

액정 고분자형 고성능 엔지니어링
플라스틱의 개발 (Ⅲ)

A Study on the Development of High Performance
Engineering Plastics of Liquid Crystalline Type (Ⅲ)

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “액정 고분자형 고성능 엔지니어링 플라스틱의 개발(Ⅲ)”사업의 최종 보고서로 제출합니다.

1989. 11. .

연구책임자 : 김낙중 (기능성고분자연구실 책임연구원)

연구 원 : 박수영 (기능성고분자연구실 선임연구원)

김홍수 (기능성고분자연구실 연구 원)

요 약 문

I. 제목 : “액정 고분자형 고성능 엔지니어링 플라스틱의 개발(Ⅲ)”

II. 연구개발의 목적 및 중요성

최근 뛰어난 역학물성을 갖는 유기고분자 소재인 액정고분자의 합성방법과 가공기술의 개발이 혁신적 발전을 이루고 있다. 특히 열방성 액정고분자는 용융 액정상외의 고유 동특성을 고분자 가공에 직접 이용하는 하이테크 고분자 재료로서 연구개발의 단계를 지나 고강도 및 고성능을 요구하는 공업재료, 즉 고부가가치를 갖는 전기 및 전자부품등의 소재로서 이미 각광을 받고 있다. 그러나 아직까지는 범용의 엔지니어링 플라스틱과 비교해 볼때 상당히 높은 원료비와 고온 성형가공 공정의 난점등이 이 분야의 성장발전에 주된 장애요인이 되어왔다. 따라서 현재 열방성 액정 고분자에 대한 연구방향은 값싼 단량체의 합성 또는 중합공정의 개선등으로 생산비를 절감시키는 것과 성형가공에 적합한 물성을 지니는 액정고분자를 합성하는 쪽으로 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 PET, PBT등의 범용수지와 액정형성능을 갖는 저분자량 단량체와의 에스테르 교환반응을 통해 경제성과 가공성을 겸비한 액정 고분자 제조공정의 개발을 시도하였다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

에스테르 교환반응을 통해 범용수지인 poly (ethylene terephthalate) (PET)와 poly (butylene terephthalate) (PBT)에 액정 형성능이 있는 p-oxybenzoate (PHB) 단위를 도입하여 열방성 액정 공중합체를 얻었고 이들의 액정 형성능 및 유동특성을 p-oxybenzoate의 함량을 변화시켜 가며 조사하였다.

또한 azomethine계 액정 단량체인 4-acetoxy benzimino-4'-benzoic acid (AMABA)를 사용하여 PET와 에스테르 교환반응을 시킴으로써 액정특성 및 가공특성이 PHB를 사용한 경우 보다 좀더 향상된 신종 열방성 액정 고분자의 합성을 시도하였다.

Ⅳ. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발 결과

범용수지인 PET 또는 PBT와 p-acetoxy benzoic acid 간의 에스테르 교환반응을 통해 10~60몰%의 PHB 조성비를 갖는 액정 고분자를 합성한 후 이들의 열적성질 및 동력학적 특성과 광학적 특성을 비교 검토하였다.

PET-PHB 공중합체에서는 p-oxybenzoate 단위의 함량이 증가됨에 따라 액정 형성능은 증가되나 결정화 정도는 DSC 열분석과 X선회절 분석결과 현저히 줄어들었음을 알 수 있었다.

반면 PBT-PHB 공중합체의 경우는 p-acetoxy benzoic acid와 PBT간의 교환반응 속도차로 인해 PET-PHB 공중합체

에 비해 월등히 긴 p-oxybenzoate 블록이 형성되는 것으로 생각되는데 이러한 요인으로 PET-PHB 공중합체에 비해 더욱 뚜렷한 액정 형성능을 보였고 블록화된 PHB 단위가 결정핵의 역할을 함으로써 PET-PHB 공중합체에서 나타났던 결정화 정도의 저하가 비교적 적게 일어남을 알 수 있었다.

azomethine 단위를 갖는 액정 단량체를 합성하여 PET와의 에스테르 교환반응으로 제조된 polyiminoester 액정 고분자는 10 몰%인 소량의 단량체 함량으로 액정을 형성하였으며 PHB에 의한 공중합체보다 반응시간을 현저히 단축시킬 수 있었다.

2. 활용방안에 대한 건의

기존의 에스테르계 수지인 PET 또는 PBT를 사용하여 액정 형성능이 있는 소량의 개질제 (PHB 또는 AMABA)와의 비교적 간편한 에스테르 교환반응을 통해 고성능 액정 고분자를 합성함으로써 기존의 PET 또는 PBT 수지에 막대한 부가가치를 부여할 수 있다.

따라서 본 공정을 이용한 액정 고분자의 합성은 생성 고분자의 물성을 시판 액정 고분자의 물성 수준으로 향상시킬 수 있는 방법이 적극적으로 검토된 후라면 공업화의 가능성이 매우 크다 하겠다.

SUMMARY

The major purpose of this study is to improve economic efficiency and also the processibility of thermotropic liquid crystalline polyesters.

p-oxybenzoate (PHB) units were incorporated into the main chains of commercially available poly(ethylene terephthalate) (PET) or poly(butylene terephthalate) (PBT) using transesterification reaction of p-acetoxybenzoic acid to yield the liquid crystalline copolyesters PET-PHB and PBT-PHB whose liquid crystalline melting temperature ranges from 180 - 280^oC as a function of the p-oxybenzoate contents.

Liquid crystalline 4-acetoxybenzimidino-4'-benzoic acid (AMABA) was also synthesized and used for the transesterification reaction with PET to yield the novel copolyesters which showed an distinct liquid crystalline properties.

The melting point and crystallinity of PET-PHB determined by DSC or X-ray methods were found to decrease significantly with increasing content of PHB as a result of phase separation into the PET rich and PHB rich regions which could also be seen in the observed textures under crossed polarizers.

In contrast to the PET-PHB copolymer, liquid crystalline PBT-PHB copolyesters showed relatively less depression of

melting point and crystallinity with increasing content of PHB, which is probably related to the stronger tendency of PHB toward the polycondensation over the transesterification with polymer chains.

The PET-AMABA copolymer showed a distinct liquid crystallinity at a much lower content of used modifier (AMABA) compared to that of PHB possibly due to the preformed rigidity of this liquid crystalline modifier.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	13
Section 1. Characteristics of Liquid Crystalline Polymers	13
Section 2. History of Liquid Crystalline Polymer Development	20
Section 3. Application of Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters.....	23
Section 4. Recent R&D Trends	31
Section 5. Purpose and Direction of Study	33
Chapter 2. Preparation and Analysis of Liquid Crystalline Polymers	35
Section 1. Preparation of Liquid Crystalline Polymers	35
Section 2. Structural Analysis of Liquid Crystall- ine Polymers	36
Chapter 3. Experiments	44
Section 1. Reagents and Characterization Methods....	44
Section 2. Synthesis of Liquid Crystalline Polymers.	44

Section 3. Characterization of Liquid Crystalline	
Polymers	49
Chapter 4. Results and Discussion	52
Section 1. Synthesis of Liquid Crystalline	
Copolymers	53
Section 2. Thermal Properties	59
Section 3. Rheological Properties	71
Section 4. Liquid Crystalline Textures	76
Section 5. Morphology of Fracture Surface	92
Section 6. Polyiminoester Liquid Crystalline	
Polymer	97
Chapter 5. Conclusions	100
References	102

목 차

제 1 장 서 론	13
제 1 절 액정 고분자의 특성	13
제 2 절 액정 고분자의 개발 역사	20
제 3 절 열방성 액정 폴리에스테르의 응용	23
제 4 절 최근의 연구 및 개발 동향	31
제 5 절 연구개발의 목적 및 방향	33
제 2 장 액정 고분자의 합성 및 구조분석	35
제 1 절 액정 고분자의 합성	35
제 2 절 액정 고분자의 구조분석	36
제 3 장 실험	44
제 1 절 시약 및 기기	44
제 2 절 액정 고분자의 합성	44
제 3 절 액정 고분자의 특성분석	49
제 4 장 결과 및 고찰	52
제 1 절 액정 공중합체의 합성	53
제 2 절 열적 특성	59
제 3 절 동력학적 특성	71

제 4 절	액정 Texture	76
제 5 절	단면 Morphology	92
제 6 절	Polyiminoester 액정 공중합체	97
제 5 장	결 론	100
참 고 문 헌		102

제 1 장 서 론

제 1 절 액정 고분자의 특성

액정 고분자는 기존의 엔지니어링 플라스틱에 비하여 기계적 성질과 열적성질등이 훨씬 우수하며 미래의 산업재료로서 각광을 받고 있는 특수엔지니어링 플라스틱 소재이다.

특히 방향족 액정 폴리에스터는 다음과 같은 장점을 지니고 있다.

- ① 충전제를 포함하지 않은 플라스틱중 최고의 탄성률을 갖고 있다.
- ② 성형수축률이 낮으며 낮은 용융점도를 갖기 때문에 molding cycle이 빠르다.
- ③ 치수 안정성이 우수하다.
- ④ 내열성 및 내약품성등이 우수하다.
- ⑤ gas barrier성이 우수하다.

이러한 액정 고분자에 대하여 본격적인 연구가 시작된 것은 1960년대 Du Pont사의 S.L.Kwolek 등에 의하여 방향족 폴리아미드인 kevlar[®]가 개발된 이후이다.

이 kevlar[®]는 용액중에서 액정을 형성하는 유방성 (lyotropic) 액정이므로 용액방사에 의하여 고강도 섬유로 밖에 이용할 수 없으며 방사시 강한 무기산인 황산을 사용하여야 하는 결점이 있다.

이에 반해 Eastman kodak 의 Jackson 등이 개발한 PET 에 p-oxybenzoate 를 공중합시킨 폴리에스테르는 용융상태에서 액정을 형성하는 열방성(thermotropic) 을 나타내므로 통상적인 용융성형 방식을 적용할 수 있다는 장점을 지니고 있다.

그리고 용융성형에 의해 분자가 유동방향으로 배향되어 유리 섬유 강화 복합재료에 필적할 만한 고강도와 고성능을 나타내므로 자기 강화형 플라스틱(self reinforcing plastics) 이라고도 불리운다.(Scheme. 1)

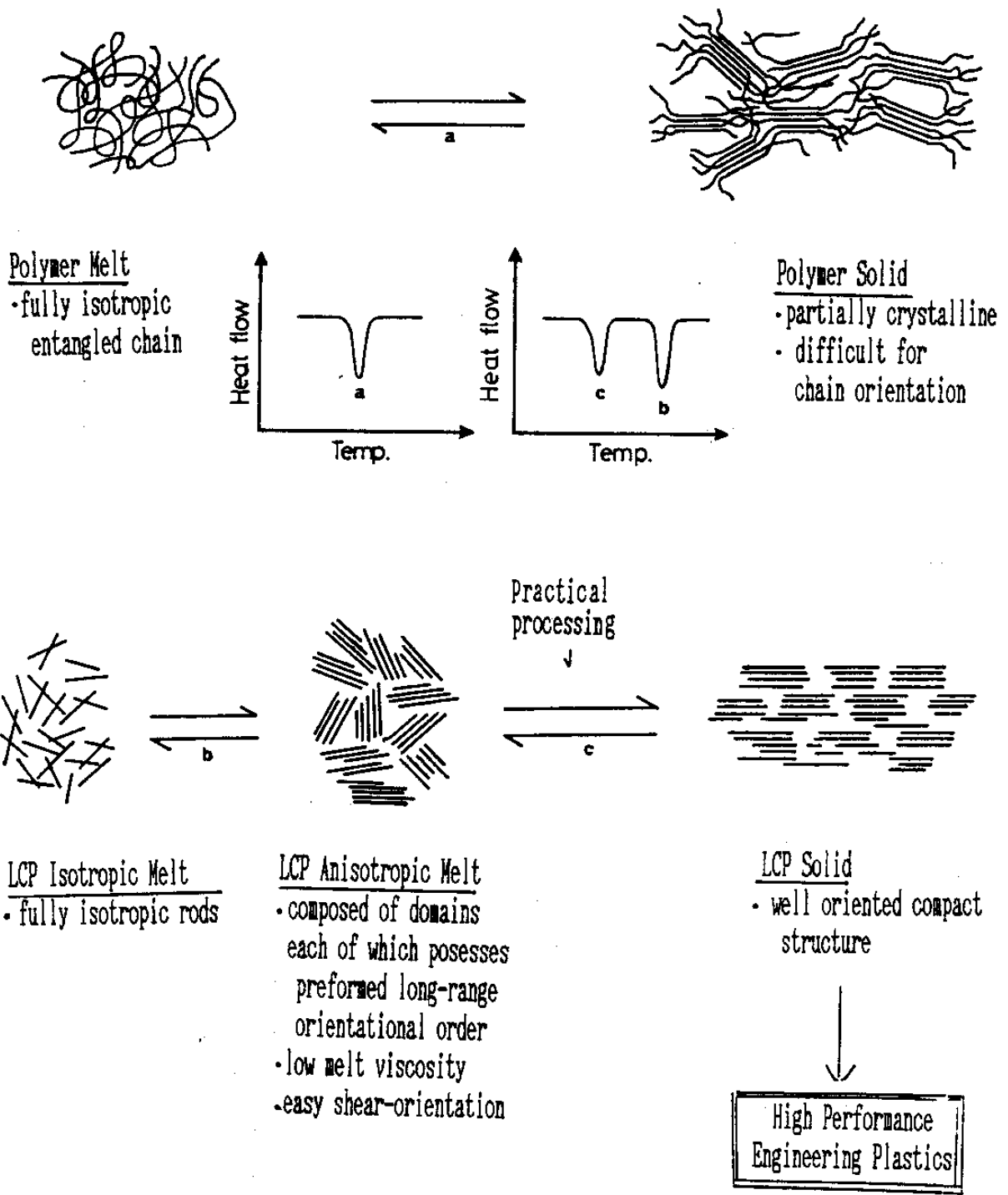
그러나 이들 방향족 폴리에스테르는 대부분 액정을 형성하는 온도가 너무 높아 액정 형성온도 이전에 분해를 일으키거나 높은 용융온도로 인한 열분해로 일반적인 성형이 불가능하다.

따라서 최근에는 액정 형성능을 잃지 않는 범위내에서 고분자의 화학구조에 변화를 주어 용융온도를 낮춤으로써 가공성을 향상시키는 방향으로 연구가 수행되고 있으며 이러한 방법으로는 유연격자나 비선형 연결기의 도입, 메소젠기에의 비대칭 측면 치환방법등이 알려져있으며 최근 들어서는 저분자 액정과과의 블렌드에 의하여 전이온도를 낮추는 방법등에 대한 연구들이 수행되고 있다.

현재 시판 또는 개발중인 에스테르계 열방성 액정 고분자는 기본적으로 모두 p-oxybenzoate 단위를 포함하고 있으며 화학구조상 Ekonol[®]형, Vectra[®]형 및 X 7G[®]형으로 분류할 수 있다.

(Scheme. 2)

Ekonol[®]형은 p-hydroxybenzoic acid에 Biphenol과 terephthalic acid를 공중합시킨 형으로 Dartco사의 Xydar[®],

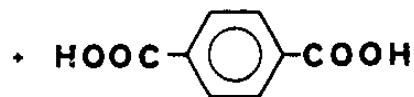
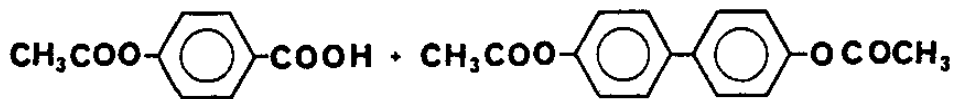


Scheme 1. Scheme of Polymer and LCP Processing

Group I

Biphenyl Unit : [EKKCEL]
[EKONOL]
[XYDAR]

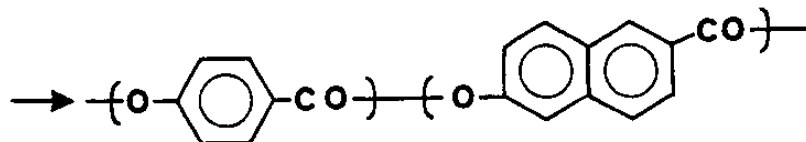
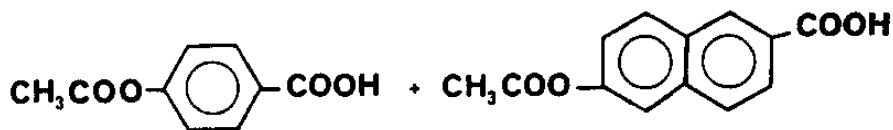
Carborundum
Sumitomo
Drat-Kraft
일본석유화학



Group II

Naphthalene Unit : [VECTRA]
[VICTREX SRP]

Hoechst Celanese
Polyplastics
ICI

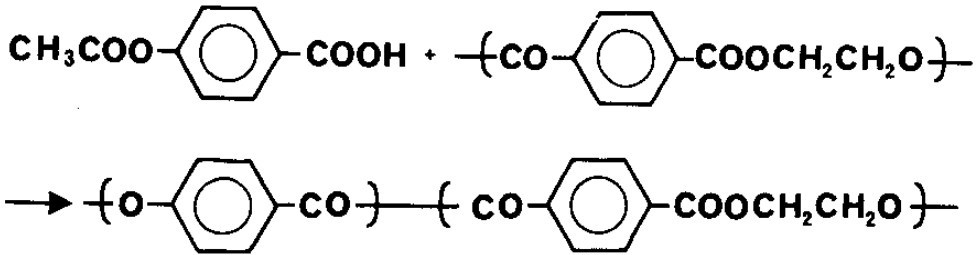


Scheme 2. Basic Chemical Structure of Thermotropic Liquid Crystalline Polyester

Group III

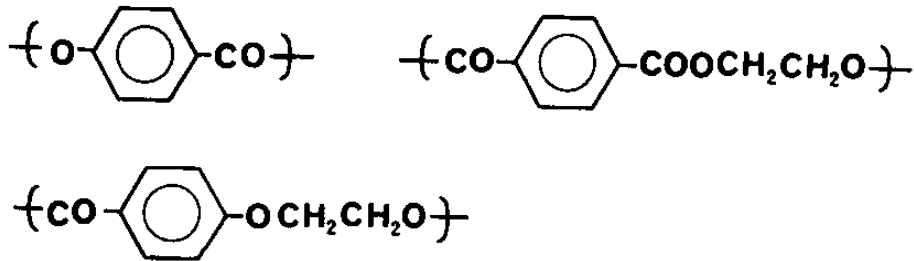
PET Unit : [X7G]
 [RODRAN]
 [출광LCP]

Eastman Kodak
 Unitika
 출광석유화학



PET Unit : [Novaccurator]

Mitsubishi



	Group I	Group II	Group III
Processibility		→	easy
Thermal Stability	good	←	

Scheme 3. 가공성과 물성의 상관 관계

Sumitomo사의 Ekonol 2000[®]등이 여기에 속한다. 1)~3)

Vectra 형은 p-hydroxy benzoic acid에 5-hydroxy naphthalic acid를 공중합 시킨 것으로 추정되며 naphthalene 고리의 Crank-Shaft 효과를 이용하여 용융온도를 낮춘 것이다. 4)~6)

XTG[®]형은 범용수지인 PET에 p-oxybenzoate 단위를 도입시킨 것으로 Eastman kodak사의 X7G[®], Unitika사의 Rodran[®], 출광 석유화학사의 출광 LCP[®] 및 Mitsubishi사의 Nbvacurrater[®]등이 있다. 7)

범용수지인 PET (polyethylene terephthalate)를 이용하는 XTG[®]형 액정 고분자는 Ekonol[®]형이나 Vectra[®]형의 열방성 액정 고분자보다 액정상을 보이는 온도의 범위가 현저히 낮으므로 성형 가공이 유리하며 범용수지인 PET를 공중합체의 단위체로서 이용하므로 중합방법이 간단하여 여타의 액정 고분자 합성법보다 경제적인 잇점이 있다.

본 연구개발에서는 범용수지와 액정형성 단량체 사이의 에스테르 교환반응을 통해 범용수지인 PET에 액정 형성능을 부여하는 X7G[®]합성법을 채택하여 PET 및 가공성이 보다 높으며 생산량이 증가추세에 있는 PBT를 기본 수지로 액정 고분자화 함으로써 액정 고분자 개발의 난점중의 하나인 높은 생산원가를 최소량의 단량체 사용으로 개선하고 용융온도를 성형가공이 용이한 정도까지 낮춤으로써 가공성을 증대시키는 방향으로 연구하였고 합성된 이들 액정 고분자의 구조 및 제성질을 고찰하였다. 8)~13)

Table 1. Properties of Commercial Liquid Crystalline Polymers

Patent Assignee	Celanese	Carboundum			Eastman - kodak		
Manufacturer	Celanese	Dartco	Sumitomo	Mitsubishi	Unitika		
Trade name	VECTRA	XYDAR		ECONOL	EPE		LC
Brand	A950	SRT300	SRT500	E2000	100	220	2,000
Density(g/cm ³)	1.40	1.35	1.35	1.40	---	---	1.29
Tensile Strength (Kg/cm ²)	2,100	1,400	1,280	750	1,700	1,360	1,100
Tensile Modulus (x10 ⁴ Kg/cm ²)	10	17	13	4	---	---	---
Elongation (%)	3.0	4.9	4.8	6	8.6	4.6	4.5
Flexural Strength (Kg/cm ²)	1,550	1,330	1,380	850	1,230	990	1,250
Flexural Modulus (x10 ⁴ Kg/cm ²)	9	14	13	4.7	8.3	6.1	8.5
Izod Impact Strength(Notched) (Kg, cm/cm)	44	13	21	4	10	39	13
Deflection Temp. (18.6Kg/cm ²)(°C)	180	355	337	293	67	120	64
Flammability UL94 (pending)	V-0	V-0	V-0	V-0	(HB)	(HB)	(V-2)

제 2 절 액정 고분자의 개발역사

액정을 형성하는 물질은 구성분자쇄의 기하학적 이축성에 기인하여 이중 용융현상을 나타내는데, 액정상에서는 결정의 특성인 광학적 이방성과 유체의 특성인 유동성을 동시에 가지는 것으로 특징지어진다.

액정현상은 1888년 Reintitzer가 cholesteryl benzoate의 이중 용융현상을 발견함으로써 최초로 알려지게 되었으나 그는 이를 물리적 동상 (physical isomorphism)으로 생각하였다. 이듬해 Lehmann은 이 현상을 물리적 동상이 아닌 액정형성에 기인한다고 설명하였다.

1992년 Friedel은 “메소페이즈 (mesophase)”라는 용어가 더 적합하다고 주장하였는데 요즈음 이 모든 용어가 동의적으로 사용되어지고 있다.

이러한 저분자 액정은 현재 광학용 소자나 시계, 계산기등의 표시소자와 인쇄기, 온도감지장치 및 혼합가스분석등의 다양한 용도로 사용되어지고 있다.

저분자 액정이 비교적 긴 역사를 가지는데 반해 고분자 액정에 관한 연구는 최근에 시작되었다. 1950년 Oster등이 tobacco mosaic virus, 1956년 Robinson등이 Poly(γ -benzyl-L-glutamate) (PBLG)의 유방성 액정에 관해 연구하였으며 Flory가 임계축비 6.417 이상의 (분자사슬의 폭과 길이의 비율) 고분자는 임계농도 이상에서 유방성 액정을 형성한다는

것을 예측한 이후 이에 대한 연구가 활발하게 진행되었다.

