

전방향족 폴리에스테르

II. 페닐하이드로퀴논 단위를 가지는 전방향족 공중합폴리에스테르

윤 병 숙 · 김 갑 진 · 조 재 환* · 손 태 원*
경희대학교 섬유공학과 · *한국과학기술연구원 섬유고분자연구실
(1989년 7월 20일 접수)

Wholly Aromatic Polyesters

II. Copolyesters with Phenylhydroquinone Moiety

Byung-Sook Yun, Kap-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 : 페닐하이드로퀴논에 바이페닐 디카르복실산과 나프탈렌디카르복실산을 적절한 몰비로 하여 용융중축합에 의해 전방향족 공중합 폴리에스테르를 합성하였다. 이들의 열적성질을 열시차분석, 열중량분석, 열기계분석으로 조사하였으며 액정구조를 편광현미경으로 관찰하였다. 또한 이들의 중합물을 용융방사한 후, X선회절 및 주사전자현미경을 이용하여 섬유의 결정도와 미세구조를 관찰하였으며 인스트론을 이용 섬유의 기계적 성질을 조사하였다. 이들 공중합물의 액정발현 온도는 단독중합물 보다 낮았으며 PHNB 40일 때 275℃로 공중합물 중 가장 낮았으며 단독중합물 보다 약 100℃가량의 전이온도 저하가 발생하였다. 대부분 공중합물들은 섬유형성능이 좋았으며 섬유의 구조는 미세한 침상 피브릴 혹은 테이프 형태로 나타났다. 단독중합물 보다 결정형성능은 저하되었으나 섬유의 기계적 성질은 다소 우수한 것으로 판단된다.

Abstract : Wholly aromatic copolyesters were synthesized by melt polycondensation from phenylhydroquinone, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid p, p'-biphenyldicarboxylic acid, and their thermal properties were investigated by using DSC, polarizing microscope, TGA and TMA. The fiber morphology of the copolyesters was observed by using SEM and X-ray diffractometer, and fiber mechanical properties were investigated by Instron. These copolyesters formed turbid melts that showed strong stir-opalescence and nematic texture at the broad anisotropic region. The change of the solid-nematic transitions according to the copolymer compositions showed a eutectic point in the vicinity of the biphenyl content of 40 wt %, but the isotropic transition point could not be seen up to 330℃. All of the copolyesters exhibited good spinability in anisotropic phase and their fiber's morphology was fibrillar structure, and good mechanical properties in tensile test.

서 론

전방향족 열방성 단독 중합체는 용융온도가 너무 높아 범용성 고분자에 이용되고 있는 기존의 압출기 혹은 방사기에 사용하기가 힘들다.^{1,2} 따라서 이러한 높은 가공온도를 필요로 하는 전방향족 열방성 중합체의 구조를 변화시켜서 가공온도를 적절히 조절하는 연구가 다양한 방법으로 진행되고 있다.^{3~8}

현재 시험생산이 되고 있는 것은 다음과 같은 4가지 종류의 분자구조적 특징을 갖는 고분자물이다. 즉 (1) 바이페닐기 (2) 나프탈렌기 (3) 비강직쇄기 (4) 페닐렌유도체기 등을 일부 함유한 고분자물이 가공하기에 용이한 융점을 갖는다. 대체적으로 고분자물의 융점이 250~350℃ 사이에 있도록 설계하는 것이 적절하며 일부 규칙성이 파괴되거나 섬유의 물성이 저하되는 것은 감수해야 한다.

본 실험에서는 페닐하이드로퀴논에다 나프탈렌 및 바이페닐 디카르복실산을 적당한 몰비로 공중합하여 공중합체의 열적거동과 결정화 거동을 조사하였으며 이들 공중합물을 용융방사에 의해 섬유를 제조하여 공중합에 따른 미세구조 및 기계적 성질을 검토하고, 용융가공이 용이하며 물성이 우수한 공중합물의 조성비를 구하고자 하였다.

