'-비페닐 디카르복시산(BPA)의 몰비가 75/25인 이염기산의 혼합물에 히드로퀴논(HQ)과 α , ω -비스(히드록시 페녹시)알칸(BIS-n)의 양을 변화시키며 용액중합하여 유연쇄를 가지는 공중합체를 합성하고 유연쇄의 길이가 중합체의 성질에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

실 험

시 약

HQ는 Jassen사의 1급시약을 승화정제하여 사용하였으며, TPA와 BPA는 Aldrich사의 것을 그대로 사용하였다. 산염화물의 제조시약인 티오닐 클로라이드는 Junsei사의 1급시약을 트리페닐 포스파이트와 함께 2시간동안 환류시킨 후 회전진공증발기에서 증류하여 얻은 유분을 사용하였다. 중합용매인 1,1,2,2-테트라 클로로에탄(TCE)은 Yakuri사의 1급시약을 CaH_2 와 48시간동안 환류시킨 후 유분을 증류하여 사용하였고, 피리딘은 Wako사의 것을 KOH 존재하

에서 5시간동안 환류한 후 증류하여 사용하였다. 또한 BIS화합물의 합성에 사용한 α , ω -디브로모알칸은 Aldrich사의 것을 그대로 사용하였다.

단위체의 합성

본 연구에서 사용한 TPA와 BPA의 산염화물은 티오닐 클로라이드를 이용하여 제조하였으며, 유연쇄 도입을 위해서 BIS화합물을 Havens¹⁰의 방법에 따라 합성하여 사용하였다. 즉 250ml의 둥근바닥 플라스크에 95% -EtOH 40ml와 Sodium dithionite 0.05g을 넣고 질소기류하에서 히드로퀴논 0.2mol을 가하여 가열 용해한 다음 디브로모알칸 0.02mol을 가하고 교반하면서 17% -KOH/EtOH용액 20ml을 10분간 걸쳐 서서히 가하였다. 5시간동안 반응시킨 후 냉각하고 30% -황산으로 산성화한 후 가열하여 뜨거운 상태로 여과하였다. 얻어진 용액을 감압증류하여 고체상태의 BIS화합물을 얻었으며 메틸렌의 수(n)가 홀수인 화합물은 톨루엔으로, 짝수인 경우는 75% -EtOH로 각각 재결정하였다.

중합체의 합성

질소분위기하에서 TPA의 염화물 0.003mol과 BPA의 염화물 0.001mol을 TCE 12ml에 녹인 다음 교반하면서 HQ와 BIS화합물의 몰비를 변화시킨 혼합물을 TCE 3ml와 피리딘 12ml에 녹인 용액을 서서히 가하여 85°C에서 15시간동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 이 반응물을 메탄올 200ml에 부어 중합체를 침전시킨 다음 메탄올과 온수로 반복하여 세척한 후 감압건조하여 중합체를 얻었다.

중합체의 특성조사

합성된 중합체의 구조는 FT-IR(Bruker, IFS-66)과 FT-NMR(Bruker, 80 Sy)로 확인하였고 중합체의 열적성질은 질소기류하에서 인듐을 검정물질로하여 승온속도 10°C/min으로 조사한 DSC(Dupont, 910)곡선으로부터 확인하였다. 중합체의 열안정성은 질소기류하에서 20°C/min의 승온속도로 60°C~700°C의 범위에서 TGA(Dupont, 951)를 이용하여 조사하였으며, 액정상의 종류는 중합체의 용융온도가 높으므로 커버글라스와 슬라이드글라스사이에 중합체를 넣고 가열용융한 뒤 급냉하여 편광현미경

(Nikon, POH-2-III)으로 확인하였다. 중합체의 고유점도는 합성된 중합체가 기존의 페놀성용매에는 녹지 않으므로 40°C에서 97%-황산을 사용하여 0.2 g/dl의 농도의 용액을 제조한 다음 Ubbelohde점도계로 상대점도를 측정하여 산출하였다. 또한 X선 회절 곡선은 Kapton필름사이에서 용융하여 필름상으로 제조한 시료를 35KV, 15mA의 조건으로 조작한 X선회절기(Rigaku, D/Max-IIA)를 이용하여 니켈 필터를 통한 Cu K α 의 X선을 2 θ =5~35의 범위에서 분당 4도의 주사속도로 조사하여 얻었다.

