

전방향족 폴리에스테르 (1) 강직한 주쇄를 갖는 열방성 공중합체

윤 병 속 · 김 갑 진 · 조 재 환* · 손 태 원*

경희대학교 섬유공학과 · *한국과학기술연구원 섬유고분자연구실

(1989년 7월 20일 접수)

Wholly Aromatic Polyesters (1) Thermotropic Copolyesters Having Rigid Main Chains

Byung-Sook Yun, Kab-Jin Kim, Jae-Whan Cho,* and Tae-Won Son*

Dept. of Textile Eng., College of Eng., Kyung Hee University, Seoul, Korea

*Fiber Science Lab., KIST, P.O.Box 131 Cheongyang, Seoul 131-650, Korea

(Received July, 20, 1989)

요 약 : 용융 중축합에 의해 페닐 히드로퀴논과 나프탈렌디카르복실산, 파라아세톡시벤조산 단위를 함유하는 전방향족 공중합체를 합성하였다. 파라아세톡시 벤조산의 함량변화에 따른 이들 공중합물의 열적 성질을 열시차분석, 열중량분석, 열기계분석으로 조사하였으며 광학적 성질을 편광현미경으로 조사하였다. 또한 이들 중합물을 방사한 후 X선 회절 및 주사 전자현미경을 이용하여 섬유의 결정형성능 및 미세구조를 조사하였다. 이들 공중합체의 네마틱상 발현온도는 대부분 350℃이하로 옥시벤조일 단위를 함유하지 않은 단독중합체 보다 낮은 반면 열안정성의 저하는 나타나지 않았다. 또한 옥시벤조일의 함량이 50몰비 일 때 그 최저치를 나타내어 단독 중합체보다 100℃가량의 가공온도를 낮출 수 있었다. 옥시벤조일 단위의 첨가에 의해 결정 형성능은 저하되었으나 섬유형성능은 좋았으며 피브릴화 정도가 다소 저하되어 보다 치밀한 구조를 나타내었다.

Abstract : Wholly aromatic copolyesters were synthesized by melt polycondensation from phenylhydroquinone, naphthalendicarboxylic acid and para acetoxybenzoic acid. Their thermal properties were investigated by using DSC, polarizing microscope, TMA and TGA, and fiber properties were observed by using SEM and X-ray diffractometer. These copolyesters were confirmed to have a nematic phase by exhibiting strong stir-opalescence and thread like textures at a wide anisotropic region, and exhibited the lowest melting point at the ratio of 50 mole % oxybenzoyl moiety. X-ray patterns revealed that the scattering of the homopolyester fiber showed well crystallized shapes but those of copolyester fibers showed well oriented structures. These tensile fractured fibers were composed of fibrillar structures especially needle like fibrils at homopolyester.

서 론

열방성중합체는 1976년 Jackson, Jr등에 의해 학술지에 발표된 이후 현재까지 시판 혹은 개발중에 있는 것은 주쇄형 액정중합체로서 사출성형용이 대부분이다.¹ 이들 중합체는 고강도, 고탄성율을 갖고 있을 뿐만 아니라 성형이 용이하기 때문에 아라미드 섬유보다도 유리하게 제조할 수 있는 장점이 있다. 특히 이들 주쇄형 액정중합체는 폴리에스테르가 주류로서 대부분 네마틱 액정상인데 이는 네마틱상이 스멕틱상보다 용융 점성이 현저히 낮아 성형가공이 용이하기 때문이다. 그러나 고강력 섬유로서 충분한 중합도를 가지는 전방향족 액정폴리에스테르는 높은 축비로 인해 용점이 높아 액정을 형성하기 전에 분해를 수반하여 통상적인 용융방사가 불가능하다.² 따라서 액정형성능을 크게 저해하지 않는 범위 내에서 축비를 감소시켜 용점을 낮추려는 시도가 여러 각도로 행해지고 있는데 일반적으로 메소젠기에 비대칭 축면 치환방법,^{3~11} 유연쇄나 비선형 연결고리의 도입,^{12~14} 또는 적절한 물비의 공중합에 의한 전이온도 저하,^{15~17} 저분자액정과 브랜드에 의한 전이온도 저하 방법등^{18, 19}이 주로 행해지고 있다.

