

방향족 고리 함량이 공중합 액정 폴리에스터의 성질에 미치는 영향

박종률¹, 방문수^{1*}
¹공주대학교 신소재공학부

Effect of Aromatic Ring Content on the Properties of Liquid Crystalline Copolyesters

Jong-Ryul Park¹ and Moon-Soo Bang^{1*}

¹Division of Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University

요약 단위체로서 4-[4-(4-hydroxyphenoxy)butoxy]benzoic acid (HBBA)와 p-hydroxy benzoic acid (HBA)를 사용하여 직접 중축합방법에 의해 액정 공중합체를 합성하였다. 합성된 중합체의 구조와 성질은 ¹H-NMR, FT-IR, DSC, TGA, POM에 의하여 조사되었다. 연구결과에 의하면, 페놀/p-클로로페놀/1,1,2,2-테트라클로로에탄 (25/40/35=w/w/w) 내에서 측정된 중합체의 고유점성도 (η_{inh})는 0.77~1.60 dL/g로 측정되었으며, 중합체 P-80을 제외하고, 공중합체들의 전이온도와 액정상의 범위는 HBA의 양이 증가함에 따라 증가하였다. 중합체의 이러한 특성은 중합체 사슬의 불규칙성과 강직성이 증가하였기 때문으로 생각된다.

Abstract The liquid crystalline copolymers were synthesized through direct polycondensation using 4-[4-(4-hydroxyphenoxy)butoxy]benzoic acid (HBBA) and p-hydroxy benzoic acid (HBA) as monomers. The structure and properties for synthesized copolymers were investigated by ¹H-NMR, FT-IR, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry analysis (TGA) and polarizing optical microscope (POM). As result of investigations, inherent viscosities (η_{inh}) of polymers were measured as 0.77~1.60 dL/g in phenol/p-chlorophenol /1,1,2,2-tetrachloroethane (25/40/35=w/w/w). Except for P-80, the ranges of the transition and mesophase temperature of copolymers were increased with increasing the amount of HBA. These properties of polymers were presumably due to increasing of the irregularity and rigidity of polymer chains.

Key Words : chain rigidity, liquid crystalline polymer, mesogenic unit, polyester

1. 서론

열방성 액정고분자 (thermotropic liquid crystalline polymers)가 많은 연구진들의 관심의 대상이 되는 것은 액정상이 갖는 독특한 성질 때문이다. 특히 액정고분자 (LCP)를 범용 고분자와 비교해 보면, 화학적으로 저항성이 크며, 연소성이 낮고, 액정상태에서 점성도가 낮으며, 흐름방향으로 배향성이 좋고, 완화시간이 느리기 때문에 고체상태가 된 후에도 배향성을 그대로 유지하여[1-3] 섬유나 필름으로의 가공시, 가공성이 뛰어나고 제품의 기계적 성질이 우수한 등의 장점을 나타낸다.

이러한 특성을 이용하여 고성능 엔지니어링 플라스틱,

섬유 등으로 상업화되고 있다. 그러나 액정중합체의 우수한 열적, 기계적 성질에 비하여 열가공 측면에서의 어려움 등으로 높은 가격이 형성되어 타 재료와의 가격 경쟁면에서 불리한 입장에 있다.

중합체의 구조와 조성을 변화시켜서 가능한 한 액정성과 이들이 갖는 우수한 물성은 그대로 유지하면서 전이온도, 특히 녹는점을 낮추어 가공이 용이한 중합체를 합성하기 위하여 중합체의 구조에 따른 액정성 및 물성과의 관계를 꾸준히 연구해 오고 있다[4-6].

견고한 막대형 중합체의 녹는점을 낮추기 위한 방법으로 지금까지 다양한 방법들이 연구되어 왔다. 예를들어, 중합체에 유연격자를 도입[7,8]하거나, 비선형 구조를 부

*Corresponding Author : Moon-Soo Bang(Kongju National Univ.)