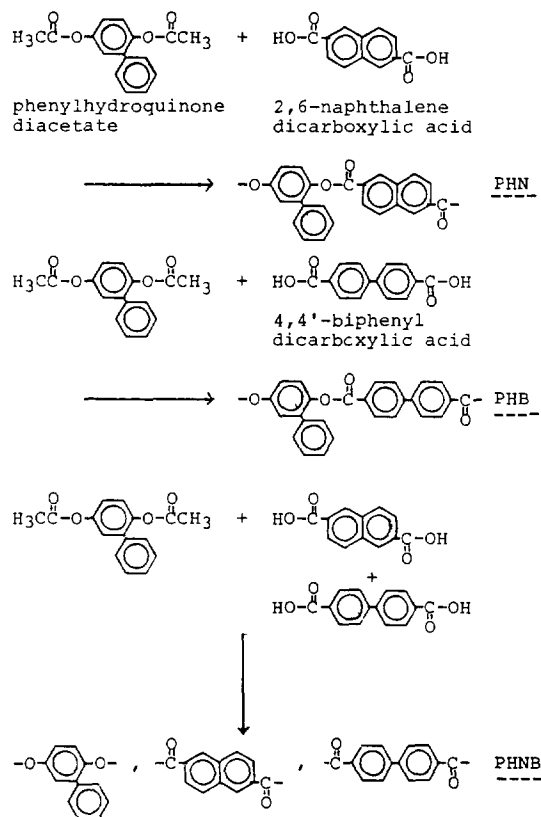
실 험

단량체의 제조

페닐하이드로퀴논 디아세테이트는 페닐하이드로퀴논 59.9g(0.32mole)과 무수초산 67ml(0.71-mole)을 0.2ml의 황산 촉매하에 128℃에서 3시간 동안 가열, 환류시켜 합성하였으며 석유에테르로 재결정하였다. 합성된 단량체의 수득률은 62%였으며 융점은 73℃로 문헌치와 일치하였다.⁹

중합 및 방사

Scheme 1과 같이 페닐하이드로퀴논 디아세테이트, 나프탈렌디카르복실산, *p,p'*-바이페닐디카르복실산을 2구 중합 플라스크에 일정 비율의 몰비



Scheme 1. Synthesis of Wholly Aromatic Polyesters.

로 투입한 후 질소가스를 중합 플라스크로 통과시키면서 sand bath를 이용하여 가열하였다. 공중합비에 따라서 약간의 차이가 있지만 대부분 300℃ 부근에서 초산이 발생했으며 이를 질소기류의 유출관을 통하여 제거시켰다. 이 때 기계 교반기를 사용하여 천천히 교반을 시켰으며 300~340℃ 사이에서 2.5~3.5시간 동안 중합을 실시하였다. 그 후 질소 유입을 중지시키고 약 4 torr의 진공하에서 2~3시간 더 반응시킨 후 중합을 종료하였다.

본 연구에서 중합체의 합성에 사용한 중합조건은 Table 1과 같다.

중합체의 방사는 노즐직경 0.3mm(L/D=2)을 갖는 방사장치를 이용하여 방사온도 330℃, 질소 압력 200psi에서 사출시켰으며 권취속도를 30m/min으로 하였다. 방사 인장비(spin-stretch factor)

Table 1. Description of Aromatic Polyesters and Polymerization Conditions

Code	Monomers Feed(mole %)			Reaction	Vacuum(0.4 torr)	η_{inh} (dl / g)
	PHQ	NDA	BPA	Temp(°C) / Time	Temp(°C) / Time	
PHN	50	50	—	320 / 4.0hr	—	insoluble
PHNB 25	50	37.5	12.5	330-320 / 2.9hr	330 / 2.0hr	1.34
PHNB 40	50	30.0	20.0	330-300 / 2.7hr	284 / 3.0hr	1.64
PHNB 50	50	25.0	25.0	320-300 / 2.5hr	288 / 2.5hr	1.52
PHNB 60	50	20.0	30.0	340-300 / 3.5hr	292 / 3.0hr	1.77
PHNB 75	50	12.5	37.5	326-300 / 2.8hr	320 / 1.7hr	1.35
PHB	50	—	50	330-310 / 3.0hr	—	1.76

는 약 7 이었다.

측정방법

고유점도: 중합물을 1, 1, 2, 2-테트라크로로에탄과 파라크로로페놀을 무게비 60:40으로 혼합한 용매 100ml에 중합물 0.2g을 용해시킨 다음 30°C로 유지된 항온조 속에서 우벨로드 점도계로 측정하여 구했다.

