

## 비페닐렌구조가 액정중합체의 성질에 미치는 영향

육경창·신대윤\*·신희철·김완영

전북대학교 공업화학과

\*조선대학교 환경공학과

(1992년 1월 16일 접수, 1992년 3월 26일 채택)

### Effects of Biphenylene Structure on the Properties of Liquid Crystalline Polymer

Gyeong-Chang Yug, Dae-Yewn Shin\*, Hong-Chul Shin, and Wan-Young Kim

Dept. of Chemical Technology, Chonbuk National Univ., Chonju 560-756, Korea

\* Dept. of Environmental Engineering, Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea

(Received January 16, 1992, Accepted March 26, 1992)

**요 약 :** 테레프탈산, 비페닐 디카복시산과 히드로퀴논을 용액중합하여 전방향족 액정 폴리에스테르를 합성하고 테레프탈산과 비페닐 디카복시산의 몰비가 액정중합체의 열적성질, 열안정성 및 메소상의 구조에 미치는 영향을 DSC, TGA, 편광현미경 및 X선회절기로 조사하였다. 본 연구에서 합성한 중합체는 모두 열방성 액정중합체였고 네마틱 액정상을 나타내었으며, 용융온도 및 등방화온도는 중합체중의 비페닐렌구조가 증가함에 따라 약간씩 증가하였다. 또한 중합체의 열안정성은 중합체중의 비페닐렌구조가 증가함에 따라 개선되었으며, 비페닐렌구조를 가지는 중합체의 결정도는 상당히 높아서 약 33% 정도로 나타났다.

**Abstract:** Aromatic liquid crystalline polyesters were synthesized from terephthalic acid(TPA), biphenyl dicarboxylic acid(BPA) and hydroquinone(HQ) by solution polymerization. Effects of TPA/BPA ratio(by mole %) on the thermal properties, thermal stability and textures of mesophases were investigated with DSC, TGA, cross-polarized microscopy and X-ray diffractometer. The synthesized polymers in this study were thermotropic and showed nematic textures. Melting temperature( $T_m$ ) and isotropization temperature ( $T_i$ ) of polymer increased and thermal stabilities of polymer were improved with the content of BPA. Most of the polymers in this study had crystallinity more than 30%.

### 1. 서 론

액정용액상태에서 방사한 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드)인 Kevlar가 뛰어난 기계적 물성과 열적성질을 가지고 있다는 것이 발표[1, 2]된 이래로 액정중합체에 대한 많은 연구가 진행

되고 있다. 특히 열방성 액정중합체는 유방성 액정중합체인 Kevlar와는 달리 용매제거의 후처리가 필요하지 않고 내화학성이 우수하여 관심이 집중되고 있다. 그러나 열방성 액정중합체는 중합체 자체의 견고도, 선형성 및 대칭성으로 인하여 유리전이온도와 용융온도가 너무 높아서 사출성형하기가 곤란한 단점을 가지고 있

으므로 여러가지 방법으로 가공성을 개선하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

액정중합체에 비페닐렌구조를 도입하면 메소겐의 길이를 증가시킬 뿐만 아니라 중합체의 강직성을 증가시켜 열안정성을 우수하게 하므로 비페닐렌구조를 가진 중합체에 대한 연구[3-10]가 많이 보고되었다. Cottis등[3]은 테레프탈산과 비페놀 p-히드록시 벤조산과 무수초산으로부터 용융중합으로 공중합체를 제조하고 중합체의 결정성 및 용융온도에 대하여 보고하였으며, Jo등[4]은 decylene 유연쇄와 비페닐렌구조를 가지는 공중합체가 메소상이 116°C의 범위에서 나타나며, 이는 중합체가 긴 강직성 메소젠기를 가져서 메소상이 열적으로 안정하기 때문이라고 보고하였다. 또한 Lenz등[5]은 클로로히드로퀴논과 테레프탈산으로부터 중합체를 합성하고 클로로히드로퀴논을 여러가지 비스페놀류로 대체하면서 액정성을 파괴하지 않는 비스페놀의 양을 조사하였는데, p,p'-비페놀디올은 모든 조성에서 액정상을 파괴하지 않는다고 보고하였으며, Polk등[6]은 중합체의 조성중에 o,o'-비페닐렌구조를 가지는 공중합체를 합성하고 열적성질과 형성하는 액정상에 대하여 보고하였다.