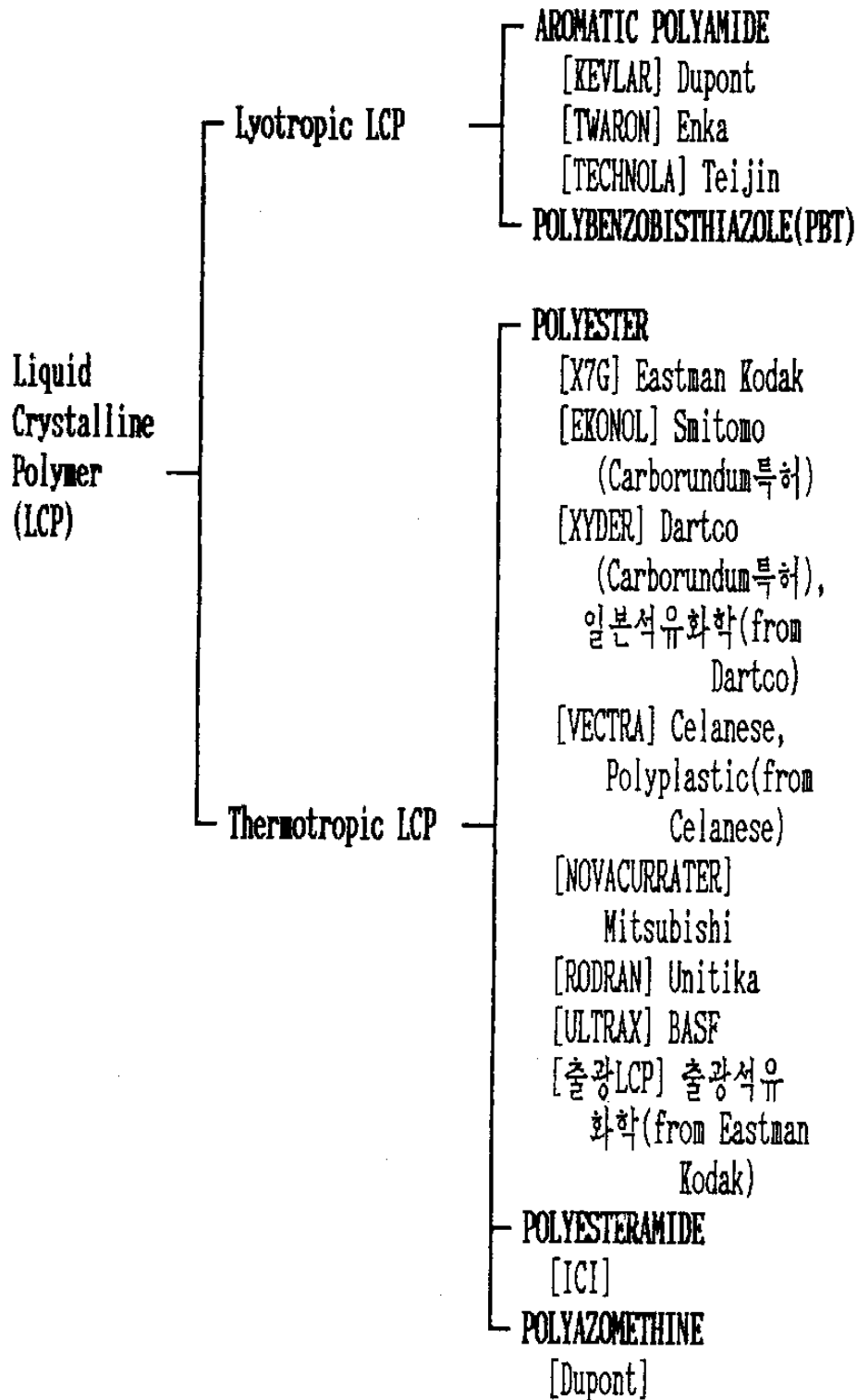
1970 년대에 들어와서 몇가지 방향족 polyamide류의 액정 용액을 방사하여 초강력 섬유를 얻을 수 있음이 밝혀졌으며 대표적인 방향족 polyamide의 예로는 poly (P-phenylene terephthal amide)를 들 수 있다.

이 중합체는 방향족 diamine과 diacid를 amide형 용매중에서 저온 축중합시켜 합성하며 액정방사에 의해 고 인장강도와 고 탄성률을 갖는 섬유 (Kevlar[®])를 얻는다.

한편 열방성 액정 고분자는 고성능 엔지니어링 플라스틱용의 주사슬 액정 고분자와 기능성 소자로 이용되는 곁사슬 액정 고분자가 각기 발달되어 왔다. (Scheme. 4)

본 연구개발에 관계되는 방향족 폴리에스테르의 분자구조를 살펴보면 주사슬중의 에스테르결합이 부분 이중결합의 성격을 띠고 있어 분자쇄를 강직한 막대형태로 생각할 수 있는데 이러한 구조를 가지는 폴리에스테르가 열방성 액정을 형성할 수 있다는 것을 인식하고 이에 대하여 본격적으로 연구하기 시작한 것은 1973년 이후의 일이나 그 이전에도 액정성을 가지는 폴리에스테르로 Economy 등에 의해 만들어진 p-hydroxybenzoic acid의 homopolyester인 EKONOL[®]은 440℃에서 압축성형이 가능하며 용융온도는 600℃ 이상임이 알려졌으나 당시에는 폴리에스테르가 액정을 형성한다는 사실은 간과되었다.

그뒤 Economy 등은 terephthalic acid, hydroquinon과 p-hydroxybenzoic acid로부터 폴리에스테르 Ekkcel I-2000[®]



Scheme 4. Recent Commercial Development of Liquid Crystalline polymer

을 합성하였으나 용융온도가 최소 380 ℃나 되어 열분해를 감수하지 않고는 용융방사하거나 사출성형하기가 어려웠다. Jackson 등은 이런점을 개선하고자 1973년 p-acetoxy benzoic acid로 개질한 PET (X7G[®]Eastman)를 사출성형용으로 개발하였으며 이들에 의해 처음으로 폴리에스테르가 열방성 액정을 형성한다는 것이 인식되었다. 최근까지의 액정 폴리에스테르 개발역사는 Scheme.5에 간략하게 도식하였다.

제 3 절 열방성 액정 폴리에스테르의 응용

1971년 Carborundum사에서 p-hydroxybenzoic acid의 homopolymer인 EKONOL[®]을 개발하였으나 가공이 어려워 특수한 용도로 밖에 사용할 수 없었다. 그후 1976년 Eastman kodak사에서 PET를 p-hydroxybenzoic acid로 개질시킨 X7G[®]가 사출성형용으로 시판되었으나 강도의 이방성등의 이유로 시장화에 실패하였다.

1984년에 이르러 Dart-kraft사에 의해 XYDAR[®]가 개발되어 거의 전량이 Tuppe ware용 플라스틱으로 쓰이고 있다. 또한 Vactra[®]계의 액정 고분자도 시장화되어 1987년 이후의 액정 고분자 시장은 연간 2,000톤 이상의 규모로 크게 확대되었다.

액정 고분자는 범용수지와는 달리 비등방성 용융상태의 저점도에서 성형가공이 이루어지기 때문에 가공상에서의 장점을 가지고 있으며 이로써 생성된 성형물은 고 배향성을 지니게 되므로 뛰어난

연도	회사명	상품명	비고
1971	Carborundum	EKONOL	p-hydroxybenzoic acid(homopolymer). L.C. character is not considered.
1972	Carborundum	EKKCEL I-2000	Melt processable wholly aromatic polyester
1974	Eastmann Kodak	X-7G	Thermotropic polyester aromatic /aliphatic copolymer
1982	Teijin, Rhone- Poulenc, etc.	—	Patent activity Industrial & academic interest
1982	Monsanto	BPA	Thermotropic polyacrylate, test marketing
1983	ICI	Celanese, LCP	Test marketing
1984	Dart-Kraft	XYDAR	Commercialization
1985	Sumitomo	Ekonol	Fiber type LCP
1985	Mitsubishi Unitika	Novacurrater Rodran	—
1987	일본석유화학	XYDAR	Licensed from Dart-Kraft

Scheme 5. History of Thermotropic Liquid
Crystalline Polyesters

난 물리적 특성을 나타내게 된다.

1. 저 용융점도

액정 고분자는 비등방성 용융상태에서 성형이 되므로 범용수지의 성형시 보다 유동점도가 낮기 때문에 사출성형시 사출시간이 짧으며 충전제의 첨가가 용이하다는 가공 공정상의 장점을 지니고 있다.

2. 치수 안정성 및 열팽창성

액정 고분자는 유동상태에서의 배향성으로 인해 성형 수축률이 작기 때문에 정확한 규격의 사출 성형품을 제작하기에 용이하며 수분흡수율이나 열팽창률이 작으므로 성형가공 후에도 치수 안정성이 높다는 장점을 지니고 있다.

열방성 액정 고분자인 경우 열팽창률은 금속이나 유리와 유사하기 때문에 이들과의 접합물인 경우 열에 의한 분리나 결함을 최소화할 수 있다는 장점을 지니고 있다. (Fig.1, Fig.2)

3. 기계적 성질

충진제를 포함하지 않은 액정 고분자인 경우도 충진제를 포함한 범용 고분자 보다 강도와 견고성이 뛰어나기 때문에 고강도 및 고탄성율을 요구하는 특수 엔지니어링 플라스틱으로서 사용이 가능하다. (Fig.3)

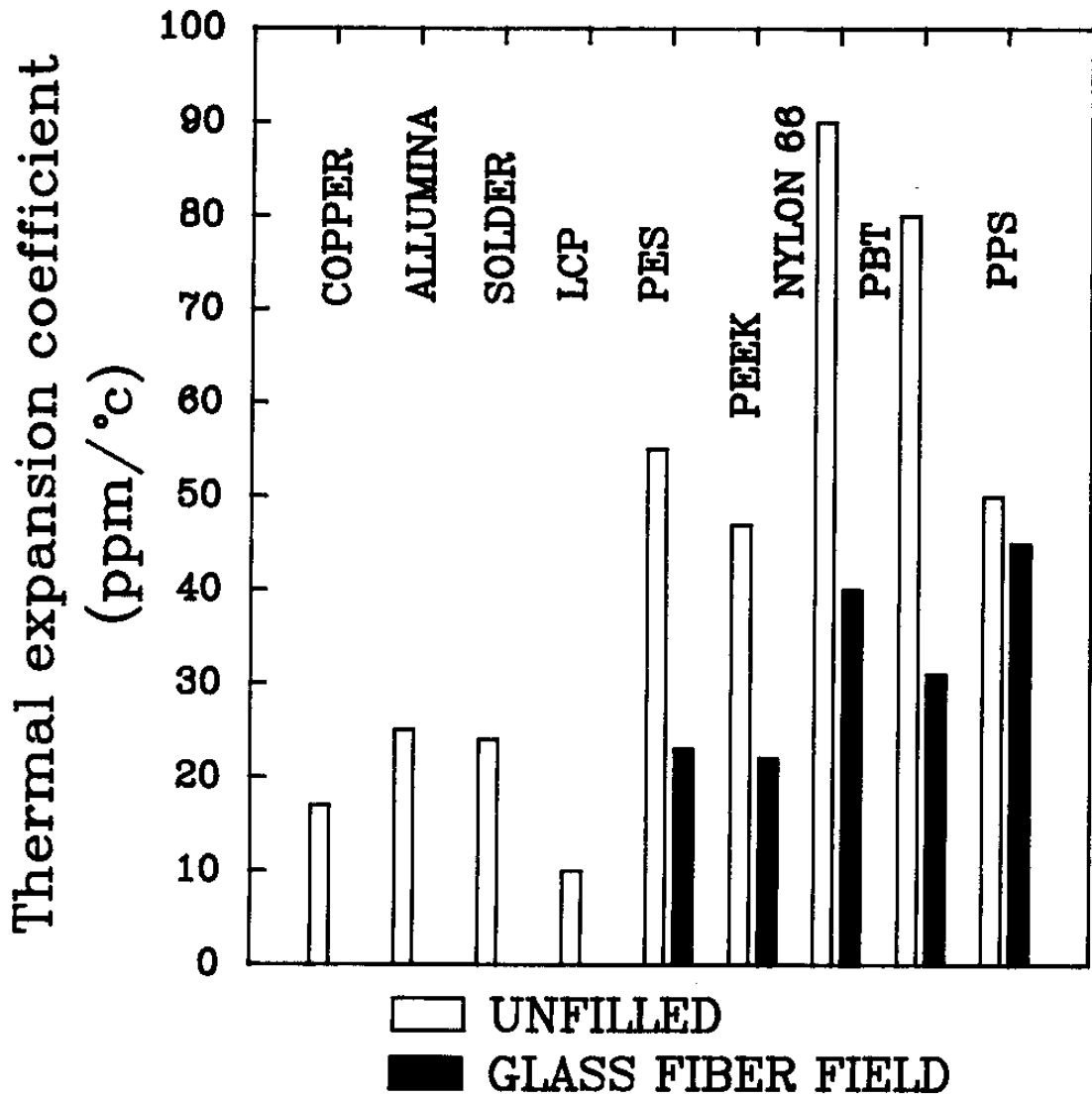


Fig.1 Linear Thermal Expansion Coefficient of Thermoplastics

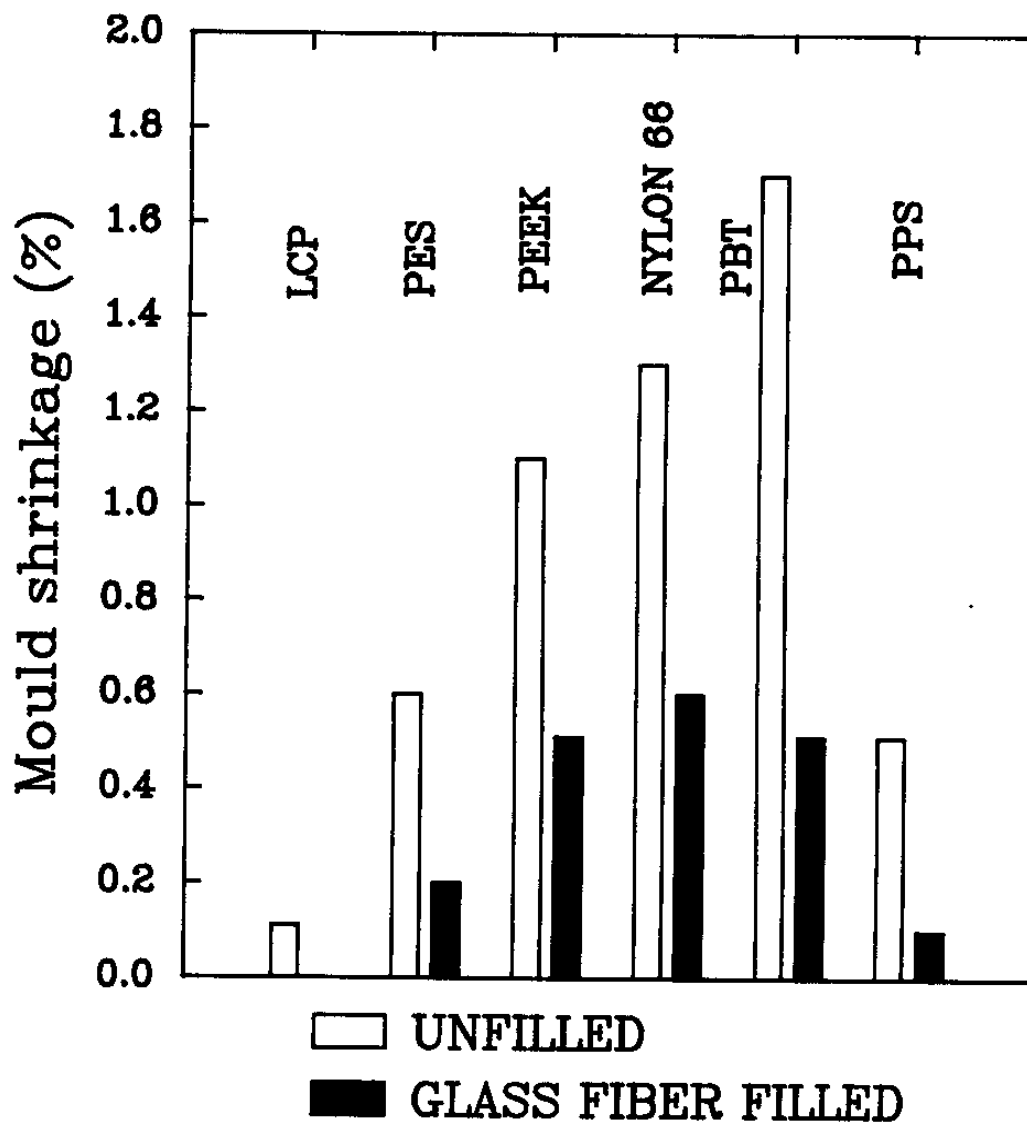


Fig. 2 Mould Shrinkage of Thermoplastics

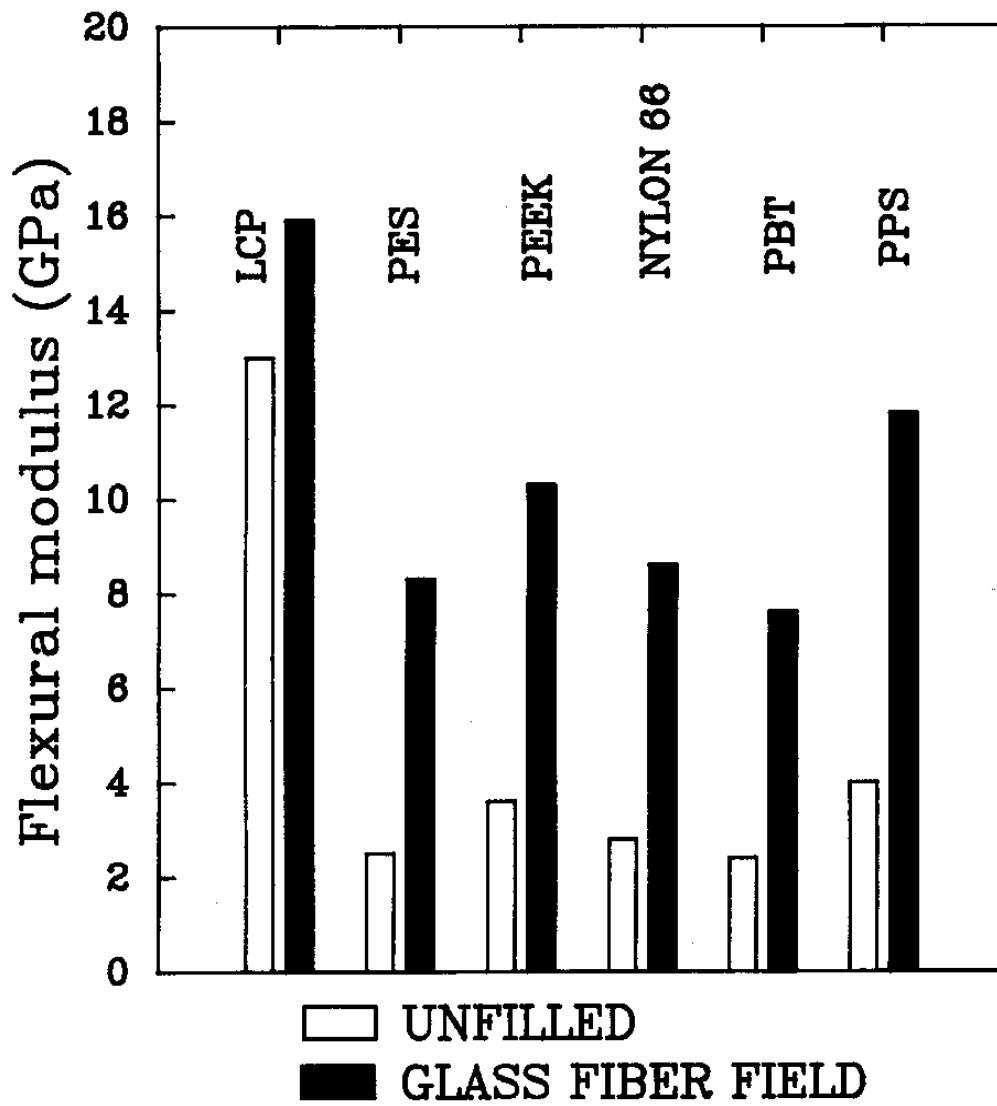


Fig. 3 Flexural Modulus of Thermoplastics

Table 2. Material Properties of Liquid Crystalline Polyester

Merit	Demerit
<p>High elastic modulus</p> <p>Low mold shrinkage</p> <p>Good dimension stability</p> <p>Good thermal resistance</p> <p>Good flame retardant</p> <p>Good chemical proofing</p> <p>Good gas barrier</p>	<p>Physical anisotropy</p> <p>Low weld strength</p> <p>Low compression strength</p>

Table 3. 방향족 액정 폴리에스테르의 용도

분 야	특 성	용 도
전 기, 전 자	치수안정성 유동성 내열성	IC Socket, connector, bobbin, capacitor housing, potentiometer, switch, plastic 자석바인더, 전기 전자부품의 sensor
광 학	치수안정성	광 pick up, 광섬유 connector, 광섬유 피복재, tension member
음 향	경 량 고강도 고탄성율	스피커 진동판, CD technology (laser beam lens holder)
공업재료	내열성 내약품성	타이어코드 벨트, 자동차부품, 콤퓨레샤 기어, 충전제, 펌프, 밸브, 팬의 날개

제 4 절 최근의 연구 및 개발동향

현재 Hoechst Celanese 및 ICI사 등에서는 pilot-plant 단계를 지나 연간 8만 ton 규모로 상업적 생산에 착수할 예정이며 Dupont, Rhone Poulenc, Bayer, BASF, Grammont사 등도 이미 2년전부터 개발에 착수했으며 Eastman chemical과 General Electric plastic사 등에서도 상품화에 주력하고 있다. 열방성 액정 고분자는 액정상태에서 나타나는 본연의 특성을 이용한 하이테크 고분자 재료로서 이미 연구개발의 단계를 지나 고강도 및 고성능을 요구하는 공업재료로서 특히 고부가가치를 갖는 전기 및 전자부품의 소재로서 새로운 시장을 개척하는 단계지만 범용수지와 비교하여 상당히 높은 재료비가 드는 경제적인 난점과 성형 가공기술의 어려움등이 성장발전에 저해요인이 되어오고 있다.

그러므로 현재 열방성 액정 고분자 개발의 기본방향은 생산비의 절감 즉 값싼 단량체의 합성 및 중합기술의 개발과 성형 가공에 적합한 액정 고분자를 합성하는 쪽으로 진행되고 있다.

현재 시도되고 있거나 앞으로의 열방성 액정 고분자 연구개발의 구체적 방향은 액정 고분자 자체가 지닌 물리적 성질의 결함인 물리적 이방성과 압축 및 접착강도 등의 문제점을 해결하는 방향과 저렴한 가격의 단량체 및 액정 고분자 블렌드물을 개발하여 경제성을 부여하는 방향으로 나아가고 있다. 이러한 개발동향을 Scheme. 6에 요약하였다.

경제성 및 가공성의 향상

범용고분자와 액정고분자의 blend 및 alloy

Hoechst Celanese : LCP와 thermoplastic(nylon)
낮은 열팽창률을 갖는 전자부품용 소재

ICI : LCP와 polyether sulfone
경제성 및 물성의 보완

AMOCO : LCP와 polyarylether ketone
fiber 및 고배향film

Super processable 액정고분자 composite의 개발

가공성의 향상

가공공정 후 annealing에 의한 물성의 보강

물리적 이방성의 극복 및 물성의 향상

이축배향 액정고분자 composite의 개발

Du Pont : HX2000을 이용 배향에 수직인 방향에서도
범용 polyester정도의 물성을 갖는 이축배향 film

초고성능 액정고분자의 개발

Post annealing chain Lengthening법을 이용

Scheme 6. 최근의 연구 및 개발동향

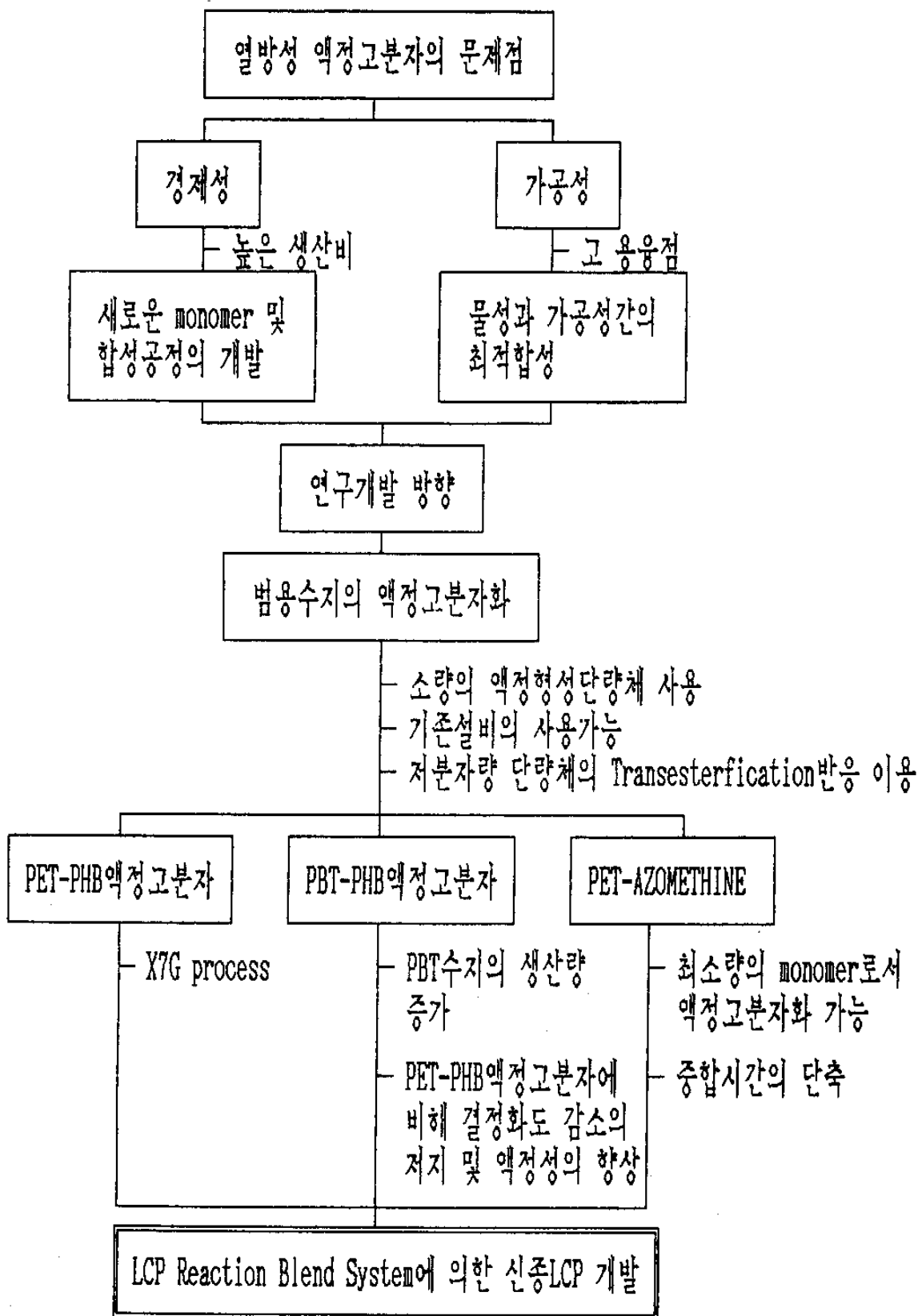
제 5 절 연구개발의 목적 및 방향

현재 열방성 액정 고분자가 지니고 있는 난점은 생산비가 높기 때문에 경제성이 부족하며 (현재 액정 고분자의 가격은 \$ 20 / kg 이상) 성형 가공 공정시 용융온도가 높으므로 가공성이 낮다는 결정적인 문제점을 지니고 있다.

