

PET oligomer 와 p-acetoxybenzoic acid 중합체의 액정성에 관한 연구

박제기, 김환철, 최선호
전북대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서 론

현재에 사용되어지고 있는 고분자로서 폴리에스터는 가장 널리 사용되어지고 있는 소재의 하나로 그 응용분야가 아주 광범위하다. 폴리에스터 중에서 방향족 환으로만 구성된 방향족 폴리에스터(aromatic polyester 또는 polyarylate)는 내열성 및 기계적 강도가 우수하다.

액정 폴리에스테르 중 최초로 합성된 고분자는 p-hydroxybenzoic acid(HBA)를 축중합한 것이다. HBA는 Fig. 1과 같은 poly-p-hydroxybenzoate(PHBA)로 중합된다.

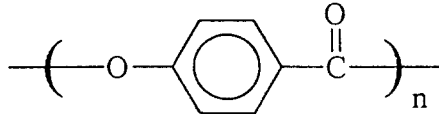


Fig. 1 Structure of poly-p-hydroxybenzoate(PHBA)

이 PHBA는 용융점이 650°C 정도로 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 용액에 의한 성형도 불가능하다.

이를 개선하기 위해서는 Fig. 2 처럼 polyarylate에 frustrated chain packing, flexible(aliphatic) link 또는 non-linear(rigid) link를 도입하여 co-polymer를 합성함으로써 가능하다고 알려져있다.

본 연구에서는 이 중에 flexible link를 도입하는 방법으로 중합도가 10정도인 poly(ethylene terephthalate)(PET)를 기준으로 p-acetoxybenzoic acid(ABA)와 공중합하여 공중합비율에 따른 고분자 물성의 변화를 고찰하였다.

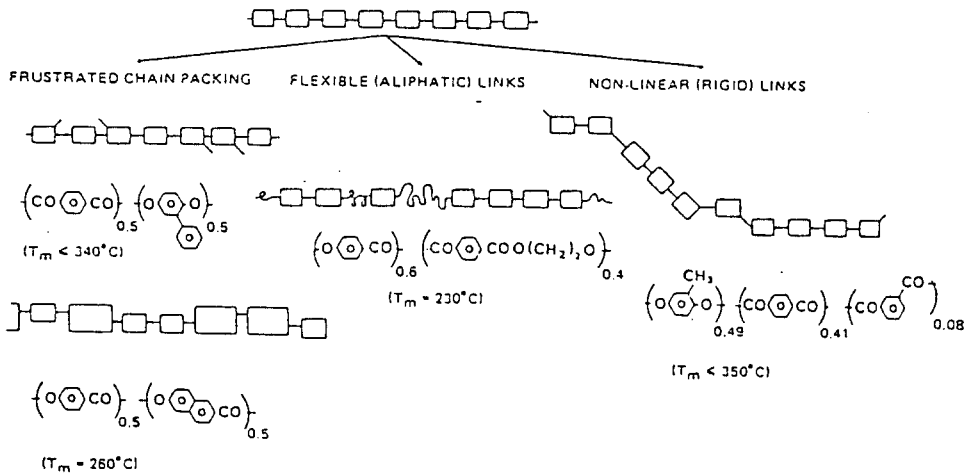


Fig. 2 Method of controlling thermal property in aromatic polyester¹

2. 실험

합성 : 중합도가 10정도인 PET oligomer(BHET)와 ABA의 Table 1. 과 같이 몰비율을 달리하며 일반 batch식 ester 중합장치를 사용하였다. 촉매로는 sodium acetate 0.2wt%를 사용하였고 중합조건은 260°C에서 1시간, 290°C로 승온하여 1시간 교반 후 30분간 천천히 감압하여 30mmHg에서 1시간 반응후, 다시 0.2mmHg까지 감압하여 1.5시간 축중합 반응 후, 310°C로 승온하여 0.5시간 동안 종결반응 하였다.

분석 : Bio-Rad FT-IR FTS 165를 사용하여 액정의 공중합성분의 비율에 따른 실제 조성의 변화를 비교하였다.

시차주사열량분석기(Dupont 2010 DSC)를 승온속도 10°C/min으로, 열중량분석기(Dupont 2050 TGA)를 승온속도 20°C/min으로하여 질소분위기하에서 공중합비율에 따른 열적성질의 변화와 열안정성을 관찰하였다.