결과 및 고찰

중합체의 합성

본 연구에서 합성한 중합체의 합성과정은 Fig. 1과 같으며 여기서 사용한 산염화물의 양은 TPA/BPA (72/25 mol%)로 하였다.

합성된 중합체중 중합체 7-3(HQ/BIS-7=50/50 mol%)의 IR스펙트럼과 NMR스펙트럼을 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에서 C=O 신축진동은 1730cm⁻¹에서, 에스테르기의 C-O 신축진동은 1280cm⁻¹부근과 1180cm⁻¹부근에서 두 개의 흡수대를 나타내어 중합이 이루어졌음을 확인하였고, 방향족 C=C 신축진동은 1510cm⁻¹부근에서, 방향족 C-H는 2940cm⁻¹부근의 흡수대로 각각 확인되었다.

또한 Fig. 3은 NMR스펙트럼에서는 서로 다른 4개의 방향족 proton은 δ 6.84~7.50의 범위에서, -CH₂-CH₂-에 귀속된 proton δ 2.14에서, -O-CH₂-

에 귀속된 proton은 δ 3.12에서 각각 확인이 되어 중합이 이루어졌음을 확인하였다.

Table 1에는 합성한 중합체의 조성에 따른 수율과 고유점도를 나타낸 것으로 점도는 97%-황산을 사용하여 측정하였고 점도를 측정하지 못한 중합체는 황산에 심하게 분해되었기 때문이며 점도를 측정한 중합체도 어느정도의 분해가 발생했으리라 생각되므로 실제의 점도는 약간씩 상승하리라 예상된다. Table

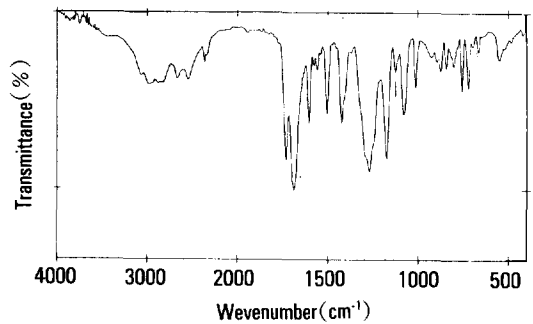


Fig. 2. IR spectrum of polymer 7-3.

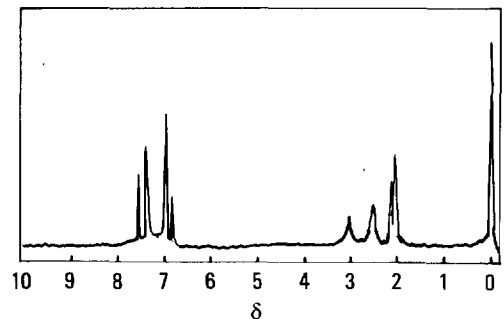


Fig. 3. ¹H-NMR spectrum of polymer 7-3(DMSO-d₆).

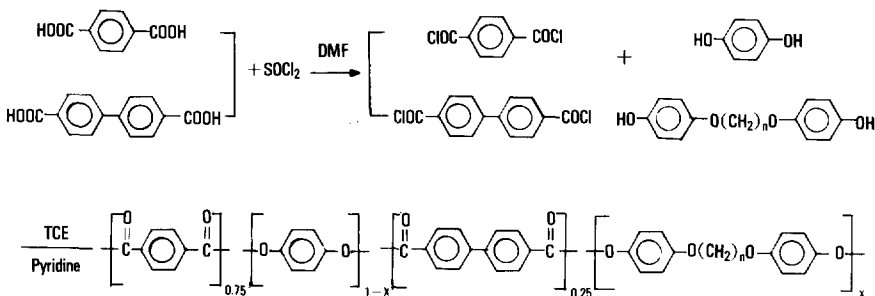


Fig. 1. Syntheses of polymers.