본 연구에서는 p,p'-비페닐 디카르복시산과 테레프탈산 및 히드로퀴논을 용액중합하여 강직성 막대구조인 비페닐렌구조를 가지는 공중합체를 합성하고, 공중합체중의 비페닐렌구조의 양이 열적성질, 열안정성 및 메소상의 구조에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시 약

히드로퀴논(이하, HQ)은 Jassen사의 1급시약을 승화정제하여 사용하였으며, 테레프탈산(이하, TPA)과 p,p'-비페닐 디카르복시산(이하, BPA)은 Aldrich사의 것을 그대로 사용하였다. 산염화물의 제조시약인 티오닐 클로라이드는 Junsei사의 1급시약을 트리페닐 포스파이트와 함께 2시간동안 환류시킨 후 회전진공증발기에서 증류하여 무색의 유분을 응축 사용하였다. 또한 중합용매인 1,1,2,2-테트라 클로로에

탄은 Yakuri사의 1급시약을 CaH<sub>2</sub>와 48시간동안 환류시킨 후 유분을 응축하여 사용하였고 피리딘은 Wako사의 것을 KOH존재하에서 5시간동안 환류하여 증류사용하였다.

### 2.2. 산염화물의 합성

TPA와 BPA를 각각 0.3mol씩 취한 후 디메틸포름아미드(DMF) 2ml를 가하여 티오닐 클로라이드 100ml를 넣고 5시간동안 교반하면서 환류시킨 다음 잔존하는 티오닐 클로라이드를 아스피레이터로 제거하고 석유에테르로 세척전조하여 TPA와 BPA의 산염화물을 얻었다.

### 2.3. 중합체의 합성

질소분위기하에서 100ml 둥근바닥 플라스크에 TPA의 염화물과 BPA의 염화물의 mol비를 변화시킨 혼합물을 TCE 12ml에 녹인다음 교반하면서 10mol% 과잉의 HQ를 TCE 3ml와 피리딘 10ml에 녹인 용액을 서서히 가하여 85°C에서 15시간동안 반응시켰다. 이 반응물을 메탄올 200ml에 부어 침전시킨 후 여과하고 메탄올과 물로 반복해서 교반하며 세척한 다음 여과하고 감압전조하여 중합체를 얻었다.

### 2.4. 중합체의 특성조사

합성된 중합체의 구조는 KBr tablet법을 이용한 FT-IR(Bruker, IFS-66)과 FT-NMR(Bruker, 80 Sy)로 확인하였으며, 중합체의 열적성질은 질소기류하에서 인덱스를 검정물질로 하여 승온속도 10°C/min으로 조사한 DSC(Dupont, 910) 곡선으로부터 확인하였다. 중합체의 열안정성은 질소기류하에서 20°C/min의 승온속도로 60°C~800°C의 범위에서 TGA(Dupont, 951)를 이용하여 조사하였으며, 액정상은 중합체의 용융온도가 높으므로 커버글라스와 슬라이드글라스사이에 중합체를 넣고 가열용융한 뒤 급냉하여 편광현미경(Nikon, POH-2-III)으로 확인하였다. 중합체의 고유점도는 합성된 중합체가 기존의 페놀성용매에는 녹지 않으므로 40°C에서 97%황산을 사용하여 0.2g/dl의 농도로 제조한 다음 Ubbelohde점도계로 상대점도를 측정하여 산출하였다. 또한 X선 회절곡선은 Kaption필름사이에서 용융하여

필름상으로 제조한 시료를 35kV, 15mA의 조건으로 조작한 X선회절기(Rigaku, D/Max-II A)를 이용하여 니켈필터를 통한 Cu K $\alpha$ 의 X선을 2 $\theta$ =5~35의 범위에서 분당 4도의 주사속도로 조사하여 얻었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 중합체의 합성

