

Dihydroxybiphenyl계 열방성 액정 폴리에스테르 및 블렌드의 물성에 관한 연구

김 덕 준 · 김 성 철

한국과학기술원 화공과
(1988년 1월 25일 접수)

Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters and Blends Based on Dihydroxybiphenyl

Deok-Jun Kim and Sung-Chul Kim

Dept. of Chem. Eng., KAIST P.O.Box 131 Cheongryang, Seoul, 130-650 Korea

(Received January 25, 1988)

요 약 : 4,4'-dihydroxybiphenyl과 메틸렌기가 7개인 azelaic acid와 8개인 sebacic acid의 중합반응으로 네메틱과 스멕틱의 열방성 폴리에스테르를 합성하고 두 호모 폴리에스테르의 조성비를 변화시켜 블렌드를 제조하였다. 온도변화에 따른 액정상을 DSC와 편광현미경을 이용하여 관찰한 결과 네메틱과 스멕틱이 공존하는 상의 형성을 보이는 상도(phase diagram)를 얻어내었다. 또한 폴리카르보네이트와 네메틱 액정 폴리에스테르의 블렌드를 제조하여 열 및 기계적 물성의 변화를 알아보았다.

Abstract : Nematic and smectic liquid crystalline polymers were prepared by reacting 4,4'-dihydroxybiphenyl and dibasic acids having 7 and 8 methylene units. A series of blends were also obtained from the azelaic and sebacic polyesters. The mesophases formed at elevated temperature were studied by the differential scanning calorimetry and the polarized optical microscope. Complex phase diagrams show coexisting nematic and smectic phase. The thermal and mechanical properties of the blends of polycarbonate and the nematic liquid crystalline polymer were also studied.

서 론

액정(liquid crystal)은 고체상과 등방성 액체상의 중간상에 해당하는 비등방성 유체(anisotropic liquid)를 말한다. 최근에는 액정성을 나타내는 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 미국 듀폰사의 Aramide섬유와 Eastman Kodak, Celanese, Darco사 등에서 사출성형용 액정 폴리

에스테르 수지가 상품화 되었다.

그러나 액정성을 나타내는 고분자는 매우 견고한 막대형 사슬로 이루어져 있으므로 글라스 전이온도와 용점이 너무 높아 중간상에 관한 지식을 얻는데 어려운 점이 많을 뿐 아니라 만들고자 하는 섬유나 필름의 물성을 알아보기가 힘들다. 따라서 가능한 한 액정성을 파괴하지 않고 분해 온도 이하에서 중합체를 가공할 수 있도록 용점

을 낮추려는 의도에서 다음과 같이 구조 및 조성을 변화시키려 하고 있다.

- (1) 비대칭적으로 치환된 하이드로 퀴논(hydro-quinone) 이나 테레프탈산의 사용³
- (2) 공중합⁴
- (3) 비선형 구조의 부분적 삽입⁵
- (4) 유연한 지방족사슬의 포함⁶⁻¹¹

본 연구에서는 메조겐구조에 $-(CH_2)_7-$, $-(CH_2)_8-$ 의 유연한 지방족사슬을 포함시켜 네메틱 및 스멕틱 액정중합체를 합성하고, 두 중합체의 블렌드에 대한 열적 거동을 관찰하였다. 또한 폴리카보네이트(polycarbonate)와 네메틱 액정중합체의 블렌드에 따른 열적, 기계적 물성의 변화를 알아 보았다.

실 험

재료 및 시약

본 실험에서 사용된 약품은 Table 1과 같으며 추가 정제과정 없이 사용하였다.

열적 거동 및 기계적 성질

조성에 따른 블렌드의 열적 거동은 듀폰사의 모델 910 Differential Scanning Calorimeter를 사용하여 관찰하였으며, 고온에서의 열 안정성을 살펴보기 위하여 Thermogravimetric Analyzer를 사용하여 열 중량분석을 하였다. 승온 속도는 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 이었다.

폴리카보네이트와 네메틱 액정중합체의 블렌드에 대한 기계적 성질은 Instron인장시험기(모델 4201)를 사용하여 인장강도, 연신율 및 탄성

율을 측정하였으며, 이때 인장속도는 $12.5\text{ mm}/\text{분}$ 으로 하였다.

