

가용성 방향족 액정 폴리에스테르와 아세틸렌 말단기 함유 열경화성 수지의 복합화 연구

조영곤 · 레황신 · 박민아 · 배진영[†]

성균관대학교 고분자공학과

(2010년 10월 20일 접수, 2010년 11월 30일 수정, 2010년 12월 26일 채택)

Study on the Composites of Soluble Aromatic Liquid Crystalline Polyesters and Acetylene-terminated Thermoset Resins

Young-Gon Cho, Le Hoang Sinh, Mina Park, Jin-Young Bae[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University,

300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 440-746, Korea

(Received October 20, 2010; Revised November 30, 2010; Accepted December 26, 2010)

초록: 방향족 액정 폴리에스테르는 열방성 액정 중합체의 대표적인 예로 지금까지 구조-물성 관계가 많이 연구되었다. 본 연구에서는 유기 용매에 녹일 수 있는 가용성 방향족 액정 폴리에스테르를 합성하고 아세틸렌 말단기를 갖는 열경화성 수지와 복합화하여 제반 물성을 비교하였다. 가용성 방향족 액정 폴리에스테르는 6-hydroxy-2-naphthoic acid, terephthalic acid, isophthalic acid 및 4-aminophenol을 단량체로 하여 에스테르 및 아마이드 교환 반응에 기초로 한 축합 중합법을 이용하여 합성하였다. 아세틸렌 말단기를 갖는 열경화성 수지는 4-ethynylaniline과 terephthaloyl dichloride, isophthaloyl dichloride, 4,4'-biphenyldicarbonyl dichloride 등과 각각 반응시켜 합성하였다. 가용성 방향족 액정 폴리에스테르와 열경화성 수지를 용액 블렌딩하고 열처리하여 복합체를 제조하였으며, 복합체의 열적 안정성, 열팽창계수, 유전특성 등을 조사하였다.

Abstract: Liquid crystalline aromatic polyesters (LCPs) are representative examples of thermotropic liquid crystalline polymers, whose structure-property relationships have been the subject of many researches. In this study, we synthesized organo-soluble liquid crystalline aromatic polyesters, and their composites with acetylene-terminated thermoset resins were prepared and characterized. Soluble LCPs were synthesized by employing 6-hydroxy-2-naphthoic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, and 4-aminophenol as monomers via condensation polymerization based on transesterification and transamidation. Acetylene-terminated thermoset resins were synthesized by the reaction of 4-ethynylaniline with terephthaloyl dichloride, isophthaloyl dichloride or 4,4'-biphenyldicarbonyl dichloride. We prepared the soluble LCP/thermoset composites by solution blending followed by thermal treatment. The thermal stability, thermal expansion coefficient, and dielectric properties of the composite were studied.

Keywords: liquid crystalline polyester (LCP), liquid crystalline thermoset (LCT), polycondensation, composite.

서 론

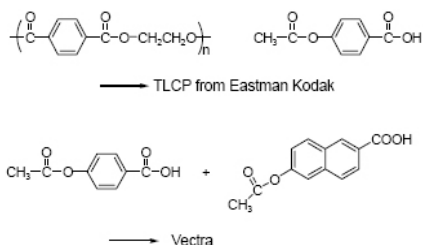
액정 상태는 유동성이 있으며, 방향 질서를 가지고 있고 이등방성이다. 고분자 물질 중에서도 액정 상태로 변화되는 액정 고분자는 그 구조에 따라 주시슬 액정 고분자, 결시슬 혹은 결 원자단 액정 고분자 및 복합형 액정 고분자로 나뉜다.¹ 이 중에서 주시슬 액정 고분자는 1980년대 이후 미국, 일본, 유럽 등의 회사들이 방향족 폴리에스테르형 액정 고분자의 연구 개발을 시초로 학계에서도 열방성 방향족 폴리에스테르 연구

가 활발히 진행되었다. 이들 액정 고분자는 특히 네마틱 상에서 shear thinning 현상에 의해 용융점성도가 매우 낮게 되어 가공이 쉽고, 분자 배열에 의해 좋은 물성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 mold shrinkage가 매우 낮아 정밀 성형물 가공에 적합성 등의 여러 가지 장점을 가지고 있다. Eastman Kodak사는 PET와 *p*-acetoxybenzoic acid간의 에스테르 교환 반응을 통해 열방성 폴리에스테르를 개발하였고, Celanese사는 방향족 폴리에스테르 공중합체(vectra)를 시판하기 시작하였다.²

방향족 액정 폴리에스테르는 고온에서도 그 강도가 높으며 열팽창률이 낮아 고온에서 사용 시 열화가 발생하지 않는다. 또한 매우 단단하고, 화학적인 저항이 커서 안정하며, 낮은 유전율, 흡습력을 가지고 있

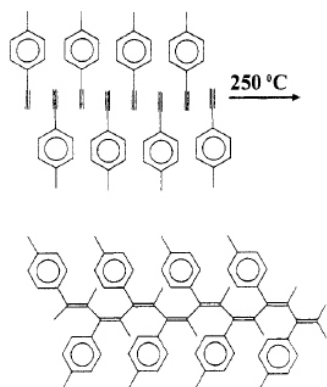
[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: b521@skku.edu