Tel: +82-41-521-9394 email: msbang@kongju.ac.kr

Received September 16, 2013 Revised (1st November 26, 2013, 2nd December 23, 2013) Accepted January 9, 2014

분적으로 삽입하는 방법[9,10]은 중합체의 전이온도는 충분히 낮출 수는 있으나, 중합체의 기계적성질을 떨어뜨리는 것으로 알려졌다.[11,12] 비대칭적으로 치환된 단위체를 사용하거나[13], 4-하이드록시벤조산이나 6-하이드록시-나프탈산과 같이 서로 다른 구조의 단위체들을 공중합시키면 녹는점을 크게 낮출 수 있다.[14,15]

또한, 열방성 액정중합체의 응용은 액정상의 안정성이 매우 중요하며, 이는 중합체 사슬의 강직성에 의존하기 때문에 액정상의 안정성을 위해서는 메소젠의 길이와 함량이 중요하게 된다. 따라서 본 실험에서는 서로 다른 길이의 메소젠들이 각각 다른 함량 갖도록 액정고분자를 설계하여, 이들 고분자들의 가공성을 향상시키기 위한 노력의 일환으로 주사슬에 유연격자로서 부틸렌기를 갖는 이 작용성 단위체를 합성하고, 이 단위체와 *p*-hydroxybenzoic acid (HBA)를 각각 다른 함량으로 공중합하여 HBA 함량에 따라 형성되는 메소젠의 함량에 따른 공중합체의 열적성질과 액정성에 대하여 조사하였다.

2. 실험

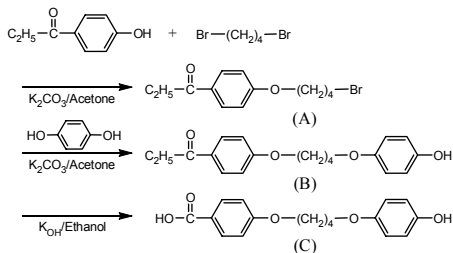
2.1 시약 및 기기

Ethyl 4-hydroxybenzoate, 1,4-dibromobutane, hydroquinone, *p*-hydroxybenzoic acid, pyridine은 Aldrich사 제품을 그대로 사용하였으며, thionyl chloride는 triphenyl phosphite와 함께 약 2시간 동안 환류 시킨 다음 증류하여 사용하였다.

합성된 화합물과 중합체의 구조분석은 IR spectrometer (Perkin Elmer Spectrum 1000)와 ¹H-NMR spectrometer (JEOL JNM-AL 300)로, 열분석 및 결정성 조사는 DSC (TA DSC Q20), TGA (TA TGA Q50), mp 측정기 (Fisher Scientific Co.)를 이용하였다.

2.2 단위체 합성

본 연구를 위한 단위체는 Fig. 1의 합성경로[15]에 따라 진행하였다.



[Fig. 1] Synthetic routes of monomers.

1) Ethyl 4-(4-(4-bromobutoxy)benzoate) (A)

1 L의 둥근 플라스크내에 에틸 4-하이드록시벤조에이트 40 g (2.41x10⁻¹ mole)과 디브로모부테인 415.8 g (1.93 mol) 넣고 아세톤 500 ml를 가하여 용해시킨 후 K₂CO₃ 39.9 g (2.89x10⁻¹ mol)을 넣고 강하게 교반시키며 16 h 동안 환류시켰다. 반응이 끝난 후 반응물을 실온으로 냉각, 생성된 염을 여과하여 제거하고 회전증발기로 아세톤을 증류, 제거한 다음 디브로모부테인을 감압 증류하여 제거하였다. 이렇게 얻은 기름상태의 생성물에 *n*-헥세인을 부어 생성물을 추출한 후, 냉동실에 수 시간 동안 방치하여 생긴 흰색의 결정을 여과하고 *n*-헥세인으로 재결정한 다음 실온에서 건조하여 흰색의 화합물을 얻었다. 이 생성물의 mp는 29.4 °C, 수율은 81.4% (56.0g)였다.