Table 1. Properties of Various Polymers

Polymer	Composition (mol%) ^{a)} HQ : Bis-n	Yield (wt%)	η_{inh} ^{b)}
6-1	100 : 0	74.8	— ^{c)}
6-2	75 : 25	73.4	0.18
6-3	50 : 50	75.4	— ^{c)}
6-4	25 : 75	76.2	— ^{c)}
6-5	0 : 100	76.8	— ^{c)}
7-1*	100 : 0	74.8	— ^{c)}
7-2	75 : 25	72.1	0.23
7-3	50 : 50	71.0	0.43
7-4	25 : 75	68.3	0.75
7-5	0 : 100	71.7	0.82
8-1*	100 : 0	74.8	— ^{c)}
8-2	75 : 25	77.1	0.84
8-3	50 : 50	68.3	0.70
8-4	25 : 75	78.7	0.62
8-5	0 : 100	77.8	0.50
9-1*	100 : 0	74.8	— ^{c)}
9-2	75 : 25	70.4	0.54
9-3	50 : 50	70.7	0.60
9-4	25 : 75	70.3	0.58
9-5	0 : 100	75.1	0.53

* 6-1

a) TPA/BPA Ratio(by mole%) is constant(75/25)

6 : HQ : Bis-6, 7 : HQ : Bis-7

8 : HQ : Bis-8, 9 : HQ : Bis-9

b) Measured at 40°C employing 97% -H₂SO₄

c) Decomposition occurred in 97% -H₂SO₄

1을 살펴보면 본 연구에서 합성한 중합체는 모두 수율이 약 70% 정도였으며 중합체 6을 제외하고는 점도값이 평균적으로 약 0.55정도의 값을 나타내었다.

중합체의 열적성질

합성한 공중합체중 중합체 6과 중합체 7의 DSC곡선을 Fig. 4와 5에 나타내었다. Fig. 4의 중합체 6의 경우에는 매우 작은 용융흡열을 나타내었으며 HQ만으로 합성하였을 때와 비교하면 ΔH_m 과 ΔH_i 가 약간 상승하였다. T_m 과 T_i 는 BIS-6의 양에 따라 감소하는 경향을 나타내었는데 감소하는 폭은 다른 중합체들 1~2에 비하여 별로 크지 않았다. 이러한 현상은 BIS-6에 의하여 유연쇄는 도입되지만 BIS-6자체에

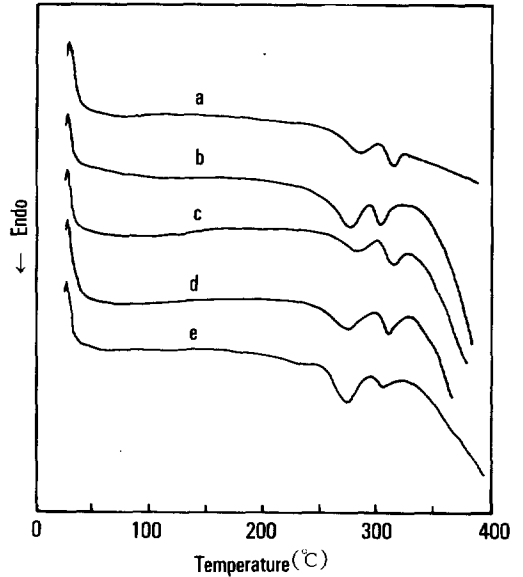


Fig. 4. DSC thermograms of polymer 6. a) 6-1, b) 6-2, c) 6-3, d) 6-4, e) 6-5.

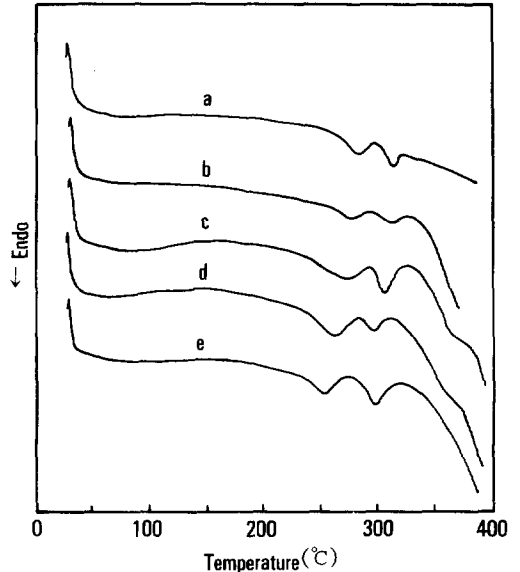


Fig. 5. DSC thermograms of polymer 7. a) 7-1(6-1), b) 7-2, c) 7-3, d) 7-4, e) 7-5.