전이온도 근처에서의 texture는 hot stage가 부착된 Leitz사의 편광현미경을 사용하여 관찰하였고, 이때 배율은 160배, 승온속도는 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 이었다.

고유점도 측정

네메틱, 스멕틱 액정중합체의 고유점도(inherent viscosity)는 점도 측정용 항온조에서 Ubbelohde type viscometer를 사용하여 측정하였다. 이는 60/40 무게비의 phenol/tetrachloroethane(이하 TCE라 한다)용액에 시료를 녹여 $0.5\text{ g}/\text{dl}$ 의 농도가 되게 한 후 50°C 에서 측정하였다.

단체량의 합성 및 분석

액정중합체를 합성하기 위하여 단체량인 diacetoxybiphenyl (이하 DABP라 한다)을 먼저 합성하였다. DABP는 4,4'-dihydroxybiphenyl(이하 DHBP라 한다)과 acetic anhydride를 120°C 에서 12시간 반응시켜 얻었으며, 아세톤을 사용하여 재결정시킨 후 상온에서 24시간, 다시 60°C 의 진공하에서 24시간 건조시켰다.

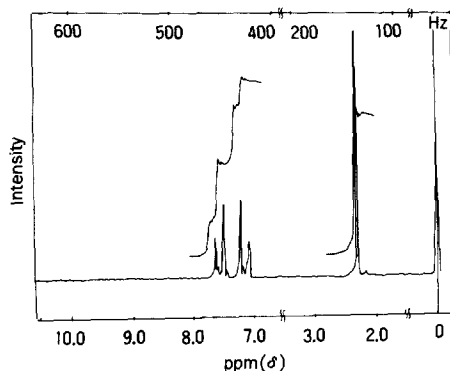
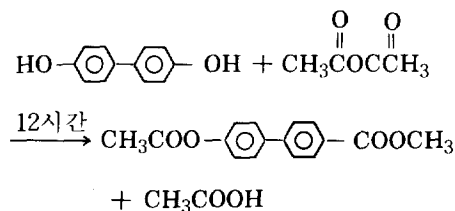


Fig. 1. NMR spectrum of monomer (diacetoxybiphenyl).

Table 1. Materials for Experiment..

Materials	M.W
DHBP (4,4'-dihydroxybiphenyl)	186.21
AA (acetic anhydride)	102.09
DABP (4,4'-diacetoxybiphenyl)	270
AZA (azelaic acid)	188.82
SBA (sebacic acid)	202.25
SA (sodium acetate)	82.04

합성된 단량체의 수율은 88% 이었으며 용점은 164 °C로 문헌치와 일치하였고,¹⁴ Fig. 2의 NMR spectrum을 관찰해 본 결과, 원하는 구조를 지니고 있음을 확인할 수 있었다(Fig. 1).

2.35 ppm에 나타난 peak는 메틸기내의 수소에 의해 형성된 것이며, 7~7.8 ppm사이에 나타난 4개의 peak는 벤젠고리에 위치한 수소에 의해 형성된 것으로서 면적비는 6:8이었다. 한편 9~10 ppm사이에 peak가 형성되지 않은 것으로 보아, 단량체의 구조에 hydroxy기(-OH)는 존재하지 않음을 알 수 있었다.

액정중합체 합성

합성한 DABP 단량체와 azelaic acid(이하 AZA라 한다), 또는 sebacic acid(이하 SBA라 한다) 0.1몰, 촉매로서 0.2g의 sodium acetate(SA), Fig. 2와 같이 질소를 주입할 수 있는 capillary를 지닌 중합장치에 넣고 trans-esterfication 반응을 진행시킴으로써 열방성 액정폴리에스테르(thermotropic liquid crystalline polyester)를 합성하였다. 반응과정은 세 단계로 나누어 행하였다.

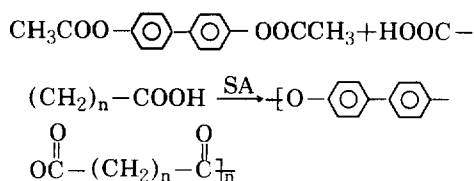
첫번째 단계는 질소 존재하에서 197 °C까지 온도를 상승시켜 반응물이 고화될 때까지 약 3시간 반응을 시켰다.