2) Ethyl 4-[4-(4-hydroxybutoxy)benzoate] (B)

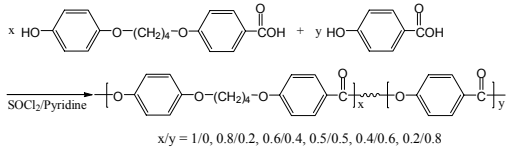
1 L의 둥근 플라스크에 화합물 (A) 50 g (1.66x10⁻¹ mol)을 넣고 아세톤 100 ml에 용해시킨 하이드로퀴논 182.8 g (1.66 mol)를 넣는다. 이 용액을 강하게 교반시키며 K₂CO₃ 35 g (2.53x10⁻¹ mol)과 Na₂S₂O₄ 소량을 넣고 15 h 동안 환류 되었다. 반응이 끝난 후 반응물을 실온으로 냉각하고 증류수 3000 ml에 부어 흰색의 침전을 얻었다. 이 침전물을 증류수로 수회 세척한 후 메탄올로 재결정하여 흰색결정의 화합물을 얻었다. 이 생성물의 mp는 108.8 °C, 수율은 87.5% (45.7 g)였다.

3) 4-[4-(4-hydroxybutoxy)benzoic acid] (C)

1 L의 둥근 플라스크에 화합물 (B) 40 g (1.21x10⁻¹ mol)을 넣고 560 ml의 에탄올에 용해시킨 후 KOH 40.76 g (7.27x10⁻¹ mol)과 Na₂S₂O₄ 소량을 가하고 강하게 교반하며 18 h 동안 환류 되었다. 반응이 끝난 후 반응물을 실온으로 냉각시키고 찬 증류수에 부어 생성된 흰색의 침전물을 증류수로 수회 세척한 후 메탄올로 재결정하여 흰색의 화합물을 얻었다. 이 생성물은 mp는 219.8 °C, 수율은 87.6% (32.1 g)였다.

2.3 중합체의 합성

본 연구에서 합성한 중합체는 단독중합체와 공중합체로서 direct polycondensation [16]에 의한 용액중합을 행하였고, 피리딘과 SOCl₂를 condensing agent로 사용하였다.



[Fig. 2] Synthetic route of polymers.

단위체 (C)에 의한 단독중합체의 합성의 경우를 예로 설명하면, 0 °C 얼음중탕 상에서 SOCl₂ 4.72 g (3.97x10⁻² mole)에 피리딘 40 ml (0.495 mole)를 천천히 가하고 20 min 간 반응시킨 후 얼음중탕을 제거하고, 실온에서 반응물을 강하게 교반시키며 피리딘 140 ml (1.73 mole)에 용해시킨 단위체 10 g (3.31x10⁻² mole)을 천천히 떨어뜨리고 30 min 동안 반응시켰다. 이 반응물을 80 °C의 기름중탕으로 옮겨 10 h 동안 반응시킨 후 메탄올에 떨어뜨려 침전물을 얻었고, 이를 메탄올과 증류수로 수회 세척한 후 아세톤으로 24 h 동안 속속젓하고 60 °C의 진공오븐에서 건조하였다. 이 생성물의 수율은 88.5% (8.3 g)였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단위체 및 중합체의 확인

합성된 단위체 및 중합체들은 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼에 의하여 합성을 확인하였다.

본 연구에서 합성된 중합체는 Table 1의 내용과 같이 중합체 중의 단위체인 p-hydroxy benzoic acid (HBA)의 mole%를 사용하여 P-HBA%의 형식으로 표기하였다.