도 강직성 방향족부분이 존재하므로 HQ를 BIS-6로 대체할 때 중합체의 단위구조당 강직성구조의 무게비는 오히려 증가하여 유연쇄도입의 효과를 감소시

키기 때문이라고 생각된다. Fig. 5의 중합체 7의 경우에도 중합체 6과 유사한 경향을 나타내었다.

그리고 유연쇄의 길이가 중합체에 미치는 영향을 알아보기 위하여 HQ 또는 BIS화합물만으로 합성한 단독중합체에 대하여 DSC실험을 실시하였는데 그 결과는 Fig. 6과 Table 2에 나타내었다. Fig. 6은 유연쇄의 길이에 따른 중합체의 전이온도를 나타낸 것으로 다른 중합체에 비하여 효과는 적으나 확실한 착수-흡수효과^{1,2,5}를 나타내었으며 가장 긴 길이의 유연쇄인 중합체 9-5가 가장 큰 전이온도의 저하효과를 나타내었다. 이와같이 유연쇄의 길이에 따른 T_m 과 T_i 의 저하폭이 낮은 것은 중합체사슬중의 메소젠의 길이가 길어서 유연쇄의 도입효과가 감소되었기 때문이라 생각된다. 또한 Table 2에는 이들의 열적특성값을 나타내었다.

Table 2. Thermal Properties of Polymer 6-1 and Polymer n-5

Polymer	T_m (°C)	T_i (°C)	ΔH_m (cal/g)	ΔH_i (cal/g)
6-1	289.3	320.0	0.79	0.76
6-5	271.0	300.5	3.00	0.40
7-5	258.2	290.3	1.11	1.16
8-5	263.6	292.7	4.60	0.85
9-5	238.6	278.4	2.69	1.19

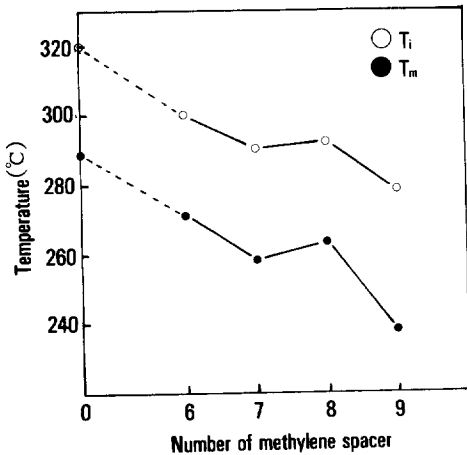


Fig. 6. Effects of numbers of methylene spacer on the transition temperatures of polymers.

중합체의 열안정성

본 연구에서 합성한 중합체의 열분해거동을 TGA를 이용하여 조사하였는데 대표적으로 중합체 7에 대한 것을 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7을 살펴보면 합성된 중합체는 2단계 분해반응을 일으켰는데 첫번째 분해반응은 메틸렌구조와 에스테르결합의 분해에 의한 것이며 두번째 분해반응은 비페닐렌구조의 분해에 의한 것이라 생각된다.¹¹

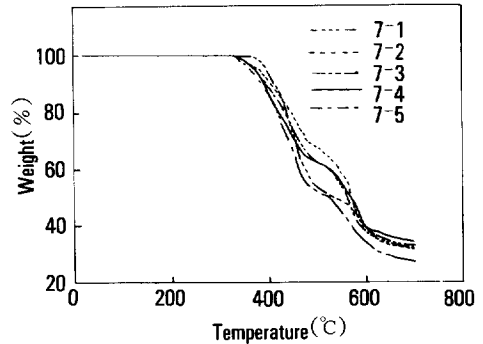


Fig. 7. Thermogravimetric curves of polymer 7. a) 7-1, b) 7-2, c) 7-3, d) 7-4, e) 7-5.