공중합물의 결정의 거동을 알아보려고 가열판(Metler Toledo FP82HT hot stage)이 부착된 편광현미경(Nikon optiphot-M)을 사용하여 승온속도는 20°C/min으로 하여 온도에 따른 Light intensity의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

공중합물의 단량체인 ABA와 BHET의 중합 비율이 변화함에 따라 공중합물 조성의 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR의 스펙트럼을 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3은 BHET와 ABA의 공중합 비율이 10:2(B10A2)에서 2:10(B2A10)으로 바뀔 때 따라 1200cm^{-1} , 1064cm^{-1} , 760cm^{-1} peak의 상대적 성장이 확인되어지고 1460cm^{-1} methylene기의 흡수대가 상대적으로 감소되어지고 있다. FT-IR 스펙트럼의 분석결과 공중합물의 분자구조에 ABA의 함량이 증가함을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 BHET와 ABA의 공중합 비율이 10:10(B10A10)인 중합물의 220°C 와 240°C 에서의 편광현미경 사진으로 액정형성이 이루어짐을 알 수 있었고, 편광현미경의 관찰결과 BHET와 ABA 조성비율이 10:8(B10A8)에서부터 액정으로서의 열적거동을 관찰할 수 있었다.

열중량분석의 결과 ABA의 함량이 증가할수록 분해개시 온도가 점차 증가함을 알 수 있었고, 또한 residue의 양이 ABA의 함량이 증가할수록 증가하였다(Fig. 5). 방향족기의 함량이 증가할수록 열적 안정성이 개선되어지고 공중합물의 열안정성은 주쇄의 방향족기의 함량에 의존한다고 보여진다.

Fig. 6은 공중합 비율에 따른 DSC curve를 나타내는 것으로 공중합물의 열이력을 제거하여 얻은 2차 DSC curve이다. 공중합물의 BHET와 ABA 조성비율이 10:8(B10A8) 이상부터는 T_m peak가 줄어드는 것을 확인할 수 있는데, 이는 액정 형태의 열적거동을 하므로 결정으로 남아있는 부분이 증가하기 때문으로 생각되어진다.

Metler Toledo FP90 Contral Processer를 사용하여 편광현미경으로 관찰되어지는 액정의 광량의 측정치를 도식화한 것이 Fig. 7이다. ABA의 조성비율이 증가함에 따라서 T_m 이후의 광량(Light intensity)이 높게 나타나는 이유는 결정이 T_m 에서 완전하게 녹지 않고 액정고분자로서의 열적거동을 보이는 것에 기인하는 것이다. BHET와 ABA 조성비율이 8:10(B8A10)이 되는 공중합물에서 현저한 증가를 보이고 있다. 이는 고분자의 결정이 T_m 이상에서 어느 정도 유지되려면 ABA의 조성비율이 그 이상이 되어야함을 보이는 것으로 볼 수 있다. 그리고 DSC curve에서의 용융온도와 거의 일치함을 알 수 있었다.

4. 결 론

여러 BHET와 ABA의 공중합 비율이 다른 공중합 고분자를 제도하여 그 물성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

제조된 공중합물의 용융온도는 약 210°C 정도이고, 그 중에서 ABA의 조성비율이 약 40% 이상되는 것부터 열방성 액정 폴리에스테르로서의 열적 거동을 보이기 시작했다. 그리고

BHET와 ABA 조성비율이 8:10(B8A10)이 되는 중합물에서 부터 ABA의 함량이 증가할수록 용융온도보다 높은 온도에서의 결정의 유지가 잘되어짐을 알 수 있었다. 열중량분석결과 공중합물에서의 ABA의 함량이 증가함에 따라 열안정성이 개선되었다.

참 고 문 헌

1. P. Goffin and Michael K. Cox, British polymer J., Dec., 147 (1980)
2. W. J. Jackson, Jr. and H. F. Kuhfuss, J. polym. science, 2043 (1976)
3. James economy, R. S. Sorm, V. I. Matkovich, S. G. Cottis, and B. E. Nowak, J. polym. science, 14, 2207 (1976)
4. W. Jerome Jackon, British polymer J., Dec., 154 (1980)
5. J. M. Wood, Plastics, 37, 119 (1986)
6. N. A. Plate, "Liquid Crystal Polymers", Plenum Press, New York and London, 1993

