

2,6-Dihydroxynaphthalene과 Terephthalic Acid를 사용한 액정 폴리에스테르의 합성과 물성 측정

김환철[†] · 조순채

전북대학교 공과대학 섬유공학과
(1997년 6월 30일 접수)

Synthesis and Properties of Liquid Crystalline Polyester Containing 2,6-Dihydroxynaphthalene and Terephthalic Acid

Hwan Chul Kim[†] and Soon Chae Cho

Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

[†]e-mail: hckim@moak.chonbuk.ac.kr

(Received June 30, 1997)

요약: 액정 폴리에스테르 수지로서 처음 개발된 poly-*p*-hydroxybenzoate는 열분해 온도가 용융 온도보다 높기 때문에 열 성형이 불가능하다. 본 연구에서는 2,6-dihydroxy naphthalene과 terephthalic acid를 공중합 성분으로 사용하여 poly-*p*-hydroxybenzoate의 선형성을 저하시킴으로써 용융점을 저하시켰다. 공중합 성분의 양을 변화시키면서 중합한 후 DSC, TGA를 사용하여 열적 특성을 측정하였으며, 또한 UTM을 사용하여 기계적 특성을 측정하였다. 공중합 성분의 양이 증가할수록 유리전이 온도와 용융점은 감소되었고 열분해 온도도 감소하였다. 또한 공중합 성분이 많을수록 인장 강도와 탄성률은 증가하였고 인장 신도는 감소하였다.

ABSTRACT: Poly-*p*-hydroxy benzoate, the first liquid crystalline polyarylate, decomposes below the melting point, and is not able to be thermally processed. In this study, 2,6-dihydroxy naphthalene and terephthalic acid were copolymerized to poly-*p*-hydroxybenzoate to lower the melting point of the polymer. The polymerization was carried out with the different amount of comonomers, and the thermal properties were measured by DSC and TGA. The mechanical properties were also measured by UTM. As the amount of comonomer increased, glass transition and melting temperatures decreased and thermal decomposition temperature also decreased. Tensile strength and modulus increased and elongation decreased with the amount of comonomer.

Keywords: liquid crystal polyester, thermotropic, 2,6-dihydroxy naphthalene, poly-*p*-hydroxybenzoate.

서 론

액정 폴리머란 고분자가 용융 상태에서 결정성을 띠는 폴리머를 말한다.¹ 보통의 폴리머는 분자쇄가 길기 때문에 용융 상태에서 random coil 상으로 되어 결정성을 이루지 못한다. 그러나 방향족 환이 판상 형태로 뻗뻗

하기 때문에 용융 상태에서 결정으로 존재하게 되는 것이다. 한편, 고분자의 강도는 분자쇄가 길이 방향으로 평행하게 배향된 정도에 비례하여 증가한다. 액정 폴리에스테르는 용융 상태에서 결정이 존재하기 때문에 압출시 분자쇄가 흐름 방향으로 평행하게 배향될 수 있다. 이것은 마치 젓가락(결정에 해당)을 흐르는 물에 띄웠을 때 젓가락이 흐르는 방향으로 배

향되는 현상과 유사하다. 따라서 최종 제품의 물성을 비교해 보면 random coil 상의 무정형 분자쇄의 배향도에 비해 결정상이 존재하는 액정 분자쇄의 배향도는 매우 크게 되며 강도, 탄성계수 등의 기계적 물성이 매우 우수하게 된다.

폴리에스테르 중에서 방향족 환으로만 구성된 방향족 폴리에스테르는 내열성 및 기계적 강도가 매우 우수하다. 내열성이 우수한 이유는 방향족 환 및 이들 사이에 존재하는 에스테르 결합이 매우 견고하여 열에 대한 저항성이 크기 때문이고, 기계적 강도가 우수한 이유는 방향족 폴리에스테르는 용융 상태에서 액정을 형성하는 액정 폴리머이기 때문에 이를 압출한 성형품의 분자 배향도가 높기 때문이다.