Table 3. Degradation Properties of Various Polymers

Polymer	1st Degradation		2nd Degradation		W_T _{600(c)} (%)
	T_{DI} (°C) ^{a)}	T_{DM} (°C) ^{b)}	T_{DI} (°C)	T_{DM} (°C)	
6-1	392	465	576	610	30.5 ^{d)}
6-2	348	451	570	584	30.8
6-3	343	446	567	576	28.6
6-4	340	438	565	572	25.4
6-5	336	434	558	567	30.2
7-1*	392	465	576	610	30.5 ^{d)}
7-2	340	442	562	571	37.8
7-3	337	436	546	563	38.8
7-4	336	425	553	576	39.4
7-5	329	428	540	560	36.5

* 6-1

a) Initial degradation temperature

b) Maximum degradation temperature

c) Residual weight at 600°C

d) Values obtained at 700°C

Table 3에는 중합체 6과 7의 TGA실험의 결과를 나타낸 것으로 초기분해온도, T_{DI} 는 두 중합체 모두 중합체중에 도입된 유연쇄가 증가함에 따라 약간씩 감소하는 경향을 나타내었으며, 그 감소의 폭은 유연쇄가 약간 긴 중합체 7의 경우가 크게 나타났다. 또한 600°C 에서의 잔류량도 중합체 6-1의 값과 비교하여 큰 차이가 없었으며 두분해반응에 대한 최대분해온도, T_{DM} 도 중합체 6및 7 모두 중합체중에 도입된 유연쇄의 양이 많아질수록 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 초기분해온도가 저하되는 이유는 중합체중에 유연쇄가 도입되면 열에 취약하게 되어 열분해가 용이해지기 때문이며,¹¹ 600°C 에서의 잔류량이 중합체 6-1에 비하여 크게 저하되지 않는 것은 유연쇄도입을 위하여 사용한 BIS화합물중에 방향족 고리가 존재하여 이들 중합체의 char형성능력이 크기 때문이라 생각된다.¹²

중합체의 메소상구조

합성한 중합체의 액정상의 구조를 확인하기 위하여 용융상태의 중합체를 급냉각하여 제조한 시편을 편광현미경으로 관찰하였는데 그 결과를 Fig. 8, 9에 나타내었다.

Fig. 8은 중합체 6에 대한 것으로 중합체중의 BIS-6의 양에 관계없이 모두 스멕틱상을 나타내었으며, Fig. 9는 중합체 7에 대한 것으로 시료제조시에 형성된 많은 등방성부분을 나타내었으나 액정상의 부분에서는 모두 실과 같은 구조를 보여 네마틱상이 형성됨을 알 수 있었다. 이상의 결과를 종합해보면 Krigbaum³과 Perez등¹³이 보고한 바와같이 유연쇄인 메틸렌기의 수에 따라 형성하는 액정상이 스멕틱상에서 네마틱상으로 변화함을 알 수 있었다.

또한 Kapton필름사이에서 필름상으로 제조한 시료에 대하여 X선회절실험을 실시하였는데 대표적으로 중합체 6에 대한 것을 Fig. 10에 나타내었으며, Fig. 10으로부터 얻은 Bragg Spacing¹⁴과 결정도를 Table 4에 나타내었다. Fig. 10에서 중합체중의 BIS-6의 양이 증가함에 따라 $2\theta=25^{\circ}$ 부근의 회절강도가 점점 증가하였고 16° 부근의 회절강도도 뚜렷히 변화하였다. BIS-6만으로 합성한 중합체 6-5는 다른 중합체에서는 나타나지 않던 peak($2\theta=23^{\circ}$)가 새롭게 형성되었다.