공중합 폴리에스테르의 승온 및 강온시의 열적 거동을 조사하기 위하여 시차 주사열량계(Perkin-Elmer DSC-4)를 사용하였으며 승온 및 강온속도를 20°C / min으로 하였다.

액정개시온도는 가열판이 부착된 자이스사의 편광현미경상에서 커버 슬라이드에 용액을 주었을 때 시료가 용융되어 액정을 나타내는 온도를 액정개시온도로 측정했으며 중합체의 액정사진은 편광현미경(승온속도 20°C / min)을 사용하여 액정개시온도 이상에서 촬영하였다. 또한 이들 중합체의 열적 안정성을 조사하기 위하여 열중량분석기(Rigaku TGA)를 사용하여 질소기류하에서 측정하였다.

섬유의 연화점 및 유리전이온도는 열기계분석기(Dupont 1090에 부착된 973 TMA)를 사용하였다.

방사한 섬유의 결정성을 확인하기 위하여 Jeol사의 X선 회절장치(JDX-11)를 사용하였으며 니켈 필터를 사용한 40kV, 20mA의 CuK α 선을 이용하였다. 인장특성은 기록식의 용력-신장분석기(Instron, model 1123)를 사용하여 절단시의 하중

으로 부터 인장강도, 용력-신장곡선으로부터 신장(%), 초기 기울기로 부터 초기탄성을 구하였다.

방사한 섬유의 인장시 파단면내의 미세구조를 관찰하기 위하여 히타치사의 주사전자현미경(mod-el S-510)을 사용하였다.

결과 및 고찰

공중합물의 특성

Fig. 1의 (a), (b), (c)는 각각 PHN, PHB, PHNB의 열적 거동을 시차 주사열량계(DSC)로 측정한 것으로 단독중합체의 경우 PHN이나 PHB는 모두 380°C부근에서 흡열 피크가 존재한 반면 공중합체인 PHNB의 경우 280°C 부근으로 공중합에 의해 전이 온도가 떨어짐을 알 수 있으며 유리전이온도를 나타내는 Tg가 뚜렷하게 관찰되었다. 또한 냉각시 결정화 온도를 검토해 보면 PHN의 경우 281°C인 반면 PHB의 경우 353°C로 PHN이 PHB보다 무려 70°C 낮은 온도에서 까지 과냉각 현상이 나타남을 알 수 있었다. 이들 공중합물을 바이페닐과 나프탈렌 단위의 조성비에 따른 열적거동을 보면 Fig. 2, Fig. 3과 같다. 이 그림에서 보면 유리전이온도는 희미하게 관찰되었으며 승온시 용점부근에서 좁은온도 구간에 걸쳐 두 개의 흡열 피크가 관찰되었는데 이는 용융시 결정의 구조 및 크기가 바뀔에 따라 나타난 현상으로 추측된다. 또한 냉각시 결정화에 따른 발열피크와 승온시 용융으로 인한 흡열피크의 차이로 과냉각 정도를 관

찰해 보면 PHNB 25를 제외하고는 거의 비슷한 현상을 나타내었다.

이들 공중합물의 액정성을 관찰하기 위해 용점

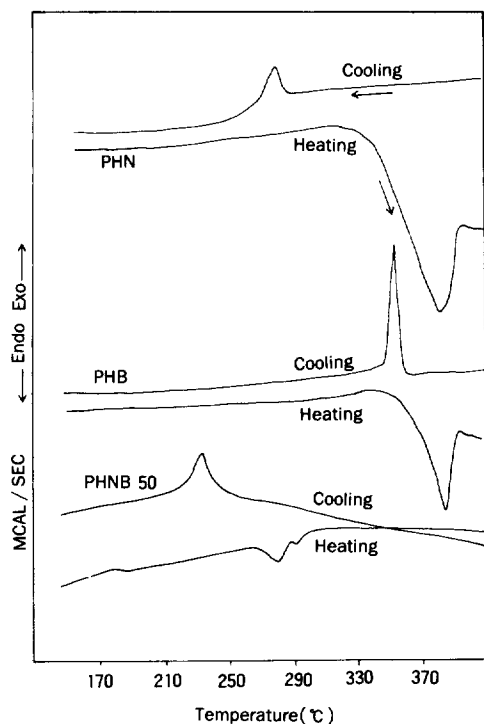


Fig. 1. DSC thermograms of polyesters having phenylhydroquinone moiety.