이를 개선하기 위하여 값싼 새로운 단량체 및 합성기술의 개발과 물성-가공성간의 최적합성을 부여하는 방향으로 연구개발이 진행되고 있다.

본 연구에서는 액정 고분자의 경제성을 향상시키기 위하여 범용수지와 액정 형성 단량체간의 에스테르 교환반응으로 범용수지인 PET 에 액정성을 부여한 X7G 합성법을 채택하였다.

PET 및 PBT 를 최소량의 단량체로서 액정 고분자화 함으로써 액정 고분자의 결점인 경제성을 향상시키려 하였으며 용융온도를 성형 가공공정에 적합하게 낮춤으로써 가공성을 향상시키는 방향으로 연구개발 방향을 설정하였다.



Scheme 7. 연구개발의 목적 및 동향

제 2 장 액정 고분자의 합성 및 구조분석

제 1 절 액정 고분자의 합성

일반적으로 폴리에스터계에서는 용액중합, 계면중합 그리고 상온에서의 ester 교환에 의한 열중합 방법등을 들 수 있으며 azomethine 계에서는 주로 용액 축중합을 행한다.

1) 저온 계면 축중합

비상용성인 물과 methylene chloride에 유연격자를 갖는 bisphenol류와 aromatic chloride류를 각기 용해 시킨뒤 계면활성제 benzyltriethyl ammonium chloride를 사용하여 교반조건하에 상온에서 계면 축중합을 진행 시킨다.

2) 용액 축 중합

용액 축중합은 azomethine계의 경우 유연격자를 갖고 있는 dialdehyde류와 메조젠기를 갖고 있는 diamine류를 적당한 용매속에서 중합시키는 방법으로 이때 축매로는 p-toluene sulfonic acid가 주로 사용되며 반응 정도는 Dean-Stark trap에 모아진 수분을 정량하여 알 수 있다.

3) 열 중합

현재 상품화 되어있는 Celanese의 Vectra[®], Dartco의 Xydar[®] 등의 방향족 폴리에스터계의 액정 고분자는 주사슬 액정 고분자로서 고온 에스테르 교환반응을 통하여 제조된다. 중합효율을 높이기 위하여 촉매하에서 무수초산을 이용하여 단량체의 acetylation을 시킨 뒤 고온에서 용융상태로 중합을 진행시킨다. 중합시 촉매로는 anhydrous sodium acetate, potassium acetate나 sodium butoxide 등을 사용하며 촉매의 종류에 따라 중합체의 색상이나 열안정성이 영향을 받지만 촉매의 정확한 역할에 대하여는 자세히 밝혀진 바가 없다. 산화를 방지하기 위하여 중합계는 질소로 치환하며 중합온도는 단량체의 용점보다 50-80℃ 높은 온도가 보통이며 분자량을 높이기 위한 방법으로 중합물의 열처리에 의한 후중합을 유도하거나 중합시 온도에 multi-step을 가함으로써 가능한 것으로 알려져 있다.

제 2 절 액정 고분자의 구조 분석

합성 고분자가 액정을 형성하는지, 형성한다면 어떤 액정상을 만드는지 알아보는데 사용하는 방법은 저 분자량의 화합물에서 사용하는 방법과 같다. 가장 중요한 방법으로는 편광 현미경에 의한 광학적 특성의 조사, 소각 및 광각 X선 회절 분석법 및 DSC와 DTA를 들 수 있다. 첫 두 방법은 액정상의 종류를 알아내는데 중요하며 X선 분석법으로는 분자배열에 관한 자세한 정보도

얻을 수 있다. DSC나 DTA 법으로는 상변화에 관한 열역학적 지식을 얻을 수 있으나 액정상의 종류를 알아내는 절대적 방법은 되지 못한다. 이 밖에 NMR, ESR 분석법 및 적외선과 Raman 분광분석법, 전자현미경에 의한 분석법들이 사용되고 있다.

1) 광학적 특성의 분석

Friedel이 가장 먼저 사용한 구조(texture)란 말은 액정의 얇은 막을 직교 편광 현미경을 통하여 보았을 때 관찰되는 형태를 말한다.

액정 texture는 구조적 결함의 종류가 많기 때문에 관찰된다. 고체 결정에서는 결함을 보통 현미경으로 볼 수 없으나 액정의 경우는 저배율로도 결함을 볼 수 있다. 고체에서 보다 액정에서는 구조적 결함을 안정화시키는 데 필요한 에너지가 훨씬 낮으므로 다양한 texture를 형성한다. 액정의 결함은 종종 경계점이나 먼지등 불용성 입자에 의해 안정화 되기도 하며 액정의 성장과정, 흐름, 전기장 혹은 자기장, 온도차이나 기타 외부의 응력에 의하여 교란이 있을때 결함이 생긴다. 액정상의 광학적 특성은 주로 가열판이 부착된 편광 현미경으로 관찰한다.

이 경우 가열판으로 시료를 가열할 수 있어 액정상 뿐만 아니라 고체-액정-등방성 액체간의 상변화를 직접 눈으로 관찰할 수 있고 이중 액정상간의 전이도 볼 수 있다. 액정상의 관찰에는 흔히 편광판과 검광판이 직각을 이루는 직교편광법을 사용한다. 따라서 등방성 고체나 액체는 집안렌즈로 보았을때 빛을 통과시키지 못하

므로 어둡게 보이며 반대로 비등방성 고체나 액정은 빛을 통과시킨다.

대부분의 nematic 액정은 schlieren texture 를 보이는 것으로 확인되는데 이 texture 에서는 불규칙적인 굵은 brush 모양이 관측되는데 어두운 brush 가 둘 혹은 네개가 한점에 보인다. 이 어두운 부분은 nematic 액정의 소광위치에 해당하여 분자 장축이 편광체판 면이나 검광체판 면에 각각 평행하거나 수직임을 뜻한다. 표면을 처리하지 않은 두 슬라이드 사이에 놓인 얇은 nematic 액정막은 표면 효과 때문에 연마한 대리석같은 불규칙적인 texture 를 보여준다. 이 texture 는 분자의 배향방향이 서로 다른 영역이 몇개 공존하기 때문에 관찰된다.

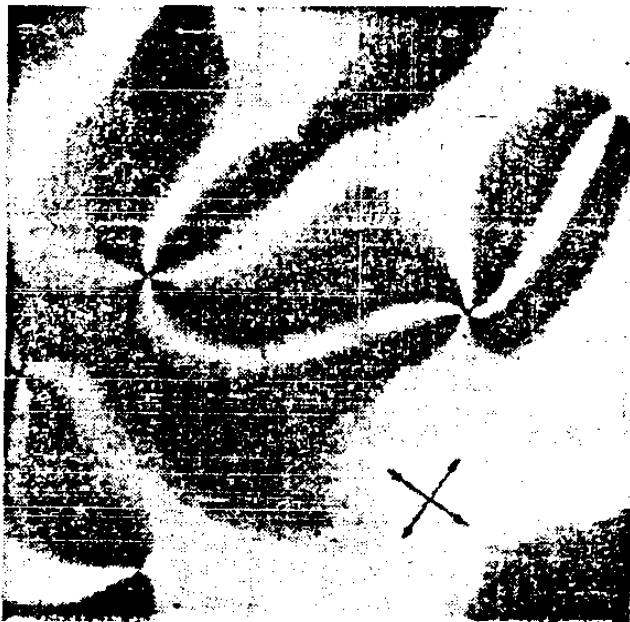
액정상의 구조적 관점에서 cholesteric 액정은 비틀린 nematic 구조와 동일하다. 그러나 cholesteric 액정을 형성하기 위한 필수 조건은 중합체가 chiral center 를 갖고 있어야 한다. 광학 활성인 화합물을 nematic 중합체와 섞으면 cholesteric 구조로 변하며 평면 cholesteric 구조에서는 시료 중의 분자 장축이 대부분 수평방향을 하고 있으며 비틀림 축은 이에 대하여 수직 방향을 하고 있다. 이와같은 구조는 강한 광학 활성과 특정 파장의 빛을 반사하는 특징을 갖고 있으며 이 두 성질은 pitch 와 직접적인 관계를 가지며 온도에 크게 의존한다. 평면구조로 종종 관찰되는 cholesteric 액정의 광학구조로는 다각형 모양, granjean 선과 기름줄무늬 구조가 대표적이다. Smectic 액정상은 분자의 배열 양상에 따라 여러가지로 다시 분류된다. 그

중에서 S_A 및 S_C 가 가장 흔히 관찰되며 S_A 의 구조중 가장 간단한 분자배열은 smectic 층이 슬라이더 평면에 배열한 것이다. 이런 구조에서는 분자의 장축이 평면에 수직하게 배양하고 있으므로 편광 현미경을 통한 빛이 광축에 평행하게 전파하여 유사등방성의 구조를 보여준다.

S_A 상의 전형적인 광학구조는 원추촉점 구조이며 시료층이 얇을 때 원추촉점 구조가 부채꼴 구조로 변한다. S_C 상에서는 중합체에 chiral center가 없거나 chiral 화합물이 섞여 있지 않을 때는 분자 장축이 smectic 층에 특정 각도를 이루고 있다. S_C 상이 가장 흔히 보여주는 광학적 구조는 부러진 부채꼴 구조와 부러진 원추촉점 구조와 같은 비평면 구조이다. 이들 구조는 S_A 상의 구조와 유사하나 훨씬 규칙성이 적다고 알려져 있다. 액정 고분자의 대표적인 상 구조는 Fig.4에 나타내었다.

2) 액정의 X - 선 분석

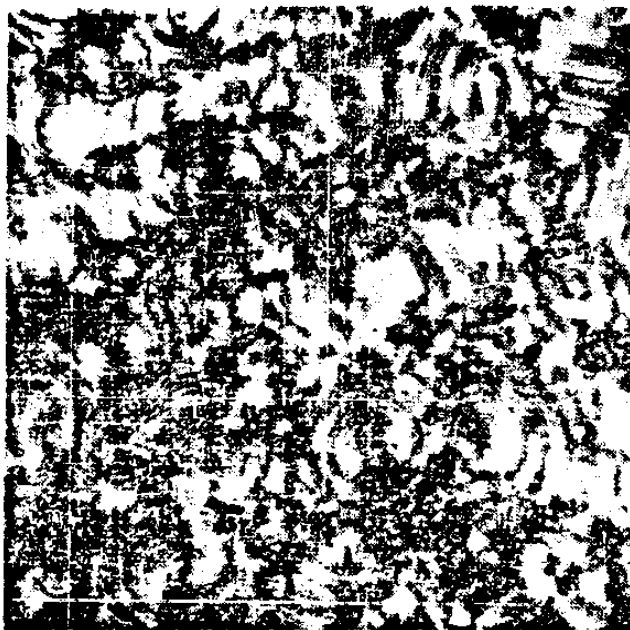
액정 고분자의 X선회절 분석은 X선이 시료를 통과, 회절한 후 편광 X선 film에 도착된다. 액정 상태의 분자를 자장에 의하여 배양 시키고자 할 때는 시료를 자장 중에 놓은 채로 X선 분석을 행한다. nematic 상의 전형적인 분자 X선회절 모양은 세기가 약한 속고리와 더 강하고 확산된 바깥고리를 보여준다. 특수한 nematic 상에서는 속고리가 더 강하고 비교적 예리한 때도 있다. nematic 액정상의 X선회절 모양은 등방성액체와 크게 다르지 않으며, 따라서 nematic 상은 국부적으로



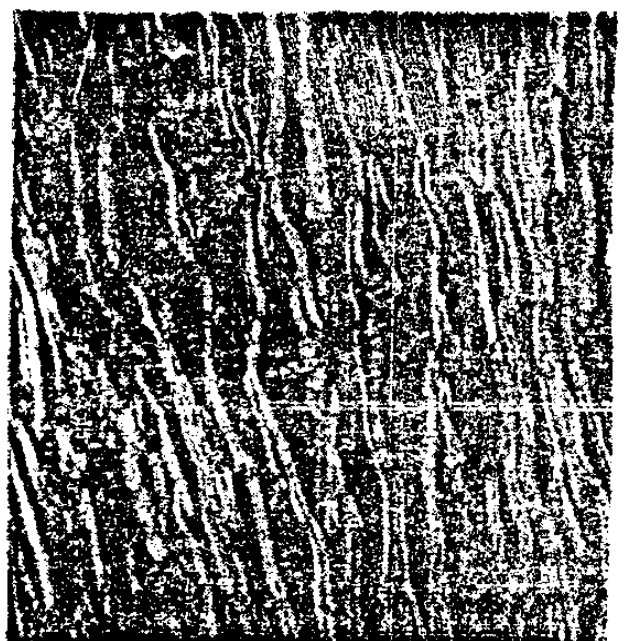
Nematic



Smectic



Cholesteric
(polygonal)



Cholesteric
(oily streak)

Fig.4 Textures of Liquid Crystal Phase

질서를 이루고 있고 문자의 장거리 질서가 등방성 액체보다 조금 크다는 결론을 지을 수 있다. Smectic 상의 X선회절 모양은 nematic 상에 비하여 속고리가 예리하며 그 까닭은 smectic 상에서는 분자나 메조겐의 장축이 서로 평행하게 단층을 형성하고 있기 때문이다. 따라서 속고리의 위치와 Bragg의 식을 이용하여 계산한 거리는 이 단층간의 간격 다시 말하면 메조겐의 길이와 배열에 관한 지식을 제공한다.

3) 열분석

열분석은 상전이 온도, 상전이에 수반하는 열의 출입, 가열에 의한 화합물의 열분해등을 조사하는 분석법으로 액정 고분자에서는 상전이 온도와 상전이에 따른 열 역학적 파라미터를 알아내는 것이 주목적이다. 이외에도 특정 중합체가 고체에서 시작하여 등방성 액체로 될 때까지 혹은 그 반대의 경로에서 거치는 액정 상의 가지수도 알 수 있다. 액정 고분자의 열 분석은 저분자 화합물에서와 같이 DSC가 주종을 이룬다. 결사슬 액정 고분자는 유리전이온도(T_g)를 거쳐서 액정상을 형성하는데 비하여 주사슬 액정 고분자는 유리전이온도(T_g)가 저온에서 나타난다 할지라도 고체 - mesophase 전이에서 일차 녹음이 일어난다. 전형적인 액정 고분자의 DSC곡선은 heating curve에서 고체→액정전이 그리고 액정 등방성 액체 전이에 의한 이중 용융을 보이며 cooling curve에서는 일반적으로 액정상에서 고체 결정으로의 전이곡선이 sharp해지는 경향이 있다. 액정 고분자의 열처리효과를 DSC로 조사하

면 열처리에 의하여 DSC의 발열 및 흡열곡선의 온도, 형태 그리고 면적이 변화하며 열처리에 의하여 분자량 및 물성의 향상을 꾀할 수 있다.

4) 전자현미경 분석

전자현미경을 사용한 액정의 분석은 저분자량 양친성 화합물에서 널리 사용되어 왔으며 중합체로는 polypeptide, block 중합체 및 기타 일부 중합체의 분석이 보고되었다. SEM에서는 반사된 전자 및 방출 이차전자에 의해 표면의 형태를 볼 수 있다. 이에 비하여 투과전자 현미경인 TEM에서는 액정의 형태와 분자조직을 좀더 상세히 관찰할 수 있다. 그러나 전자현미경은 고진공하에서 운전되는데 양친성 계에서는 종종 물을 많이 함유하고 있으므로 시료 준비를 철저히 하여 무수상태의 얇은 막을 얻어야 하며 액정 본연의 구조를 보존하도록 시편을 만들어야 한다. 시료의 준비 방법은 무수계나 급냉동계의 표면복제나 중금속 시약에 의한 화학적 고정 및 염색을 이용한다.

5) 분자량의 측정

합성 액정 고분자의 분자량 측정은 가장 간편한 방법인 점도 측정에 의한 방법을 주로 사용한다. 그러나 강직한 구조로 인하여 용매에 대한 용해도가 낮기 때문인 일반적으로 aggressive solvent인 sulfuric acid, phenol/tetrachoroethane을 사용하며 intrinsic viscosity 보다는 한 농도에서의 inherent

viscosity가 가장 보편적으로 사용된다. 여타의 분자량 측정법인 light scattering, osmometry 그리고 GPC(gel permeation chromatography) 등이 사용되나 점도 측정법 보다는 널리 이용되지 못하고 있다.

제 3 장 실 험

제 1 절 시약 및 기기

PET(polyethylene terephthalate) 와 PBT(polybutylene terephthalate) 수지는 KOLON사의 펠렛형 수지를 진공 건조하여 사용하였으며 단량체의 합성에 사용된 시약은 MERCK사의 1 급시약인 p-hydroxybenzoic acid, p-hydroxybenzaldehyde 및 p-aminobenzoic acid를 정제없이 사용하였다.

합성한 단량체 및 액정 고분자의 구조 확인은 Mattson사의 Alpha Centauri FT-IR을 사용하였으며 열적 성질의 분석은 Du Pont사의 DSC 및 RIGAKU사의 TG-DTA를 이용하였다. 액정 고분자의 광학적 특성은 Zeiss photomicroscope III로 관측하였으며 사출 성형물의 morphology는 Hitachi사의 전자현미경을 이용하여 분석하였다. 또한 동력학적 점탄성의 측정은 Rheometric Dynamic Spectrometer(RDS 7700)을 사용하였으며 결정화 정도는 X선 회절에 의해 분석하였다.

제 2 절 액정 고분자의 합성

본 연구에서는 열방성 액정 고분자의 원가절감 및 가공성 향상을 위하여 범용수지와 PHB 또는 AMABA와의 에스테르 교환

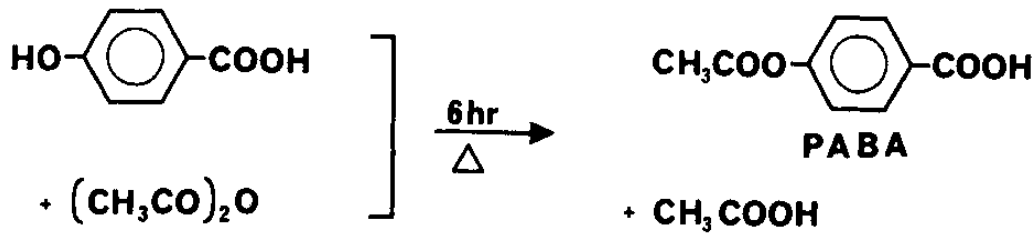
반응을 통해 성형 가공에 적당한 200 ℃ 부근의 온도에서 액정성을 보이는 액정 고분자의 합성을 시도하였다. 단량체의 조성 및 종류의 변화에 따른 액정 고분자의 제반 특성을 상세히 고찰하였다.

1) PET-PHB 공중합체의 합성

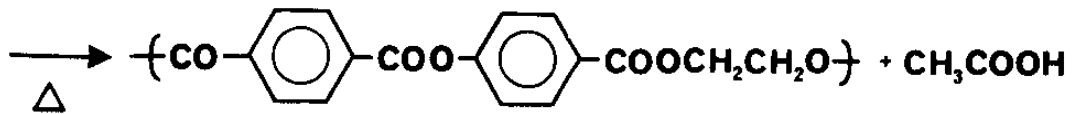
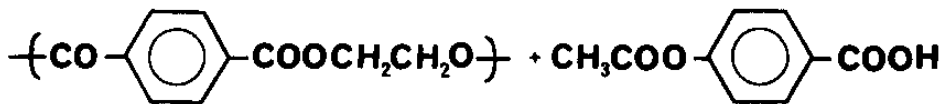
열방성 액정 고분자의 메소젠 단위를 형성하게 되는 단량체인 p-acetoxybenzoic acid는 scheme 8의 경로에 따라 합성하였다. 자세한 합성방법은 다음과 같다.

0.1mole의 p-hydroxybenzoic acid를 동 mole의 acetic anhydride에 용해시킨 뒤 120 ℃에서 6시간 동안 질소 분위기에서 반응시켰다. 반응 생성물인 p-acetoxybenzoic acid와 acetic acid의 혼합물을 rotary evaporator로 증류하여 고체상태의 p-acetoxybenzoic acid를 얻고 이를 ethyl alcohol에서 재결정시킨 후 70 ℃에서 진공 건조하여 수율 90%의 흰 비늘상 화합물을 얻었다.

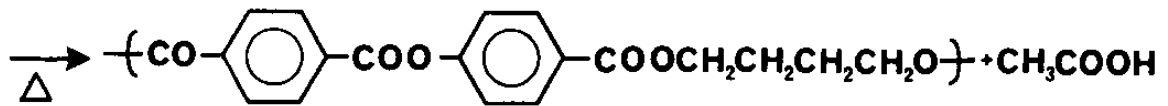
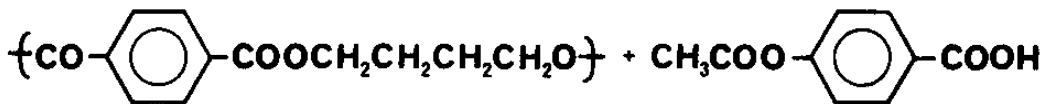
액정 공중합체 PET-PHB는 KOLON사의 PET(polyethylene terephthalate) 수지와 합성된 단량체 p-acetoxybenzoic acid와의 에스테르 교환반응을 이용하여 열 중합법으로 합성하였다.(scheme.8). 즉, p-acetoxybenzoic acid(20~60몰%)와 PET를 110 ℃에서 진공 건조시킨 다음 PET 수지를 Brabender Mixer에 넣은 후 270 ℃에서 용융시켰다. 완전히 용융을 시킨후 p-acetoxybenzoic acid를 가하고 반응 생성물인 acetic acid를 제거하면서 3시간 동안 교반을 시켰다. 이 단계에서 반



Monomer의 합성



PET - PHB의 합성



PBT - PHB의 합성

Scheme 8. 합 성

응물의 용융점도는 약간 상승하게 되고 감압하에서 온도를 300 ℃로 하여 3시간 동안 반응을 계속시켜 교환반응을 완료하였다. 반응물은 반응이 진행됨에 따라 심하게 혼탁되며 p-acetoxybenzoic acid의 함량이 많아질 수록 높은 용융점성을 띠었다.