본 연구에서는 주쇄에 벤젠고리를 축면 치환한 페닐히드로퀴논과 bulky chain으로 나프탈렌 단위를 도입하고 여기에 적절한 물비의 옥시 벤조일 단위와 공중합하여 공중합에 따른 제반 열적성질을 조사하고 섬유를 제조하여 옥시벤조일 단위를 함유하지 않은 단독중합체와 일정량의 옥시벤조일 단위를 함유한 공중합체와의 미세구조변화를 비교 검토하였다.

실 험

시 약

페닐히드로퀴논은 정제하지 않고 그대로 사용하였고 2, 6 나프탈렌 디카르복실산은 수산화칼륨 수용액에 재결정 시킨 후 중화하여 정제하였으

며 파라 아세톡시 벤조산은 물-에탄올 혼합용액로 재결정 하여 정제하였다.

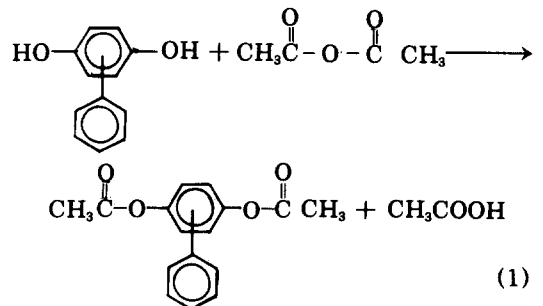
기기 및 측정

중합체의 점도는 30℃로 유지된 항온조 속에서 테트라크로로에탄 / 파라크로로페놀(무게 비 60 / 40) 혼합용매를 사용하여 0.2 g / 100ml 농도로 Ubbelohde 점도계 No.2로 측정하였으며 단량체 및 중합체의 구조분석은 Shimadzu I.R spectrometer 및 Varian EM 360A ¹H-NMR spectrometer를 사용하였다. 중합체의 열적 성질은 Perkin Elmer 4 DSC를 이용하여 승온 속도 20℃ / min으로 400℃까지 1차가열을 실시하고 결정화온도는 1차 가열된 시료를 냉각속도 20℃ / min으로 냉각과정에서 측정하였으며 냉각된 시료를 동일한 승온속도로 2차 가열을 실시하여 열이력을 제거하였다.

중합체의 열안정성은 Rigaku TGA를 사용하여 질소 기류하에서 측정하였으며 결정구조 확인은 Jeol사의 X-ray diffractometer(40kV, 20mA의 Cu K α 선)를 이용하였다. 또한 중합체의 액정성 조사는 가열판이 부착된 Zeiss사의 편광현미경(승온속도: 20℃ / min)으로 관찰하였으며 섬유의 파단면 조사는 Hitachi사의 SEM(model S-510)을 사용하였다.

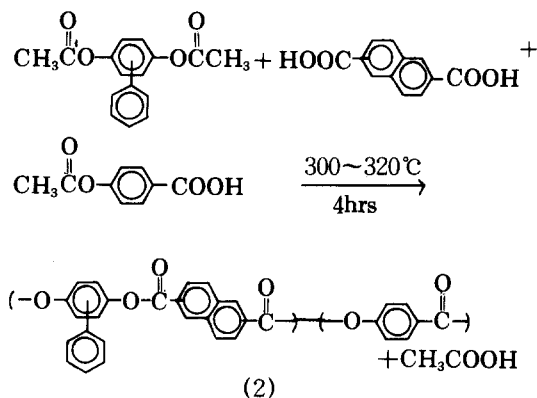
단량체의 합성

단량체인 페닐 히드로퀴논은 디아세테이트는 다음과 같은 반응으로 페닐히드로퀴논 59.9 g (0.32-mole) 과 acetic anhydride 67ml(0.71mole)를 황산 0.2ml 촉매하에서 128℃, 3시간동안 환류시켜 반응하여 얻었으며 석유에테르를 사용하여 재결정하였다(식 1).



중합체의 합성

용융중합법을 이용하였다. 즉, 교반기, 질소주입구가 부착된 2구플라스크에 적정 물비의 단량체를 넣고 sand bath에서 질소기류하에 온도를 300~320℃로 상승시키면 유백색의 탁한 용액상이 되면서 초산 증기가 발생한다. 이 온도에서 약 3시간 가량 교반을 실시한 후 질소의 주입속도를 차츰 증가시키면서 1시간 가량 더 교반시켜 미량의 잔류초산을 제거한 다음 질소기류하에 서서히 냉각시킨 후 플라스크를 파괴하여 중합물을 획득하였다. 중합반응은 다음과 같다(식 2).