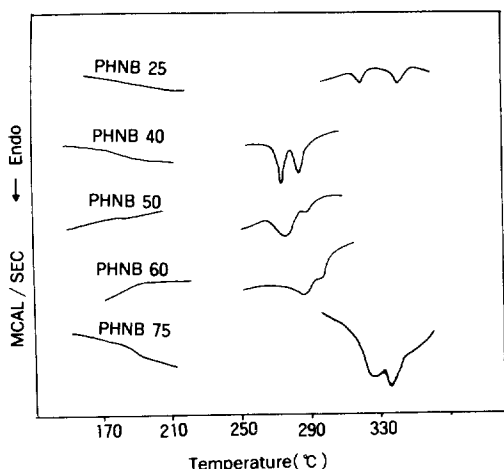


Fig. 2. DSC thermograms of PHNB copolyesters.

이상의 영역에서 용력에 의해 유백색의 빛을 발하였는데 이로 부터 이들 공중합물들이 모두 액정을 나타내고 있음을 알 수 있었으며 편광현미경을 이용하여 액정구조를 관찰한 결과 가는 실모양의 슬리렌 구조상을 보였으며 용력에 의해 액정구조가 배향됨을 알 수 있었다. 한편 등방전이온도를 관찰하기 위해 350°C까지 올렸으나 관찰할 수가 없었다.

Fig. 4는 공중합물의 대표적인 액정구조의 예로 PHNB 50을 비등방성 영역에서 찍은 사진인데 공중합 조성의 변화에 따른 액정구조의 변화는 관찰되지 않았으며 대부분 네마틱 구조상을 나타내었다.

이러한 사실로부터 용융 증축합으로부터 얻어진 PHN, PHB 단독중합물 및 나프탈렌 단위 및 바이페닐 단위의 조성비에 따른 PHNB 공중합물의 제반 열적 거동은 Table 2와 같으며 온도에 따른 상전이도는 Fig. 5와 같다.

여기에서 T_{kn} 은 편광현미경상에서 나타난 액정 개시온도인데 단독중합체의 경우 350°C에서도 용융이 되지 않았으며 약간의 변형만 관찰되었다. 그러나 공중합물의 경우 DSC상에서 나타난 용점보다 약간 높은온도에서 액정상이 관찰되었는데

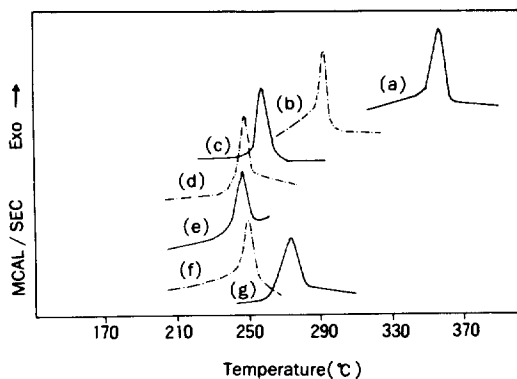


Fig. 3. DSC exotherms of crystallization of PHNB copolyesters on cooling : (a) PHB, (b) PHNB 75, (c) PHNB 60, (d) PHNB 50, (e) PHNB 40, (f) PHNB 25, (g) PHN.