Table 4를 살펴보면 BIS-6가 중합체의 결정도에 많은 영향을 주어 HQ만으로 합성한 중합체 6-1의

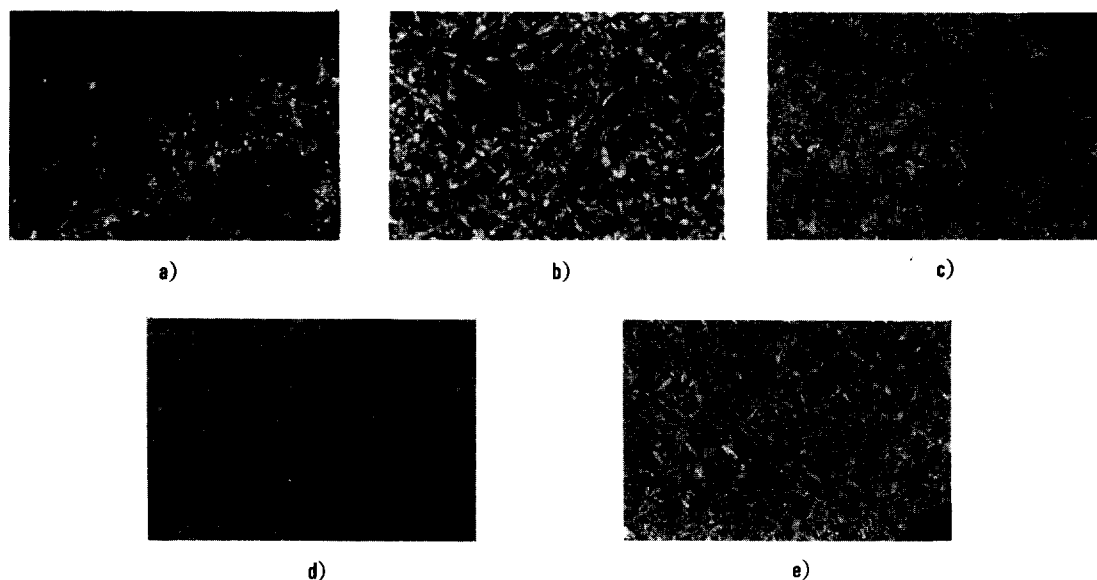
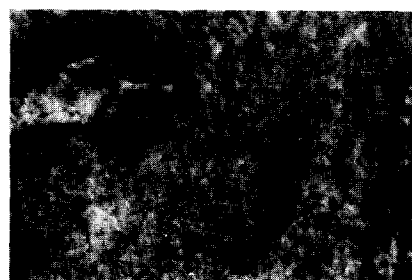
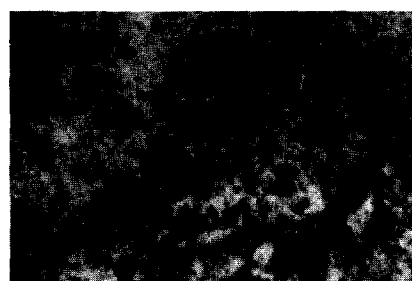


Fig. 8. Polarized microphotographs(X150) of polymer 6. a) 6-1, b) 6-2, c) 6-3, d) 6-4, e) 6-5.



a)



b)



c)



d)

Fig. 9. Polarized microphotographs(X150) of polymer 7. a) 7-2, b) 7-3, c) 7-4, d) 7-5.

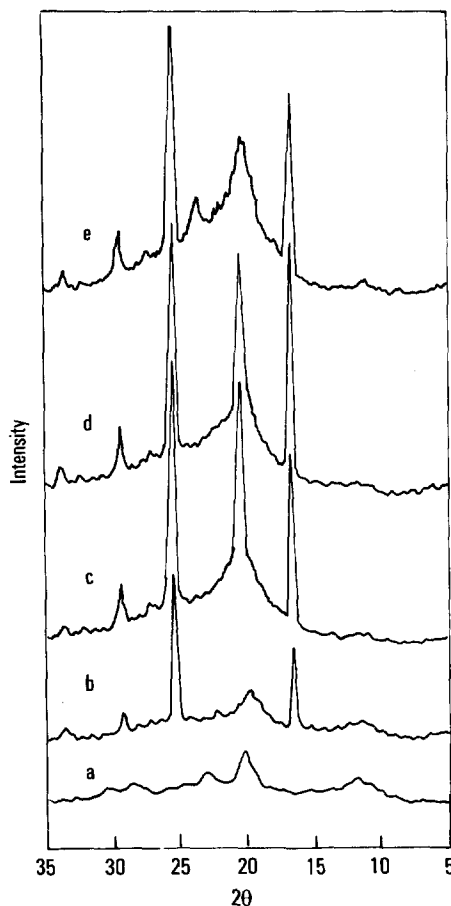


Fig. 10. X-ray diffractograms of polymer 6. a) 6-1, b) 6-2, c) 6-3, d) 6-4, e) 6-5.