고, 우수한 부식 저항성을 지닌다. 방향족 액정 폴리에스테르는 이러한 성질을 활용하여 고성능 엔지니어링 플라스틱으로서의 응용이 활발히 전개되고 있으나 용매에는 대부분 잘 용해되지 않아 그 응용성이 많이 제약 받아 왔다. 그러나 최근에 이르러 일본 스미토모사에서는 가용성 액정 폴리에스테르를 개발하여 습식법에 의한 각종 LCP cover lay film, LCP prepreg, LCP-coated Cu film 등에 적용하고 있다.³



액정 폴리에스테르 재료의 기계적 물성 향상을 위해 사용되어지는 전통적인 방법 중에 다른 고분자 또는 무기물과의 복합화 방식이 있다. 금속, 세라믹, 카본과 같은 무기물을 필러로 사용하여 물성을 향상시키는 방법, glass fiber, carbon fiber, Kevlar 등의 다른 강직한 섬유 및 고분자소재로 복합화하는 방법, 그리고 광경화형, 혹은 열경화형 매트릭스 소재와 복합화하여 액정 폴리에스테르의 물리적, 화학적 성질을 향상시키는 방법이 있다.⁴

Acetylene을⁵ 말단기에 가지는 매트릭스 수지는 항공기와 우주선 등에 적용되는 높은 열적 성질을 가진 단량체형 매트릭스 수지이다. 이 수지는 추가적인 촉매 또는 경화제 없이 열에 의한 경화가 가능하며 경화 시 매트릭스의 수축이 적고 열저항이 크며, 유동성의 문제가 적고 단량체 상태로 섬유 또는 다른 고분자 물질과의 젖음과 주입이 쉽고, 다른 매트릭스와의 혼합이 용이하다.



또한 가교된 네트워크 안에 결합도가 많을수록 높은 유리전이 온도와 열안정성을 갖는 등의 장점을 가지고 있다. 이러한 acetylene(또는 ethynyl) 말단기의 응용은 매우 광범위하며, 일 예로 높은 열에도 안정한 특수 수지를 만들기 위하여 수지의 일부에 ethynyl 그룹을 가지게 하거나, phenyl-triazine 그리고 Schiff base과 함께 ether-ketone-sulfone, phenylquinoxaline와 같은 다양한 단량체와 올리고머의 반응체로 널리 사용된다.⁶⁻⁹

방향족 액정 폴리에스테르는 여러 가지 좋은 장점들을 가지고 있지만, 탁월한 강직성으로 인해 녹는점인 약 350 °C 이상의 고온에서만 용

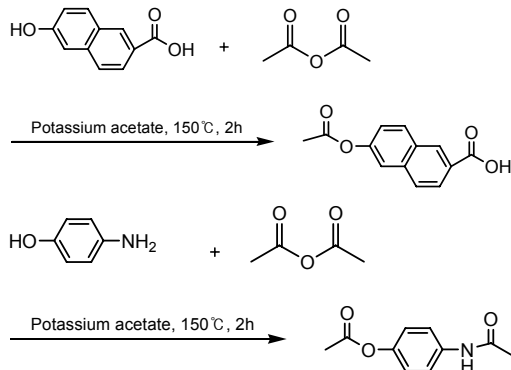
용 성형을 할 수 있어 가공성이 용이하지 않다. 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하고자 방향족 액정 폴리에스테르의 장점을 모두 가지고 있으면서 유기 용매에 녹아 습식 성형이 용이한 방향족 액정 폴리에스테르를 단량체로 사용한 4-aminophenol과 isophthalic acid의 당량비를 조절하여 합성하였다. 또한 합성된 가용성 액정 폴리에스테르는 비교적 낮은 T_g 를 나타내지만 acetylene 말단기를 갖는 열경화성 단량체형 매트릭스 수지와 쉽게 복합화되었다. 신규 열경화성 단량체형 매트릭스 수지 화학 구조의 최적의 설계를 위해서 가용성 폴리에스테르 외의 혼화성을 높이도록 최대한 낮은 분자량을 가지면서 메소겐 코어를 가지고, 아미드 결합기를 함유하게 하여 유기용매에 대한 용해성을 높게 하였다. 한편 acetylene 관능기를 주사슬 양 말단에 위치한 열경화성 단량체를 합성하여 최대한 가교 밀도를 높이고자 하였다. 본 연구에서 개발된 acetylene 말단기를 갖는 열경화성 단량체형 매트릭스 수지는 가용성 방향족 액정 폴리에스테르와 복합화하여, 유기용매를 이용한 습식 방법에 의해 가공하여 필름을 제조하였으며, 낮은 열팽창률과 유전율을 가진 열경화성 액정 고분자 복합체를 얻었다.