본 연구에서 합성한 중합체의 합성과정을 간략하게 나타내면 Fig. 1과 같다. 합성한 중합체 중 1-3의 IR스펙트럼과 NMR스펙트럼을 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다. Fig. 2에서 에스테르결합의 C=O신축진동은 1740cm<sup>-1</sup>부근에

서, 에스테르성 C-O의 신축진동은 1175cm<sup>-1</sup> 부근에서 흡수대를 나타내어 중합이 이루어졌음에 확인하였으며 방향족 C-H신축진동은 3060cm<sup>-1</sup>부근에서, 방향족 C=C신축진동은 1510cm<sup>-1</sup>에서, para이치환 방향족핵은 540, 800, 1600cm<sup>-1</sup>의 흡수대로 확인하였다.

또한 Fig. 3의 NMR 스펙트럼에서는  $\delta$  6.85~8.08의 범위에서 4종의 서로 다른 방향족의 proton이 확인되었으며,  $\delta$  3.8에서는 중합체 말단의 수산기에 귀속된 proton이 확인되었다.

본 연구에서 합성한 중합체의 조성에 따른 수율과 고유점도의 관계는 Table 1에 나타내었는데 합성된 중합체의 점도는 중합체가 일반적으로 사용하는 페놀성 용매에 거의 녹지않으므로

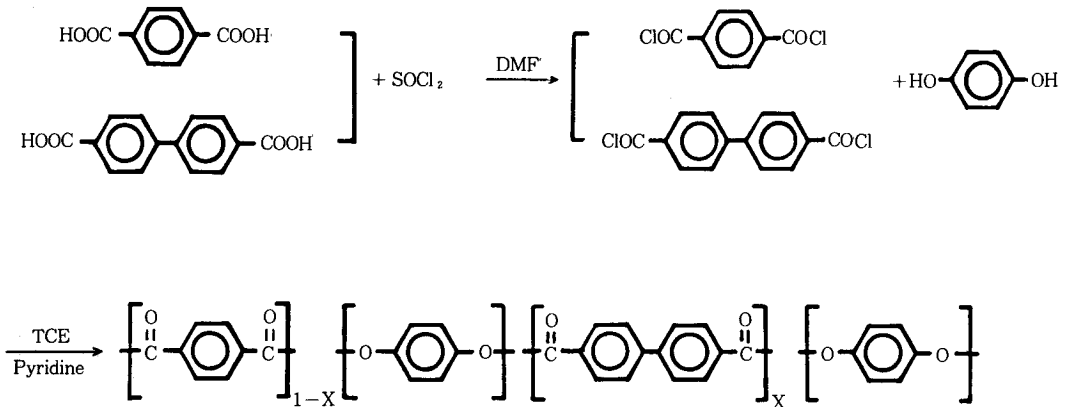


Fig. 1. Syntheses of polymers.

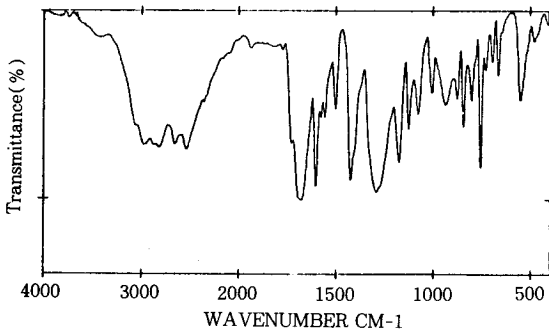


Fig. 2. IR spectrum of polymer 1-3.

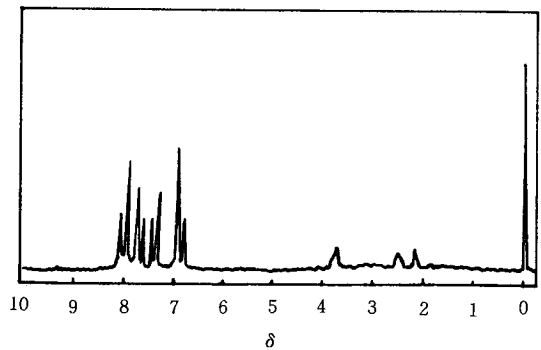


Fig. 3. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of polymer 1-3 (DMSO-D<sub>6</sub>).