2) PBT-PHB 공중합체의 합성

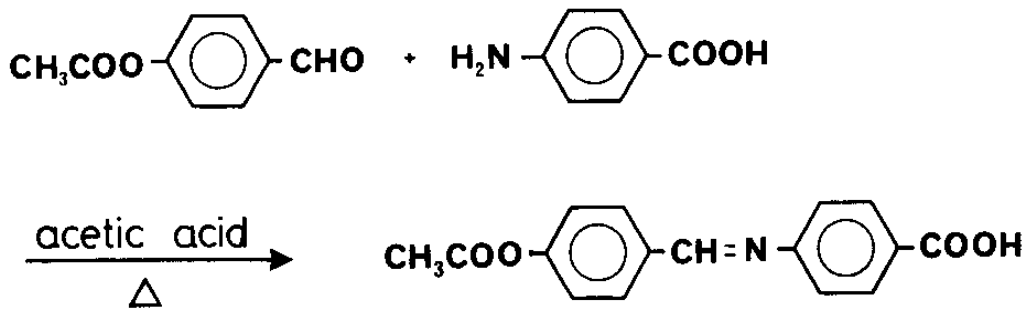
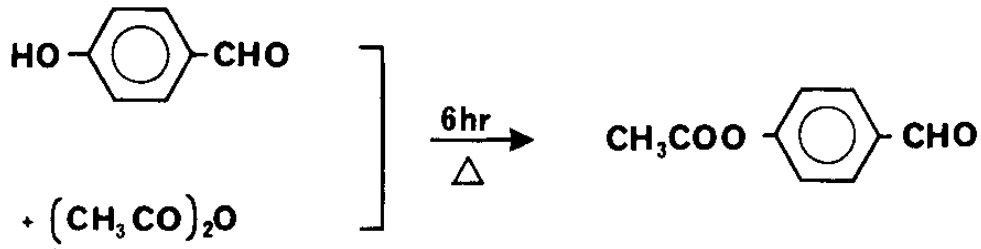
액정 공중합체 PBT-PHB는 KOLON사의 PBT(Polybutylene terephthalate) 수지와 합성된 단량체인 p-acetoxybenzoic acid의 에스테르 교환반응을 이용하여 열 중합법으로 합성하였으며 (Scheme.8) 구체적인 합성 방법은 PET-PHB의 경우와 동일하다.

3) PET-AMABA 공중합체의 합성

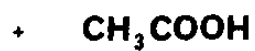
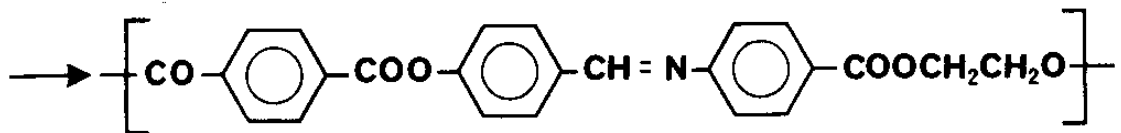
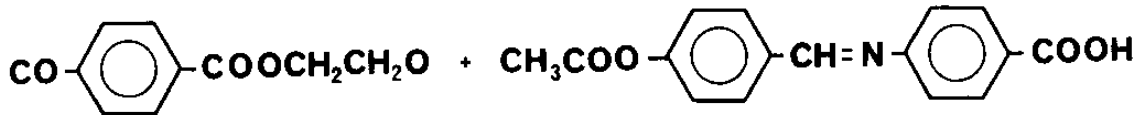
액정 형성능을 가지는 단량체 4-acetoxybenzimidino-4'-benzoic acid(AMABA)는 p-acetoxybenzaldehyde와 p-amino benzoic acid의 축합반응으로 합성하였다. (Scheme.9)

자세한 합성예는 아래와 같다.

0.1 mole의 p-hydroxybenzaldehyde를 동 물의 acetic anhydride에 용해시킨 뒤 120 ℃에서 6시간 동안 질소 분위기에서 교반시킨 다음 반응생성물인 acetic acid를 감압하에서 제거를 하여 액상의 p-acetoxybenzaldehyde를 얻었다. 동 p-acetoxybenzaldehyde와 p-aminobenzoic acid를 acetic acid를 용매로 110 ℃에서 3시간 동안 교반시켜 연노란색의 침



Monomer의 합성



Scheme 9. Polyimino ester 액정고분자의 합성

전물인 단량체 4-acetoxybenzimidino-4'-benzoic acid를 얻었다. Polyiminoester 액정 고분자는 합성 단량체인 4-acetoxybenzimidino-4'-benzoic acid(AMABA)와 범용수지인 PET 간의 에스테르 교환반응으로 합성하였다. 4-acetoxybenzimidino-4'-benzoic acid(10 몰%)와 PET(90 몰%)를 110 ℃에서 진공 건조시킨 다음 PET 수지를 Brabender Mixer에 넣은 후 270 ℃에서 용융시켰다. 완전히 용융을 시킨 후 교반을 하면서 4-acetoxybenzimidino-4'-benzoic acid를 가하여 반응 생성물인 acetic acid를 제거하면서 1.5 시간 동안 반응을 진행시켰다. 반응물의 점성이 약간 상승하게 되면 270 ℃, 감압하에서 1.5 시간 동안 반응을 진행시켜 잔존 acetic acid를 완전히 제거하여 연 고동색의 PET-AMABA 공중합체를 얻었다.

제 3 절 액정 고분자의 성질의 확인

본 실험에서 합성한 공중합체의 액정성과 조성 및 구조의 변화에 따른 제 특성을 다음과 같이 분석하였다.

1. 액정 고분자의 화학구조 분석

합성 공중합체 PET-PHB 및 PBT-PHB의 구조 분석은 Mattson사의 Alpha Centauri FT-IR을 사용하여 공중합체의 구조 및 조성비에 따른 특성 peak의 변화를 관찰하였다.

2. 액정 고분자의 광학적 분석

합성 공중합체의 액정성 및 texture를 확인하기 위하여 충분히 건조된 시료를 가열판 위에서 300 ℃까지 가열시켜 용융상태의 얇은 막을 형성하게 한 다음 편광현미경 (Zeiss photomicroscope III) 으로 액정 texture와 조성비에 따른 전이온도 및 액정 상태에서의 유동성을 관찰하였다.

3. 액정 고분자의 열적 특성 분석

합성 공중합체의 조성이 달라지게 됨으로써 일어나는 용융온도와 상전이 거동의 변화를 조사하기 위해 Du Pont사의 DSC를 이용하여 상온에서 300 ℃에 이르는 온도범위에서의 thermogram을 관찰하였다. 한편, 열중량 분석장치 (RIGAKU TG-DTA) 를 사용하여 600 ℃까지의 온도변화에 따른 중량변화를 측정하여 열분해 정도를 조사하였다.

4. 액정 고분자의 동력학적 분석

합성 공중합체의 점탄성적 성질을 조사하기 위해 Rheometric Dynamic Spectrometer (RDS 7700) 를 이용하여 shear rate (0.01 ~ 500 red/sec) 와 온도변화에 따른 용융점도의 변화를 측정하였다.

5. 액정 고분자의 morphology

사출성형한 액정 고분자 시편의 단면 morphology는 주사전자 현미경으로 (SEM) 으로 조사하였다. Injection molder 로

제조된 시편을 액체 질소로 냉각시킨뒤 절단하여 그 파쇄 단면을 Hitachi사의 주사 전자 현미경으로 공중합체의 조성비에 따른 단면 morphology를 관찰하였다.

6. 액정 고분자의 결정화도 분석

합성 공중합체의 결정화도는 분말시료에 의해 $2\theta = 5^\circ \sim 45^\circ$ 까지의 X-선 회절강도 곡선을 얻고, 얻어진 회절강도 곡선에서 결정영역에 의한 회절적분강도와 비결정영역에 의한 산란적분강도를 분리하여 비교하였다.

제 4 장 결과 및 고찰

현재까지 액정 고분자를 형성하는 기준은 정확히 이론적으로 밝혀지지 않았지만 지금까지 합성된 액정 고분자를 종합하면 다음의 결론을 유도할 수 있다.

액정 고분자를 형성하기 위하여는

- a) 분자의 형태상 단축에 대한 장축의 길이 비율이 높아야 한다 ($L/d > 6.417$)
- b) rigid chain이 축방향에 대한 극성을 가져야 한다.
- c) rigid unit이 분자 평형성을 가져야 한다.

위의 조건을 만족하는 구조적 특징을 가진 화합물을 선택하기 위하여 p-arylene 구조의 rigid unit이 평면 분자 구조를 이루며 주사슬에 극성을 띤 전자운을 가진 액정 고분자를 분자설계함으로써 대칭성의 aryl 고리를 가지며 강직한 주사슬로써 이루어지는 액정 고분자를 합성할 수 있다.

그러나 para로 연결된 aryl 고리 구조를 가진 액정 고분자의 경우 일반적으로 용점이 높으며 ortho 또는 meta로 연결된 aryl 고분자에 비해 용융성이 낮으므로 실용적인 면에서의 난점을 지니고 있다.

그러므로 이러한 난점을 해결하기 위하여 주사를 액정 고분자의 액정성을 유지하며 용융점이 낮은 액정 고분자의 합성을 시도하였다.

범용수지인 PET(polyethylene terephthalate)와 PBT (polybutylene terephthalate)에 액정 형성 단위를 도입하여 액정성을 부여함과 동시에 PET 및 PBT chain의 alkylene oxy 단위에 의한 전이온도의 저하를 조사 분석하였고 합성 공중합체의 상분리 경향과 조성 및 구조의 변화에 따른 액정 공중합체의 물리적인 성질변화를 조사하였다.

제 1 절 액정 공중합체의 합성

합성 단량체인 p-acetoxybenzoic acid는 p-hydroxy benzoic acid와 acetic anhydride의 에스테르화 반응에 의하여 합성하였다.

Ethyl alcohol에서 재결정시킨 p-acetoxybenzoic acid는 흰색 비늘상의 결정체로서 수율은 90%이며 구조확인을 위한 I.R. spectrum은 Fig. 6에 나타내었다.

p-Hydroxybenzoic acid의 I.R. spectrum(Fig. 5)과 비교하여 $3600 \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ 사이의 넓은 carboxyl기의 peak, 1750 cm^{-1} 의 에스테르 carbonyl기의 신축진동 peak, 1400 cm^{-1} 의 methyl기의 deformation과 1200 cm^{-1} 의 alkyl aryl ether의 신축진동 peak 등으로 p-acetoxybenzoic acid의 합성을 확인하였다.

액정 고분자인 PET-PHB 공중합체는 합성 단량체인 p-acetoxybenzoic acid와 범용수지인 PET의 에스테르 교환반응에

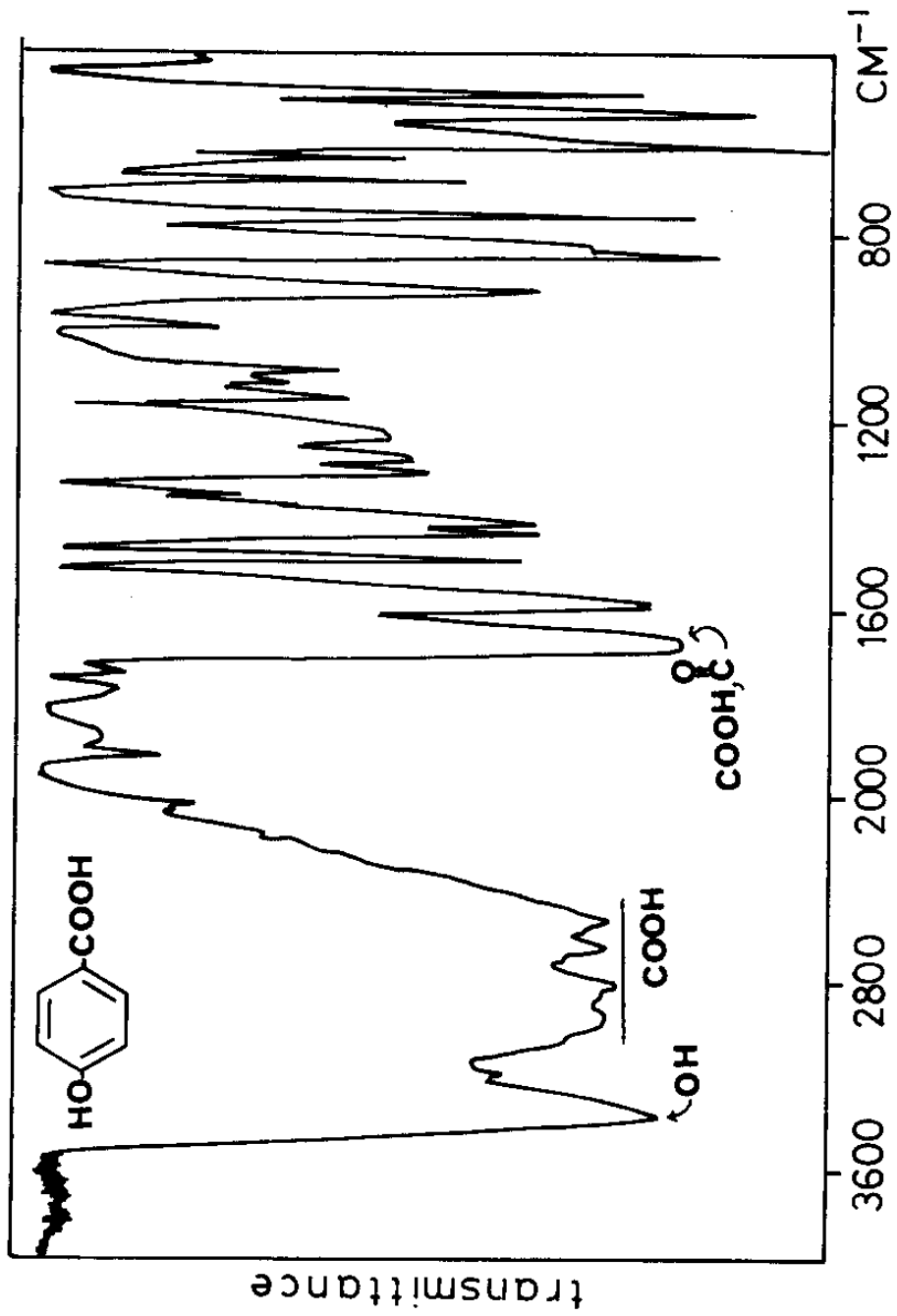


Fig. 5 IR spectrum of p-hydroxybenzoic acid

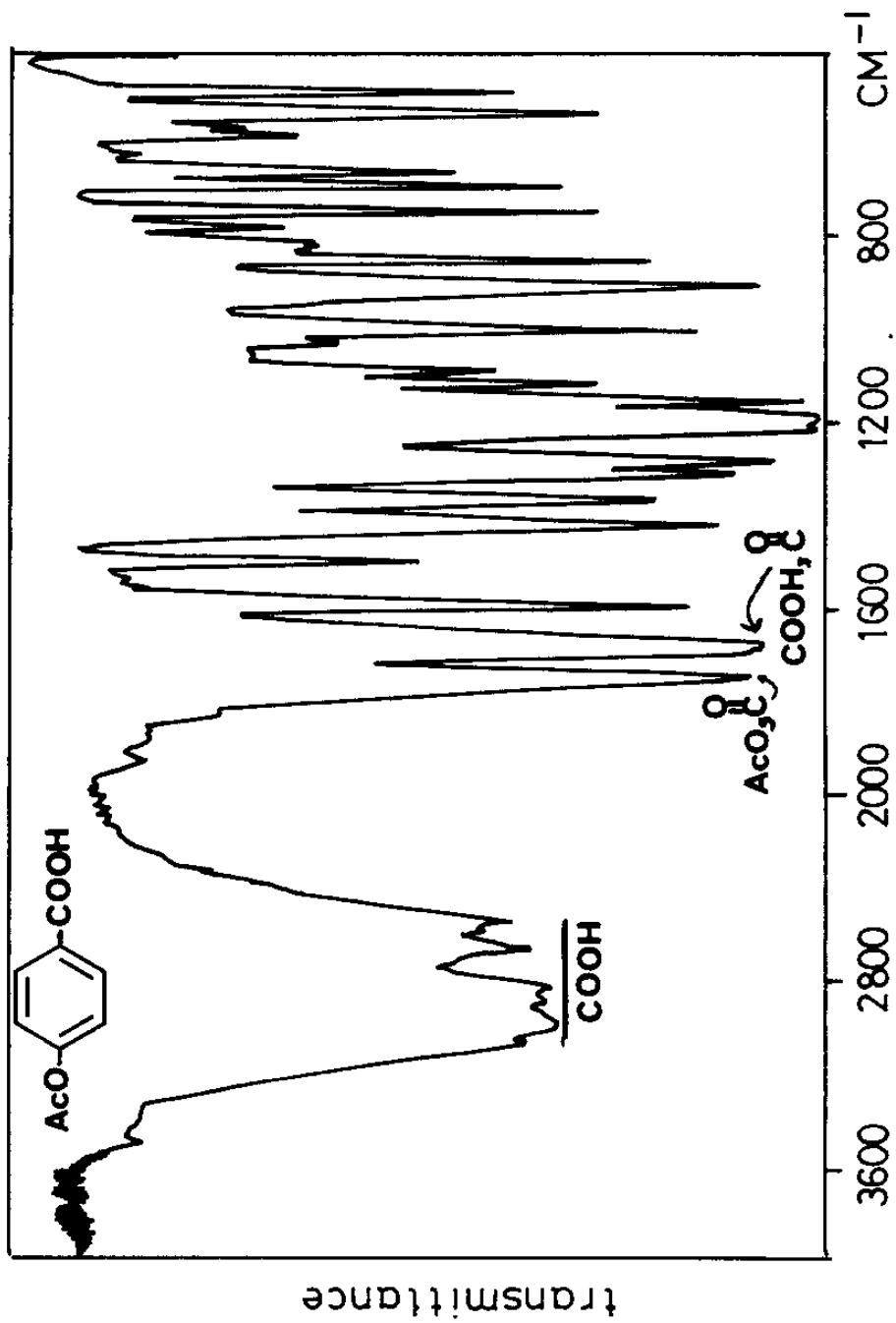


Fig.6 IR spectrum of p-acetoxybenzoic acid

의하여 합성하였다.

p-acetoxybenzoic acid의 homopolymer 생성을 막기 위하여 PET 수지를 270 °C에서 완전히 용융시킨 뒤 p-acetoxy benzoic acid를 첨가하였으며 단량체의 승화를 고려하여 p-acetoxy benzoic acid의 양을 10%가량 과량이 되게하였다.

액정 고분자 PET-PHB 공중합체의 합성은 2단계 중합과정을 거친다.

- 1) 270 °C에서 p-acetoxybenzoic acid의 첨가로 PET chain의 분해가 일어난다.
- 2) p-acetoxybenzoic acid의 자체반응과 동시에 carboxyl 말단과 acetate 말단의 축합반응이 일어난다.

분자량을 높이기 위하여 중합반응전의 각반응물의 수분을 완전히 제거하였으며 산화를 방지하기 위하여 질소로서 공기를 차단하였다. 반응물은 p-acetoxybenzoic acid의 함량이 20%이하인 경우에는 투명 (clear)한 용융상태를 나타내었으며 20%이상에서는 혼탁 (turbid)한 액정성 용융상태를 보였다. PET의 I.R. spectrum과 합성된 액정 고분자 PET-PHB 공중합체의 I.R. spectrum은 Fig.7에서 비교하여 확인하였다. PHB 조성 증가에 따른, 액정 중합체의 화학구조 변화를 Fig.8에 도시하였다. 3100 cm^{-1} 의 aromatic C-H와 2970 cm^{-1} 의 aliphatic C-H의 peak intensity비가 PHB의 조성증가에 따라 순차적 증가를 보임을 확인하였으며 또한 1600 cm^{-1} 부근의 pheny peak intensity의 증가로도 aromatic segment의 공중합을 확인하였다.(Fig.8)

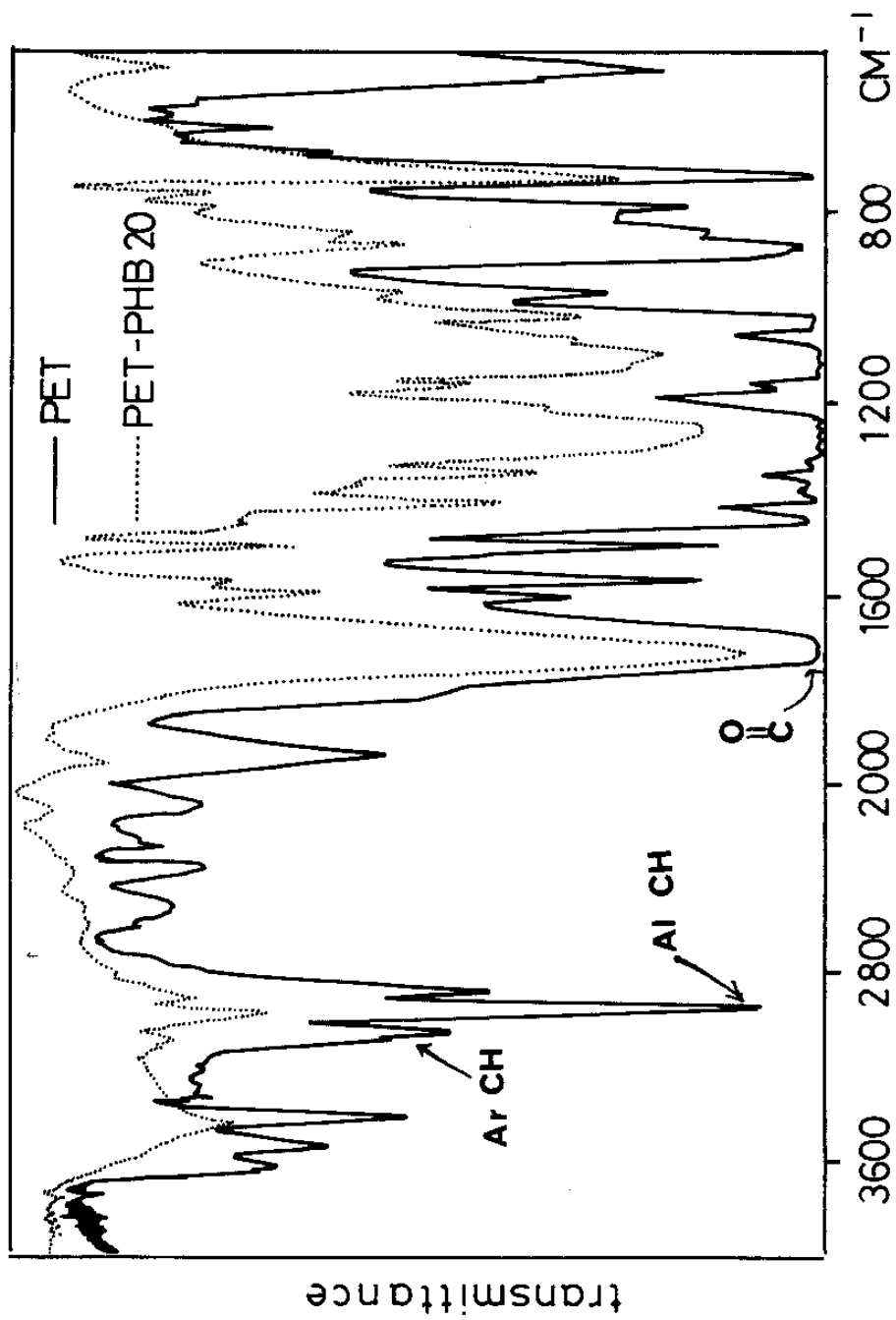


Fig 7. IR spectra of PET & PET-PHB 20

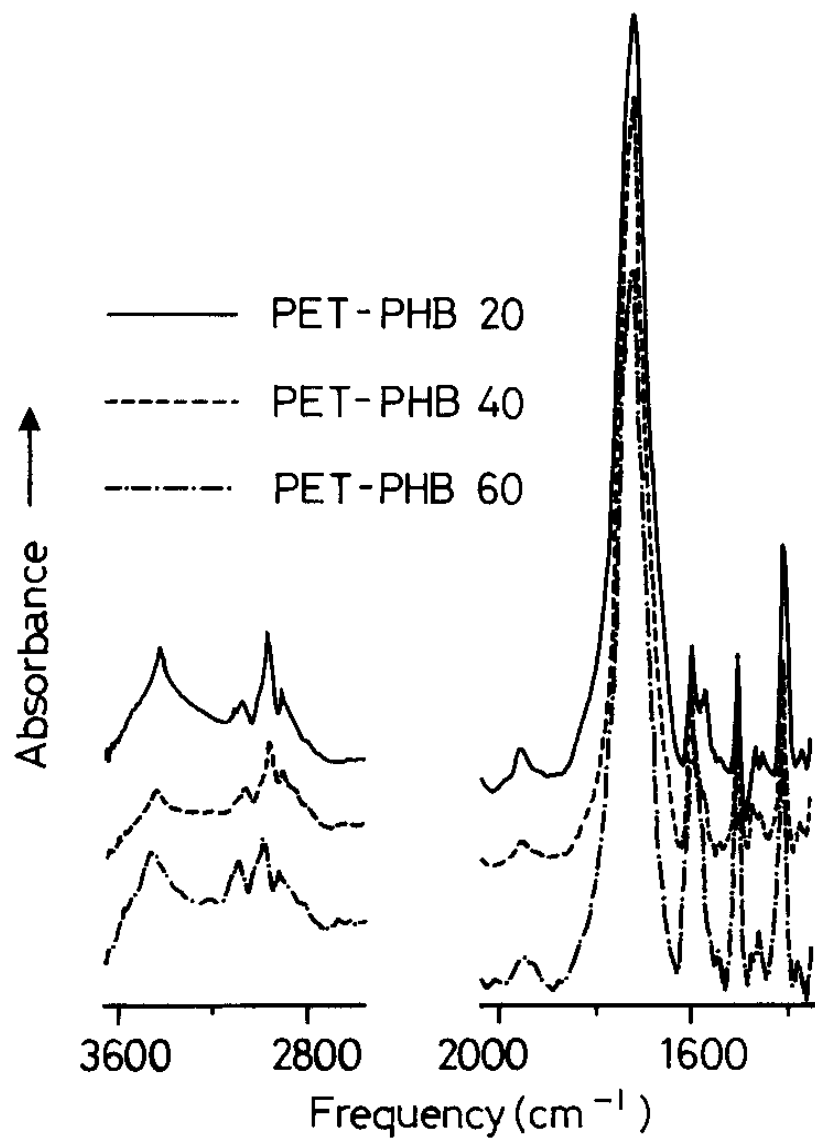


Fig.8 IR spectra of PET-PHB

PBT-PHB 공중합체는 합성 단량체인 *p*-acetoxybenzoic acid와 범용수지인 PBT의 에스테르 교환반응을 이용하여 PET-PHB와 동일한 열 중합법으로 합성하였다. 반응물은 *p*-acetoxy benzoic acid 전 조성비에서 혼탁(turbid)한 용융상태를 보였다.