실 험

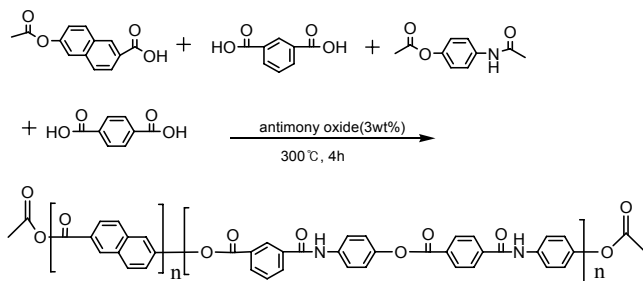
시약. 가용성 방향족 액정 폴리에스테르를 합성하기 위해 사용한 단량체인 6-hydroxy-2-naphthoic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, 4-aminophenol과 촉매인 potassium acetate, antimony oxide는 Aldrich사에서 구입하여 사용하였으며, 열경화성 단량체형 매트릭스 수지를 합성하기 위해 사용한 terephthaloyl dichloride, isophthaloyl dichloride는 Aldrich사에서 구입하였고, 4,4'-biphenyldicarbonyl chloride와 4-ethynylaniline은 TCI사에서 구입하였으며, 모든 시약들은 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. 그리고 가용성 액정 폴리에스테르의 용해와 열경화성 단량체형 매트릭스 수지의 반응 용매로 사용된 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)은 미량의 수분을 제거하기 위해 molecular sieve를 첨가하여 보관하였다.

기기. 합성된 가용성 액정 폴리에스테르와 열경화성 단량체형 매트릭스 수지의 화학 구조를 분석하기 위하여, ¹H NMR(500 MHz)은 Varian Unity Inova Spectrometer를 사용하였고, 내부 기준 물질로는 tetramethylsilane (TMS)를 첨가한 d₆-DMSO상에서 측정하였다. 열경화성 단량체형 매트릭스 수지의 합성은 TLC(thin layer chromatography)로 반응 진행과 순도를 확인하였으며, 254 nm indicator가 첨가된 0.25 mm 두께의 silica gel이 입혀져 있는 TLC plate(Merck사)를 사용하였다. 합성 물질의 열적 성질의 분석을 위하여 TGA 및 DSC를 사용하였으며, 질소 존재 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였고, 장비는 TA Instruments사의 TGA 2050(thermogravimetric analyzer)와 DSC(differential scanning calorimetry)를 사용하였다. 합성된 가용성 액정 폴리에스테르의 분자량은 Waters사의 590 pump와 401 refractive index detector를 사용하여 DMF를 용매로 사용하는 젤 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정하였다. 제조된 복합체의 free standing film의 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)는 thermomechanical analysis(TMA, tensile mode)를 이용하여 측정하였다.

가용성 방향족 액정 폴리에스테르(LCP)의 합성. 일본 스미토모사의 특허에⁹ 기술된 에스테르 및 아미드 교환반응을 이용하였으며, 제1 단계



Scheme 1. Transesterification and transamidation of aromatic monomers.

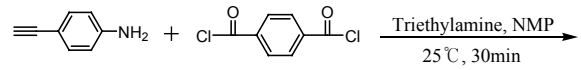


Scheme 2. Melt condensation polymerization of aromatic monomers.

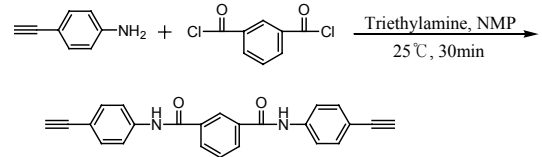
반응으로 단량체를 sodium 또는 potassium acetate계의 촉매를 사용하여 acetic anhydride로 아세테이트화 및 아마이드화 한다(Scheme 1). 한편 고온에서의 산화 및 열화 부반응을 방지하기 위하여 질소 대기 하에서 반응을 실시하였다. 3구 반응용 플라스크에 교반 장치, 토크 미터, 질소 가스 도입관 및 환류 냉각기를 장치하고, 6-hydroxy-2-naphthoic acid(17.3 g, 0.092 mol), terephthalic acid(0.76 g, 0.0046 mol), isophthalic acid(6.8 g, 0.041 mol), 4-aminophenol(5 g, 0.046 mol), acetic anhydride(31.76 g, 0.23 mol) 및 potassium acetate(0.9 g, 단량체 대비 3 wt%)를 투입한다. 반응기 내를 질소 가스로 충분히 채운 뒤 교반하면서 15분 동안 상온에서 150 °C까지 승온하고, 그 온도를 유지하면서 2시간 동안 반응시켰다.

단량체의 아세테이트 및 아마이드화 반응이 끝난 후 제2단계 반응으로 용융 축중합 반응(melt condensation polymerization)을 실시하였다(Scheme 2). 질소 가스 도입관과 환류 냉각기를 제거한 후, 중합 촉매인 antimony oxide(0.9 g, 단량체 대비 3 wt%)를 투입하고, 제1단계 반응으로부터 생성된 acetic acid와 미반응 acetic anhydride를 진공 펌프를 이용하여 감압하면서 제거하였다. 이후 고진공 상태에서 교반하면서 60분 동안 300 °C로 천천히 승온하고, 3시간 동안 이 온도를 유지하였다. 토크 미터를 이용하여 원하는 점도 상승이 인정되는 시점에 반응을 종료하였다. 상온으로 온도를 내린 후 반응 물질은 NMP에 용해하여 과량의 acetone에 침전시켰다. 침전물은 여과하여 진공 오븐(80 °C)에서 하루 동안 건조시켜 짙은 갈색 분말 형태의 가용성 폴리에스테르를 얻었다(수율 92%).

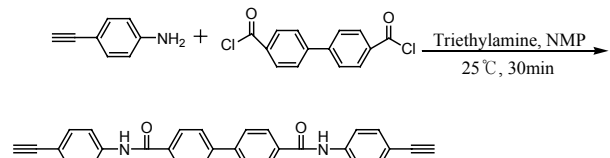
열경화성 단량체형 수지의 합성. *N,N'*-Bis(4-ethynylphenyl) terephthalamide (LCT-1, Scheme 3): Dropping funnel을 장착



Scheme 3. Synthesis of *N,N'*-bis(4-ethynylphenyl) terephthalamide.