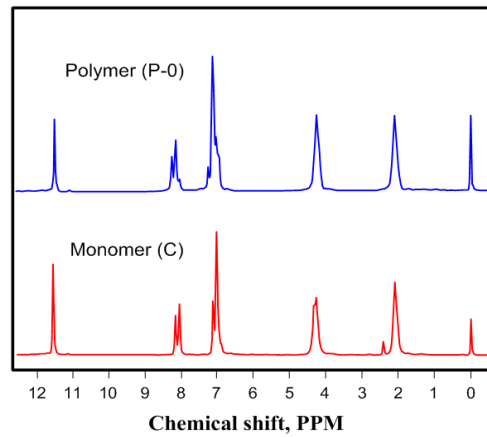
합성된 단위체 (C)의 경우, IR 스펙트럼 (KBr, cm⁻¹) : 3100-2500 (acid O-H), 3050 (Ar. C-H), 2900 (Al. C-H), 1660 (C=O), ¹H-NMR 스펙트럼 (CF₃COOD, ppm) : 2.1 (4H, -CH-), 4.3 (4H, -OCH₂-), 6.9-8.2 (8H, -C₆H₄-)의 피이크로서 구조를 확인하였다.

중합체 P-0의 경우, IR 스펙트럼에서 단위체 (C)에 있는 카르복시산의 카르보닐기의 1690 cm⁻¹와 하이드록시기의 3400 cm⁻¹의 흡수피이크가 사라지고 중합에 의하여 새로이 생성된 에스터 결합의 카르보닐기의 흡수피이크가 1720 cm⁻¹에서 관찰됨으로서 중합을 확인할 수 있었다. ¹H-NMR 스펙트럼에서는 중합체 각 그룹의 proton의 수와 면적비가 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 3에 단위체 HBBA와 이로부터 합성된 중합체 P-0의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었다.

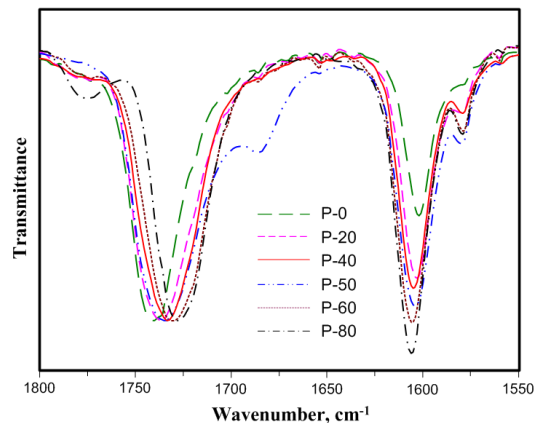
IR 스펙트럼 (KBr, cm⁻¹) : 3010 (Ar. C-H), 1725 (C=O), 1605 (Ar. C=C), 2900 (CH₂-O-Ar). ¹H-NMR 스

펙트럼 (CF₃COOD, ppm) : 2.1 (4H, CH₂), 4.2 (4H, OCH₂), 7.2-8.3 (8H, Ar).

Fig. 4는 본 연구에서 합성된 단위체 HBBA와 이로부터 중합된 중합체의 IR 스펙트럼의 C=O 그룹과 C=C 그룹을 나타내었다. 중합체의 HBA 함량이 많아질수록 1605 cm⁻¹ (Ar. C=C) 피이크가 커짐을 관찰할 수 있으며, C=O 피이크는 낮은 주파수쪽으로 이동됨을 확인하였다.



[Fig. 3] ¹H-NMR spectra of monomer(C) and polymer (P-0). (CF₃COOD)



[Fig. 4] IR spectra of polymers (KBr).

중합체들의 용액점성도는 Ubbelohde 모세관 점도계를 이용하였으며, 측정용매로는 페놀/ p-클로로페놀/1,1,2,2-테트라클로로에탄 (25/40/35 = w/w/w)을 사용하였다. 중합체들의 고유점성도 값은 0.77~1.60 dL/g으로 측정 되었음을 Table 1에서 보여 주고 있다.