97% 황산을 사용하여 측정하였으나 중합체 1-1, 1-2, 1-3은 심한 분해현상을 나타내어 점도를 측정할 수 없었으며, 중합체 1-4와 1-5도 어느정도의 분해가 일어났으리라 생각되므로 중합체의 실제점도는 Table 1보다 약간 높으리라 생각된다.

Table 1. Properties of Polymers

Polymer	Composition (mol%) TPA : BPA	Yield (wt%)	$\eta_{inh}^{a)}$
1-1	100 : 0	81.8	— <sup>b)</sup>
1-2	75 : 25	74.8	— <sup>b)</sup>
1-3	50 : 50	71.4	— <sup>b)</sup>
1-4	25 : 75	72.1	0.35
1-5	0 : 100	78.2	0.33

a) Measured at 40°C employing 97% -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

b) Decomposition occurred in 97% -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 3. 2. 중합체의 열적성질

합성한 중합체의 DSC곡선을 Fig. 4에 나타내었는데 Fig. 4를 살펴보면 합성된 중합체는 모두 매우 작은 용융흡열을 나타내었으며  $T_i$ 가 상당히 높은 온도에 존재함을 알 수 있었다. 또한 중합체 1-1이 가장 높은  $T_i$ ,  $T_m$ 를 나타내었고 중합체 1-2의 경우에는 상당히 저하하였으나 중합체중의 비페닐렌구조의 함량이 증가함에 따라  $T_m$ ,  $T_i$ 는 모두 약간씩 상승하였는데 그 상승폭은 적은 편이었다. 이러한 결과는 중합체 1-1과 1-2의 경우에는 점도를 측정할 수 없었으나 중합체 1-1이 나머지 중합체에 비하여 월등히 높은 분자량을 가지므로 분자량효과 [11]에 기인한 것이라 생각되며 중합체 1-2부터는 중합체중의 비페닐렌구조의 함량이 증가할수록 중합체의 강직성과 열안정성을 증가시켜 [4]  $T_m$ 과  $T_i$ 가 약간씩 상승한다고 생각된다.

한편 중합체에 미치는 열처리의 효과를 알아보기 위하여 중합체에 대하여 특정온도에서 6, 12, 18시간동안 열처리를 실시한 후  $T_m$ 과  $T_i$ 를 관찰하였는데 중합체의 열처리시간에 따른 열적특성값의 변화를 Table 2에 나타내었다. Table 2의 TPA/BPA=75/25인 중합체 1-2는 열처리전과 열처리후의  $T_i$ 가 상당한 변화를

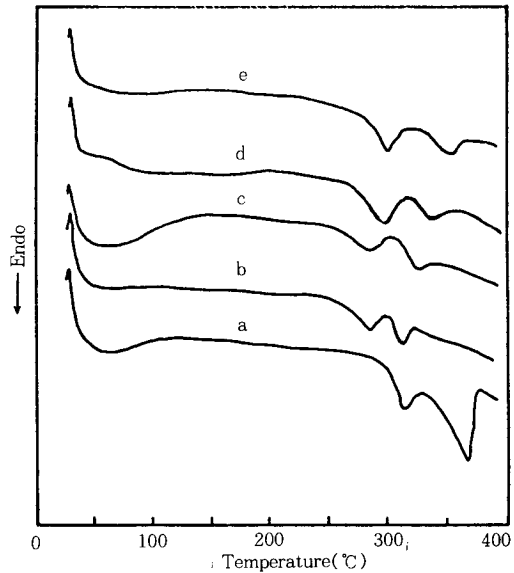


Fig. 4. DSC thermograms of polymers.