PBT의 I.R. spectrum과 합성 공중합체 PBT-PHB의 I.R. spectrum은 Fig. 9에서 비교 분석하여 확인하였다. 3100 cm^{-1} 의 aromatic C-H와 2970 cm^{-1} 의 aliphatic C-H의 peak intensity에서 PBT수지에 비해 액정 고분자인 PBT-PHB 공중합체의 aromatic C-H의 증가를 확인하였다. 또한 1600 cm^{-1} 부근의 phenyl peak intensity의 증가로 aromatic segment의 공중합을 확인하였다.(Fig. 10)

PET-PHB 공중합체와 비교하면 조성비의 증가에 따른 peak intensity의 증가는 Fig. 11에서 보는 바와 같이 크지는 않았다.

제 2 절 열적 특성

PET-PHB 공중합체의 열적특성은 DSC를 이용하여 용융온도를 관찰하였으며 TG-DTA를 이용하여 공중합체의 열 안정성을 조사하였다. PET-PHB 공중합체에서 PET-PHB 20인 경우는 1개의 녹는점만 보이지만 PET-PHB 40, PET-PHB 60인 경우 두개의 녹는점을 보인다. 이는 *p*-acetoxybenzoic acid의 조성비가 클수

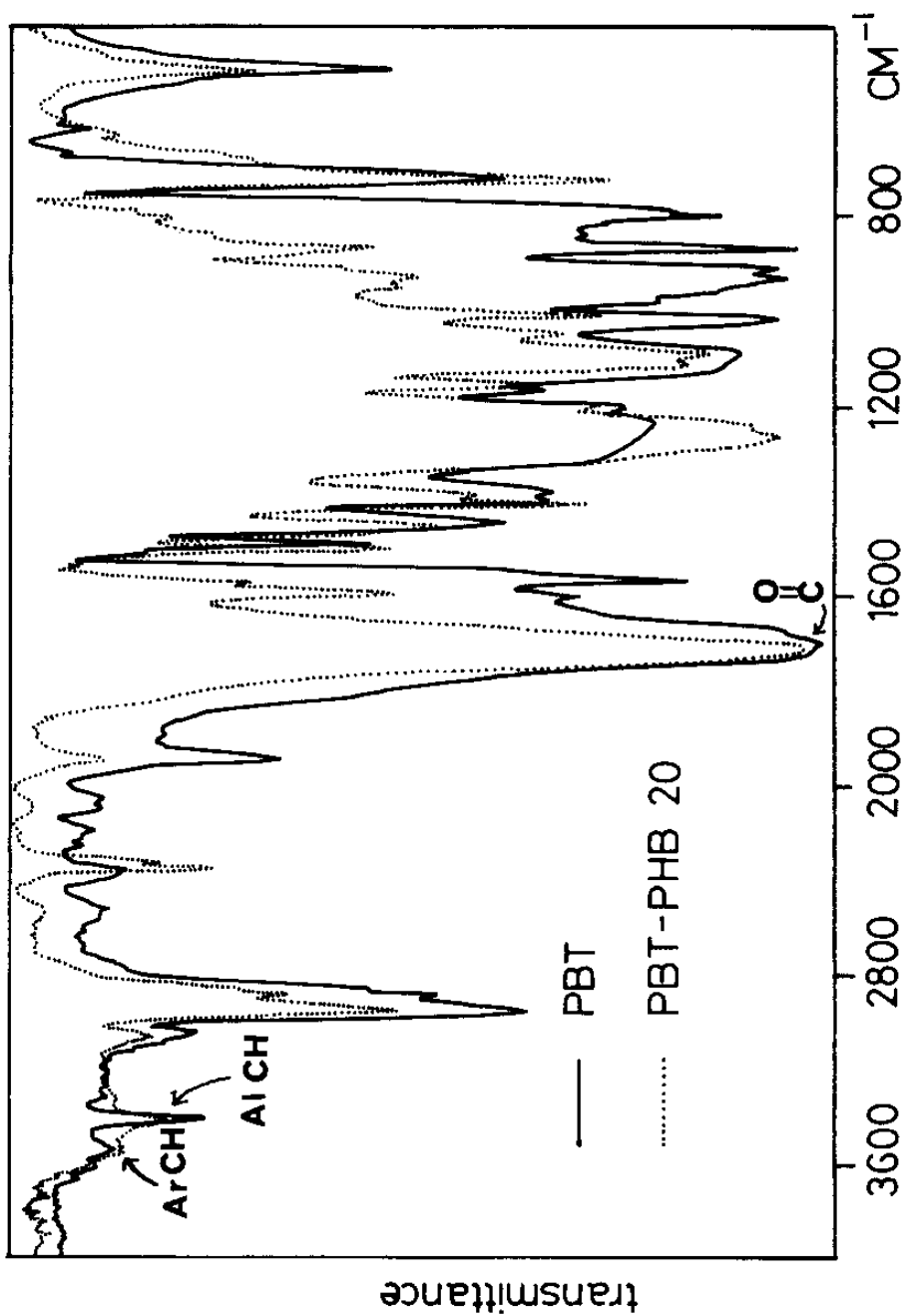


Fig.9 IR spectra of PBT & PBT-PHB20

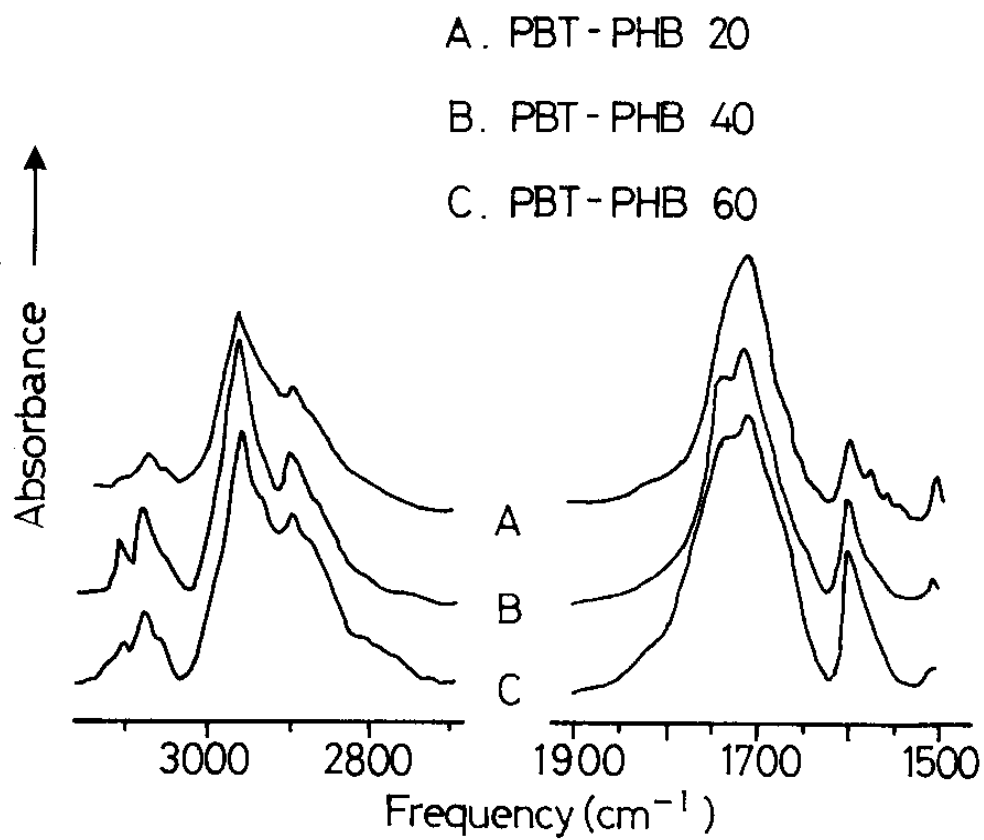


Fig.10 IR spectra of PBT-PHB

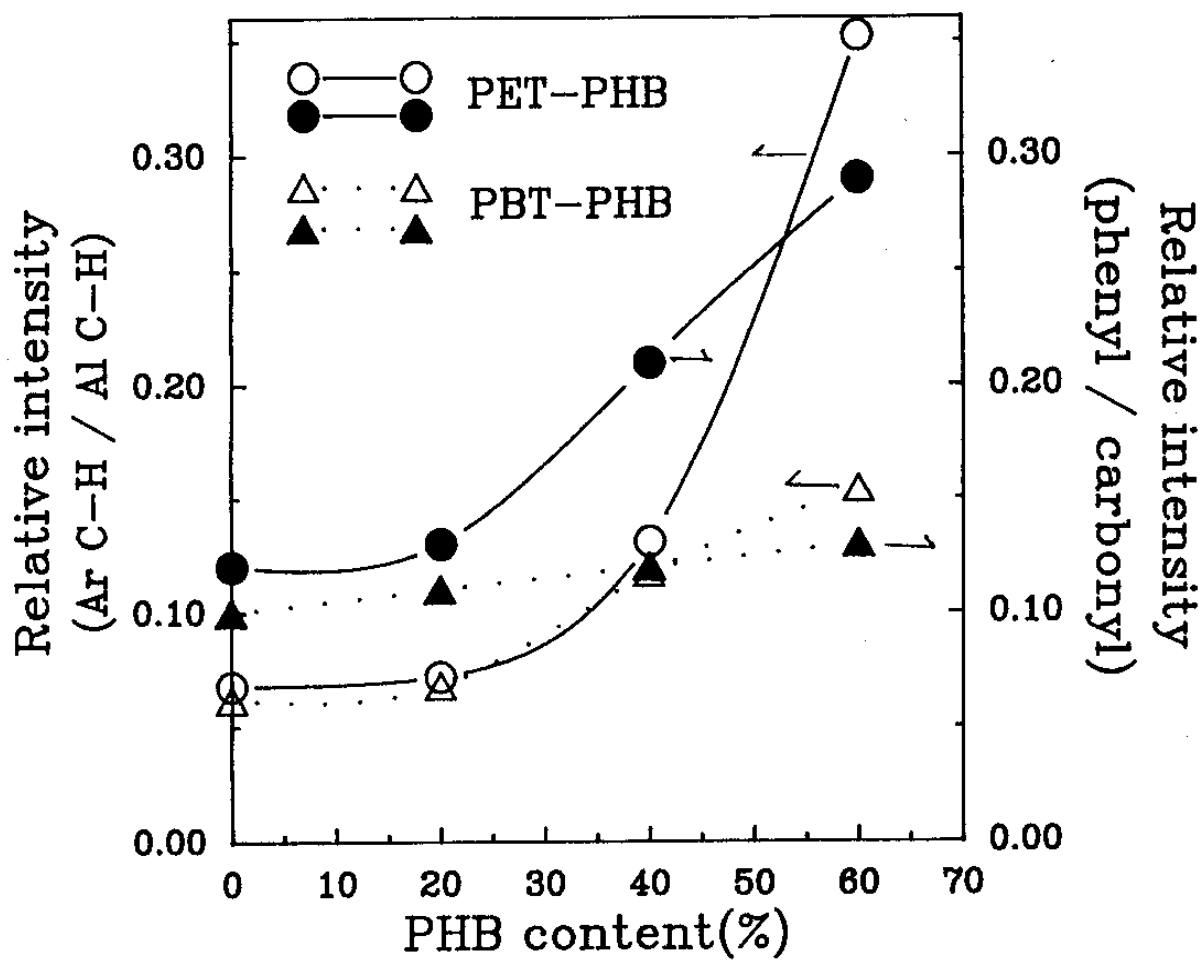


Fig.11 Relative aromaticity of PET-PHB & PBT-PHB

특 PET-PHB 공중합체인 경우 PET rich region과 PHB rich region간의 상분리 경향이 생기기 때문인 것으로 해석되며 또한 p-acetoxybenzoic acid의 조성비가 증가함에 따라 메소상을 보이는 녹는점이 낮아지는 것으로 보아 첫번째 녹는점은 단량체에 의한 PET의 분해로 생성된 PET rich region이 녹는점으로 보이며 두번째 녹는점은 공중합체내의 PHB rich region이 PET rich region에 용해되는 것으로 보인다. (Fig.12)

PET-PHB 공중합체의 열 안정성은 TGA 곡선으로 보아 p-acetoxybenzoic acid의 조성비가 커짐에 따라 400 ℃ 부근에

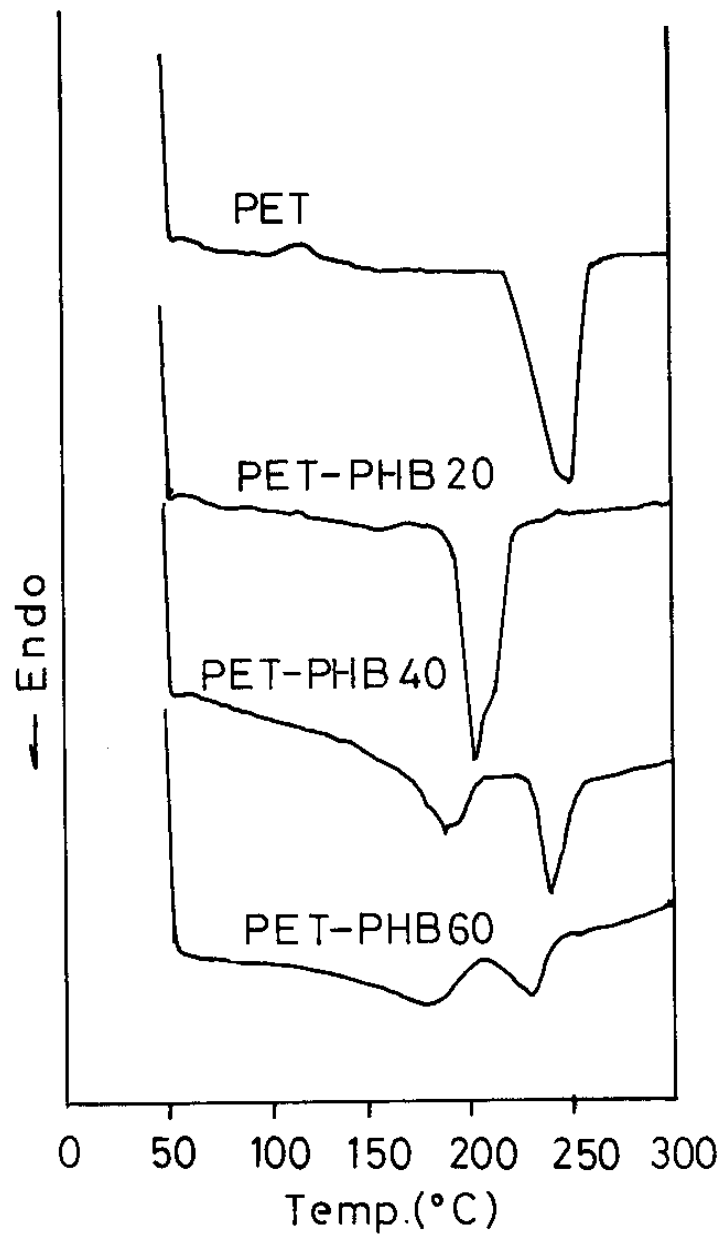


Fig.12 DSC thermograms of PET & PET-PHB

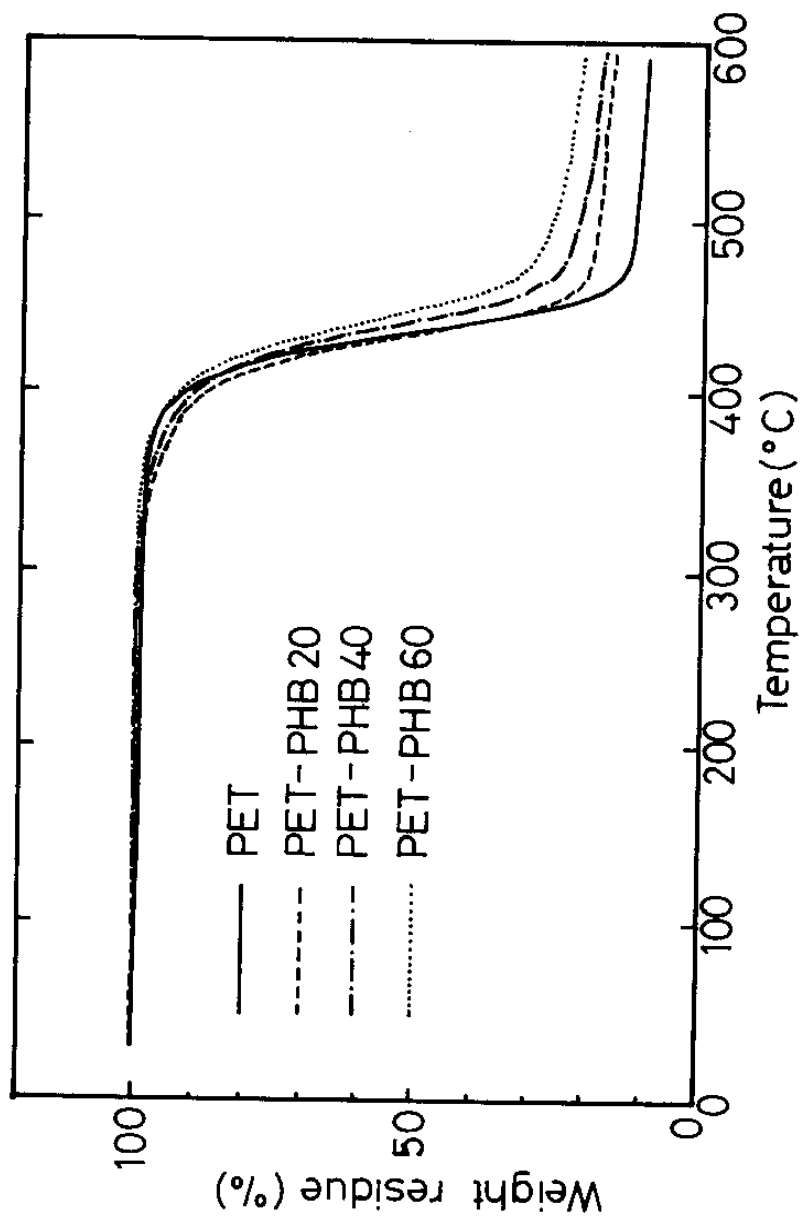


Fig. 13 TGA thermograms of PET & PET-PHB

되는 것으로 보인다. (Fig. 14)

PBT-PHB 공중합체의 열 안정성은 TGA 곡선에서 p-acetoxy benzoic acid의 조성비가 클수록 초기 분해속도가 감소하고 600 ℃에서의 열분해 잔존량이 증가하는 것으로 보아 열 안정성이 커짐을 알 수 있다. (Fig. 15)

PET-PHB 공중합체와 PBT-PHB 공중합체의 열적 특성을 비교 분석하면 두 중합체 모두 두개의 melting endotherm을 가지며 PET-PHB 공중합체인 경우 p-oxybenzoate의 조성비가 증가할수록 메소상을 나타내기 시작하는 녹는점이 급격히 낮아지는 반면 PBT-PHB 공중합체는 메소상을 나타내는 첫번째 녹는점이 PBT의 녹는점인 220 ℃ 부근에서 조성비에 큰 영향을 받지 않으며 peak의 형태가 sharp한 점 등으로 미루어 block성 공중합체 구조로 추정된다. (Fig. 16)

DSC상에서 나타난 결정화열 ΔH 는 PET-PHB 공중합체인 경우 p-oxybenzoate의 조성비가 증가할수록 급격히 떨어졌으나 PBT-PHB 공중합체인 경우 결정화열의 저하 정도가 p-oxybenzoate의 조성비가 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있다.(Fig.17)

또한 X선회절 분석 결과에서도 PET-PHB 공중합체인 경우 액정성은 p-oxybenzoate의 도입으로 부여할 수 있으나 결정화 정도는 급격히 줄어들어 결정성의 부족으로 인한 물성의 결함이 일어날 것으로 예상된다. 반면 PBT-PHB 공중합체는 PET-PHB 공중합체와는 달리 블록 성향으로 인해서 결정화도를 어느정도 유지하게 되므로 결정성의 부족으로 인한 물성의 결함을 최소