액정 폴리에스테르 중 최초로 합성된 고분자는 *p*-hydroxybenzoic acid (PHB)를 중축합한 것이다.² PHB는 산기와 알코올기를 동시에 가지고 있기 때문에 자체 중합이 가능하여 poly-*p*-hydroxybenzoate (PPHB)로 중합된다. 이 PPHB는 용융점이 600 °C 이상으로서 매우 우수한 내열성을 보이지만 이를 제품으로 성형 가공할 수 있는 방법이 없다. 즉, 용융점이 너무 높기 때문에 그 이하에서 분해가 일어나므로 열에 의한 압출이나 사출 성형이 불가능하다. 또한 내약품성이 매우 크기 때문에 이를 용해할 수 있는 용제가 없어 용액 성형도 불가능하다. 따라서 액정 폴리에스테르에 관한 대부분의 연구가 PPHB의 용융점을 낮추어 열성형 가공이 가능한 상태로 만들기 위한 것이다.

PPHB의 용융점을 낮추기 위하여 PHB에 몇 가지 성분을 공중합시키는 방법이 도입되고 있으며 크게 세 가지로 나눌 수 있다.³ 첫째는 방향족 환에 side chain을 치환시키는 방법이고, 둘째는 보다 유연한 aliphatic link를 공중합하는 방법이며, 셋째는 non-linear link를 공중합시키는 방법이다. 이들 모두가 PPHB의 분자쇄의 rigidity나 규칙성을 저하시켜 열에 의한 가소성을 증가시켜 주는 방법들이다.

PPHB에 몇 가지 성분을 공중합시켜 열변형 온도를 저하시키려는 시도는 Celanese,^{4,5} Eastman Kodak,⁶ Sumitomo,⁷ Datco⁸ 등 국외의 여러 회사에서 1980년대에 들어 연구가 활발하게 진행되어 현재 개발이 완료된 것으로는 Vectra, X-7G, Ekonol, Xydar 등의 상품명으로 시판되고 있다. 이와 같이

상품화된 액정 폴리에스테르 이외에도 여러 가지 다양한 공중합 성분을 사용하여 새로운 고분자를 합성하려는 연구가 꾸준히 시도되고 있다.⁹⁻¹²

위의 세 번째 방법인 non-linear link를 도입하는 방법의 하나로 naphthalene을 공중합 성분으로 사용하는 방법이 있다.¹³⁻¹⁵ 그 중에서 공중합 성분으로 2,6-dihydroxy naphthalene (DHN)과 terephthalic acid (TPA)를 사용하는 제품이 Celanese에 의해 상품화되고 있으나 이에 관한 학문적인 보고는 아직 미흡한 실정이다. 따라서 본 고에서는 이들 공중합물을 사용하여 액정 폴리에스테르를 합성하고 각 성분 비율에 따른 폴리머의 물성 변화를 알아보고자 한다.

실 험

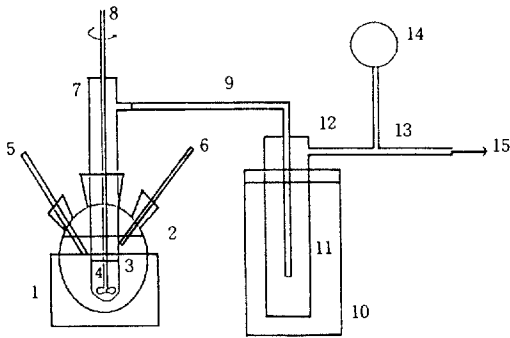
시약. 본 실험에서는 주성분으로 Aldrich Chemical Company의 PHB (순도 99%)를 사용하였고 공중합 성분으로 Aldrich Chemical Company의 DHN (순도 97%)과 Aldrich Chemical Company의 TPA (순도 99%)를 정제하지 않고 사용하였다. 촉매로는 Junsei Chemical Company의 antimony trioxide와 Shinyo Pure Chemical Company의 calcium acetate를 정제 없이 사용하였으며 실제 실험은 각 성분의 비율을 Table 1과 같이 6종류의 실험을 수행하였다.