- a) 1-1(TPA/BPA=100/0),  
b) 1-2(75/25), c) 1-3(50/50),  
d) 1-4(25/75), e) 1-5(0/100)

보이고 있으나  $T_m$ 은 열처리전의 289.3°C에서 6시간동안의 열처리에 의해 약 4°C상승한 293.0°C가 되어 미세한 효과를 나타내었으며 12시간부터는 거의 변화가 없었으며 여기에 수반되는  $\Delta H_m$ 과  $\Delta H_i$ 도 6시간 열처리하였을 때는 증가하였으나 그 이상에서는 안정된 값을 나타내었다. 이러한 결과는 중합체 1-2가 전방향족 폴리에스테르이므로 열처리에 민감하지 못하여 6시간동안 열처리를 실시하였을 때에만 미세한 열처리효과를 나타낸다고 생각되며 나머지 중합체들도 유사한 경향을 나타내었다.

### 3. 3. 중합체의 열안정성

합성된 중합체의 열안정성 및 열분해거동을 살펴보기 위하여 질소분위기하에서 열중량분석을 실시하였는데 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5를 살펴보면 합성된 중합체는 모두 2단계 분해반응을 일으켰으며 이러한 2단계의 분해반응은 각각 400°C부근과 500°C이상의 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 확인할 수 없었으나 에스테르결합의 분해가 450°C부근에서 일어난다고 알려져 있으므로 [12] 초기의 분해

Table 2. Effects of Annealing Time on the Thermal Properties of Polymers

Polymer	T <sub>a</sub> (°C) <sup>a)</sup>	t <sub>a</sub> (hr) <sup>b)</sup>	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (cal/g)	ΔH <sub>i</sub> (cal/g)
1-1	240	0	312.9	368.8	1.55	5.85
		6	312.7	369.8	1.35	5.86
		12	313.7	371.4	1.51	5.64
		18	313.3	369.9	1.91	5.45
1-2	220	0	289.3	320.0	0.79	0.76
		6	293.0	328.2	1.88	1.40
		12	293.8	329.2	1.64	2.00
		18	293.2	327.7	1.23	1.92
1-3	220	0	291.7	326.0	1.17	1.08
		6	294.7	334.4	0.59	1.96
		12	293.3	331.4	0.78	2.11
		18	294.5	327.9	1.20	2.81
1-4	220	0	296.0	335.4	1.35	1.24
		6	299.6	338.8	4.49	1.21
		12	299.9	332.6	4.38	1.12
		18	297.8	333.8	5.24	2.14
1-5	220	0	301.3	356.5	2.20	1.58
		6	305.2	360.2	2.14	1.86
		12	304.8	360.9	1.84	1.31
		18	304.3	364.7	1.90	0.86

a) Annealing temperature

b) Annealing time

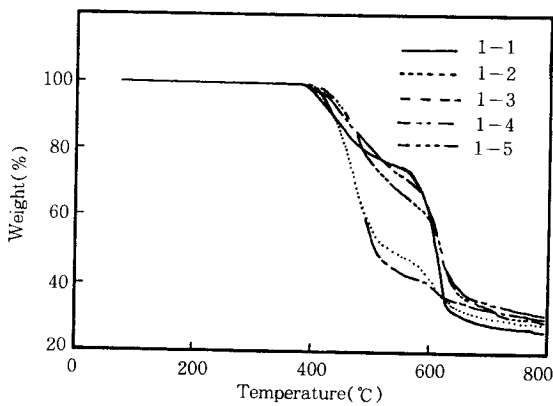


Fig. 5. Thermogravimetric curves of polymers.

반응은 에스테르결합의 분해에 의한 것이며 두 번째 분해반응은 비페닐렌구조의 분해에 의한 것이라 추정된다. 열중량분석의 결과를 Table 3에 나타나내었는데 각 분해반응에 대한 초기분해온도 T<sub>DI</sub>는 중합체중의 비페닐렌구조가 증가함에 따라 상승하는 경향을 나타내었으며, 각

Table 3. Degradation Properties of Polymers

Polymer	1st Degradation		2nd Degradation		W <sub>f</sub> <sup>700°C</sup> (%)
	T <sub>DI</sub> (°C) <sup>a)</sup>	T <sub>DM</sub> (°C) <sup>b)</sup>	T <sub>DI</sub> (°C)	T <sub>DM</sub> (°C)	
1-1	387	443	577	609	27.8
1-2	392	465	576	610	30.5
1-3	402	474	601	612	33.1
1-4	407	488	592	620	35.3
1-5	412	472	604	626	33.9

a) Initial degradation temperature.

b) Maximum degradation temperature.