두번째 단계는 265 °C까지 서서히 온도를 올려 265 °C에서 1시간 반응을 시키고 이후 30분간 Aspirator를 이용하여 약하게 진공을 걸어 주었다.

세번째 단계는, 같은 온도에서 질소의 주입을 막고 0.3 torr이하의 진공상태에서 1시간가량 계속 반응을 유지시켜 분자량을 5000까지 증가시켰다.

이 후 질소 존재하에서 교반을 멈추고 온도를 낮추어 반응을 정지시켰다.

반응식은 다음과 같다.



Diacid가 AZA인 경우 n 이 7이고 액정중합체(PE7)는 네메틱 구조를 띠게 되며, SBA인 경우 n 이 8이고 액정중합체(PE8)는 스멕틱 구조를 나타낸다.

블렌드의 제조

일정한 무게비의 PE7와 PE8 3g을 용매인 100g의 phenol/TCE (6/4무게비) 용액에 잘 저어주며 녹인 후, 1000 cc의 non-solvent인 아세톤에 침전시키고 이를 여과지로 걸러 상온에서 24시간, 60 °C의 oven에서 48시간 건조시켰다. 같은 용매를 사용하여 General Lexan사의 상품명 A101 폴리카르보네이트(이하 PC라 한다)와 PE7 액정중합체를 용액상에서 혼합하고, PE7/PE8 블렌드 제조시 행한 침전 및 건조를 거쳐, PC/PE7 블렌드는 230~250 °C의 온도에서 Instron Capillary Rheometer(모델 3211)를 사용하여 1 mm지름의 fiber의 형태를 만들었다.(draw ratio 2.0 cm/분)

결과 및 고찰

폴리에스테르 PE7과 PE8의 물성

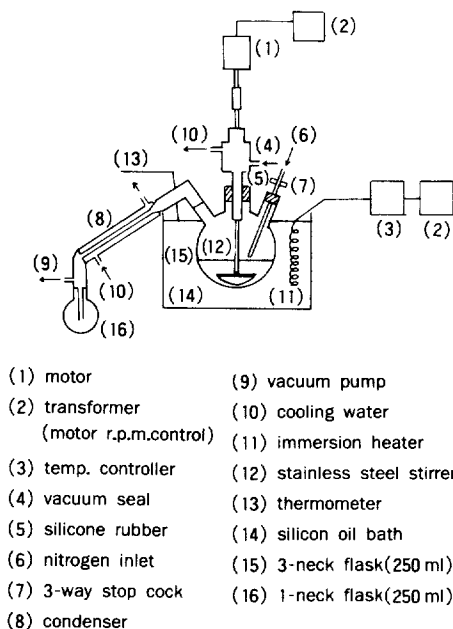


Fig. 2. Reactor for polymer synthesis.

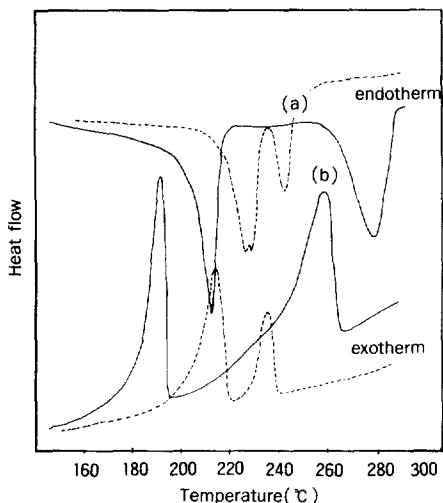
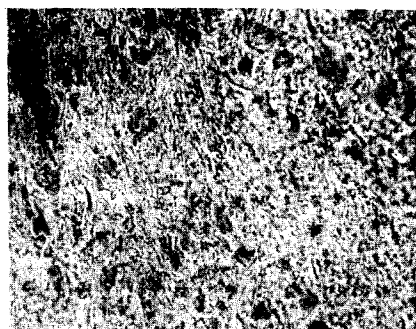