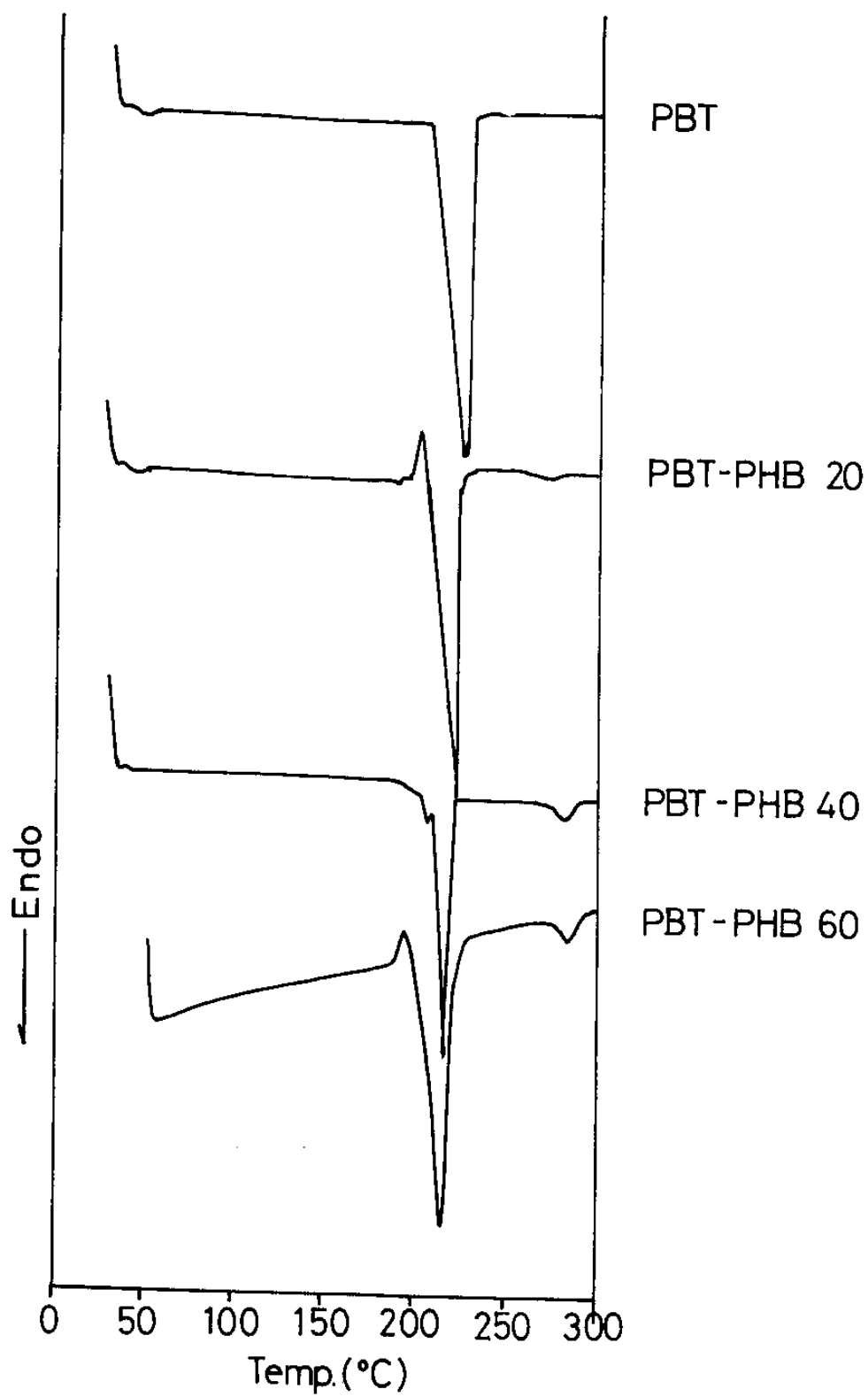


Fig.14 DSC thermograms of PBT & PBT-PHB

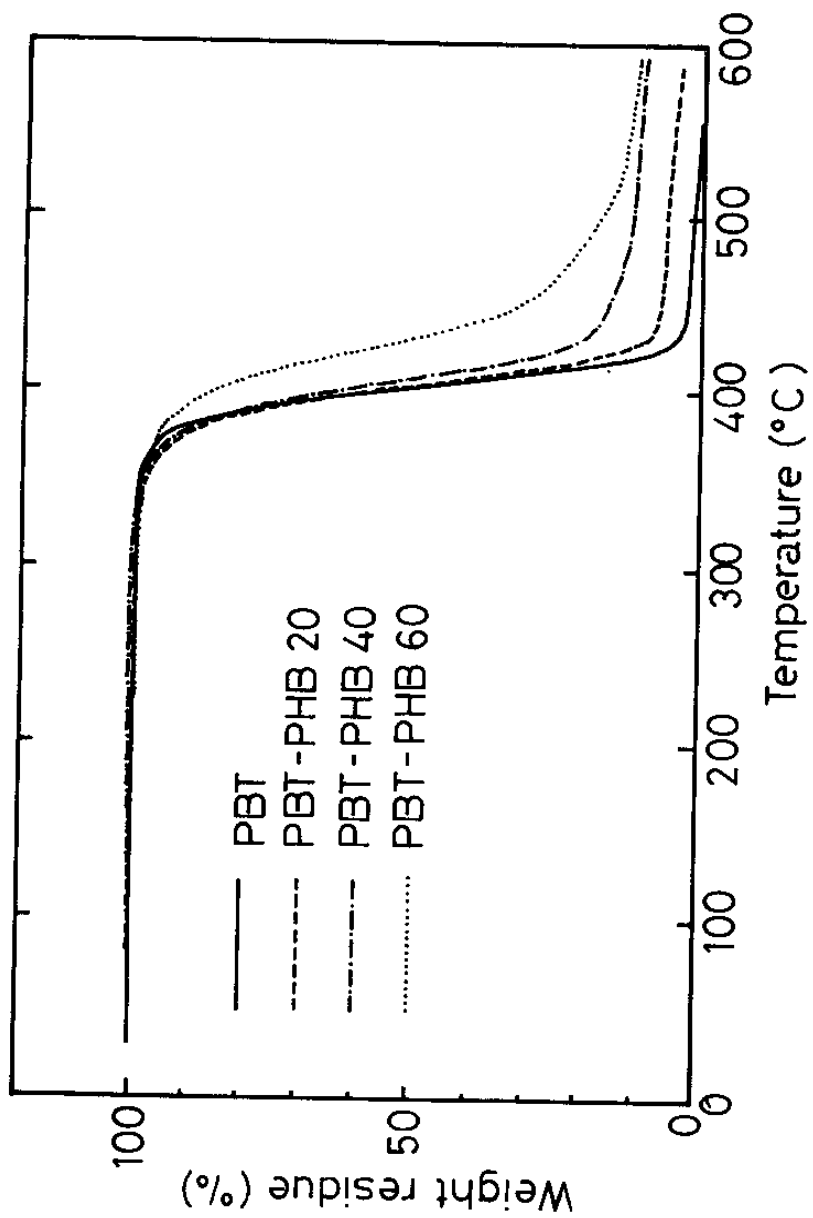


Fig.15 TGA thermograms of PBT & PBT-PHB

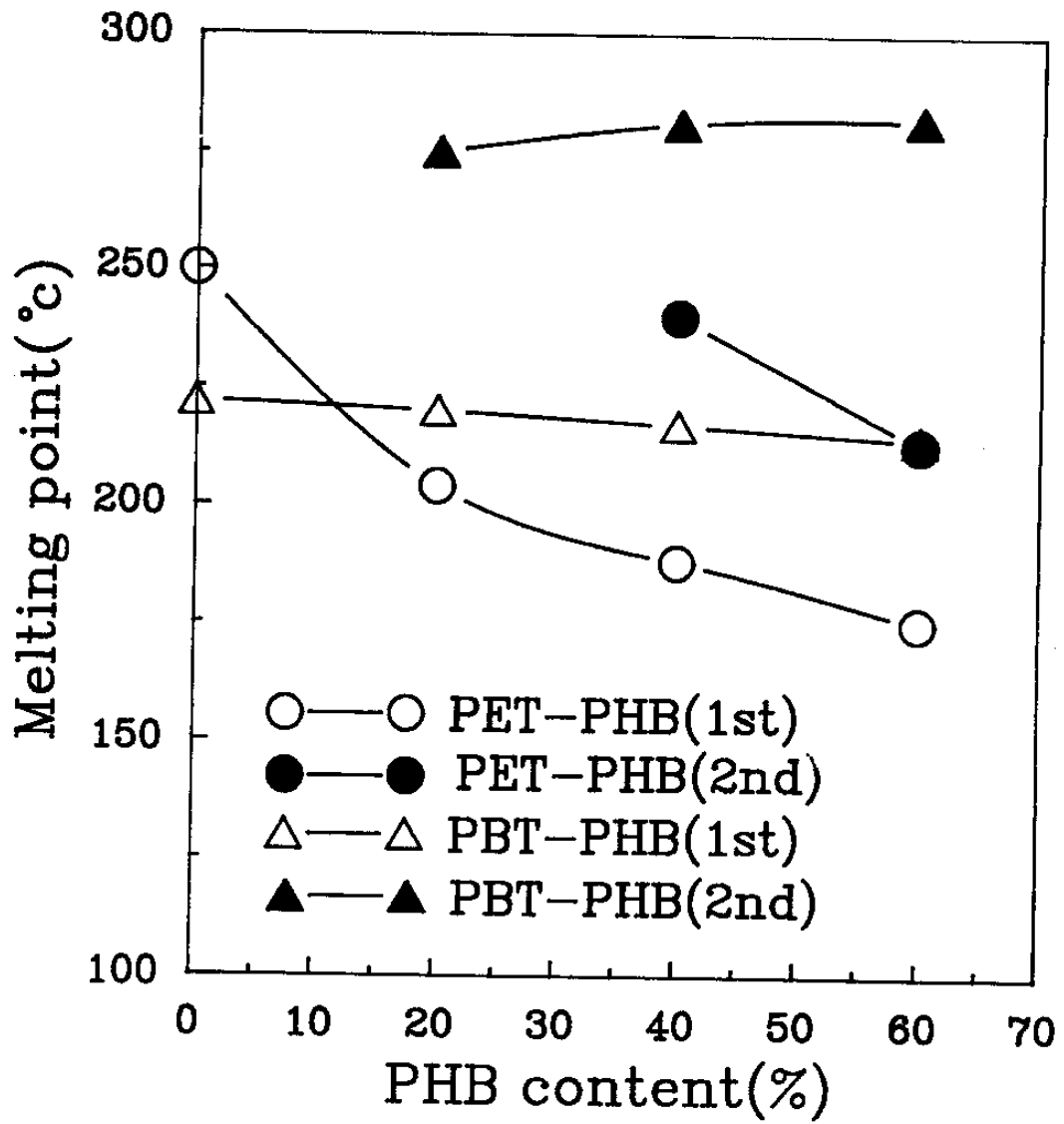


Fig.16 Melting Point of PET-PHB & PBT-PHB

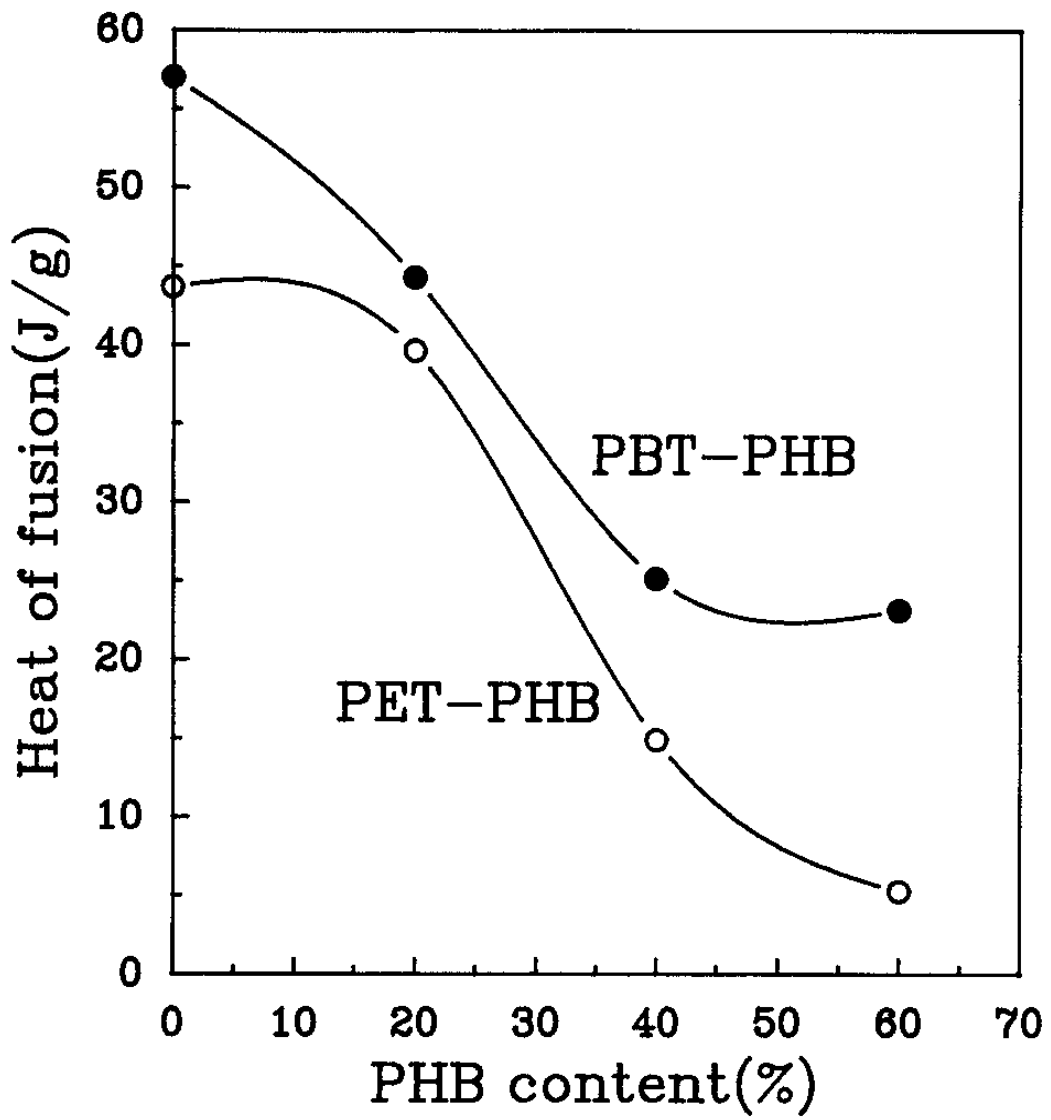


Fig.17 Heat of Fusion of PET-PHB & PBT-PHB

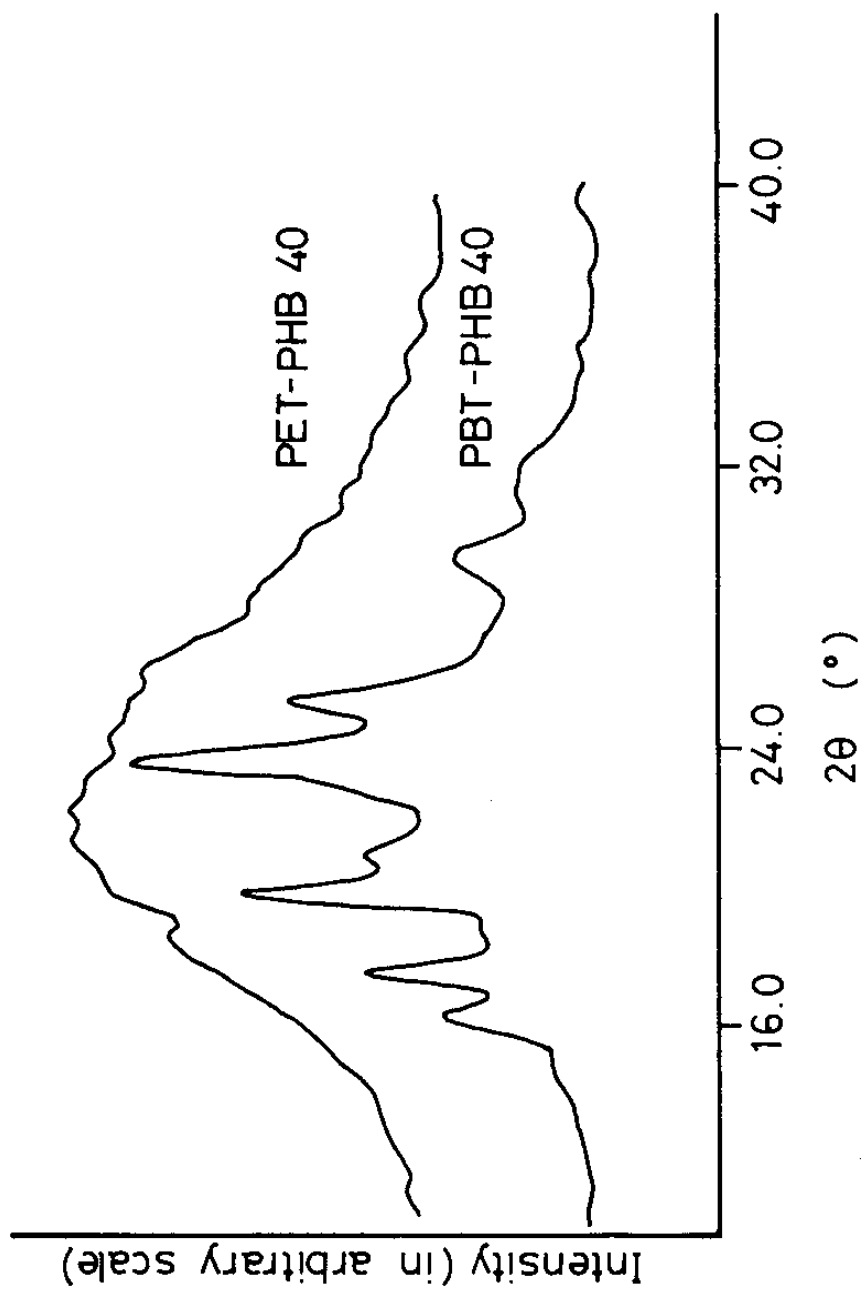


Fig.18 X-ray diffraction curves of PET-PHB40 & PBT-PHB40

화할 수 있을 것으로 보인다.(Fig.18)

제 3 절 동력학적 특성

합성 공중합체인 PET-PHB의 점탄성적 성질은 Rheometric Dynamic Spectrometer를 이용하여 shear rate ($10^{-1} \sim 10^3$ rad/sec)와 온도변화 ($220^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$)에 따른 용융점도의 거동을 조사하였다. 범용수지인 PET는 비 뉴턴성 유성체이나 10^3 sec^{-1} 이하의 shear rate에서의 거동은 거의 뉴턴성 유성체의 성질을 보인다.(Fig.19)

그러나 PET-PHB 공중합체에서는 p-acetoxybenzoic acid의 조성비가 증가함에 따른 공중합체의 용융점도는 증가하였으나 각 조성비에서의 용융점도는 shear rate가 증가함에 따라 $10^1 \sim 10^2$ cps 사이에서 급격히 감소하였다. 이는 액정 고분자의 전형적 특성으로서 shear rate가 증가함에 따라 액정 공중합체의 분자배열이 급격히 일어나기 때문인 것으로 보인다.(Fig.20)

온도에 따른 PET-PHB 공중합체의 용융점도 거동은 PET-PHB 40인 경우 260°C 까지, PET-PHB 60인 경우 240°C 까지 용융점도의 감소현상이 일어난다. 300°C 부근에서는 용융점도의 변화가 일어나지 않거나 약간 증가함을 볼 수 있다. 용융점도의 감소는 편광현미경상에서 유동성이 급격히 일어나는 현상과 일치하며 이는 강직성 분자의 배향에 기인하는 것이며 300°C 부근에서 용융점도가 증가하기 시작하는 것은 액정성이 점차 소멸되어 등방용

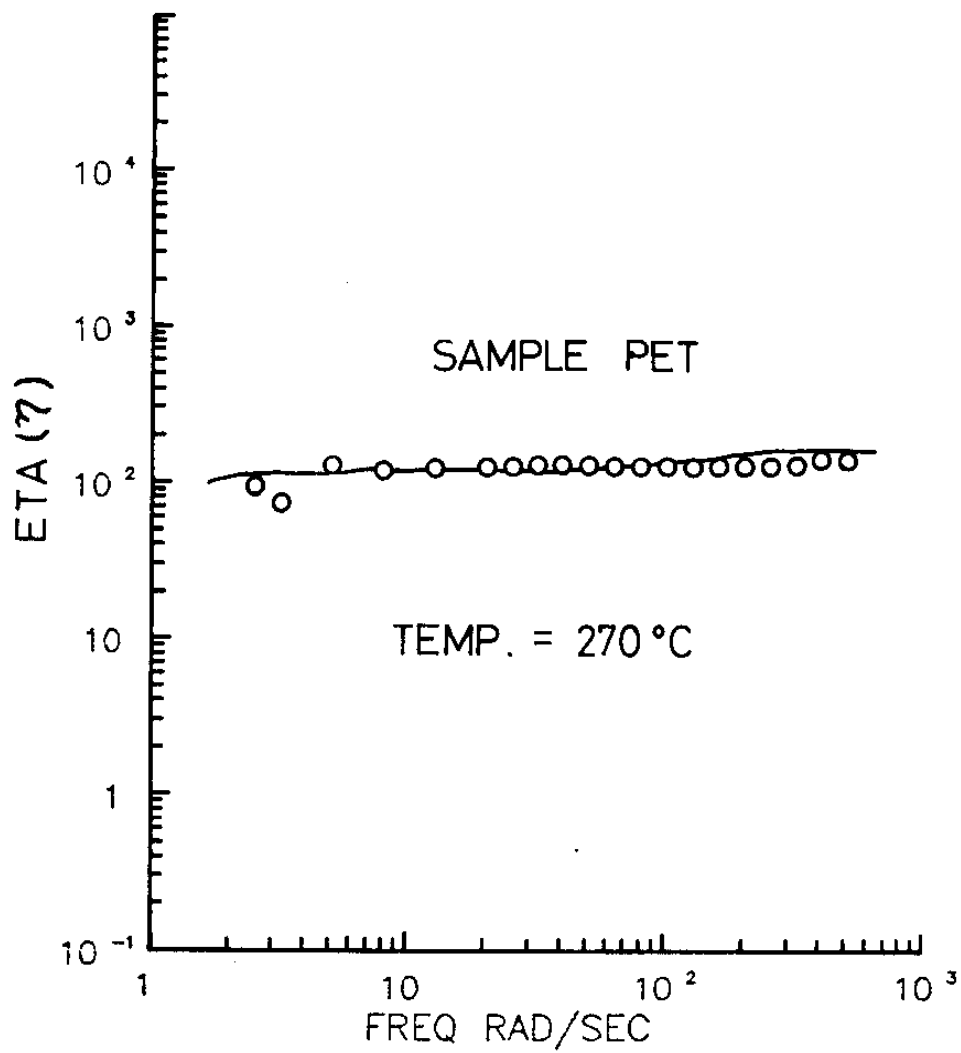


Fig.19 Melt viscosities of PET

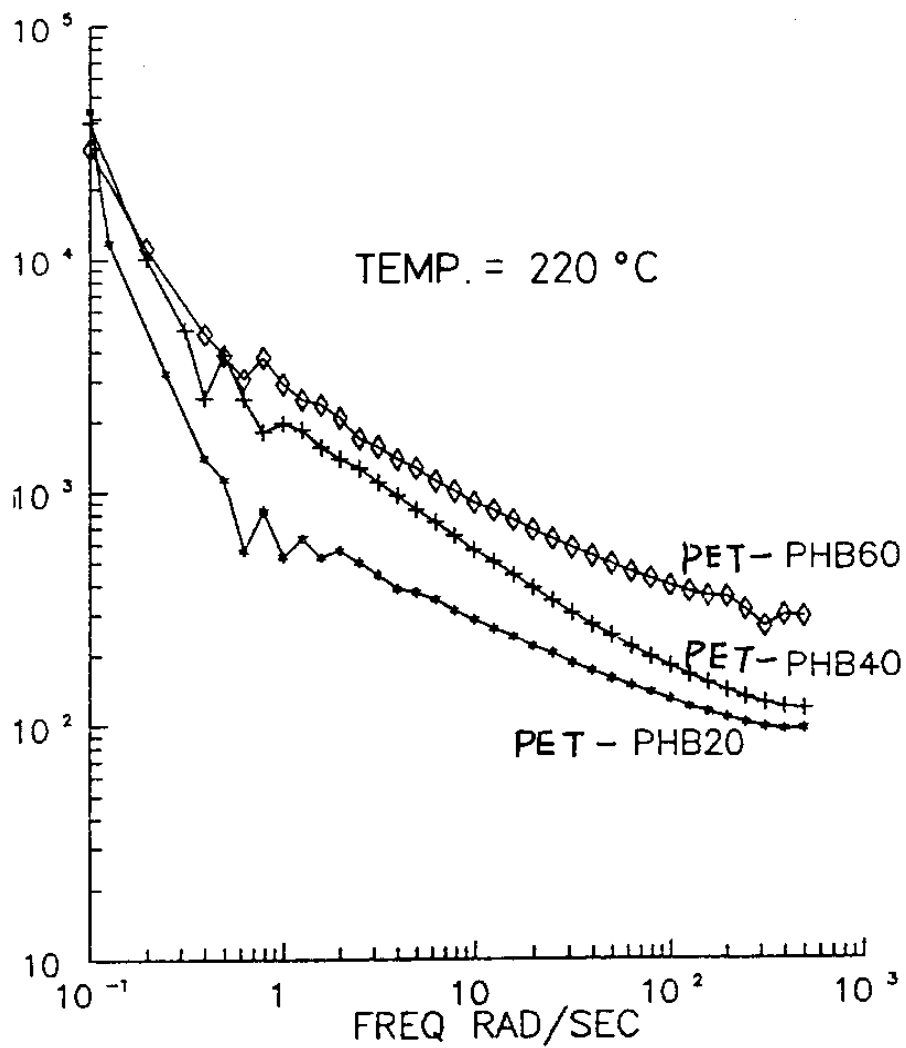


Fig.20 Melt viscosities of PET-PHB

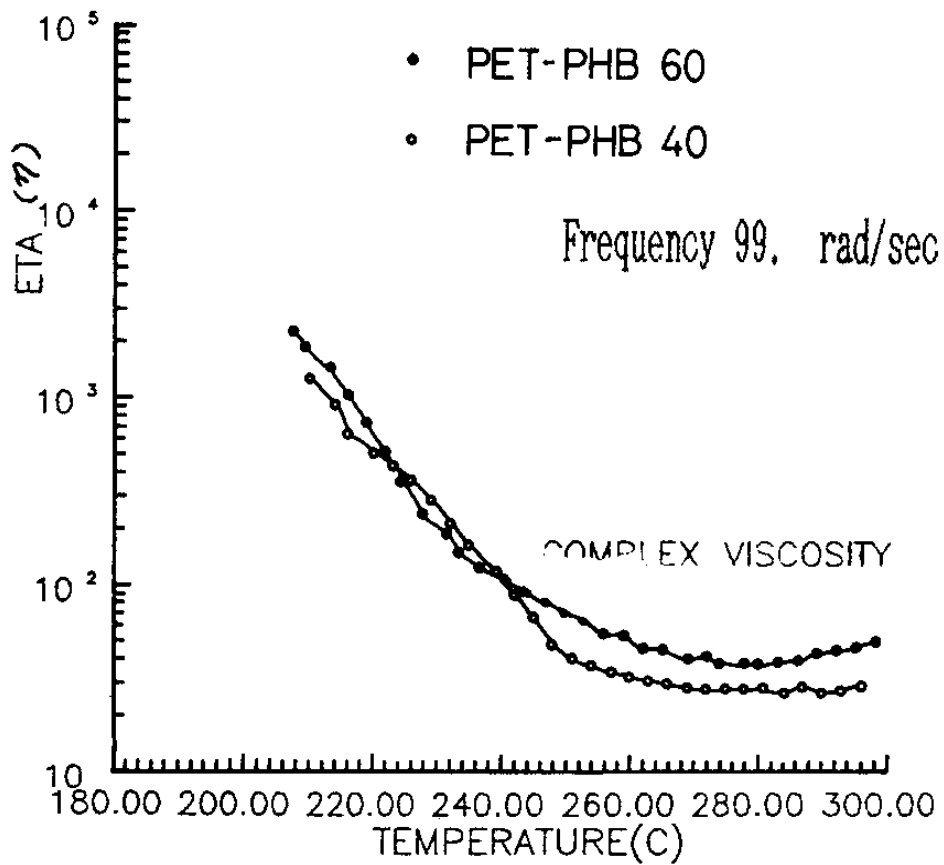


Fig.21 Melt viscosities of PET-PHB

액으로의 전이가 일어나기 시작하는 것으로 볼 수 있다.