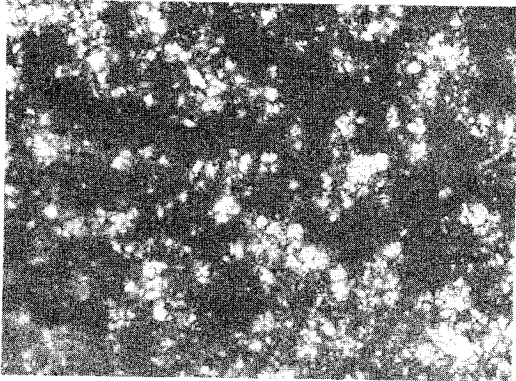
c) Residual weight at 700°C

분해반응에 대한 최대분해온도 T<sub>DM</sub>도 중합체중의 비페닐렌구조가 증가함에 따라 상승하는 경향을 나타내었다. 또한 700°C에서의 잔류량%도 비페닐렌구조의 양이 많아질수록 약간씩 증가하였는 이것은 잘 알려진 바와같이 중합체중에 비페닐렌구조가 도입되어 중합체의 Char형성능력[13]이 우수해졌기 때문이라고 생각된다. 이상의 결과를 종합적으로 살펴보면 중합체

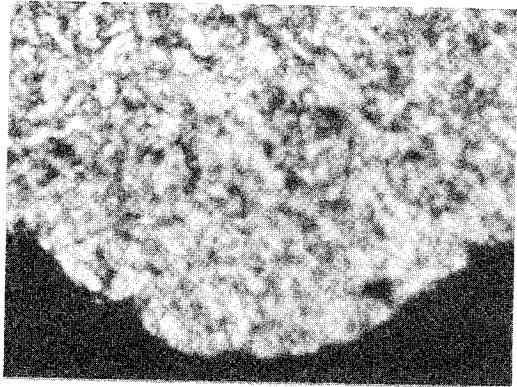
중에 비페닐렌구조가 도입되면 비페닐렌구조로 인하여 열안정성이 개선됨을 알 수 있었다.

#### 3. 4. 중합체의 메소상구조

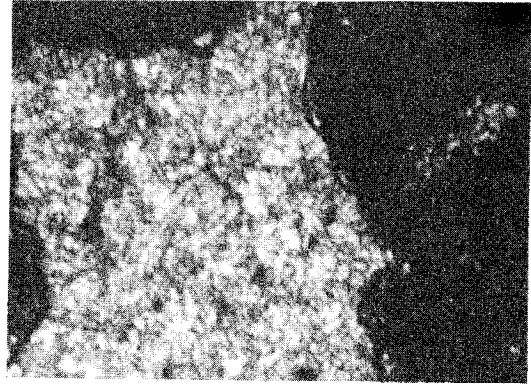
본 실험은 합성한 중합체의 배향질서 및 액정상의 구조를 확인하기 위하여 실시하였으며 중합체가 편광현미경에 부착된 가열판에서 잘 녹지않으므로 슬라이드글라스와 커버글라스 사이에 중합체를 넣고 가열하여 용융시킨 다음 급냉각하는 방법으로 시편을 제조하여 편광현미경으로 관찰하였는데 그 결과는 Fig. 6과 같다. Fig. 6을 종합해 보면 본 연구에서 합성한 중합체는 모두 네마틱 액정상을 나타내었으며 중합체중의 비페닐렌구조의 양에 따라 형성하는 액정상에 많은 변화가 있음을 알 수 있었다. 즉