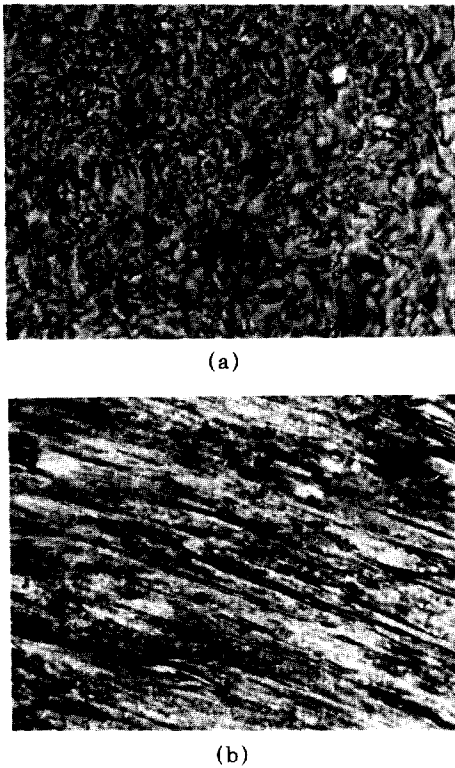


Fig. 4. Polarizing photomicrographs of PHNB 50 copolyester at 295°C (a), oriented structure by quenching sheared PHNB 50 nematic melt to film (b) ($\times 200$).

공중합 조성에 따른 DSC상의 거동과 거의 비슷한 경향을 나타내었다.

Fig. 6은 열중량분석기(TGA)를 이용하여 공중합체들의 열 안정성을 조사한 열중량 측정 곡선인데 이들은 450°C의 고온에서도 매우 안정하였으며 대부분 500°C 이상에서 급격한 분해를 나타내었다. 또한 이들에 대응하는 값인 Table 3에서 알 수 있듯이 공중합에 의해 PHN 단독중합 보다도 열분해속도가 늦은것으로 나타났다.

공중합물을 방사한 섬유는 기계적인 특성을 관찰한 결과 Table 4에서 보듯이 탄성을 10000Kg/mm²이상인 고탄성을 섬유의 제도가 가능함을 확인하였으며 반면 인장강도에 있어서는 고강도 섬유의 200Kg/mm²에 다소 미치지 못하고 있다. 이

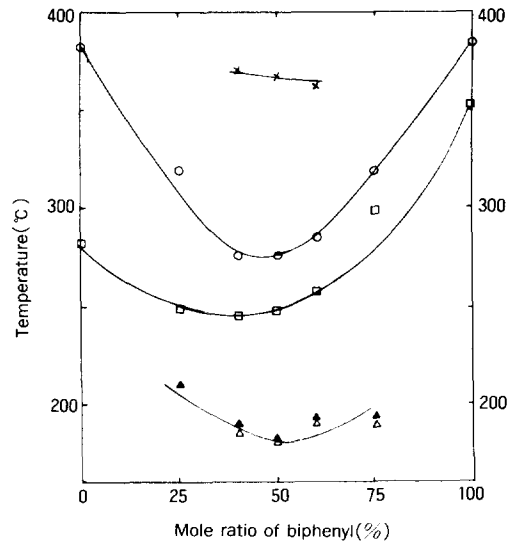


Fig. 5. Composition-Transition Relationships of PHNB Copolyesters. (Δ , glass transition; $\square$, crystallization on cooling; $\circ$, melting; $\times$, isotropization).

Table 2. Thermal Properties of Wholly Aromatic Polyesters (°C)

Code	T _g	T _{kn} *	T _{cr}	T _m	T _m -T _{cr}
PHN	—	350	281	382	101
PHNB 25	—	340	248	319,343	71,95
PHNB 40	184	297	245	275,283	30,38
PHNB 50	181	294	247	274,289	27,42
PHNB 60	189	310	257	284,295	27,38
PHNB 75	185	337	291	319,332	28,41
PHB	—	350	353	385	32

* Polarizing microscope(visually determined)

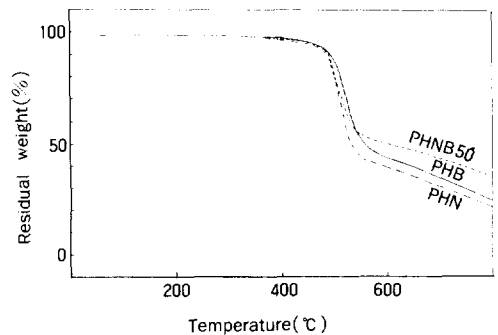


Fig. 6. TGA thermograms of PHN, PHB and PHNB 50 polyesters.