PBT-PHB 공중합체의 경우도 shear rate가 증가함에 따라 용융점도는 급격히 감소하였다. 즉 p-acetoxybenzoic acid의 조성비가 증가함에 따른 용융점도는 증가하였으나 각 조성비에서 shear rate가 증가함에 따라 용융점도는 $10^5 \sim 10^3$ cps 사이에서 급격히 감소함으로써 액정 고분자의 전형적인 특성을 보였다. (Fig. 22)

온도에 따른 PBT-PHB 40 공중합체의 용융점도의 거동은 PET-PHB의 경우와는 약간 달리 230 ℃에서 270 ℃까지는 온도상승에 따라 용융점도가 증가하였으며 이후 용융점도가 다시 감소하는 액정 특유의 현상을 보였다.

제 4 절 액정 Texture

PET-PHB 공중합체의 액정성은 편광현미경으로 조사한 광학적 구조와 shear rate의 증가에 따른 용융점도의 거동을 관찰함으로써 확인하였다.

PET-PHB 공중합체의 광학적 구조는 300 ℃에서 시료를 용융시켜 필름상을 만든 후 냉각시킨 다음 가열판이 부착된 편광현미경으로 구조를 관찰하였다. p-acetoxybenzoic acid의 조성비가 클수록 액정성은 더욱 뚜렷이 나타났으며 단량체의 조성비가 가장 큰 PET-PHB 60인 경우 두개의 상으로 분리되어 PET rich region과 PHB rich region의 상분리 경향을 뚜렷이 보였다.

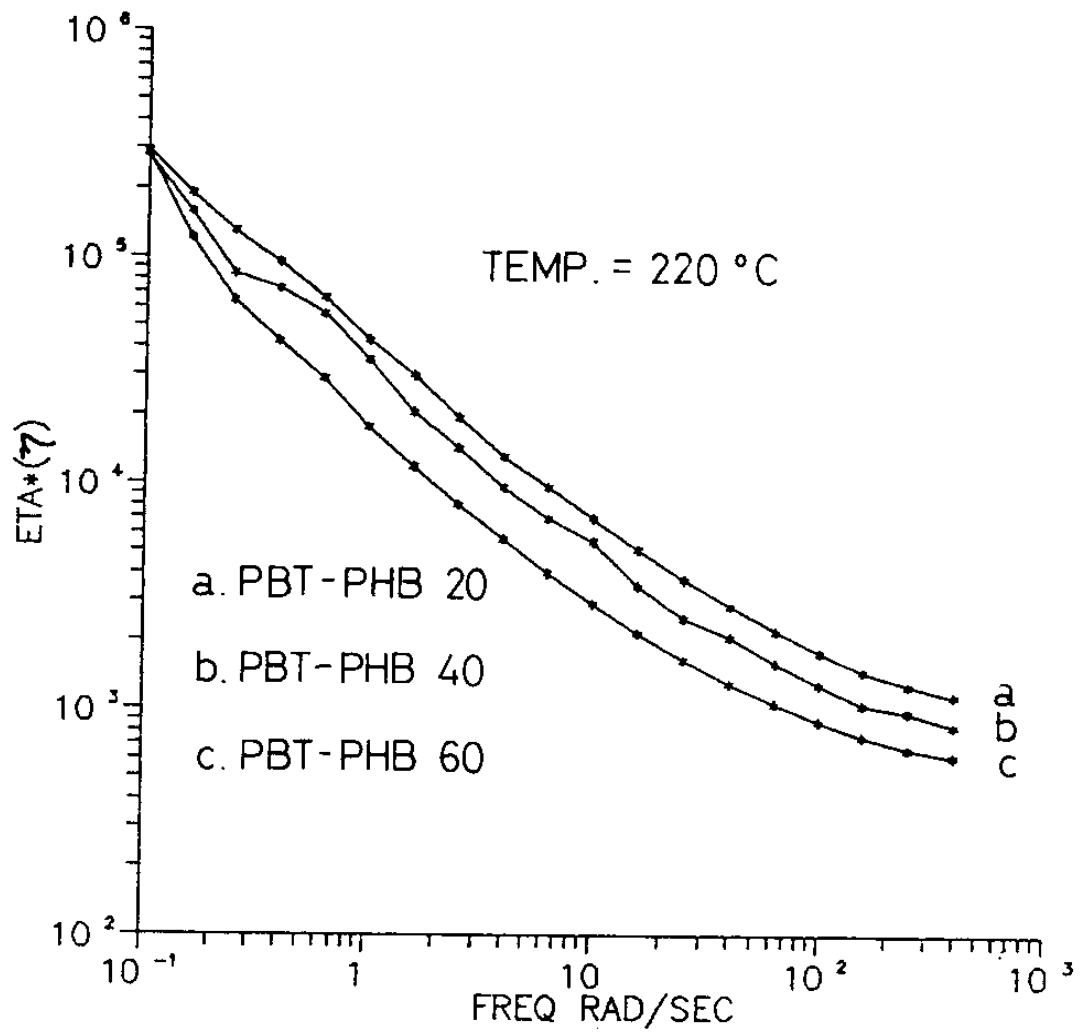


Fig.22 Melt viscosities of PBT-PHB

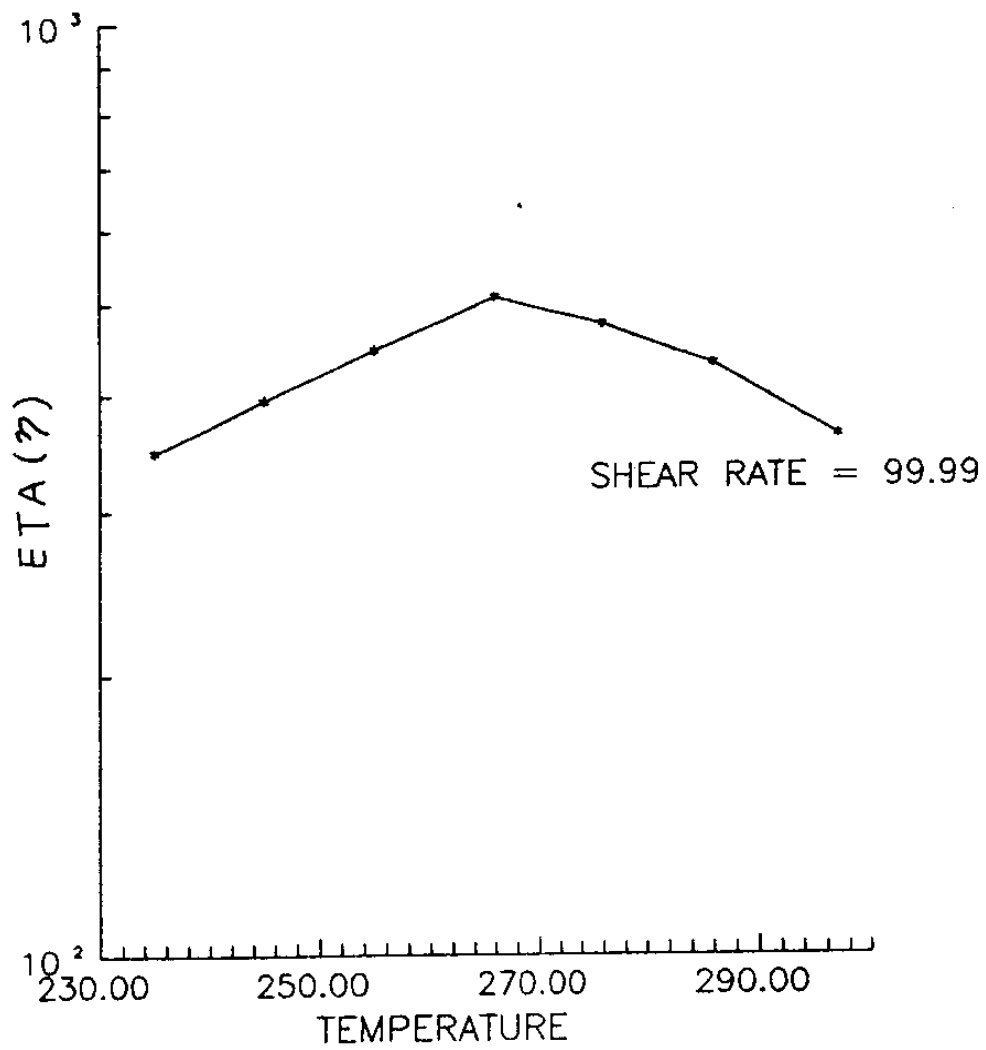
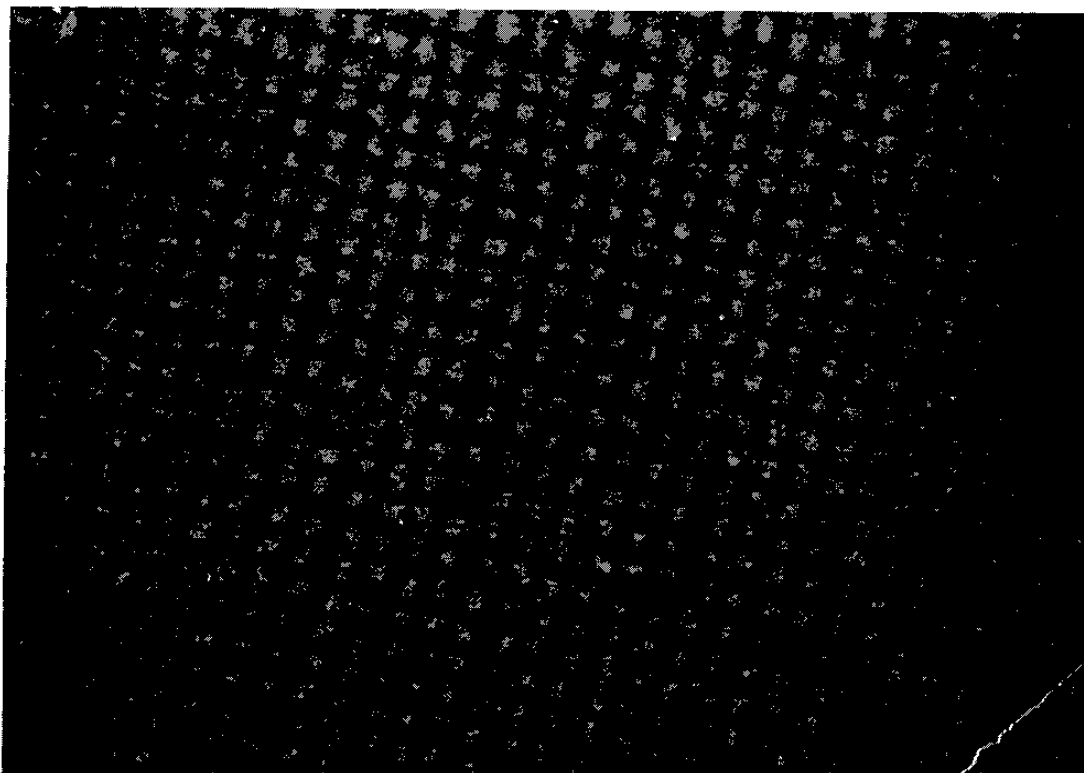


Fig.23. Melt viscosities of PBT-PHB

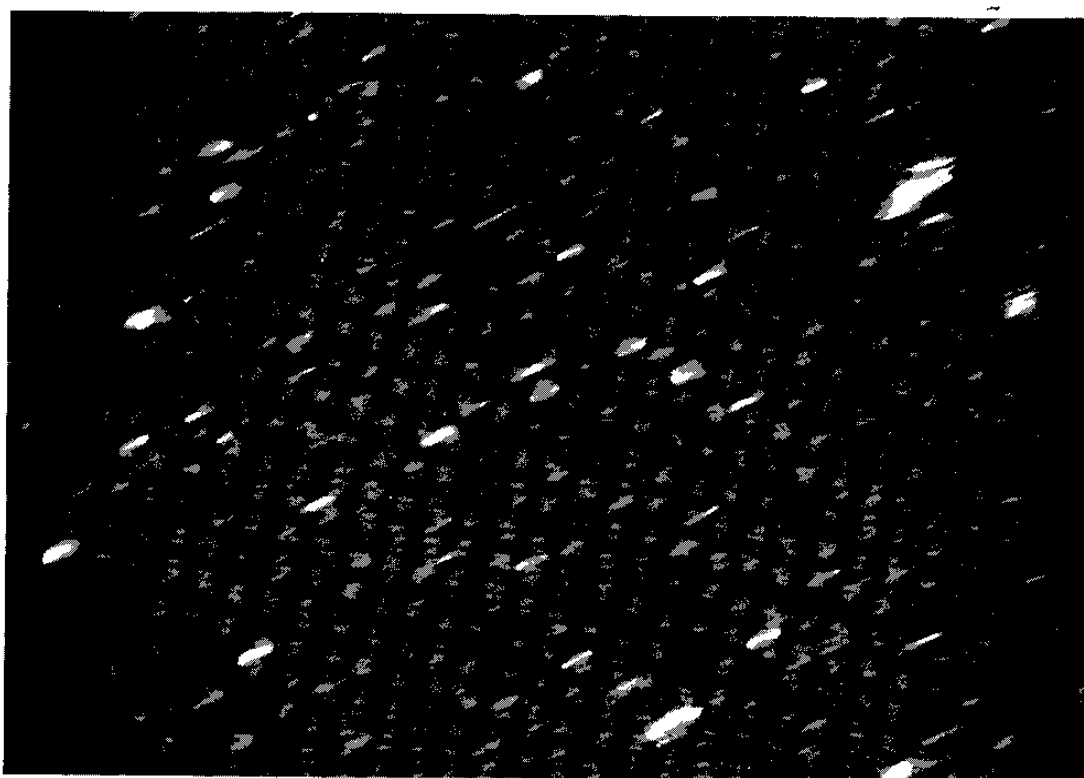
또한 편광현미경상에서 260 ℃부터 유동현상이 일어났으며 300 ℃까지 액정상을 유지하며 등방성 전이가 완전히 일어나지는 않았다. 이는 공중합체가 PHB rich region을 어느 정도 가지기 때문인 것으로 보인다.(Fig.24~Fig.26)

이는 W. Mesiri와 B.Wunderlich가 보고한 p-oxybenzoate계 공중합체는 녹는점 이상부터 메소상을 형성하여 분해온도까지 등방성 전이가 완전히 일어나지는 않는다는 관측과 일치하고 있다.

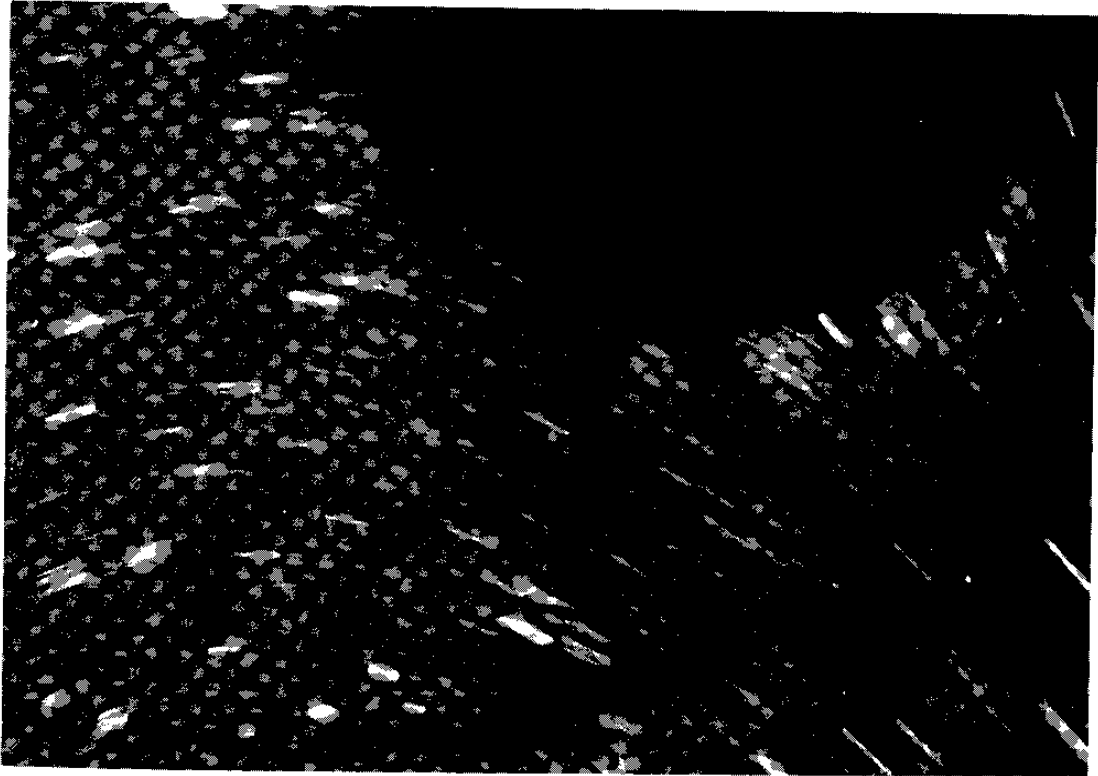
PBT-PHB 공중합체의 액정성 또한 광학적 구조와 shear rate의 증가에 따른 용융점도의 거동을 관찰함으로써 확인하였다. PBT-PHB 공중합체의 경우 PET-PHB 공중합체와는 달리 p-acetoxybenzoic acid 전 조성비에서 두개의 상으로 분리되어 PBT rich region과 PHB rich region의 상분리 현상을 보였으며 p-acetoxybenzoic acid의 조성비가 클수록 이러한 경향이 뚜렷이 관찰되었다. 또한 편광현미경상에서 온도가 증가함에 따라 PBT rich region에 의한 PHB rich region의 용해현상이 일어나므로 유동성은 약간 보이나 300 ℃까지 두개의 상을 유지하며 등방성 전이는 전혀 일어나지 않았다. 이는 PBT-PHB 공중합체의 구조상 PBT rich region과 PHB rich region이 뚜렷이 존재하는 block형의 공중합체임을 짐작할 수 있다.(Fig.27~Fig.29)