장치. 액정 폴리에스테르의 합성 장치는 Fig. 1과 같은 일반 폴리에스테르 합성 장치와 유사한 장치를 사용했다.

실험 방법. 액정 폴리에스테르를 합성하는 방법도 일반 폴리에스테르를 중합하는 방법과 비슷한 방법을 사용하였다. 우선 에스테르화 반응에 의해 저 중합도의

Table 1. Mole Ratios Used in the Experiments (PHB : DHN(or TPA))

item mole ratio	detailed mole ratio	PHB (mol) DHN (mol) TPA (mol)		
		1.5	3:2:2	0.073
2	2:1:1	0.086	0.043	0.043
3	3:1:1	0.106	0.035	0.035
4	4:1:1	0.120	0.030	0.030
6	6:1:1	0.138	0.023	0.023
8	8:1:1	0.150	0.019	0.019



- 1. heating mantle, 2. three-neck flask, 3. silicon oil
- 4. chemicals, 5. thermometer, 6. thermo couple
- 7. polymerization tube, 8. stirring bar, 9. vacuum hose
- 10. cooling trap, 11. dwarf flask, 12. vacuum trap
- 13. stop cock, 14. vacuum gauge, 15. vacuum pump

Figure 1. Polymerization apparatus of aromatic polyester.

올리고머를 제조한 다음 이를 계속 축합하는 방법으로 합성하였다. 먼저 충분히 건조시킨 PHB 0.073 mol과 DHN 및 TPA를 각각 0.049 mol씩 가지 달린 시험관에 넣고 촉매인 antimony trioxide를 0.003 g을 첨가하였다. 열방성 액정 폴리에스테르의 합성은 일반 폴리에스테르 합성과 마찬가지로 고진공을 요하는 반응이므로 실험 장치의 각 연결 부위의 완벽한 밀봉이 요구되어진다. 따라서 각 연결 부위를 고진공 그리이스로 충분히 밀봉하였다.

중합 온도는 단량체의 용점보다 50-80 °C 정도 높은 온도에서 반응을 시작하여 점차로 승온시켰다. 반응기의 내부에 수분이 존재하면 생성된 중합체가 가수분해되어 중합체의 물성이 저하하므로 중합 반응 전에 반응기를 충분히 건조시켰다. 반응 중에 생성되는 부산물은 반응 재료로부터 유출되어 응축기에서 제거되었다.

시료를 150 °C 까지 가열한 후 감압하여 300 mmHg에서 2시간 동안 반응시켰다. 온도를 다시 250 °C 까지 승온시킨 후 1시간을 유지시키며 압력을 50 mmHg로 낮추었다. 이후 1시간당 10 °C의 비율로 310 °C 까지 승온시켰으며 최종적으로 압력을 0.2 mmHg로 유지하였다. 다음 1시간 당 15 °C의 비율로 345 °C 까지 승온시켰고 4시간 유지 후 반응을 종료하였다.

반응물의 구조 확인. 반응물의 구조는 Bio-Rad

FT-IR FTS-165를 사용하여 확인하였다. 합성된 중합체를 가열하여 용융시킨 후 압착시켜 얇은 필름으로 만든 다음 FT-IR을 이용하여 반응이 제대로 이루어졌는지 확인하였다.

고유 점도(M)의 측정. 합성된 시료를 phenol/tetrachloroethane (중량비 6:4)의 혼합 용매에 0.5 g/dL의 농도로 용해시켰다. 이 용액을 Cannon-Fenske 점도계 (No. 150)를 사용하여 30 °C ± 0.02 °C의 항온 수조에서 모세관 통과 시간을 측정한 후 Huggins 식과¹³ Kramer 식을¹⁴ 이용하여 고유 점도를 구하였다.