Scheme 4. Synthesis of *N,N'*-bis(4-ethynylphenyl) isophthalamide.



Scheme 5. Synthesis of *N,N'*-bis(4-ethynylphenyl) biphenyl-4,4'-dicarboamide.

한 3-neck round bottomed flask 안의 수분을 flame dry를 통하여 완전 제거한 후에 4-ethynylaniline(8.66 g, 0.074 mol)과 NMP(8.66 g, 4-ethynylaniline 대비 100 wt%)을 투입하여 용해한 후 triethylamine(5.06 g, 0.05 mol)을 주사기를 사용하여 천천히 투입하고, magnetic stirring bar를 이용하여 상온에서 30분간 교반하였다. Terephthaloyl dichloride(5 g, 0.025 mol)를 NMP(5 g, terephthaloyl dichloride 대비 100 wt%)를 사용하여 용해시킨 후 20분에 걸쳐 투입한 후 30분간 교반하였다. 반응 종료 후 반응 혼합물은 aq HCl에 침전시켜 미반응 4-ethynylaniline, 염과 NMP를 제거하였다. 침전된 생성물은 여과한 후에 aq NaHCO₃를 사용하여 미반응 terephthaloyl dichloride를 수세, 제거하고, 연이어 DI water를 사용하여 수세, 진공 건조하여 엷은 노란색 분말을 얻었다(수율 85%, dec. 250 °C, ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃), δ 10.6(s, 2H), 8.1(s, 4H), 7.9(d, 4H), 7.5(d, 4H), 4.1(s, 2H)).

***N,N'*-Bis(4-ethynylphenyl)isophthalamide (LCT-2, Scheme 4) :** 상기 *N,N'*-bis(4-ethynylphenyl) terephthalamide의 합성과 동일한 방법으로 실험을 진행하였으며, 4-ethynylaniline(8.66 g, 0.074 mol)과 isophthaloyl dichloride(5 g, 0.025 mol)를 원료로 사용하였다(수율 82%, dec. 175 °C, ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃), δ 10.6(s, 2H), 8.8(s, 1H), 8.2(d, 2H), 7.9(d, 4H), 7.8(d, 1H), 7.5(d, 4H), 4.1(s, 2H)).

***N,N'*-Bis(4-ethynylphenyl)biphenyl-4,4'-dicarboamide (LCT-3, Scheme 5):** 상기 *N,N'*-bis(4-ethynylphenyl) terephthalamide의 합성과 동일한 방법으로 실험을 진행하였으며, 4-ethynylaniline(6.3 g, 0.054 mol)과 biphenyl-4,4'-dicarbonyl dichloride(5 g, 0.018 mol)를 원료로 사용하였다(수율 86%, dec. 230 °C, ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃), δ 10.5(s, 2H), 8.2(d, 4H), 7.8(d, 4H), 7.6(d,

4H), 7.5(d, 4H), 4.1(s, 2H)).

가용성 LCP/열경화성 LCT 복합체의 Free Standing Film 제조: 합성된 가용성 방향족 액정 폴리에스테르 2.4 g(24 wt%)과 합성된 열경화성 단량체형 매트릭스 수지 0.6 g(6 w%)를 용제로서 NMP 7 g에 용해, 혼합한 후 전해 동박 위에 캐스팅한 후에 진공 오븐(80 °C)에서 한 시간 동안 감압, 건조하여 NMP를 모두 제거한 후 250 °C에서 2 시간 동안 열경화하였다. 이후 50% 질산 수용액으로 전해 동박을 녹여 제거하고 얻어진 free standing film은 DI water로 수세 후 진공 오븐에서 건조하였다.

결과 및 토론

가용성 방향족 액정 폴리에스테르(LCP)의 합성. 가용성 방향족 LCP의 합성은 일본 스미토모사의 특허에³ 기술된 에스테르 및 아마이드 교환반응을 이용하였으며, 제1 단계 반응인 에스테르 및 아마이드 교환반응을 위해서 사용 단량체를 potassium acetate 촉매 하에서 acetic anhydride로 아세테이트화 및 아마이드화하였다(Scheme 1). 이후 제2단계 반응으로 고온에서 용융 축중합 반응을 실시하여 짙은 갈색 분말 형태의 가용성 폴리에스테르를 얻었다(수율 92%, Scheme 2).

가용성 유무를 확인하기 위하여 합성된 LCP를 여러 종류의 유기 용매에 용해도 테스트를 해본 결과(Table 1), NMP, DMSO, DMF 등의 고극성 용매에는 30% 이상 용해되고(나머지는 고분자량의 불용 물질), 대부분의 기타 용매에는 용해되지 않았다.

합성된 가용성 방향족 LCP의 분자 구조를 ¹H NMR 스펙트럼을 통해 확인하였다(Figure 1). 7~9 ppm 영역에서 나타나는 다양한 환경의 방향족 수소 그룹들과 10.8 ppm에서는 amide의 수소 피크를, 고분자 주시슬 말단에 존재하는 acetate와 acetamide의 피크는 2.3, 2.05 ppm에서 각각 관찰할 수 있었다.