[Table 1] Yields and Inherent Viscosities of Polymers

| Polymers | Monomer Compositions (%) | | yield (%) | η_{inh}^a |
|----------|--------------------------|-----|-----------|----------------|
| | HBBA | HBA | | |
| P-0 | 100 | 0 | 88.5 | 1.60 |
| P-20 | 80 | 20 | 83.4 | 1.28 |
| P-40 | 60 | 40 | 82.2 | 0.91 |
| P-50 | 50 | 50 | 80.9 | 0.82 |
| P-60 | 40 | 60 | 82.7 | 0.77 |
| P-80 | 20 | 80 | 85.5 | 0.84 |

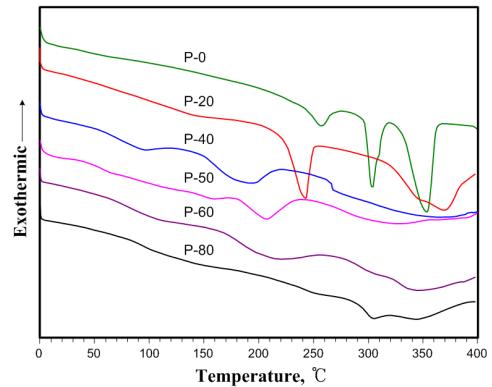
^a Inherent viscosities were measured at a concentration of 0.5 g/dL in a phenol/*p*-chlorophenol/1,1,2,2-tetrachloroethane (25/40/35 = w/w/w) at 40 °C.

3.2 중합체의 열적 성질

중합체들의 열전이 온도와 열역학적 파라미터 등의 열적성질은 질소기류하에서 10 °C/min의 가열과 냉각속도로 측정하였다. 열곡선에서 유리전이온도 (T_g)는 열곡선의 기울기 변화의 초기점을, 용융전이온도 (T_m)와 등방성전이온도 (T_i)는 열곡선 피이크의 최대점으로 정하였으며 Fisher-John's 녹는점 측정기와 편광현미경을 보조 수단으로 사용하였다.

Fig. 5과 Table 2는 중합체의 DSC 2차가열곡선과 이로부터 얻어 진 열역학적 데이터를 보여 주고 있다. 중합체들의 T_m 은 HBA 40% 함량까지의 중합체들은 감소하다가 그 이상의 중합체들은 다시 증가하였으며, 용융구간도 더 넓어지는 경향을 나타내었다. T_i 는 합성된 모든 중합체들이 300 °C 이상을 보이고 있으며, P-80를 제외한 중합체들은 넓은 등방성화온도 구간을 나타내었다. 이러한 열적 특성은 HBA의 함량이 증가함에 따라 사슬의 불규칙성이 증가하기 때문이며, 중합체 P-0과 P-80을 제외한 중합체들의 ΔT ($T_i - T_m$) 값은 100 °C 이상으로 넓은 액정상온도구간을 나타내었다. 이는 서론에서 언급하였듯이 중합체의 방향족 함량이 증가함에 따라 메소젠의 길이가 길어지고, 안정한 액정상을 갖는 것으로 볼 수 있다. 그러나 사슬의 지나친 강직성의 증가는 T_m 을 높이고, 액정상의 안정성을 떨어뜨릴수 있음을 중합체 P-80의 열분석으로부터 알 수 있다.

Table 3에 열안정성을 알아보기 위하여 thermogravimetry (TGA)으로부터 얻어 진 값들을 나타내었으며, TGA 측정은 질소 기류하에서 10 °C/min의 가열속도로 실온에서 700 °C까지 측정하였다. 합성된 모든 중합체들은 5wt%의 무게손실이 있는 초기분해온도가 400 °C 이상으로 안정한 열안정성을 나타내었다. 열분해 후 700 °C에서의 무게잔류율은 HBA를 많이 함유한 중합체일수록 더 큰 값을 나타내었다. 이는 방향족 함량이 많을수록 char의 생성량이 많음을 의미한다.



[Fig. 5] DSC thermograms of polymers.