Fig. 3. DSC thermogram of PE7 and PE8.
(a) PE7, (b) — PE8

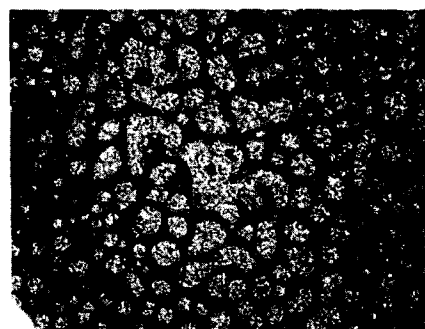
Fig. 3 (a), (b)는 DHBP로 합성한 네메틱, 스메틱 액정 폴리에스테르의 열적 거동을 DSC로 측정 한 것으로서 10 °C / 분의 변화로 승온→냉각→승온→냉각시 두번째 승온과정과 냉각과정을 나타낸 것이다.

Fig. 3(a)는 승온시 세 개의 흡열 peak, 냉각시 두 개의 발열 peak를 보이고 있으며, 230 °C 부근의 좁은 온도 구간에서 두개의 흡열 peak를 보이는 것은 PE7의 결정구조가 바뀔때 따라 나타나는 것이다. PE7은 융점이 229 °C이고 액정성이 없어지는 등방전이온도(isotropization temperature)가 242 °C로서 승온시 약 13 °C의 온도범위에서 액정성을 나타냈으며, 냉각시에는 액정형성과 재결정의 온도범위 232 °C~214 °C에서 액정성을 나타내었다. 또 흡열 peak 면적의 크기로 보아 결정용융시의 흡열이 액정이 파괴되는 등방전이온도에서의 흡열보다 큼을 알 수 있었다. PE7의 액정상(liquid crystalline phase)은 편광현미경을 이용하여 관찰한 결과, 229~242°C의 온도구간에서 Fig. 4와 같이 가는실 모양의 'Schlieren texture'를 보이는 전형적인 네메틱 구조임을 알 수 있다.¹²

Sebacic copolyester인 PE8은 융점이 213°C, 등방전이온도가 278°C로서 65°C의 넓은 온도범위에



(a)



(b)

Fig. 4. Liquid crystalline texture of PE7(magnification 160 / 1).

(a) Nematic texture of PE7

(b) Isotropization formation of PE7

서 액정성을 나타내었고 그 액정이 스멕틱구조를 갖고 있으며,^{13,14}(Fig. 5) 등방전이온도에서의 흡열피크면적이 용융온도에서의 그것보다 큼을 알 수 있다.

PE7과 PE8의 고유점도는 각각 0.489 dl / g, 0.778 dl / g이었다.

PE7 / PE8 블렌드의 물성

PE7 / PE8 블렌드의 열적 거동

Table 2는 무게 조성에 따라 PE7 / PE8 블렌드의 전이온도 변화를 나타낸 것이다.

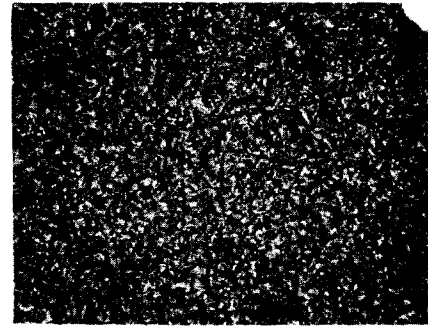
PE7 / PE8 조성이 9 / 1에서는 PE7의 결정 및 액정구조를 띠어 융점과 등방전이온도가 PE8의 혼입으로 10~15 °C 저하되었으며, 융점의 저하가 약간 커서 액정유지온도범위가 승온시 18 °C로 증가한 네메틱상을 이루었다. PE7 / PE8 조성이

Table 2. Thermal Characteristics PE7 / PE8 Blend.