페닐하이드로퀴논 디아세테이트와 나프탈렌디카르복실산과의 단독중합인 경우 중합도중 교반이 되지 않아 terphenyl을 소량 첨가하여 윤활 역할을 하도록 하였으며 중합이 끝난 후 뜨거운 톨루엔으로 수회 세척하여 terphenyl을 제거하였다.

중합체의 방사

액정중합체의 섬유는 330~350℃의 온도하에서 직경이 0.3mm인 노즐로 용융방사하였다.

Table 1. Conditions of the Polymerization Reactions

Code	Mole Ratio(PH / N / A)	Temp(℃) / Time(hr)	η_{inh} (g / dl)
PHN	50 / 50 / 0*	320 / 4	insoluble
PHNA 20	40 / 40 / 20	320 / 4	1.76
PHNA 30	35 / 35 / 30	300-320 / 4	1.40
PHNA 40	30 / 30 / 40	300-320 / 4	1.37
PHNA 50	25 / 25 / 50	300-320 / 4	1.59
PHNA 60	20 / 20 / 60	320 / 4	2.00

* with 10 g terphenyl

결과 및 고찰

단량체의 확인

합성된 단량체의 수득률은 62%였으며(mp: 73℃) I.R스펙트럼을 관찰해본 결과 1750cm⁻¹에서 C=O 신축진동, 1000~1300cm⁻¹에서 C-O 신축진동을 보였으며 ¹H-NMR 스펙트럼을 관찰해본 결과 Fig. 1과 같이 2.05ppm, 2.22ppm에서 메틸기에 위치한 수소 피크와 7.20ppm, 7.35ppm에서 벤젠고리에 위치한 수소 피크가 나타난 것으로 보아 원하는 화합물임을 확인할 수 있었다.²⁰

중합체의 조성 및 특성

페닐 히드로 퀴논 디아세테이트(PH), 2,6 나프탈렌 디 카복실산(N), 파라 아세톡시 벤조산(A)의 물비에 따른 단량체 성분의 양과 중합조건은 Table 1과 같다.

통상적으로 폴리에스테르의 경우 중합후반에 진공을 가함으로써 중합도를 높이고 있으나 본 실험에서는 중합온도 300℃ 부근의 고온에서 질소의 유입속도를 증가시켜 잔류초산을 제거하였는데 Table 1에서와 같이 진공에 의한 잔류 초산 제거

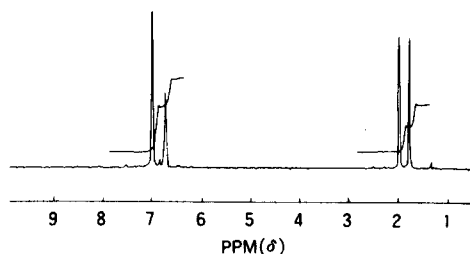


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of phenylhydroquinone diacetate in CDCl₃.

과정을 거치지 않더라도 기대하는 정도의 중합도를 획득할 수 있었다. Jackson³에 의하면 페닐하이드로퀴논 테레프탈레이트의 경우 Inherent Viscosity가 12까지 가능한 흥미로운 보고를 하고 있다. 이 중합체의 I.R스펙트라를 보면 전방향축 폴리에스테르의 전형적인 특성피크인 1750cm^{-1} 에서 카르보닐기의 신축진동과 $1000\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O의 신축진동 등이 관찰되었으며 소량의 말단기 메틸기의 흡수대가 관찰되었다. Fig.2를 보면 옥시벤조일단위의 함량증가에 따라 1520cm^{-1} , 1610cm^{-1} 에서 흡수피크의 세기가 증가하였으며 반면 상대적인 나프탈렌디카르복실산의 함량감소로 인해 1480cm^{-1} 에서 흡수피크의 세기가 감소함을 알 수 있었다.