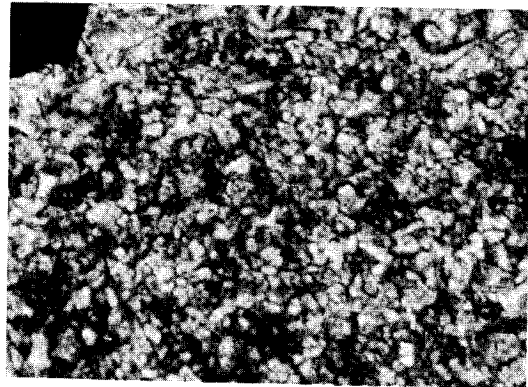
(a)



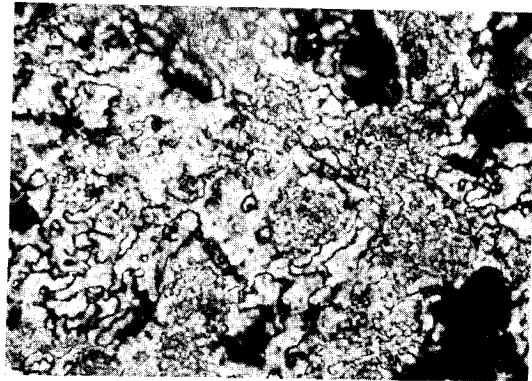
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 6. Polarized microphotographs(X 150) of polymers.

a) 1-1, b) 1-2, c) 1-3, d) 1-4, e) 1-5.

Fig. 6의 a)인 중합체 1-1은 적은 부분에서만 액정상을 볼 수 있었으며 중합체중의 비페닐렌 구조의 양이 증가함에 따라 뚜렷한 액정상을 나타내었고 d)와 e)은 중합체 1-4와 1-5는 가장 뚜렷한 실과 같은 구조를 나타내었다.

또한 Kapton필름사이에서 제조한 필름상의 시료에 대하여 X선회절실험을 실시하였는데 그 결과는 Fig. 7과 같다. Fig. 7을 살펴보면 합성한 중합체는 중합체 1-1를 제외하고는 모두 뚜렷한 peak를 나타내었으며 중합체중의 비페닐렌구조가 증가함에 따라 회절양식에 많은 변화가 일어나는 것을 알 수 있었다. 즉 중합체중의 비페닐구조가 증가하면  $2\theta$ 가 15,25도인 부근에서 새로운 peak가 형성되었으며 이들의 회절강도도 증가하는 경향을 나타내었다. Table 4에는 회절곡선으로부터 계산한 Bragg spacing [14]과 중합체의 결정도를 나타내었다. Table 4에 나타낸 바와같이 합성된 중합체중 비페닐렌 구조를 가진 중합체는 모두 약 33%이상의 높은 결정도를 나타내었으며 중합체중의 비페닐렌구조의 양이 증가함에 따라 중합체 1-2의  $d=5.25$ 가 5.34(중합체 1-3), 5.31(1-4), 5.34(1-5)로 변화하였고 회절강도가 아주 강한  $d=3.40$ 도 3.48(1-3), 3.45(1-4), 3.48(1-5)로 변화하였으며 중합체 1-1, 1-2, 1-3에서는 나타나지 않았던  $d=4.58(1-4)$ ,  $4.64(1-5)$ 가 형성되었다.