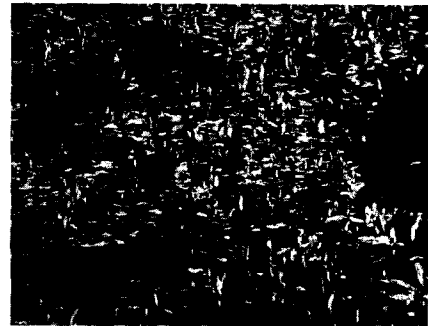
Temp. PE7 / PE8 (wt. ratio)	T _m ^a (°C)	T _m ^b (°C)	T _i ^c (°C)	T _i ^d (°C)
10 / 0		229 (16.695)	242 (4.80)	
9 / 1		214 (7.43)	232 (2.923)	
7.5 / 2.5	209.5 (4.286)		237 (2.778)	242 (0.317)
6 / 4	208 (0.536)		238 (4.313)	248 (2.277)
4.5 / 5.5	207 (0.65)		236 (1.05)	262 (5.833)
3 / 7	209 (4.586)		234 (1.873)	268 (8.4)
1.5 / 8.5	210 (8.837)		235 (1)	273 (18.547)
0 / 10	213 (15.789)			278 (26.447)

7.5 / 2.5~1.5 / 8.5에서는 세개의 peak가 형성되어, 207~210 °C의 온도범위에서 PE7과 PE8의 Co-Crystal이 동시에 용융되어 액정으로 전이되고 234~238 °C에 이를 때까지 네메틱상과 스멕틱상이 공존하였다. 238 °C 이상에서는 네메틱상이 등방상을 형성하여 PE8의 등방전이온도에 이를 때까지는 스멕틱상과 등방상의 용융체가 공존하였다.

PE7의 네메틱액정이 소실되는 등방전이온도는 순수한 PE7 호모폴리머의 229 °C에서 PE8이 혼합됨에 따라 떨어져 207°C까지 저하되었고, PE8이 25 % 이상 85 %까지 혼합되어도 큰 변화가 없었다(Fig.6). 또 네메틱상의 등방전이온도에서의 흡열피크 면적도 10 %이상 PE8이 혼합되는 경우 감소되어 그 이상의 PE8 함량증가에는 큰 변화가 없었다. 반면 PE8의 스멕틱액정이 손실되는 등방전이온도는 순수한 PE8의 278 °C에서부터 PE7이 혼합됨에 따라 점차 저하되어 75 % PE7의 조성에서는 248 °C까지 떨어졌고, 90 % PE7 조성에서는 사라졌으며 흡열피크면적도 점진적으로 감소하여 스멕틱액정에 네메틱액정이 혼합된 경우는 그 영향이 큼을 알 수 있었다.¹⁵



(a)



(b)

Fig. 5. Liquid crystalline texture (magnification 160 1). (a) Smectic texture of PE8, (b) Isotropization formation of PE8.

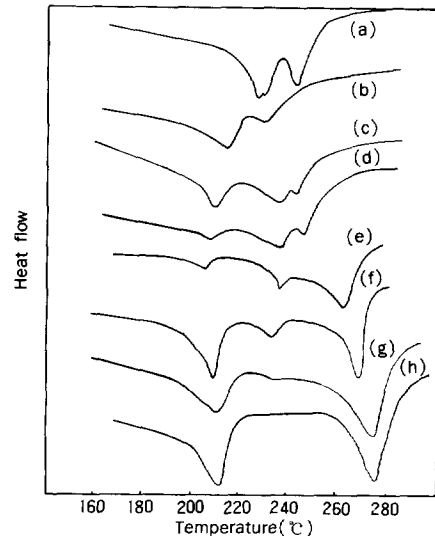


Fig. 6. DSC thermogram of PE7 / PE8 blend. (a) 10 / 0, (b) 9 / 1, (c) 7.5 / 2.5, (d) 6 / 4, (e) 4.5 / 5.5, (f) 3 / 7, (g) 1.5 / 8.5, (h) 0 / 10.

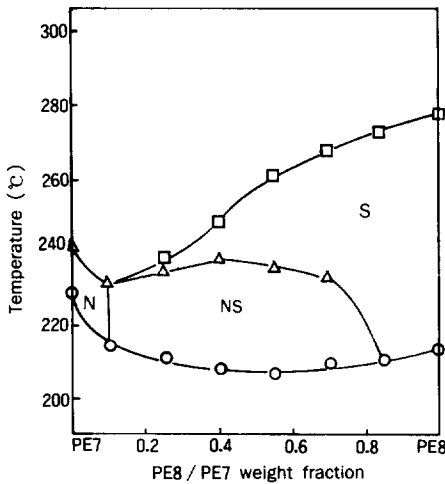


Fig. 7. Phase diagram of PE7/PE8 blend.