열적 거동

Fig. 3은 파라 아세톡시 벤조산의 조성비에 따른 DSC thermogram인데 단독 중합체인 PHN의 경우 382°C 에서 결정 융점이 존재하나 공중합체는 무질서한 분자배열로 인해 결정이 파괴되어 융점이 존재하지 않았다. 그러나 유리전이를 나타내는 Tg는 공중합체에서 뚜렷이 나타났으며 파라 아세

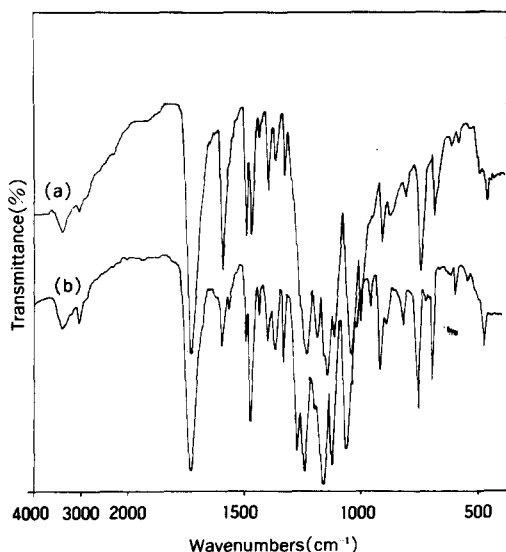


Fig. 2. IR spectra of phenylhydroquinone-naphthalene homopolyester (PHN) (a), PHN-50% acetoxybenzoic acid copolyester (PHNA-50) (b).

톡시 벤조산이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다 (Fig.4).

열안정성을 살펴보기 위해 TGA를 조사한 결과 분해가 급격히 진행되는 온도가 무려 500°C 부근의 고온인 것으로 보아 중합체의 열안정성이 매우 양호하였으며 파라 아세톡시 벤조산의 첨가에 의해 초기 분해온도가 다소 증가하는 경향을 보였다. (Fig.5) Table 2는 공중합체의 냉각 및 2차가열시 ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) 열적성질과 분해정도를 나타낸 것인

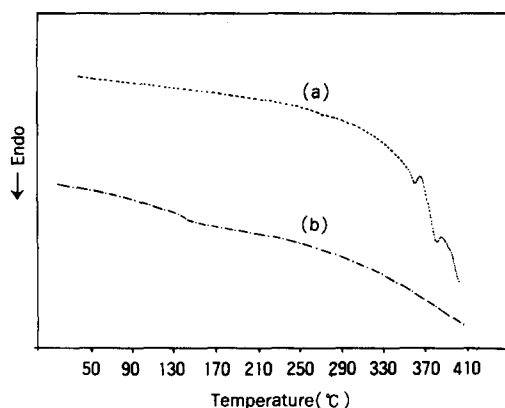


Fig. 3. DSC curves of PHN homopolyester (a), PHNA 50 copolyester (b).

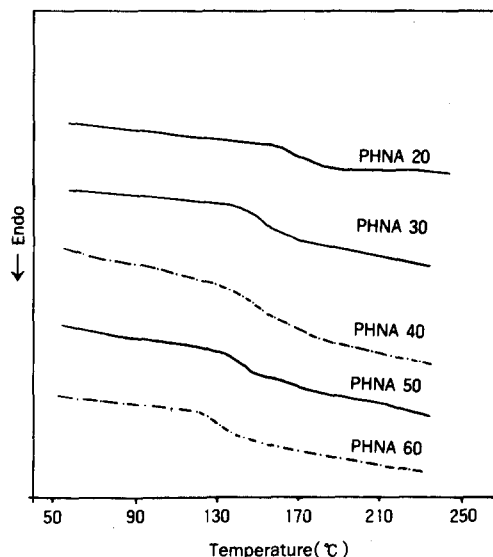


Fig. 4. DSC curves of copolymers PHNA.

Table 2. Thermal Properties of PHNA Copolymers

Code	T _g (°C)	T _s (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)		T _d * (°C)	T _d ** (°C)
				DSC	P.M		
PHN	—	—	316	362,380	—	493	656
PHNA 20	172	—	—	—	—	499	668
PHNA 30	163	314	—	—	(325)	502	637
PHNA 40	146	267	—	—	(297)	504	658
PHNA 50	141	238	—	—	(280)	492	529
PHNA 60	138	244	—	—	(285)	498	627

T_s:Softening temperature

P.M: Polarizing microscope (visually determined)