[Table 2] Thermal Properties of Polymers

| Polymers | T_g (°C) | T_m (°C) | T_i (°C) | ΔT ($T_i - T_m$) | ΔH_m (J/mol) | ΔH_i (J/mol) |
|----------|------------|------------|------------|----------------------------|----------------------|----------------------|
| P-0 | - | 257.2 | 303.9 | 46.7 | 2.1 | 11.0 |
| P-20 | 62.1 | 242.5 | 343.4 | 100.9 | 18.3 | 8.5 |
| P-40 | 48.4 | 185.2 | 319.3 | 134.1 | 14.9 | 8.6 |
| P-50 | 53.8 | 207.5 | 322.0 | 114.5 | 10.8 | 4.3 |
| P-60 | 66.3 | 211.4 | 329.4 | 118.0 | 7.6 | 0.8 |
| P-80 | 75.4 | 303.8 | - | - | 1.8 | - |

[Table 3] Thermogravimetric analyses of polymers

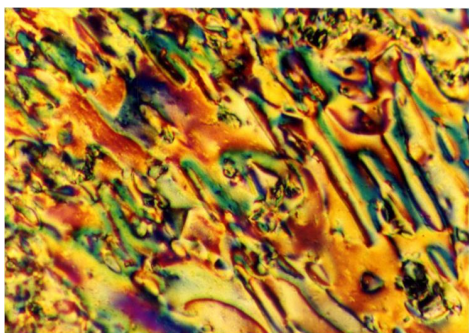
| Polymers | T_d^a (°C) | W_r^b (%) |
|----------|--------------|-------------|
| P-0 | 409 | 2.7 |
| P-20 | 404 | 6.1 |
| P-40 | 411 | 6.4 |
| P-50 | 406 | 9.6 |
| P-60 | 420 | 10.1 |
| P-80 | 416 | 11.8 |

^a Initial 5% weight loss temperature.

^b weight percent of residue at 700 °C.

3.3 중합체의 액정 성질

중합체의 액정성 여부 및 종류의 확인은 가열판이 부착된 편광현미경 (POM)으로 관찰하였고 현미경에 부착된 카메라로 액정상 texture를 촬영하였다. Fig. 6은 중합체 P-0의 편광현미경에서 관찰된 액정 texture를 보여 주고 있으며, 이외의 중합체들도 이와 유사한 모양의 thread-like 구조를 보여 주는 네마틱상의 액정중합체임을 확인할 수 있었다. 중합체들의 액정상은 Table 2의 T_i 값보다 훨씬 높은 온도까지 안정하게 유지되었다. Fisher-John's mp 측정기를 관찰해 본 결과에서도 300 °C 이상에서도 강한 stiro-palescence를 관찰할 수 있었다.



[Fig. 6] Photomicrographs of homopolymer (P-0). (magnification 200x)

4. 결론

본 연구는 중합체 사슬의 강직성을 높여 중합체의 열안정성과 안정한 액정상 온도구간을 얻기 위한 연구의 일환으로서, 이를 위하여 설계되고 합성된 액정 공중합체들은 공단위체로서 HBA를 사용하여 사슬의 강직성이 조절되었다. 합성된 중합체들은 0.77~1.60 dL/g의 고유점성도를 나타내었으며, HBA의 함량이 60%까지의 공중합체들은 단독중합체보다 더 낮은 열전이온도를 나타내었으며, 100 °C 이상의 넓고 안정한 액정상 온도구간을 나타내었다. 이는 중합에 사용된 공단위체가 사슬의 강직성과 불규칙성을 부여하기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 합성된 중합체들은 모두 400 °C 이상의 초기분해온도를 나타내는 열안정성이 양호한 중합체임을 알 수 있었다. 향후, 본 연구에서 얻어진 결과를 바탕으로 하여 열안정성이 우수하고 넓은 액정상 온도구간을 갖는 액정중합체의 특성을 활용하여 고강도의 가공성이 향상된 중합체 재료를 개발을 위한 연구를 이어 갈 것이다.

References

[1] A. Ciferri and B. Balenti, "Solution spinning of Rigid and Semi-rigid Polymers", in *Ultra-High Modulus Polymers*, Ed. A. Cifferi and I.M. Ward, *Applied Science Publisher*, London, 1979.