Table 3. Thermogravimetry at 20℃ / min Heating Rate in Nitrogen(℃)

Weight Loss (%)	Polyesters						
	PHN	PHNB 25	PHNB 40	PHNB 50	PHNB 60	PHNB 75	PHB
5	479	504	504	503	487	510	506
10	493	513	511	509	506	518	513
15	501	519	516	515	513	524	518
20	507	525	521	521	519	529	523
25	511	530	527	528	524	536	528
45	531	713	643	671	566	704	590

Table 4. Tensile Properties of PHNB Copolyesters

Code	Thermal*		Tensile		
	Tg (℃)	Ts (℃)	Strength (Kg/mm ²)	Elongat- ion (%)	Modulus (Kg/mm ²)
PHNB 25	210	328	71	1.4	7012
PHNB 40	190	272	169	2.1	14342
PHNB 50	180	278	102	1.9	9004
PHNB 60	192	290	82	1.5	15408
PHNB 75	192	321	92	1.7	5530

* TMA, fiber specimen.

는 상대적으로 분자량이 낮은 중합체를 사용했기 때문에 생각되며 원하는 강도를 얻기 위해서는 중합체의 분자량을 높이는 것이 필요하다. 또한 공중합체의 강도 및 탄성율이 단독중합체의 그것보다 다소 높은것은 구조적인 차이에서 오는 것도 있겠으나 분자량에 의한 차가 더 큰것으로 생각된다. 일반적으로 방향족 폴리에스테르에 있어서 단독중합체 경우가 공중합체의 경우 보다 분자쇄가 더 강직하여 높은 용융온도를 요구함으로 섬유제조시 더 많은 결점이 포함될 여지가 있다.

Fig. 7은 방사한 섬유를 열기계분석기(TMA)로 조사한 것인데 유리전이온도의 경우 시차주사열량계에 의한 유리전이온도와 거의 유사한 값을 나타내었으며 연화온도의 경우 편광현미경에서 관찰할 액정개시온도와 거의 유사하였다.

Fig. 8은 공중합물을 방사하여 얻은 폴리에스테르 섬유의 회절패턴을 적도방향에서 조사한 X선 회절 강도곡선으로써 뚜렷한 회절면에 의한 반사가 나타나지 않고 있으며 수개의 면이 합쳐진 상

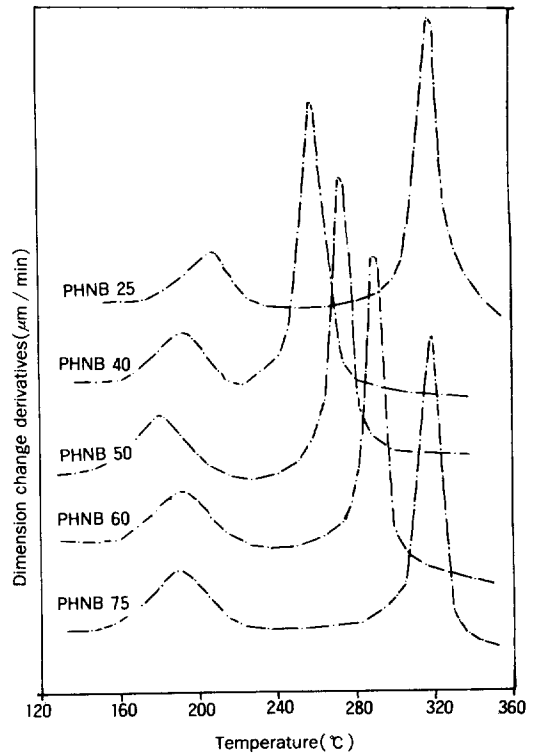


Fig. 7. TMA thermograms of PHNB copolyester fibers.

태의 회절강도 곡선만을 얻을 수 있었다. 여기서 보듯이 PHNB 공중합체 섬유의 결정형성이 PHN, PHB 단독중합체 섬유보다 다소 저하되어 있음을 알 수 있다. 이는 공중합체의 분자쇄가 단독중합체의 분자쇄보다 결정을 형성하기에 더 어렵다는 것을 의미하고 있다.