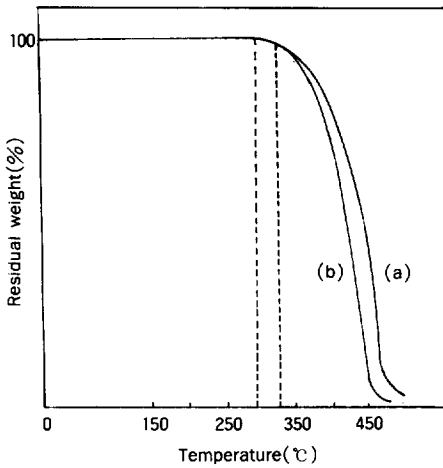


Fig. 8. TGA thermogram of (a) PE7 and (b) PE8.

Fig. 6은 DSC thermogram을 PE7/PE8 무계비에 따라 나타낸 것이다.

상도(Phase Diagram)

Fig. 7은 DSC thermogram과 편광현미경을 이용하여 PE7/PE8 블렌드의 상도를 그려본 것으로서 PE7/PE8이 8/2보다 큰 경우에는 네메틱상이, 1.5/8.5 보다 적은 경우에는 스멕틱상이 전체상을 지배하고 있으며, 그 중간 조성의 범위에서는 저온(210~235 °C)에서는 네메틱상과 스멕틱상이 동시에 존재하나 고온(240 °C 이상)에서

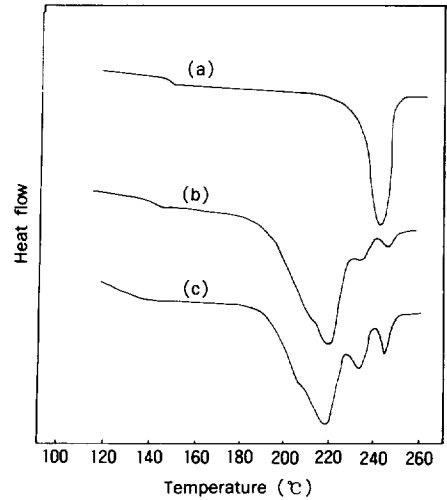


Fig. 9. DSC thermogram of PC/PE7 (a) 10/0, (b) 9/1 and (c) 8/2.

는 스멕틱상이 전체상을 지배하고 있다.

열 안정성(Thermal Stability)

Fig. 8은 PE7과 PE8의 고온에서의 열안정성을 TGA를 이용하여 알아본 결과로서 330 °C 까지는 모두 안정성을 보이거나 370 °C 이상에서는 급격히 분해되어 450 °C 이상에서는 완전히 분해되었다.

PC/PE7 블렌드

에스테르기를 지닌 비스페놀 A 폴리카르보네이트(bisphenol A polycarbonate)에 보강제(reinforcing agent)의 기능을 띠는 막대구조(rigid-rod structure)의 PE7을 블렌드하여 이의 열적 거동 및 기계적 강도의 변화를 알아보았다.

열적 거동

100 % 폴리카르보네이트와 9/1 및 8/2 무계비의 PC/PE7 블렌드에 대한 DSC thermogram이 Fig. 9이다. 일반적으로 비스페놀 A 폴리카르보네이트는 결정화도가 매우 낮은 관계로 용융 peak가 거의 나타나지 않으나, (a)의 243 °C에서 나타난 커다란 용융 peak는 solution blend와 solution casting 과정중 용매의 증발에 따른 solvent crystallization이 일어남으로써 비롯된 것이다.¹⁶ (b)와 (c)의 220 °C에서 형성된 peak는 소량의 PE7이 PC의 결정구조에 영향을 주어 PC의 용점

Table 3. Mechanical Properties of PC / PE7 Blend (Fiber).

PC / PE7 (wt.ratio)	Tensile strength (kg / cm ²)	Elongation (%)	Moduls (kg / cm ²)
10 / 0	516.44	5.8033	13669
9.5 / 0.5	465.58	5.5375	14710
9 / 1	437.49	4.5727	15826
8.5 / 1.5	418.77	4.471	15943
8 / 2	385 / 93	4.7197	16198

을 낮은 온도로 전이시킨 결과이며, 뒤에 형성된 두 peak는 순수한 네메틱 액정중합체의 용점과 등방 전이온도를 나타내고 있다.