열분석. DSC (differential scanning calorimetry)는 TA Instrument Co.의 DSC 2010을 사용하였다. 승온 속도는 10 °C/min로 설정하였고 질소 기류 하에서 측정하여 유리전이 온도 (T_g)와 용융점 (T_m)을 구하였다. 시료의 무게는 10-15 mg 정도로 일정하게 하였다.

TGA (thermogravimetric analysis)는 TA Instrument Co.의 TGA 2050을 이용하여 승온에 의한 중량 감소를 측정하였다. 질소 기류 하에서 승온 속도 20 °C/min로 설정하여 측정하였고 시료의 무게는 10-15 mg 정도로 일정하게 하였다.

기계적 특성. Universal testing machine (Toyo Baldwin Co.)을 사용하여 인장 강도, 인장 신도 및 탄성률을 측정하였다. 시편은 Bau-Tech의 Mini-Molder Ba-195를 사용하여 제작하였고 dimension 0.06 T × 0.5 W × 1.5 L의 mold를 이용하였다. Load cell은 1000 Kg을 사용하였고 crosshead speed는 1.0 cm/min로 설정하였다.

결과 및 고찰

중합 반응이 잘 이루어졌는지 확인하기 위해서 FT-IR을 사용하여 단량체와 고분자의 구조를 확인하였다. 단량체에 존재하던 산과 알코올의 특성 피크는 중합 반응이 이루어짐에 따라서 사라지게 되고 그 대신에 에스테르의 특성 피크가 나타나게 된다. Fig. 2는 합성된 공중합체의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 2400-3500 cm^{-1} 에서 보이던 산과 알코올의 특성 피크들은 사라졌고, 1710 cm^{-1} 에서 보이던 산의 C=O stretch 피크 대신 1735 cm^{-1} 에

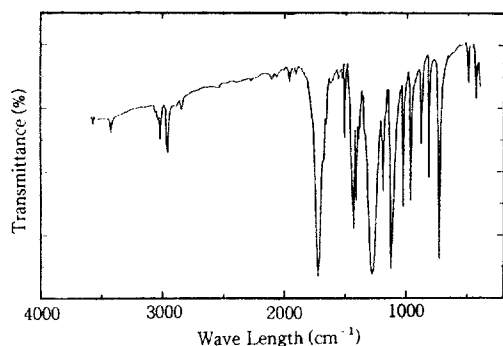


Figure 2. FT-IR spectrum of synthesized copolymer.

Table 2. Intrinsic Viscosities and Thermal Properties of the Copolymers

properties mole ratio	η	T_g	T_m
1.5	4.5	91	312
2	5.2	93	315
3	4.8	94	318
4	3.7	98	321
6	5.3	106	330
8	4.5	110	332

서 에스테르의 C=O stretch 특성 피크가 나타난다. 이상과 같은 결과로서 사용된 단량체들은 중합 반응이 진행되어 공중합 고분자가 된 것으로 생각된다.

합성된 공중합물의 중합도를 확인하기 위해서 고유점도 (η)를 측정하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 고유 점도를 Huggins와 Kramer가 제시한 식으로 구하기 위해서는 k' 와 k'' 값을 알아야 하는데 본 실험에서 합성한 공중합체는 이 값을 알 수 없었다. 따라서 Solomon이 제시한 다음의 관계식을 사용하였다.

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}$$

이 식을 이용하기 위해서는 $k' - k'' = 0.5$ 의 관계가 성립해야 한다. 따라서 본 실험에서는 예비 실험을 통하여 여러점 법으로 $[\eta]$, η_{sp} , η_r 등을 구하고 몇 개의 시료에 대하여 k' 와 k'' 값을 구한 뒤 $k' - k'' = 0.5$ 가 됨을 확인하였다. 측정된 η 값은 일정하지가 않았고 3.7-5.3의 범위에 분포하였다.