축합중합된 가용성 액정 폴리에스테르의 분자량 측정을 위해 GPC를 이용하였으며, 표준 물질은 폴리스티렌을, 용매로는 DMF를 사용하

Table 1. Solubility Test of LCP and LCT

	NMP	DMF	DMSO	THF	MeOH
LCP	O	O	O	X	X
LCT-1	O	O	O	O	X
LCT-2	O	O	O	O	X
LCT-3	O	O	O	O	X

O: soluble, X: insoluble.

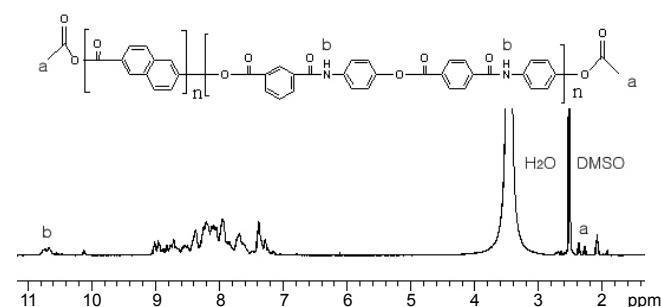


Figure 1. ¹H NMR spectrum of soluble liquid crystalline polyester (LCP).

여 완전히 용해 후 측정하였다. 중합시킨 가용성 액정 폴리에스테르의 수평균 분자량은 가용성 확보를 위해 축합 반응 시간을 최대한 단축시킨 결과 18500 Da을 얻었다. 그러나 본 중합 형태는 에스테르와 아마이드 교환반응 둘 다 포함하기 때문에 분자량 분포(PDI)는 넓은 수치인 9.7을 나타내었으며 3개의 peak molecular weight를 관찰하였다(Figure 2).

열경화성 단량체형 수지의 합성. 4-Ethynylaniline과 terephthaloyl dichloride를 원료로 하여 Scheme 3에 의해서 합성된 *N,N'*-bis(4-ethynylphenyl) terephthalamide (LCT-1)의 분자구조를 ¹H NMR 스펙트럼을 통해 확인하였다(Figure 3).

Terephthaloyl dichloride의 양쪽 관능기가 4-ethynylaniline의 amine과 반응하여 amide기(10.6 ppm)를 생성하면서, ethynyl기(4.2 ppm)가 도입된 것을 관찰할 수 있다.

N,N'-Bis(4-ethynylphenyl) isophthalamide (LCT-2, Scheme 4)의 분자 구조를 ¹H NMR 스펙트럼을 통해 확인하였다(Figure 4). Isophthaloyl dichloride의 양쪽 acid chloride가 4-ethynylaniline의 amine과 반응하여 amide기(10.6 ppm)를 생성하면서, ethynyl기(4.2 ppm)가 도입된 것을 관찰할 수 있다.

N,N'-Bis(4-ethynylphenyl) biphenyl-4,4'-dicarboamide (LCT-3, Scheme 5)의 ¹H NMR 스펙트럼에서 amide기(10.6 ppm) 및 ethynyl기(4.2 ppm)를 각각 관찰하였다(Figure 5).

상기에서 합성된 LCT-1, -2 및 -3는 대부분의 유기용매에는 녹았지만 MeOH에는 불용이다(Table 1). 열경화성 LCT를 DSC를 사용하여 질소 분위기하에서 열분석하여 본 결과, LCT-1은 275 °C,

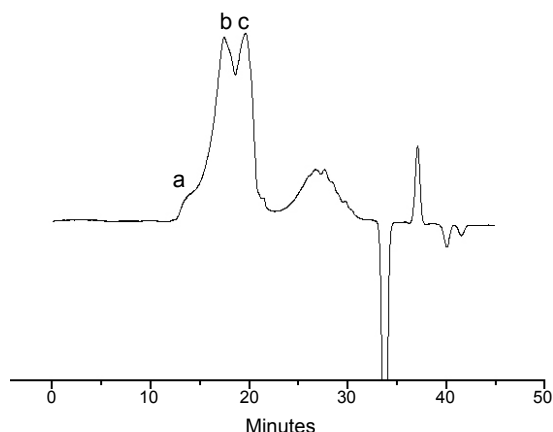


Figure 2. GPC trace of soluble liquid crystalline polyester (LCP).

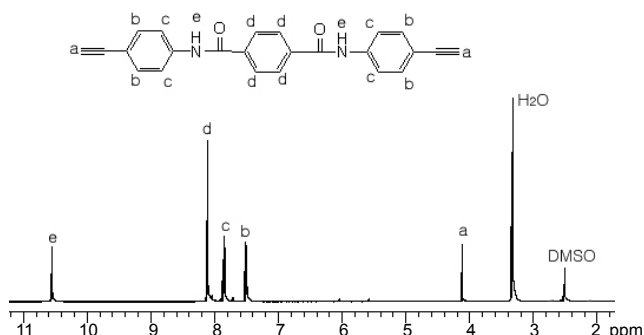


Figure 3. ¹H NMR spectrum of *N,N'*-bis(4-ethynylphenyl) terephthalamide (LCT-1).