(a)에서 순수한 PC의 T_g(글라스 전이 온도)는 149 ℃이며 함량이 증가함에 따라 143 ℃, 138 ℃의 낮은 온도로 전이되었다.

기계적 강도

PC / PE7 블렌드의 fiber의 인장강도(tensile strength) 및 연신율(elongation), 탄성율(modulus) 등을 조성에 따라 나타낸 것이 Table 3으로서 PE7의 함량이 증가함에 따라 인장강도 및 연신율 등은 줄어든 반면 탄성율은 상대적으로 늘어났다.

이는 상온에서 결정의 성상을 나타내는 액정이 폴리카르보네이트에 첨가됨에 따라 brittle 하게 되어 위와 같은 결과를 가져온 것이라 생각된다.

결 론

Dihydroxybiphenyl과 메틸렌기의 수가 7인 azelaic acid, 메틸렌기의 수가 8인 sebacic acid의 trans-esterification 중합반응으로 네메틱과 스멕틱 상을 나타내는 액정중합체 PE7과 PE8을 얻었다. 두 액정중합체는 열방성의 중합체로서 50 ℃에서의 고유점도가 각각 0.489, 0.788 dl / g이었으며, PE7의 경우 229~242 ℃의 비교적 좁은 온도 범위에서, PE8의 경우 213~278 ℃ 넓은 범위에서 액정상을 형성하였다.

상도를 보면 PE7 / PE8의 조성비가 1에 가까운 경우 210~235 ℃ 구간에서 네메틱과 스멕틱

의 두 액정상이 공존하였으며, 그 이상의 온도에서는 스멕틱액정상이 독립적으로 존재하였다.

PE8에 소량의 PE7이 함유된 PE7 / PE8 블렌드는 PE7의 함량이 증가함에 따라 PE8의 등방 전이온도가 낮은 온도로 전이되었다. 순수 액정 중합체 PE7과 PE8은 330 ℃까지는 모두 열안정성을 보였으나 350 ℃ 이상에서는 급격히 분해되었다.

폴리카르보네이트와 azelate polyester인 PE7 블렌드 fiber의 기계적 강도는 상온에서 결정의 성상을 나타내는 액정의 함유량이 증가함에 따라 인장강도는 감소, 탄성율은 증가하였다.

참 고 문 헌

1. G. W. Gray and P. A. Winsor, "Liquid Crystals & Plastic Crystals", 1, 9 (1974).
2. Kirk-Othmer, Concise Encyclopedia of Chemical Technology, 703(1985).
3. J.-I. Jin, *Polymer*, 5, 256 (1981).
4. Jozsef Menczel and Bernhard Wunderlich, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 18, 1433 (1980).
5. B.-W. Jo, J.-I. Jin, and R. W. Lenz, *European Polymer Journal*, 18, 233 (1982).
6. Christopher K. Ober, Jung-Il Jin, and R. W. Lenz, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 4, 49 (1983).
7. S. Antoun, R. W. Lenz, and J. I. Jin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 19, 1901(1981).
8. A. Blumstein, K. N. Sivaramakrishnan, R. B. Blumstein, and S. B. Clough, *Polymer*, 23, 47(1982).
9. Guoquan Chen and R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 22, 3189(1984).
10. Giancarlo Galli, Emo Chiellini, Christopher K. Ober, and R. W. Lenz, *Makromol. Chem.*, 183, 2693(1982).

11. A. H. Khan, J. E. McIntyre, and A. H. Milburn, *Polymer*, **24**, 1610(1983).
12. Lipatov, Tsukruk, and Shilov, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C24**, 173 (1984).
13. W. R. Krigbaum, J. Watanabe, and T. Ishikawa, *Macromolecules*, **18**, 1271(1983).
14. J. Asrar, H. Torium, J. Watanabe, W. R. Krigbaum, and A. Cifferi, *J. Polym. Sci.*, **21**, 1119(1983).
15. J. Watanabe, W. R. Krigbaum, *Macromol.*, **17**, 2288(1984).
16. J. A. Brydson, "Polycarbonates", *Plastics Materials*, 4th Ed., 499(1982).