합성된 물질의 유리전이 온도와 용융점을 측정하기

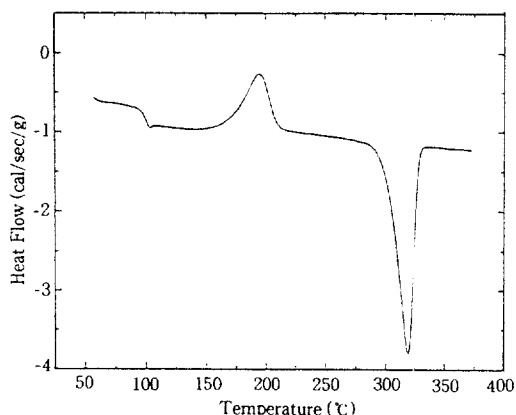


Figure 3. DSC curve of polyarylate having PHB/DHN mole ratio of 4.

위해서 DSC curve를 구하였다. Fig. 3은 PHB와 DHN의 몰비가 4인 경우의 DSC curve이다. 유리전이 온도 피크, 결정화 온도 피크, 용융 피크가 모두 나타났으며 용융점은 약 320 °C였다. 이 온도는 PHB의 단독 중합체인 PPHB의 용융점 약 650 °C보다는 훨씬 낮았으며, 이는 DHN 성분이 PPHB의 규칙성을 저하시켜 분자의 packing 밀도가 낮아졌기 때문이라고 생각한다.

DHN의 첨가량에 따른 열적 성질의 변화를 확인하기 위해 PHB와 DHN(또는 TPA)의 몰비에 변화에 따른 유리전이 온도와 용융점의 변화를 알아보았다. DHN의 첨가 몰비를 달리했을 경우에도 Fig. 3과 유사한 DSC curve를 얻을 수 있었으며 이 curve로부터 유리전이 온도와 용융점을 구하여 plot하였다. Fig. 4는 PHB와 DHN의 몰비 변경에 따른 용융점의 변화와 유리전이 온도의 변화를 나타낸 것이다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 유리전이 온도(약 70 °C) 및 용융점(약 260 °C)과 비교해 볼 때 전반적으로 온도가 매우 상승된 값을 나타내었다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 PHB와 DHN의 몰비가 감소할수록, 즉, DHN의 첨가량이 많아질수록 유리전이 온도와 용융점이 저하되었다. 이것은 DHN의 첨가량이 증가하면 PPHB의 규칙성이 떨어지기 때문에 나타나는 현상으로 해석된다.

합성된 공중합물의 DHN 첨가량에 따른 열분해 거동을 확인하기 위해 TGA curve를 구하고 열분해

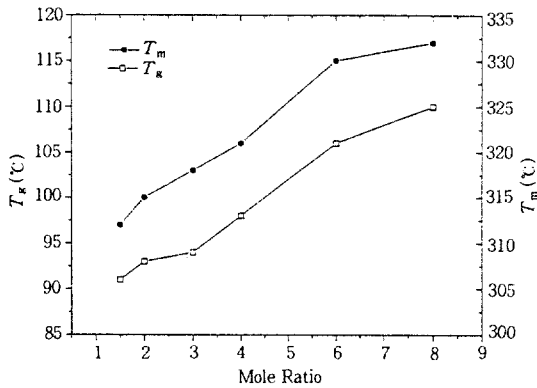


Figure 4. The changes of the glass transition temperature and the melting point of the polymer with the PHB/DHN mole ratio.