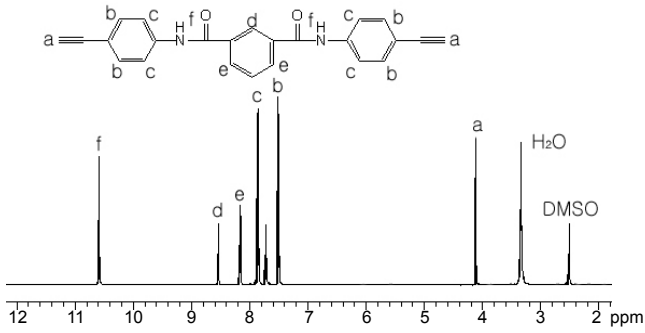


Figure 4. ¹H NMR spectrum of *N,N'*-bis(4-ethynylphenyl) isophthalamide (LCT-2).

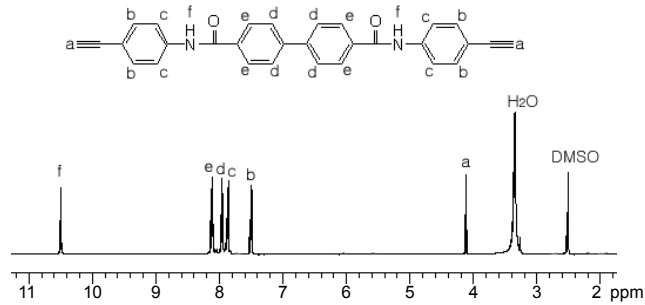


Figure 5. ¹H NMR spectrum of *N,N'*-bis(4-ethynylphenyl) biphenyl-4,4'-dicarboamide (LCT-3).

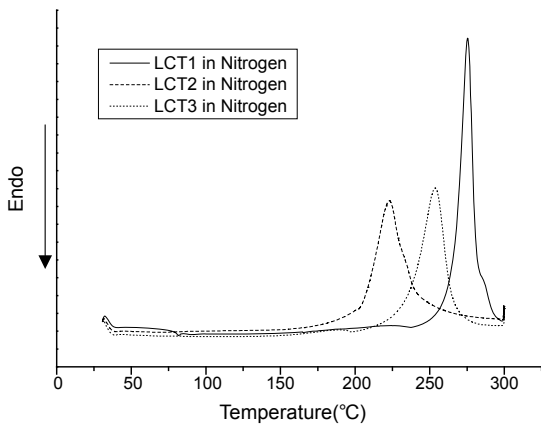


Figure 6. DSC thermograms of LCT-1, -2 and -3.

LCT-2는 223 °C, LCT-3는 253 °C에서 열경화에 해당하는 발열 피크가 관찰되었다(Figure 6).

가용성 LCP/열경화성 LCT 복합체 제조. 합성된 가용성 LCP와 열경화성 LCT는 NMP를 이용하여 용액 블렌딩한 후(4/1 중량 비율), 전해 동박 위에 캐스팅하고 진공 오븐에서 감압, 건조하여 NMP를 모두 제거한 후 250 °C에서 2시간 동안 열경화하였다. LCP/LCT 복합체의 DSC 분석을 수행한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 가용성 LCP는 178 °C에서 비교적 낮은 *T_g*를 나타내었지만, 가용성 LCP에 열경화성 LCT를 20 wt% 도입하여 열경화시킨 복합체료는 300 °C 이하에서는 *T_g*를 관찰할 수 없었다. 열경화성 LCT를 도입한 복합체료의 *T_g*가 나타나지 않는 이유는 열경화성 LCT의 단량체형 수지가 화학 구조가 유사한 가용성 LCP와 균일하게 혼합된 상태에서 열경화되어 가용

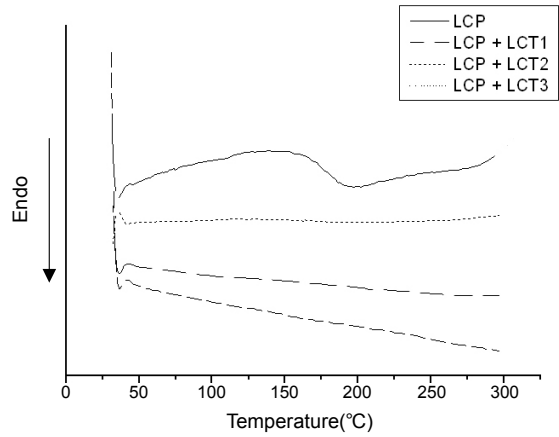


Figure 7. DSC thermograms of soluble LCP and LCP/LCT composites.

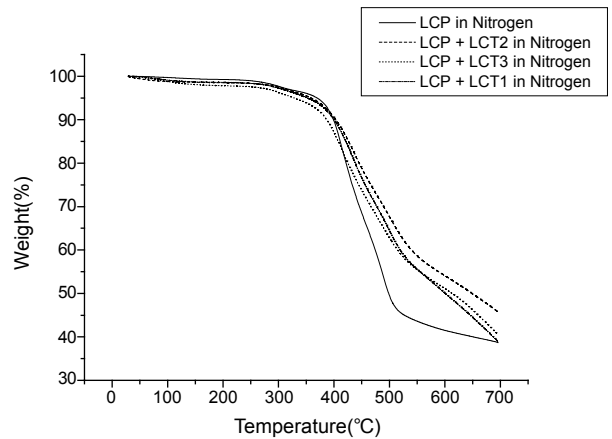


Figure 8. TGA thermograms of soluble LCP and LCP/LCT composites.