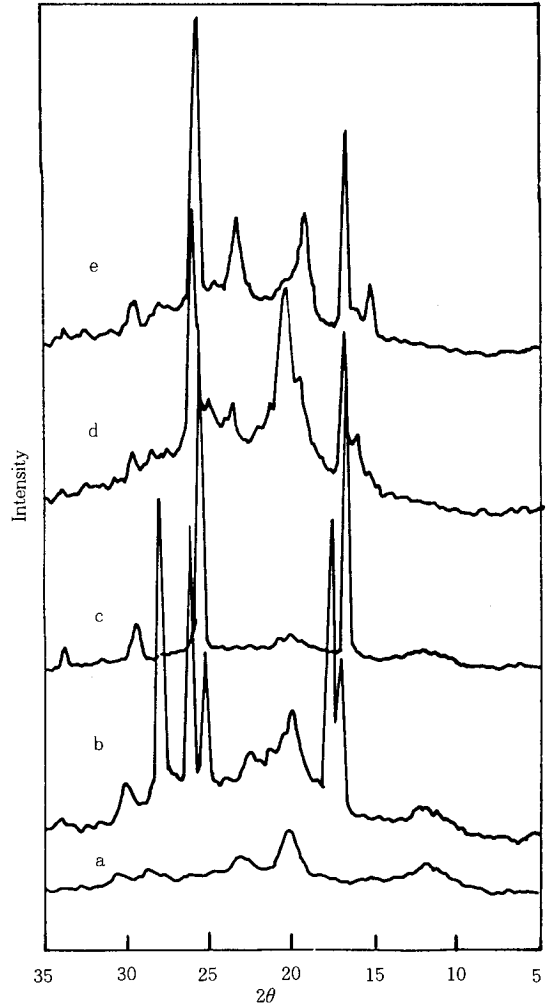


Fig. 7. X-ray diffractograms of polymers. a) 1-1, b) 1-2, c) 1-3, d) 1-4, e) 1-5.

Table 4. Bragg Spacings and Degree of Crystallinities of Polymers

Polymer	Bragg Spacing(Å)				DC(%)
1-1	7.50(VW), 3.83(VW),			4.40(W), 2.96(VW)	18.8
1-2	7.25(VW), 3.95(W),	5.25(M), 3.51(M),	5.07(VS), 3.40(VS),	4.44(W), 2.96(VW),	33.8
1-3	7.25(VW),	5.34(S), 3.48(VS),		4.44(VW), 3.03(VW),	39.0
1-4	5.75(VW), 3.77(W),	5.54(VW), 3.59(W),	5.31(M), 3.45(S),	4.58(M), 3.14(VW), 3.01(VW),	34.1
1-5	5.83(VW), 3.80(W),		5.34(M), 3.48(VS),	4.62(W), 3.19(VW), 3.01(VW),	32.6

#### 4. 결 론

본 연구에서 중합체의 주쇄중에 비페닐렌구조를 가지는 폴리에스테르를 합성하고 중합체의 조성이 중합체의 열적성질 및 메소상의 구조 등에 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구에서 합성한 중합체는 조성에 관계 없이 모두 네마틱액정상을 형성하였다.
2. 중합체의  $T_m$ ,  $T_i$ 는 비페닐렌구조가 증가함에 따라 약간씩 상승하였다.
3. 중합체의 미치는 열처리효과는 매우 작게 나타났다.
4. 중합체중에 비페닐구조가 도입되면 중합체의 열안정성은 점점 개선되었다.
5. 비페닐렌구조를 가지는 중합체의 결정도는 상당히 높아서 약 33% 이상인 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. S. L. Kwolek, U. S. Pat., 3,600,536 (1971).
2. S. L. Kwolek, U. S. Pat., 3, 671,542(1972).
3. S. G. Cottis, J.Economy, and L. C. Wohrer, U. S. Pat., 3,975,487(1976).
4. B. -W. Jo, R. W. Lenz, and J.-I. Jin, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 23 (1982).
5. R. W. Lenz, and J.-I. Jin, *Macromolecules*, **14**, 1405(1981).
6. M. B. Polk, V. Kamnappan, I. Harruna, and M. Phingbodhipakkiya, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **24**, 931(1986).
7. W. J. Jackson Jr., *Brit. Polym. J.*, **12**, 154 (1980).
8. H. R. Kricheldorf, and R. Pakull, *Macromolecules*, **21**, 551(1988).
9. J. Watanabe, and M. Hayashi, *Macromolecules*, **22**, 4083(1989).
10. V. Percec, and J. Heck, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **29**, 591(1991).
11. M. Laus, A. S. Angeloni, G. Galli, and E. Chiellini, *Makromol. Chem.*, **191**, 147 (1990).
12. W. Schnabel, "Polymer Degradation", p43, Hanser Press, Munchen, 1981.
13. 진정일, "액정중합체", p43, 민음사, 1986.
14. I. H. Hall, "Structure of crystalline polymers", Elsevier, London, 1984.