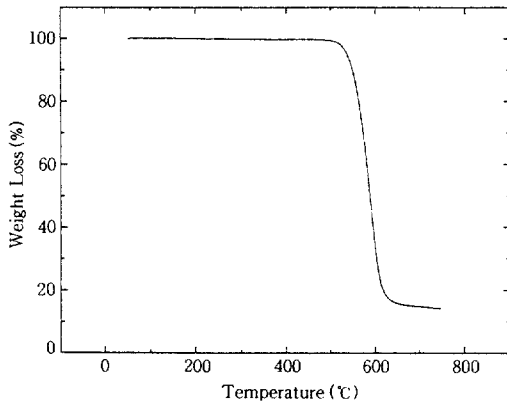


Figure 5. Typical TGA curve (PHB/DHN=4).

개시 온도를 측정하였다. Fig. 5는 PHB와 DHN의 몰비가 4인 경우의 TGA curve이다. 일반적인 PET의 열분해 개시 온도인 350 °C보다는 훨씬 높은 값을 나타냈으며, 이것은 주쇄에 지방족 그룹은 없고 방향족 환만이 존재하기 때문에 내열성이 증가했기 때문이라고 생각된다. Fig. 6은 PHB와 DHN의 몰비 변경에 따른 열분해 온도의 변화를 나타낸 것이다. PHB와 DHN의 몰비가 감소할수록, 즉, DHN의 첨가량이 많아질수록 열분해 온도는 저하되었다.

이상과 같이 액정 폴리에스테르의 열적 성질이 지방족 폴리에스테르의 열적 성질보다 우수한 이유로는 두 가지를 들 수 있다. 첫째는 액정 폴리에스테르는

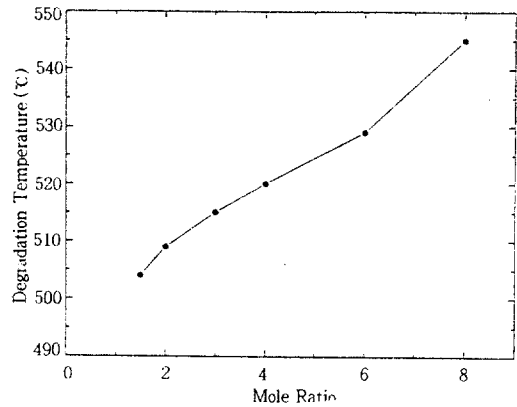


Figure 6. Thermal degradation temperature change with the PHB/DHN mole ratio.

보다 stiff한 방향족 환으로만이 구성되어 있기 때문에 soft한 지방족 환으로 구성되어 있는 지방족 폴리에스테르보다는 열적 성질이 우수하다. 둘째는 방향족 환이 판상으로 배열되어 mesogen을 형성하며 분자 구조가 보다 조밀하게 구성될 수 있기 때문에 물리적 결합력이 강해져 열에 대한 저항성이 좋아진 다.

액정 폴리머의 특징으로서는 우수한 기계적 성질이다. 인장 강도는 분자쇄가 축 방향으로 배향된 정도에 따라 달라지는데, 배향도가 클수록 강도는 커지게 된다. 액정 폴리머는 용융 상태에서 결정을 형성하기 때문에 이것이 사출될 때 분자쇄가 쉽게 흐르는 방향(축 방향)으로 배향될 수 있기 때문에 강도가 커지게 된다. 합성된 방향족 폴리에스테르 공중합물의 물성을 파악하기 위해서 인장 강도와 신도 및 탄성 계수를 UTM을 사용하여 측정하였다. Fig. 7은 PHB와 DHN의 몰비 변경에 따른 인장 강도와 탄성률의 변화를 나타낸 것이다. 인장 강도는 전반적으로 Kevlar보다 높은 수준의 값을 나타내었으며, DHN의 첨가량이 증가할수록 감소되었다. 탄성률도 인장 강도와 마찬가지로 DHN의 첨가량이 많아질수록 탄성률은 감소되었다. 이와 같은 경향은 DHN이 액정성의 경향을 저하시키기 때문이 아닌가 생각된다. Fig. 8은 PHB와 DHN의 몰비 변화에 따른 인장 신도의 변화를 나타낸 것인데, 신도는 4-5%의 범위의 값을 보였으며 DHN의 첨가량이 증가할수록 신도는 증가하는 경향성을 나타내었다.