[2] W. J. Jackson Jr., and H. F. Kuhfuss, "liquid crystal polymers. I. Preparation and properties of p-hydroxybenzoic acid copolyesters", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, Vol. 34, pp. 3031-3046, 1975.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pola.1996.863>

[3] F. E. McFarene, V. A. Nicely and T. G. Davis, "Liquid Crystalline Polymers. II. Preparation and Properties of Polyesters Exhibiting Liquid Crystalline Melts", in *Contemporary Topics in Polymer Science*, Ed. E. M. Pearce and J. R. Schaefgen, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1977.
DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-6737-0_5

[4] T. S. Shung, "The Recent Developments of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers", *J. Polym. Eng. & Sci.*, Vol. 26, pp. 901-919, 1986.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760261302>

[5] Y. W. Kwon, D. H. Choi, and J. I. Jin, "Liquid Crystalline Aromatic Polyesters" *Polymer(Korea)*, Vol. 29, pp. 523-535, 2005.

[6] D. Y. Kim, "Main Chain Liquid Crystalline Polymers", *Polymer Science and Technology*, Vol. 2, pp. 415-423, 1991.

[7] A. Kaito, M. Kyotani, and K. Nakayama, "Orientation profiles in the strand of thermotropic liquid-crystalline polymer studied by polarized Fourier-transform infrared microspectroscopy" *Macromolecules*, Vol. 24, pp. 3244-3249 1991.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma00011a032>

[8] V. Frosini, G. Levita, J. Landis, and A. E. Woodward. "Broad-line NMR and dynamic mechanical behavior of some aromatic polyesters", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, Vol. 15, pp. 239-245, 1977.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1977.180150204>

[9] R. Cai and E. T. Samulski, "liquid crystals polyesters containing isophthalic acid", *Macromolecules*, Vol. 27, pp. 135-140, 1994.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma00079a020>

[10] M. S. Bang, D. S. Yoon, and J. K. Choi, "Synthesis and Properties of Semi-Flexible Aromatic Polyesters Containing Pentamethylene Group in Main Chain" *Elastomers and Composites*, Vol. 44, 436-441, 2009.

[11] A. Blumstein. "Liquid Crystalline Order in Polymers", Academic, New York, 1978.

[12] J. I. Jin, S. Antoun, C. Ober and R. W. Lenz, "Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters with Rigid or Flexible Spacer Groups" *Brit. Polym. J.*, Vol. 12, pp. 132-146, 1980.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pi.4980120403>

[13] L. Goodman, J. E. McIntyre, and W. J. Stimpson, *Brit. Patent* 989,553.

[14] B. W. Jo, K. Y. Sung, J. K. Choi, J. H. Chang and J. I. Jin, "Thermotropic Copolyesters Derived from p-hydroxybenzoic acid, naphthalenediol isomers and α ,

ω -bis(4-carboxy phenoxy)alkanes", *Polymer (Korea)*, Vol. 13, pp. 675-682, 1989.

[15] M. S. Bang, J. H. Chang, and B. W. Jo, "On the composites of engineering Plastics with Liquid crystalline polyesters(I)" *Polymer (Korea)*, Vol. 13, pp. 675-682, 1989.

[16] F. Higasi, T. Mashimo, and I. Takahashi, "Preparation of aromatic polyesters by direct polycondensation with thionyl chloride in pyridine" *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, Vol. 24, pp. 97-102, 1986.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1986.170240108>

박 종 료(Jong-Ryul Park)

[준회원]



- 2013년 2월 ~ 현재 : 공주대학교 대학원 신소재공학과 (공학석사과정)

<관심분야>

고분자합성, 고성능 고분자, 광기능성 액정화합물

방 문 수(Moon-Soo Bang)

[정회원]



- 1995년 8월 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 고분자공학전공 교수

<관심분야>

고분자합성, 고성능 고분자, 광기능성 액정화합물