T_d*:Decomposition temperature at 10 % weight loss

T_d** :Decomposition temperature at 50 % weight loss

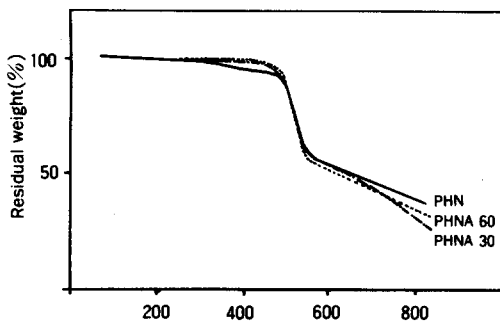


Fig. 5. TGA thermograms of Phenylhydroquinone naphthalate homopolyester(PHN) and PHN-Acetoxybenzoic acid copolyesters(PHNA).

데 유리전이 온도의 경우 열 이력이 약간 존재하나 1차 가열 때와 거의 같은 경향을 나타낸 한편 용점의 경우 DSC상에서 뚜렷한 흡열 피크를 관찰할 수 없어 이들의 용점을 편광현미경을 이용하여 육안으로 관찰하였다. 여기서 공중합체 PHNA 50과 PHNA 60인 경우 전이온도가 각각 280°C, 285°C로 나타났는데 단독중합체인 PHN의 용점 382°C보다 약 100°C가량 용점을 낮출 수 있었으며 섬유의 연화온도도 옥시벤조일 함량의 변화에 따라 용점과 비슷한 거동을 나타내어 PHNA 50에서 최저치를 나타내었다. 한편 분해온도의 경우도 PHNA 50일 때 가장 낮았으나 이를 제외하고는 전 과정에서 EKONOL®, EKKCEL®등 상품화된

전방향족 폴리에스테르 보다 우수한 내열특성을 나타내었다.²¹

액정 거동

이들의 공중합체는 용융시 강한 stir-opalescence 현상이 일어났으며 액정구조는 Fig.6(a)에서 보여 주듯이 파라아세톡시벤조산의 함량에 관계없이 비등방성 영역에서 Schlieren texture등 전형적인 네마틱 구조를 나타내었으며 350°C 이상의 고온에서도 등방성영역이 존재하지 않는걸로 보아 넓은 범위에서 액정영역이 존재하고 있음을 알 수 있었다.

Fig.6(b)은 PHNA공중합체를 이방성영역에서 전단력을 준 후 물에 급냉시킨 것으로 전단력을 준 방향(화살표 방향)으로 배향된 구조를 나타내었다.

섬유 특성

방사된 섬유를 열기계분석(TMA)으로 열적거동을 조사한 결과 Fig. 7에서와 같이 유리전이 및 섬유의 연화에 의한 치수변화를 관찰할 수 있었는데 옥시벤조일 함량에 따른 유리전이 온도 및 연화점은 Table 2와 같다.

Fig.8의 X선 회절 곡선 및 Fig.9의 X선 회절모양은 액정 단독 중합체와 공중합체의 결정형성 정도를 나타낸 것이다.

Fig. 8(a)의 경우는 자오선 방향에서 (b)의 경우는 적도에서 조사한 회절곡선으로 여기서 보면

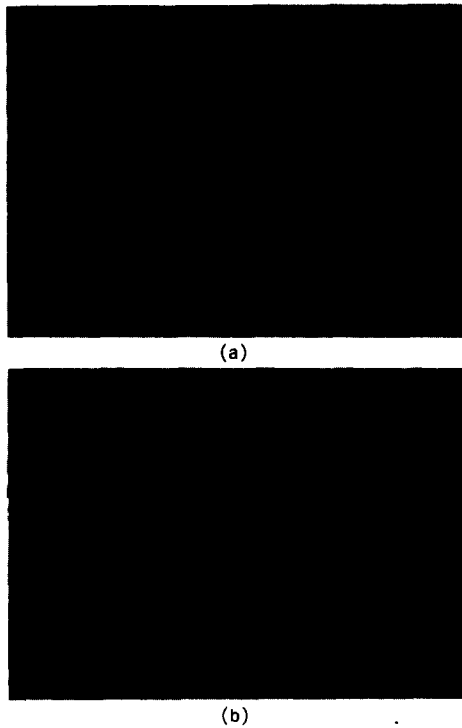


Fig. 6. Polarizing photomicrographs of PHNA 50 copolyester at 300°C (a), oriented structure by quenching sheared (arrow) PHNA 50 nematic melt to film (b) (Mag:200X).