성 LCP의 유동성이 제한되었기 때문에 300 °C 이상의 높은 *T_g*를 가지는 것으로 사료된다.

Figure 8은 LCP/LCT 복합체의 질소 분위기에서의 TGA 분석 결과이다. LCP/LCT 복합체의 초기 열분해 온도는 가용성 LCP와 유사하게 관찰되었지만, 400 °C 이상의 고온 영역에서 중량 감소율이 낮아지는 것으로 보아 열안정성이 크게 증가하는 것으로 관찰된다.

가용성 LCP는 400 °C까지 승온 시 무게 손실이 거의 없었으나 400 °C 이후로는 약 60%의 무게 손실이 나타났다. LCP/LCT의 경우, 50%의 무게 손실이 일어난 온도는 LCP/LCT-1이 648 °C, LCP/LCT-2가 613 °C, LCP/LCT-3이 600 °C로 관찰되어, LCP의 500 °C 보다 크게 높은 수치를 나타내었다. 여러 복합체 중에서는 열분해점이 가장 높은 LCT-1을 포함하는 복합체의 열안정성이 가장 우수하였다.

가용성 LCP와 열경화성 LCT의 복합체를 전해 동박 위에 프린팅하고 열경화시킨 후에 SEM으로 관찰한 그림을 Figure 9에 나타내었다. LCP/LCT 복합체는 습식법에 의해 쉽게 코팅되며 특히 경화 후의 동박에의 접착력은 매우 우수하였다. 코팅층의 표면은 비교적 균일함을 확인할 수 있었고, 본 실험 조건에서는 LCP/LCT-2의 경우 22.4 μm의 코팅층 두께를 지닌 것을 관찰할 수 있었다.

복합체의 free standing film 형성 여부 및 가용성 LCP와 LCT를 블

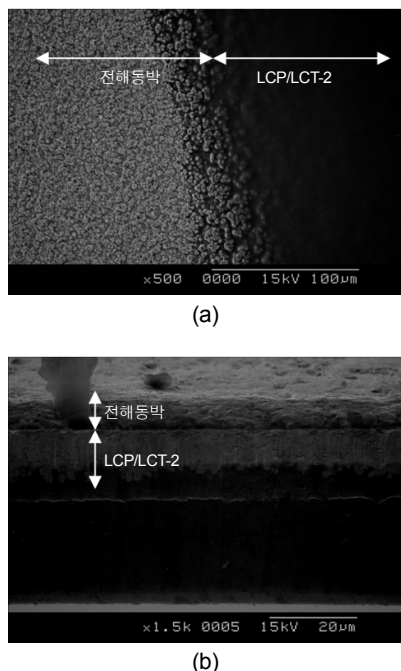


Figure 9. SEM micrographs of LCP/LCT-2 composite: (a) Top view of LCP/LCT-2 coating layer; (b) Side view of LCP/LCT-2.

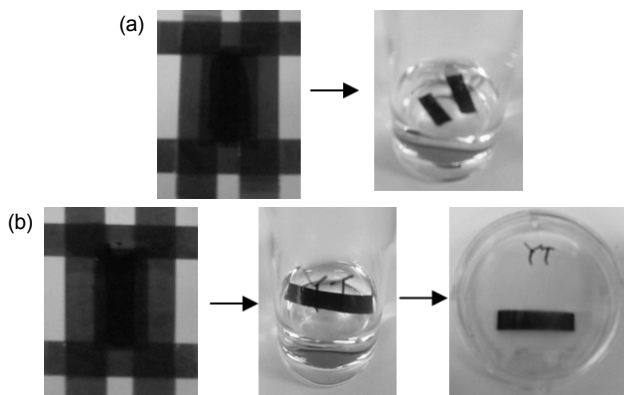


Figure 10. Free standing film fabrication of soluble LCP and LCP/LCT-2 composite: (a) Soluble LCP; (b) Soluble LCP/LCT-2 composite.

렌딩한 복합체의 열팽창 특성을 비교하기 위하여 용액 캐스팅과 에칭 테스트를 실시하였다(Figure 10). 가용성 LCP(30 wt%)를 NMP(70 wt%)에 녹여 폴리이미드 테이프로 격막이 형성된 전해 동박 위에 캐스팅한 후 250 °C에서 두 시간 동안 열처리 후 산을 이용하여 동박을 에칭 하였으나 기계적 강도가 약한 free standing film이 형성되었다(Figure 10(a)). 그러나 가용성 LCP(24 wt%)를 열경화성 LCT-2(6 wt%)와 용액 블렌딩하고 전해 동박 위에 캐스팅한 후 250 °C에서 두 시간 동안 열처리한 복합체는 비교적 기계적 강직성이 높아 두께 22 μm의 free standing film이 형성되었음을 확인하였다(Figure 10(b)). 그러나 비교적 강직한 선형 구조의 LCT-1 및 LCT-3를 사용하여 가용성 LCP와 복합화 시에는 부서지기 쉬운 특성으로 인해서 free-standing film 형성에 실패하였다.