Fig. 9에서 보면 PHB 단독중합물의 경우 바이

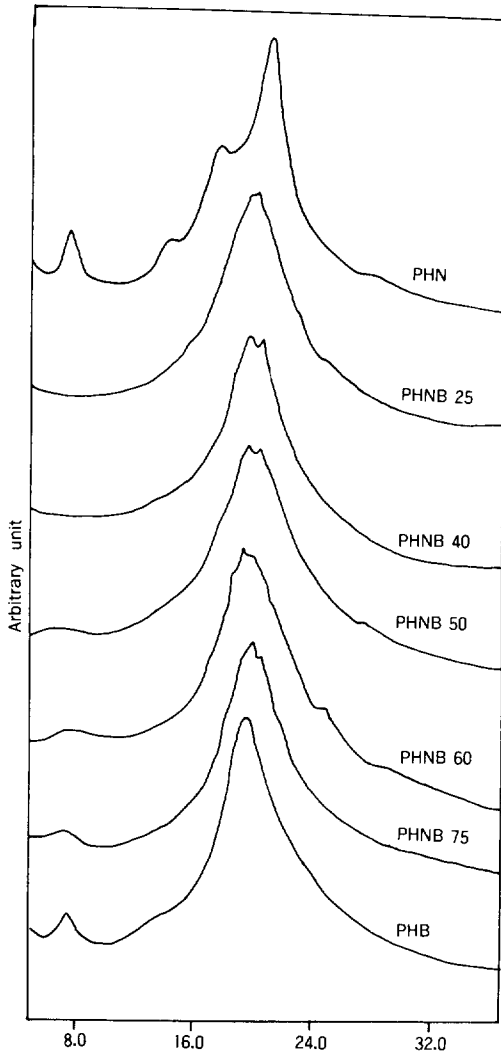
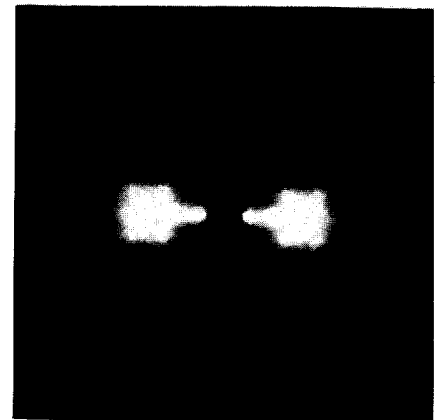


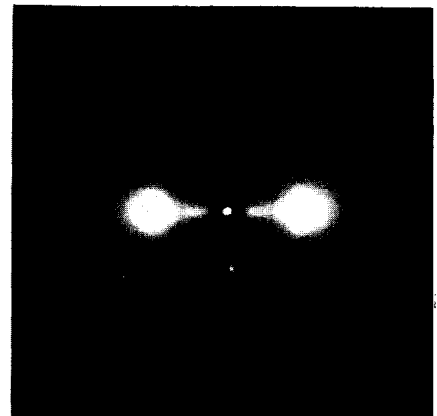
Fig. 8. X-ray diffractograms (equatorial) of PHNB copolyesters.

페닐에 의해 결정성이 매우 양호한 반면 PHN 단
 독중합물의 경우 나프탈렌 단위에 의해 결정성이
 다소 떨어졌다. 공중합물 PHNB의 경우 뚜렷한
 결정면 회절은 잘 나타나지 않았으나 규칙적인 측
 면구조를 갖고 있음을 알 수 있으며 섬유를 구성
 하는 분자쇄가 섬유축 방향으로 잘 배향되어 있음
 을 알 수 있었다.

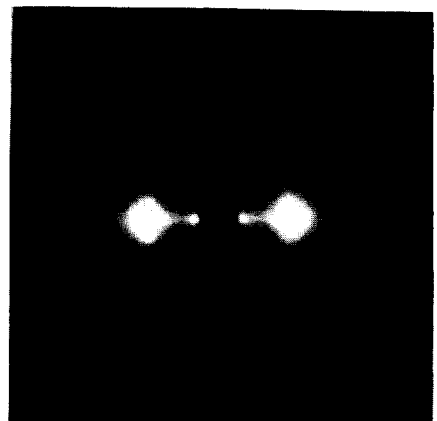
액정 고분자 섬유의 미세조직은 피브릴 다발을



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of PHB(a), PHNB 50(b), PHB(c) fibers.