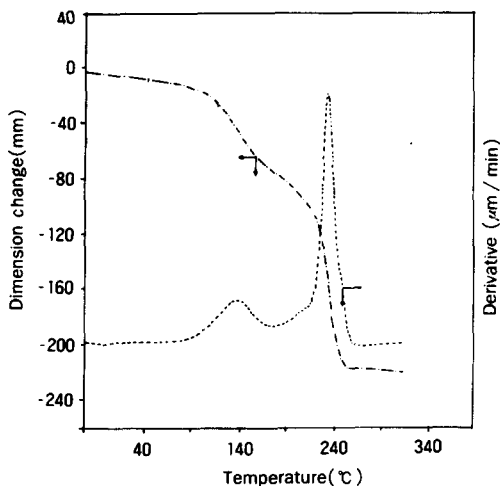


Fig. 7. TMA thermogram of PHNA 50 copolyester fiber.

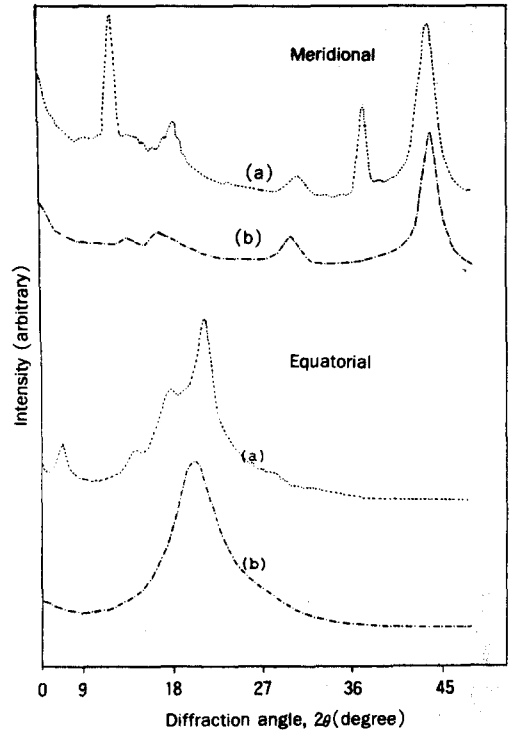
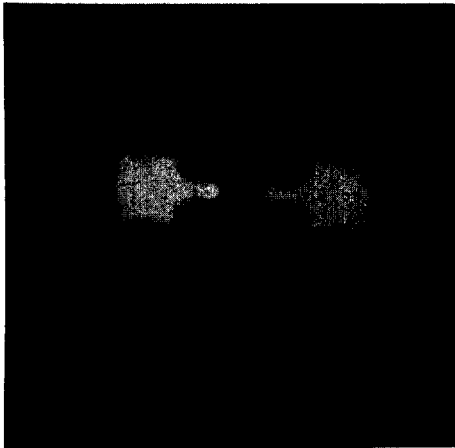


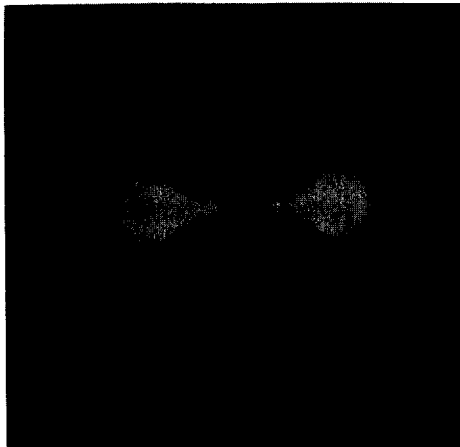
Fig. 8. X-Ray scattering curves of PHN homopolymer (a), PHNA 50 copolymer (b) fibers.

단독중합체인 경우 결정면들의 피크가 잘 나타나고 있는 반면 공중합체인 경우 어느정도 3차원적 질서가 있음을 알 수 있다. Fig. 9의 경우에서도 단독중합체(a)의 경우 결정면들이 뚜렷이 나타나고 있는 반면 공중합체(b)의 경우는 배향된 모습을 보여주고 있다.