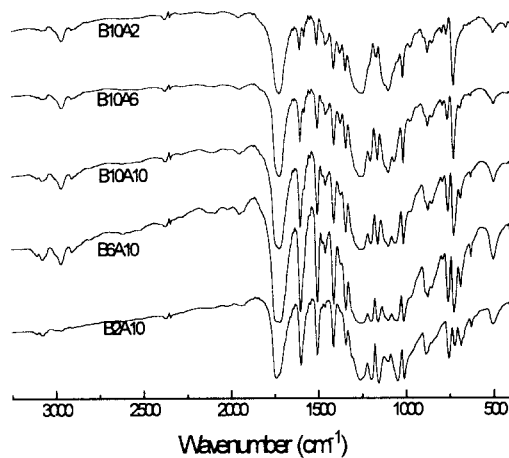


Fig. 3. FT-IR spectrums of co-polyester

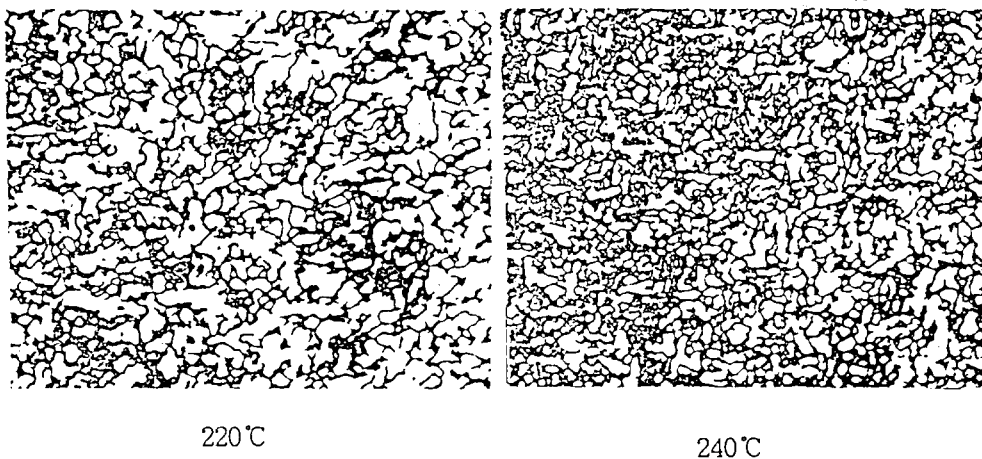


Fig. 4. Potograph of co-polyester

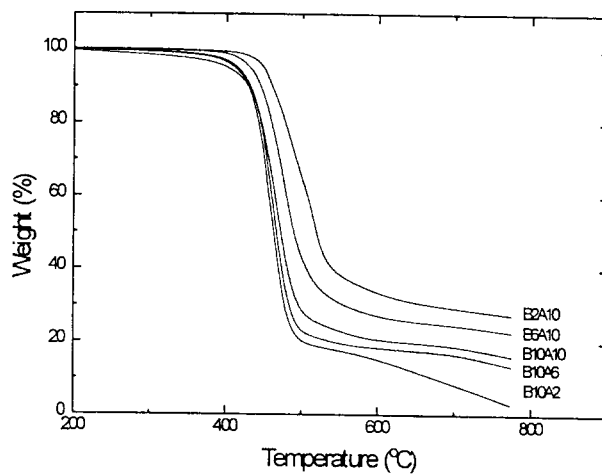


Fig. 5. TGA curve of co-polyesters. (Heating rate 20°C/min.)

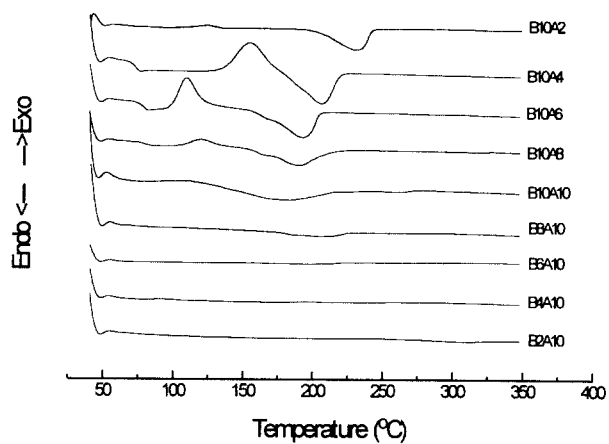


Fig. 6. DSC curve of copolyesters (Heating rate 10°C/min)

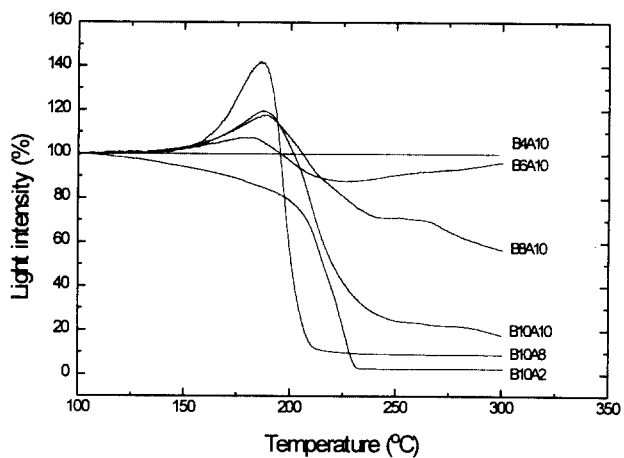


Fig. 7. Light intensity(%) vs temp. for co-polyesters