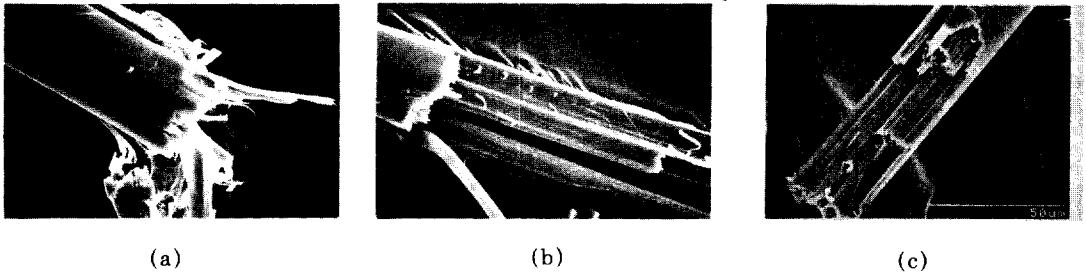


Fig. 10. Tensile fracture surface of PHNB copolyester (a) PHNB 40, (b) PHNB 50, (c) PHNB 60.

맞는 것이 특징이다. 특히 섬유가 겹질을 벗기듯이 벗겨지거나 인장에 의해 전단된 단면이 피브릴 구조 또는 테이프 형태를 한 구조가 관찰될 수 있는데, 본 실험에서 제조된 섬유에서도 그와 유사한 형태의 미세조직이 관찰되었다. Fig. 10은 공중합체 PHNB 섬유의 인장에 의한 파단면을 조사한 것으로 섬유내부의 피브릴형태가 다발로 섬유축과 평행한 방향으로 뭉쳐 있으며, 이 피브릴 다발 내에 아주 미세한 침상 피브릴이 존재하고 있음을 알 수 있다. 특히 이러한 침상피브릴화 정도가 많은 PHNB 60의 경우 다른 공중합물에 비해 탄성률이 가장 큰 값을 나타내었다. 따라서 위와 같은 사실로부터 탄성률이 큰 섬유를 제조하기 위해서는 고도로 배향된 침상피브릴을 형성하는 것이 필요하며 랜덤 공중합에 의한 결정화도가 낮은 것이 탄성률이 클것으로 추측된다.

결 론

이상의 여러가지 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1. 공중합에 의해 융점을 저하시킬 수 있었다. 특히 PHNB 40에서 융점이 가장 낮아 단독중합체보다 약 100℃가량의 융점저하를 가져올 수 있었다. 그리고 유리전이온도는 공중합 조성에 따라 변화하였다.
2. 이들 공중합물은 이방성을 띄었으며 이방성 영역에서 네마틱 액정상을 나타내었다. 그러나 등방화 온도는 매우 높았으며 측정이 불가능하였다.

3. 공중합물을 방사한 섬유는 단독중합체보다 결정성이 저하되었으나 배향성은 유지되었으며 섬유의 형성능이 양호하였다.

4. 섬유의 미세조직은 피브릴 다발 또는 테이프 형태였으며 인장 절단에 의한 단면은 미세한 침상 피브릴로 구성되어 있었다.

5. 섬유의 인장강도나 초기탄성은 매우 큰 반면 신도는 1~2%로 매우 낮았다.

참 고 문 헌

1. J. Economy, R. S. Storm, V.I. MatKovitch, S.G. Cottis, and B.E. Nowak, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2207 (1976).
2. V. Frisini, G. Levita, J. Landis, and A. E. Woodward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 239 (1977).
3. W. J. Jackson, Jr and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).
4. S. G. Cottis, J. Economy, and L.C. Wohrer, U.S. Pat. 3,975,487 (1976).
5. G. W. Calundann, U.S. Pat. 4,067,852(1978); U.S. Pat. 4,161,470 (1979); U.S. Pat. 4,185,966 (1980); U.S. Pat.4,256,624(1981).
6. T. S. Chung, *Poly. Eng. and Sci.*, **26**, 901 (1986).
7. A. J. East, et al, U.S. Pat. 4,330,457 (1982).
8. C. R. Payet, Ger. Offen. 2,751, 653 (1978).
9. Y. Abe, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **18**, 93 (1943).