Table 4. Bragg Spacings and Degree of Crystallinities of Various Polymer 6

Polymer	Bragg Spacing(Å)	DC(%)
6-1	7.25(VW), 5.25(M), 5.07(VS), 4.44(W), 3.95(W), 3.51(M), 3.40(VS), 3.19(VS), 2.96(VW)	33.8
6-2	8.19(VW), 5.31(W), 4.44(VW), 3.47(M), 3.25(VW), 3.02(VW)	34.2
6-3	7.50(VW), 5.28(M), 4.33(S), 3.45(VS), 3.25(VW), 3.02(VW)	38.6
6-4	5.01(S), 4.33(S), 3.47(VS), 3.25(VW), 3.02(W)	40.4
6-5	7.76(VW), 5.28(S), 4.35(M), 3.74(W), 3.47(VS), 3.23(VW), 3.02(W)	32.2

결정도는 33.8%였으나 BIS-6를 25mol% 도입하였을 때는 34.2%로 약간 상승하였고 50mol% 도입하였을 때는 급격히 상승하였으며 BIS-6만으로 합성한 중합체 6-5의 경우에는 다시 감소하였다. 이러한 결과는 중합체의 시편을 제조할 때 유연쇄를 가진 중합체가 유연쇄가 없는 중합체 6-1에 비하여 열처리에 민감하여 결정화가 쉽게 일어나기 때문이다. 이러한 효과는 중합체중에 유연쇄의 양이 많아지면 훨씬 증가하여 BIS-6만으로 중합체를 합성하였을 때는 유연쇄로 인하여 중합체사슬의 중첩이 저하되기 때문이다.

결 론

중합체의 주쇄중에 비페닐렌구조와 함께 유연쇄를 가지는 공중합체를 합성하여 열적특성과 메소상의 구조등을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 본 연구에서 합성한 중합체는 열방성 액정중합체였으며, 유연쇄의 수가 6인 것은 스멕틱상을, 유연쇄의 수가 7인 것은 네마틱상을 나타내었다.

2. 중합체중의 유연쇄의 길이가 증가하면 유연쇄인 메틸렌기의 수에 관계없이 T_m 과 T_i 가 저하하였으며, 그 저하폭은 짝수-홀수효과에 의해 메틸렌기의 수가 홀수인 중합체에서 크게 나타났다.

3. 중합체의 열안정성은 유연쇄가 도입됨에 따라 현저히 저하하였다.

4. 공중합체의 결정도는 BIS화합물의 도입량에 따라 변화하여 중합체중의 BIS화합물의 양이 많아지면 결정도는 증가하였으나 BIS화합물만으로 중합체를 합성하였을 때는 결정도가 감소하였다.

참 고 문 헌

1. A. Roviello and A. Sirigu, *Macromol. Chem.*, **183**, 895 (1982).
2. C. Ober, J. -I. Jin, and R. W. Lenz, *Polym. J.*, **14**, 9 (1982).
3. W. R. Krigbaum, J. Watanabe, and T. Ishikawa, *Macromolecules*, **16**, 1271 (1983).
4. A. Blumstein and O. Thomas, *Macromolecules.*, **15**, 1264 (1982).
5. A. Roviello and A. Sirigu, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **13**, 445(1975).
6. K. Iimura, K. Koide, R. Ohta, and M. Takeda, *Makromol. Chem.*, **182**, 2563 (1981).
7. G. Galli, E. Chielline, C. Ober, and R. W. Lenz, *Makromol. Chem.*, **183**, 2693 (1982).
8. P. Meurisse, C. Noel, L. Monneries, and B. Fayolle, *Brit. Polym. J.*, **13**, 55 (1981).
9. H. Ringdorf and A. Schneller, *Brit. Polym. J.*, **13**, 43 (1981).
10. S. J. Havens, Ph. D. Dissertation, Univ. of Mississippi, Mississippi, U. S. A., 1979.
11. W. Schnabel, "Polymer Degradation", p43, Hanser press, München, 1981.
12. 진정일, "액정중합체", p43, 민음사, 1986.
13. E. Perez, A. Bello, M. M. Marugan, and J. M. Perena, *Polym.*, **31**, 386 (1990).
14. I. H. Hall, "Structure of Crystalline Polymers", Elsevier, London, 1984.