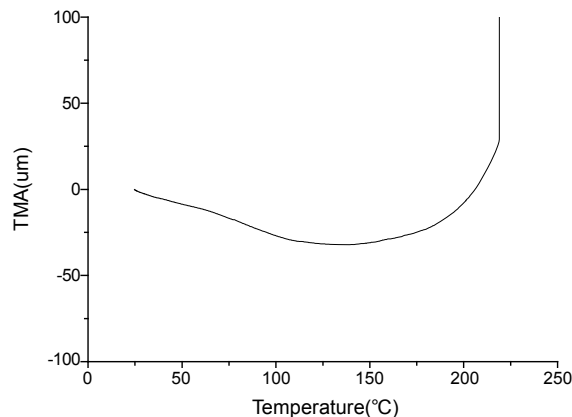


Figure 11. TMA measurement of LCP/LCT-2 composite film.

Table 2. Dielectric Constant of LCP/ LCT-2 Composite

Frequency (Hz)	Tan δ (%)	C(F)	K
200 k	0.21	0.384p	10.1
400 k	1.91	0.351p	9.2
600 k	-0.01	0.304p	8.0
800 k	1.16	0.239p	6.3
1 M	-3.8	0.154p	4.1

가용성 LCP/LCT 복합체의 두께 22 μm의 free standing film을 thermomechanical analysis(TMA, tensile mode)를 이용하여 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 측정하여본 결과 50~150 °C 사이의 온도 구간 영역에서는 열팽창 계수는 12 ppm/°C 이 관찰되었으며 이는 동일 조건에서 측정된 가용성 LCP만의 열팽창 계수 35 ppm/°C에 비해서 개선된 결과를 보이고 있다(Figure 11). 그러나 비교적 얇은 두께의 복합체 필름은 223 °C 근처에서 파단되었다.

LCP/LCT 복합체의 유전율(K) 측정을 위해서 합성된 가용성 LCP(24 wt%)와 열경화성 LCT(6 wt%)를 용매인 NMP(70 wt%)를 사용하여 혼합한 후 copper wafer 위에 프린팅하고, 250 °C에서 2시간 동안 열처리하였다. 측정 기기는 HP4194A impedance analyzer를 사용하였고, 복합체가 프린팅된 copper wafer 위에 shadow mask를 올린 후 Pt sputtering(1000 Å)하였으며 주파수 100 kHz~1 MHz 사이에서 측정하였다. 복합체샘플의 두께(d)는 22.4 μm이며, 전극의 반지름(r)은 175 μm이다. 측정된 capacitance를 아래 계산식에 대입하여 유전율(dielectric constant)을 구하였다. Table 2에 표시하였듯이 LCP/ LCT 복합체는 비교적 낮은 유전율을 보이고 있다(4.1@1 MHz). 가용성 LCP 만의 유전율은 4.5@1 MHz이며 LCT와의 복합화를 통해서 약간의 유전율 감소를 나타내었다.

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} = \frac{Cd}{\epsilon_0 \pi r^2}$$

ε : dielectric constant
 d : thickness
 C : capacitance

결 론

본 연구에서는 6-hydroxy-2-naphthoic acid, terephthalic acid, isophthalic acid 및 4-aminophenol을 단량체로 사용한 축합중합 반응에 의하여 방향족 폴리에스테르(LCP)를 합성하였다. 합성된 LCP는 고분자 주사슬에 아미드 결합기가 부분적으로 분포하는 구조를 가지며 수소 결합 특성도 향상되기 때문에 적당한 분자량 조절(<20000 Dalton)을 통해서 NMP, DMSO, DMF 등의 고극성 유기 용매에 30% 이상 용해되는 가용성 LCP를 얻었다. 한편 4-ethynylaniline과 세 종류의 acid dichloride (i.e. terephthaloyl dichloride, isophthaloyl dichloride 및 biphenyl-4,4'-dicarbonyl dichloride)를 축합 반응시켜 열경화성 단량체형 수지(LCT)를 합성하였다. 합성된 가용성 LCP와 열경화성 LCT를 복합화하여 250 °C에서 2시간 동안 열처리하여 기계적 강도가 비교적 우수한 free standing film을 제조하였다. LCP/LCT-2 복합체 필름은 12 ppm/°C의 열팽창계수를 가지며, 4.1의 낮은 유전율을 나타내었다. 본 연구에서 개발된 신규 열경화성 복합소재는 저유전, 저열팽창성 특성이 요구되는 PCB 기판 및 IC substrate 등에 적용 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. E. J. Choi and J. I. Jin, *Liquid Crystalline Polymer*, Moonondang Publisher, p. 6 (2001).
2. Y. Y. Kwon, D. H. Choi, and J. I. Jin, *Polymer(Korea)*, **29**, 523 (2005).
3. Preparation of Aromatic Polyesters, JP 1995-278282 (1995).
4. K. J. Lee, H. Z. Cheng, W. S. Jou, G. J. Chen, and C. W. Liang, *Mater. Chem. Phys.*, **102**, 187 (2007).
5. L. Carpaneto, G. Lesage, R. Pisino, and V. Trefiletti, *Polymer*, **40**, 1781 (1999).
6. A. P. Melissaris and M. H. Litt, *Macromolecules*, **27**, 2675 (1994).
7. E. A. Gavrin, *J. Polym. Sci.*, **38**, 4184 (1999).
8. D. A. Langlois and B. C. Benicewicz, *Chem. Mater.*, **10**, 3393 (1998).
9. A. Shiota and C. K. Ober, *J. Polym. Sci.*, **22**, 975 (1997).