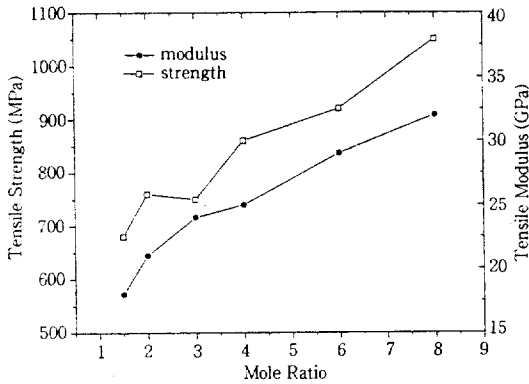


Figure 7. Tensile strength and tensile modulus changes with the PHB/DHN mole ratio.

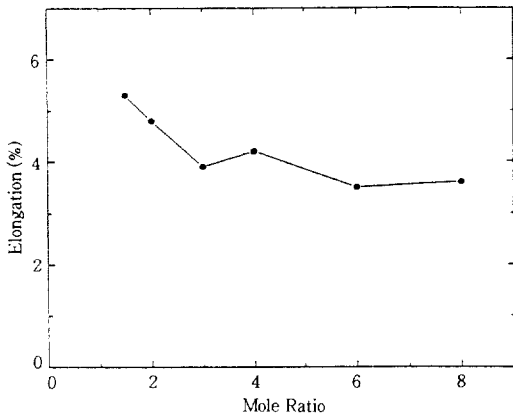


Figure 8. Tensile modulus change with the PHB/DHN mole ratio.

결 론

PHB를 단독 증합하여 얻은 PPHB는 용융점이 너무 높아서 가공할 수가 없기 때문에 용융점을 저하시키기 위한 방법으로 DHN과 TPA를 공중합시켰다. 공중합된 폴리머의 성분은 FT-IR을 이용하여 확인하였고 물성 측정 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DSC 측정 결과 PHB와 DHN (또는 TPA)의 몰비가 증가할수록 용융점과 유리전이 온도가 상승하였다.
2. 열분해 온도는 DHN의 첨가량이 증가할수록 저하되었다.
3. DHN의 첨가량이 증가하면 인장 강도와 탄성계수는 증가하였고 인장 신도는 감소하였다.

감사의글: 이 논문은 전북대학교 자동차신기술연구소의 공모과제 연구비에 의해 연구되었음 (과제번호: AR 95-41).

참 고 문 헌

1. N. A. Plate, "Liquid Crystal Polymers", Plenum Press, New York and London, 1993.
2. W. J. Jackson, Jr., et al, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).
3. B. P. Griffin and M. K. Cox, *British Polymer J.*, **12**, 147 (1980).
4. Celanese, Japanese Pat., 54-50594 (1979).
5. Celanese, U. S. Pat., 4161470 (1979).
6. Eastman Kodak, U. S. Pat., 3804805 (1974).
7. Sumitomo, Japanese Pat., 58-191929 (1983).
8. Datco, Japanese Pat., 57-93429 (1982).
9. S. N. Sarathy, W. Welder, R. W. Renz, and S. W. Kantor, *Polymer*, **36**, 1995 (2467).
10. W. W. Lai and T. C. Chang, *J. Polym. Sci., Part A*, **33**, 1075 (1995).
11. M. S. Bang, J. H. Chang, and B. W. Jo, *Polymer(Korea)*, **18**, 996 (1994).
12. H. D. Kim and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1843 (1990).
13. W. J. Jackson, Jr., *Macromolecules*, **16**, 1027 (1983).
14. H. F. Kuhfuss and W. J. Jackson, Jr., U.S. Pat. 3778410 (1973).
15. W. J. Jackson, Jr. and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).