Fig. 10은 공중합체(a)와 단독중합체(b) 섬유 절단 단면을 보기 위해 주사 전자현미경을 관찰한 것인데 단독중합체인 경우 절단 단면을 보면 섬유의 장축방향으로 평행하게 배열된 미세한 침상 피브릴로 구성되어 있는 반면 공중합체인 경우 섬유의 피브릴 형태가 좋지 않았다.



(a)



(b)

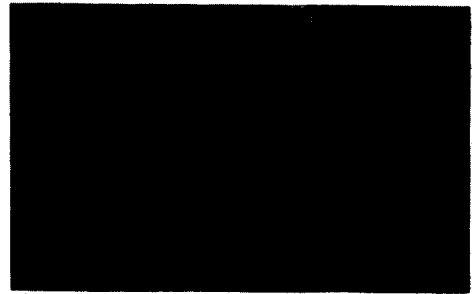
Fig. 9. X-Ray diffraction patterns of PHN fiber(a), PHNA fiber(b).

결 론

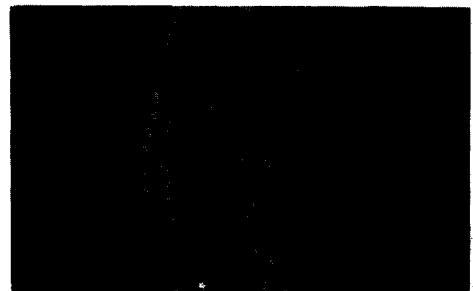
이상의 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 구조적 변화에 의해 300℃ 이하에서 성형 가능한 전방향족 폴리에스테르를 제조할 수 있었으며 PHNA50의 경우 단독중합체보다도 약 100℃ 가량의 전이온도 저하가 있었다.

2. 유리전이온도는 공중합에 의해 떨어졌으며 옥시벤조일 함량이 60%일 때 최소값을 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 10. Tensile fractured surface of PHNA fiber(a), and PHN fiber(b).

3. 공중합에 의해 섬유허성능이 용이해지나 중합체의 결정형성능이 상대적으로 좋지 못하였다.

4. 섬유의 피브릴 형성이 공중합에 의해 저하되었다.

참 고 문 헌

1. W. J. Jackson, Jr. and H. F. Kuhfuss *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043(1976).
2. G. W. Calundann and M. Jaffe, *Proc. Robert A Welch Found. Conf. Chem. Res.*, **26**, 247 (1982).
3. W. J. Jackson, *Br. Polym. J.*, **12**, 154(1980)
4. J. J. Kleinschuster(Dupont), U. S. Patent 3,991,041(1976)
5. J. Majnusz, J. M. Catala, and R. W. Lenz, *Eur. Polym. J.*, **19**, 1043(1983).

6. W. R. Krigbaum, H. Hakemi, and R. Kotek, *Macromolecules*, **18**, 965(1985).
7. M. Prasadarado and E. Pearce, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1669(1982).
8. W. J. Jackson, J. C. Morris: G. B. P 2,002,404 (U. S. P. 4, 169,933)
9. C. R. Payet, U. S. Patent 4,159,365(1979).
10. J. R. Schaefgen, R. R. Luise, J. J. Kleinschuster, and T. C. Pletcher., B. Patent 507, 207
11. W. J. Jackson, G. G. Gebeau, and H. F. Kuhfuss, U. S. Patent 4,153,799
12. L. Strzelecki and D. V. Luyen, *Eur. Polym. J.*, **16**, 299(1980).
13. R. W. Lenz and J.-I. Jin, *Macromolecules*, **14**, 1405(1981).
14. J.-I. Jin, S. Antoun, C. Ober, and R. W. Lenz, *Brit. Polym. J.*, **12**, 132(1980).
15. W. J. Jackson and J. C. Morris, U. S. Patent 4,181,792(1980).
16. W. G. Calundann, H. L. Davis, F. J. Gorman, and R. M. Mininni(Celanese), U.S.Patent 4, 067,852(1978)
17. W. G. Calundann, U. S. Patent 4,161,470 (1979): 4,185,996(1980):4,256,624(1981)
18. E. R. Gorge, R. S. Porter, and A. C. Griffin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 27(1984).
19. W. R. Krigbaum and J. Watanabe, *Polymer*, **24**, 1299(1983).
20. Y. Abe, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **18**, 93(1943).
21. Barbara Crossland, Graham J. Knight, and William W. Wright, *Br. Polym. J.*, **18**, 371(1986).