a) quenched from L.C. melt phase

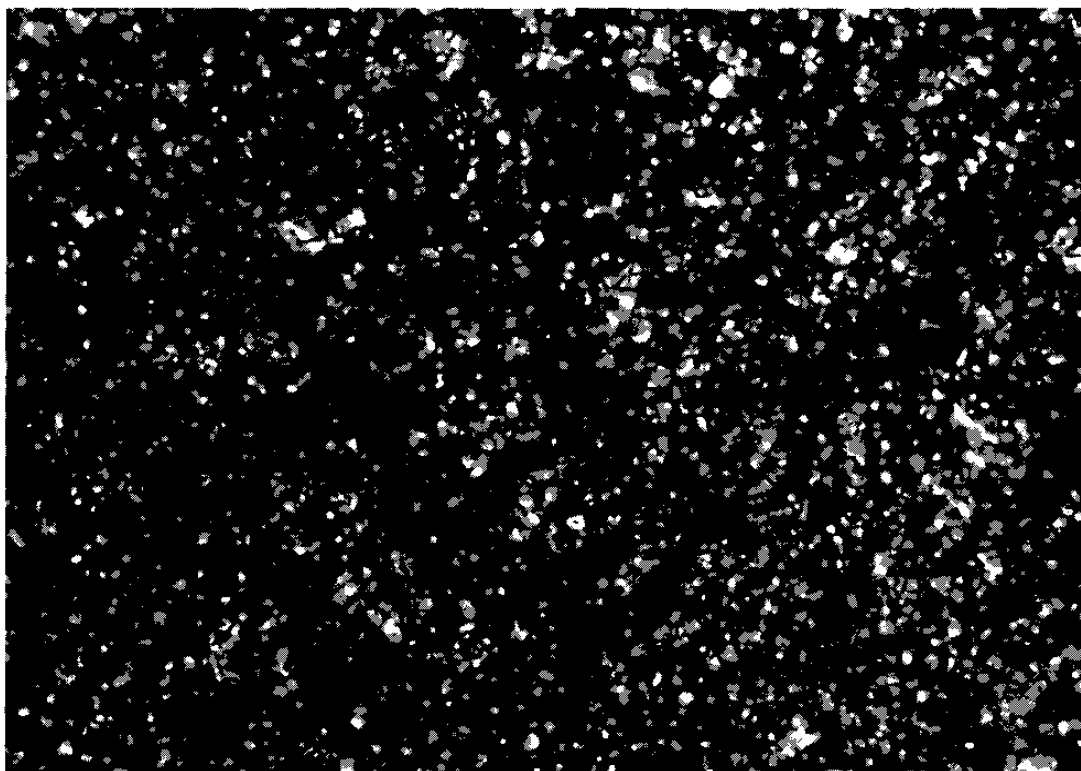


b) 260 °C

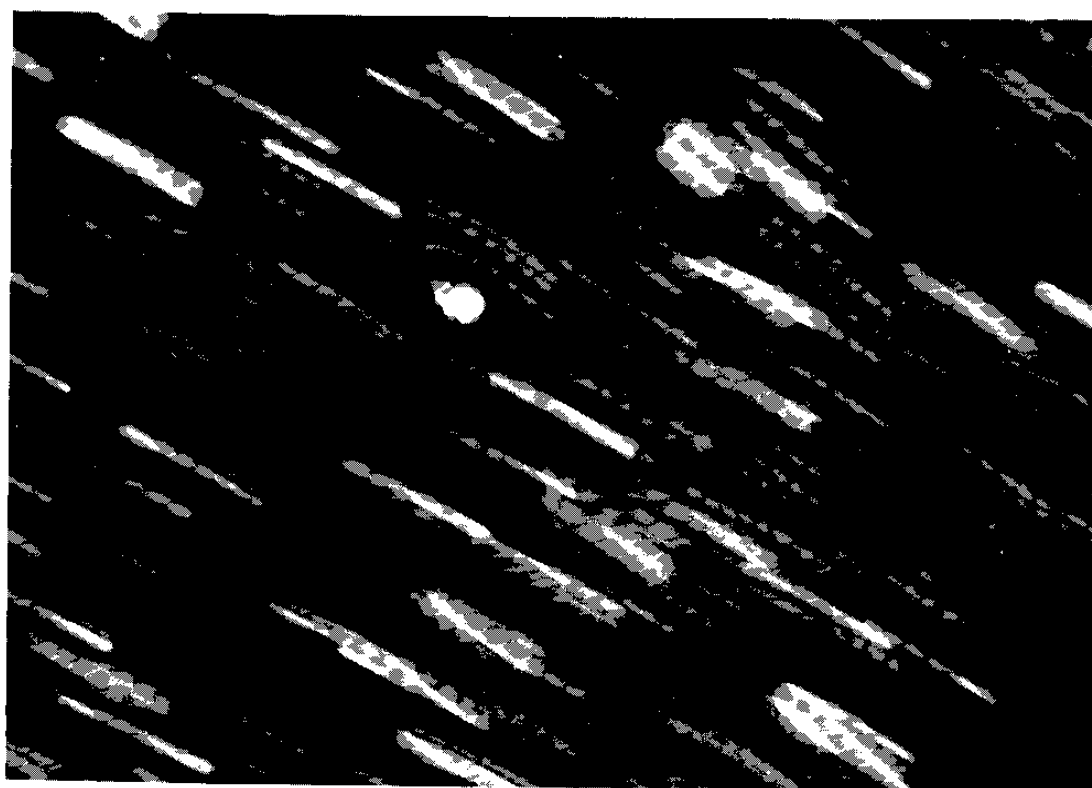


c) 280 °C

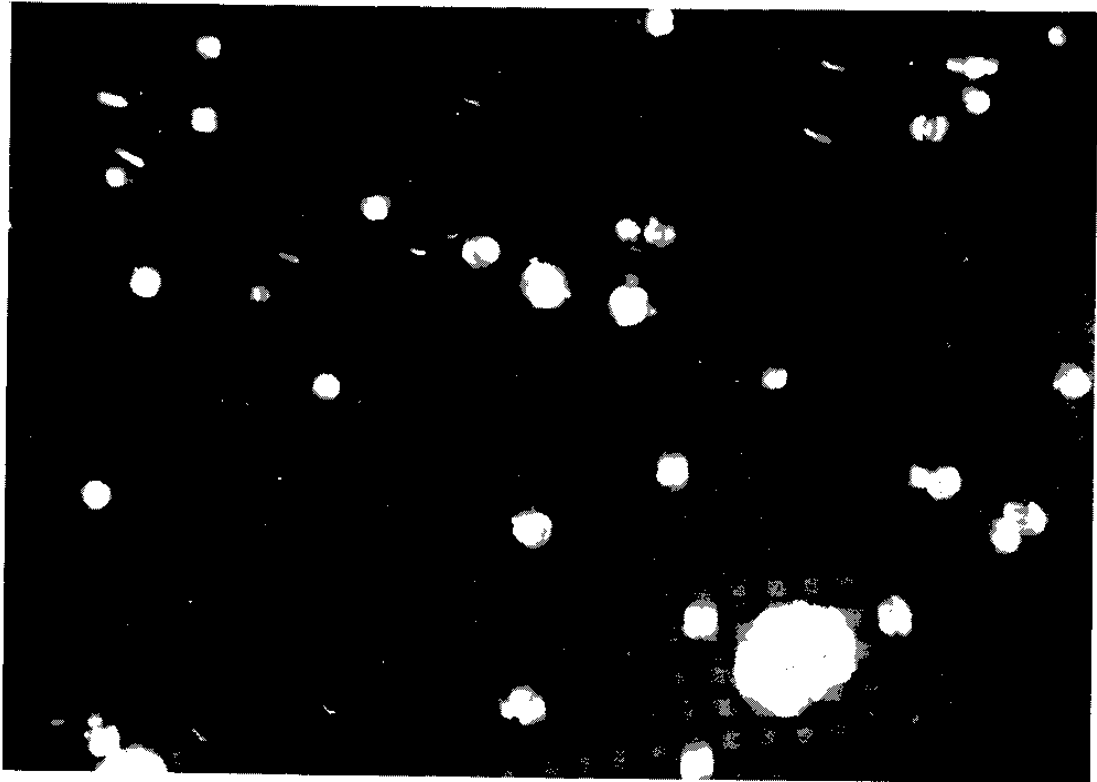
Fig.24 Textures observed for PET-PHB20



a) quenched from L.C. melt phase

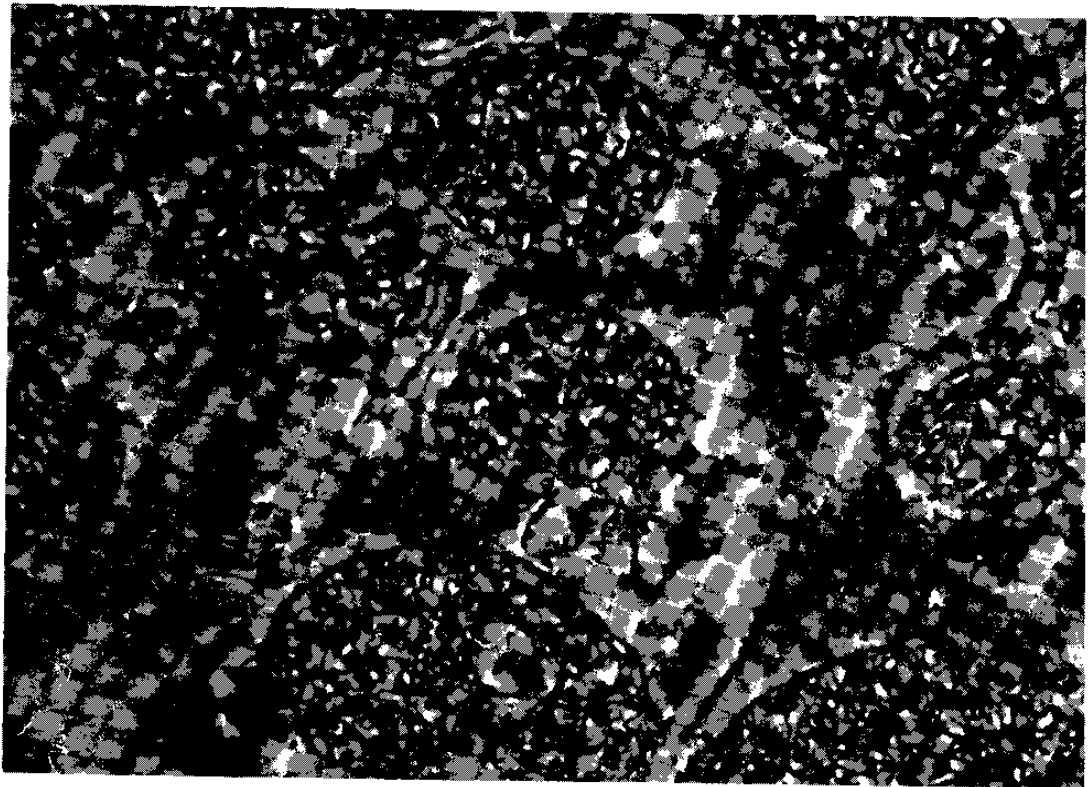


b) 260 °C

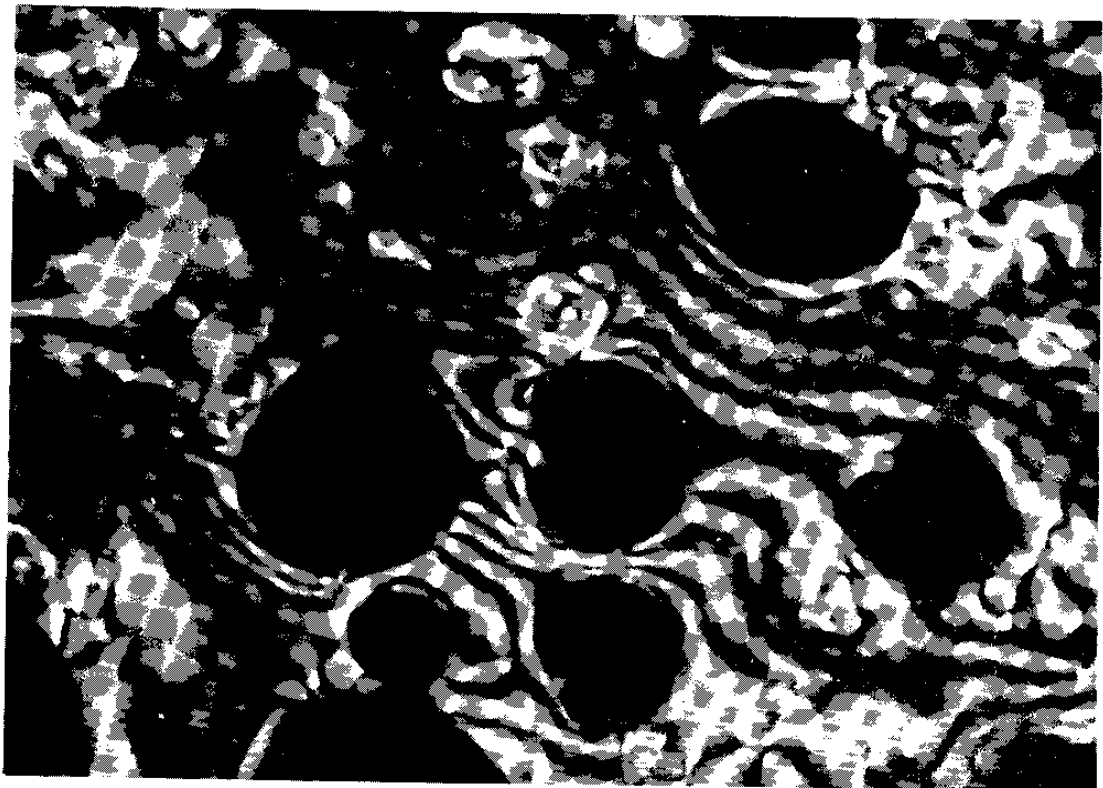


c) 280 °C

Fig.25 Textures observed for PET-PHB40



a) quenched from L.C. melt phase

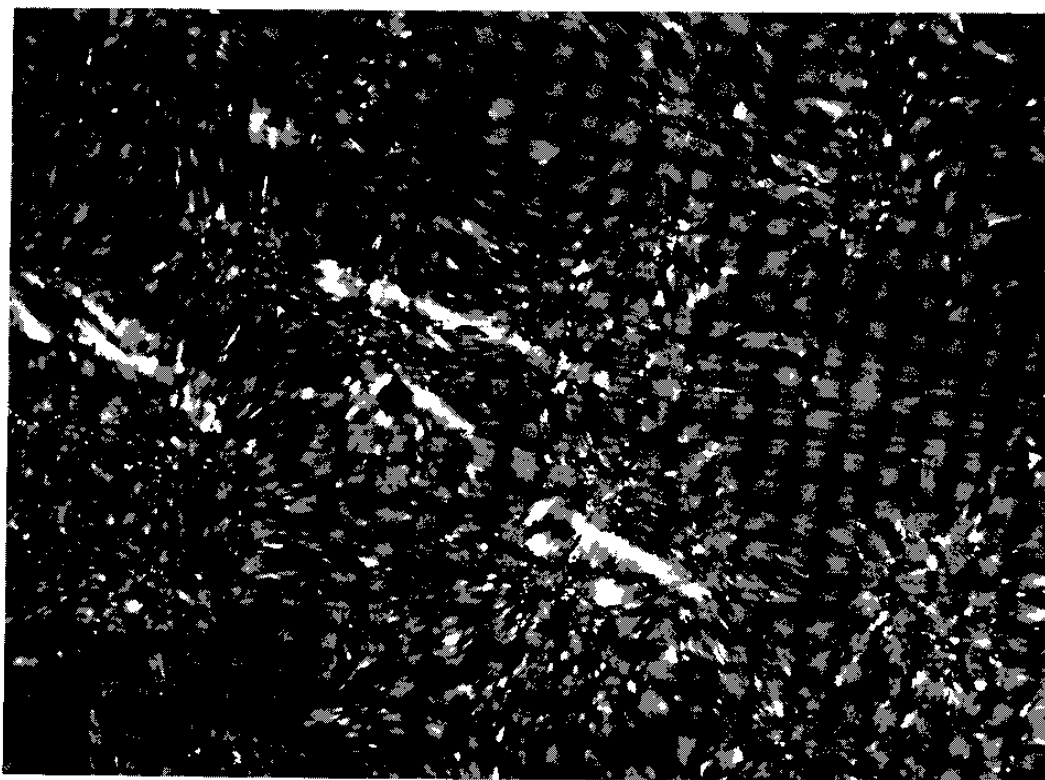


b) 260 °C

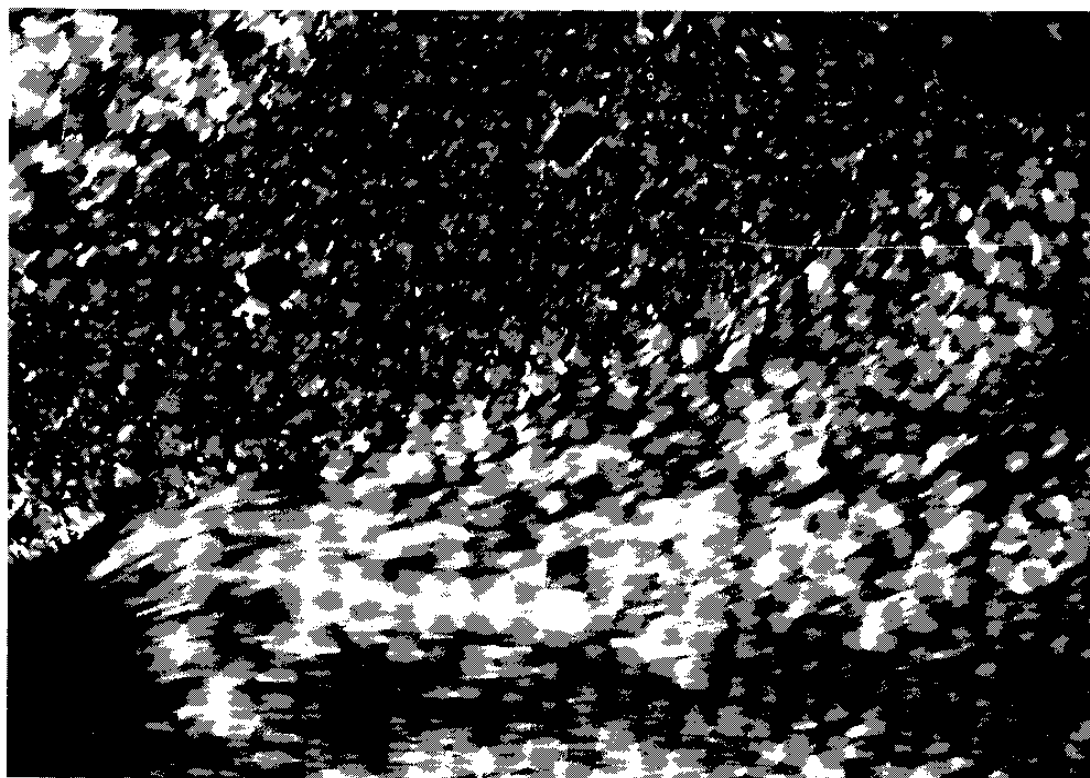


c) 280 °C

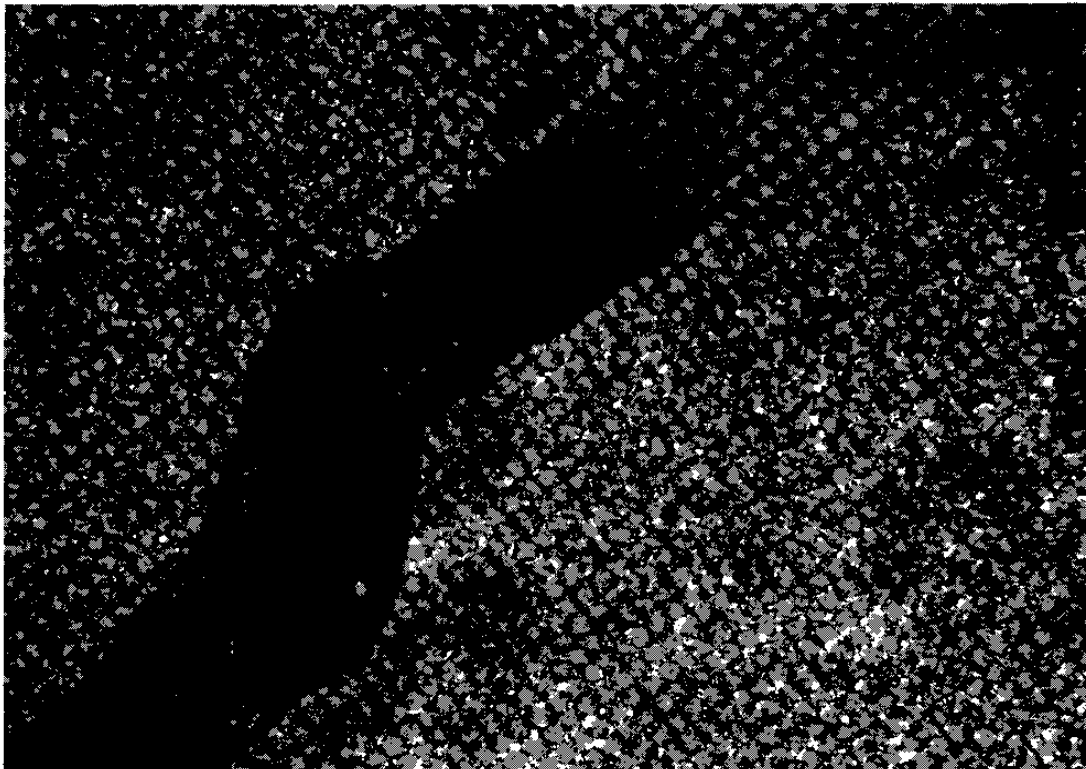
Fig.26 Textures observed for PET-PHB60



a) quenched from L.C.melt phase

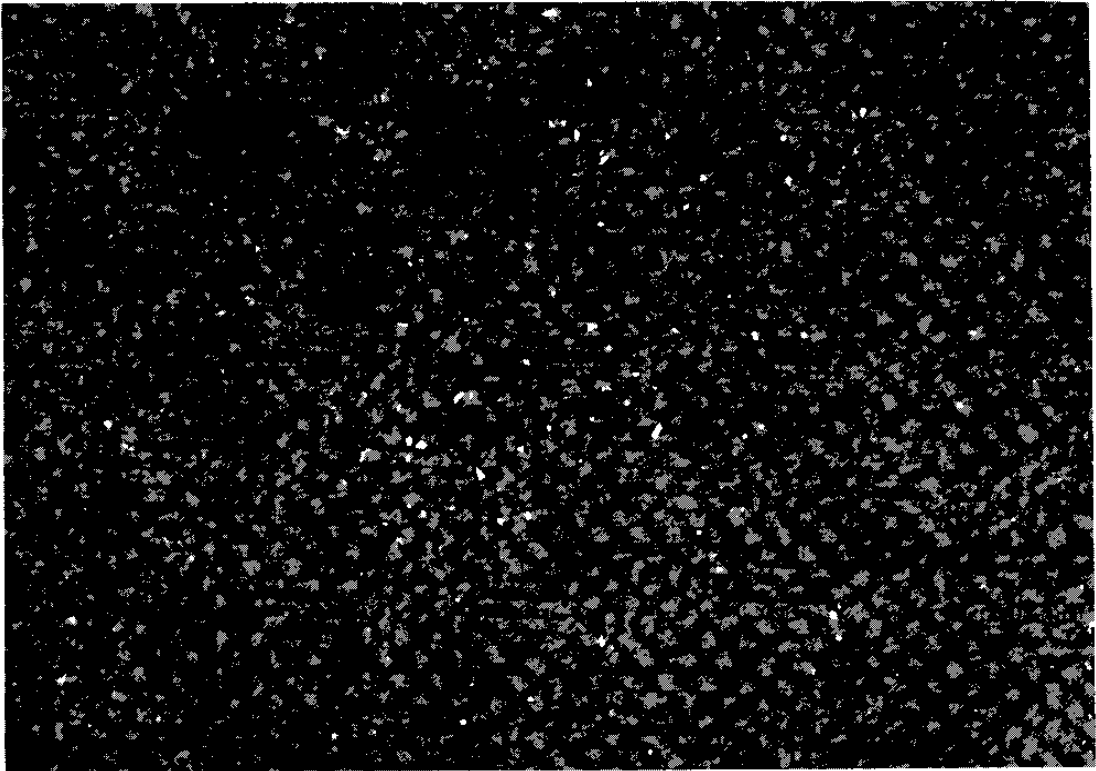


b) 250 °C

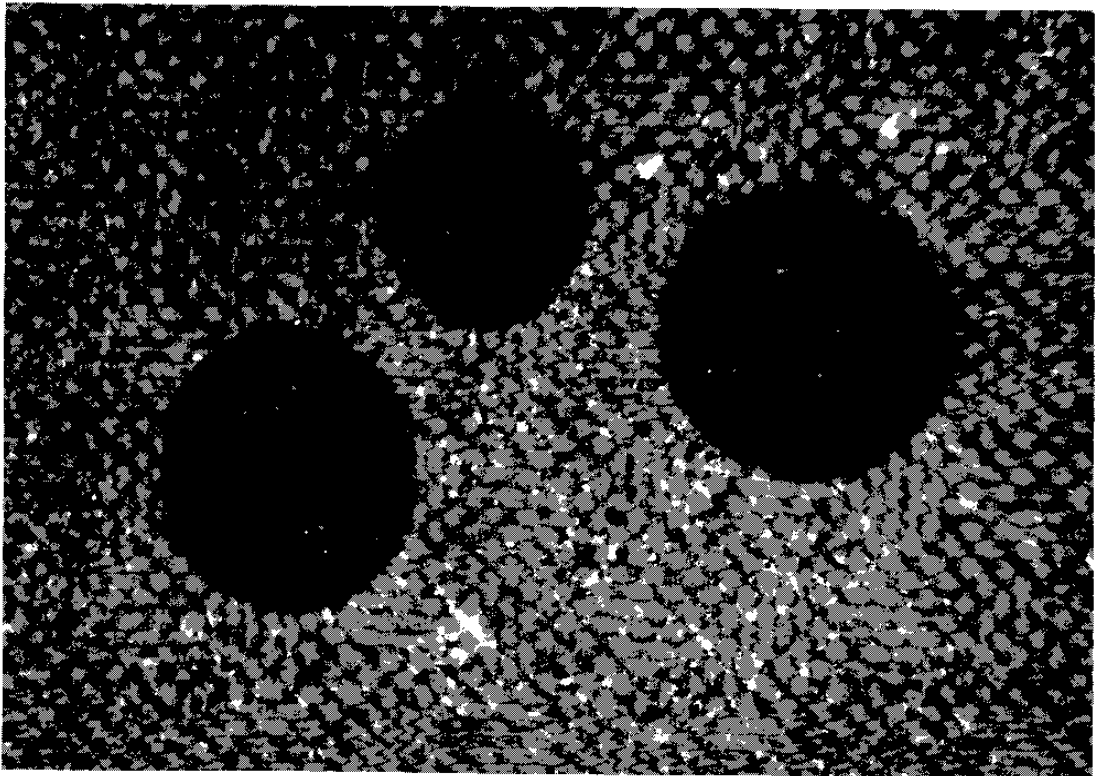


c) 280 °C

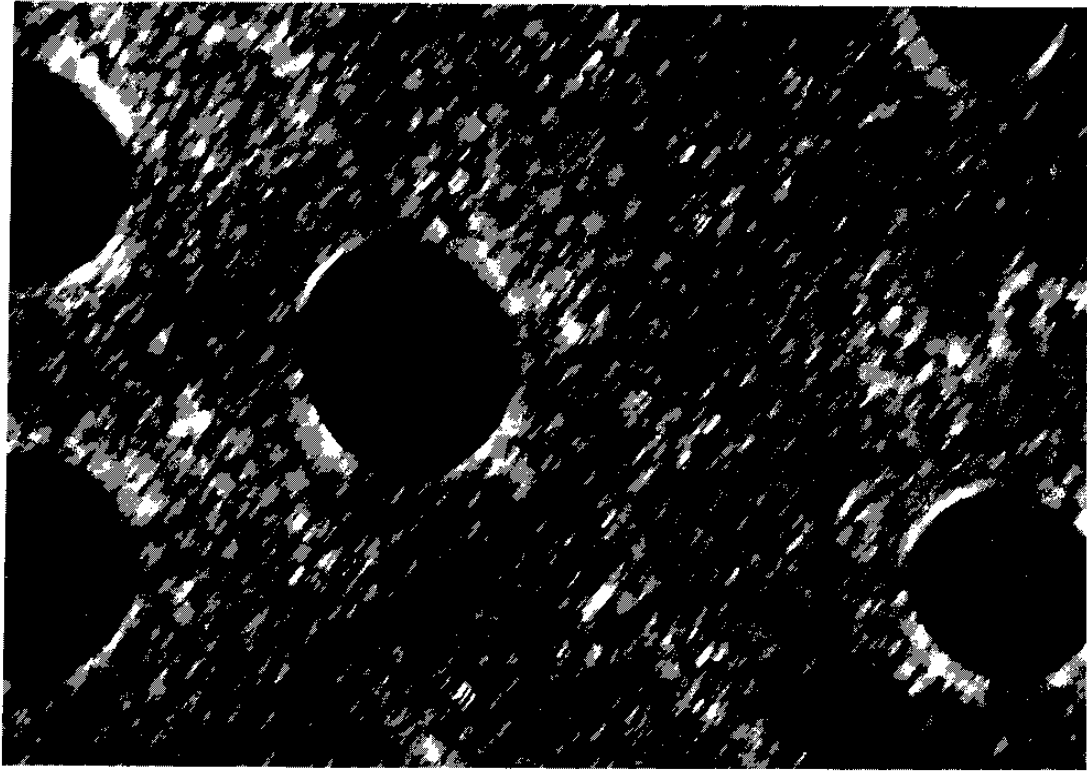
Fig.27 Textures observed for PBT-PHB20



a) quenched from L.C.melt phase

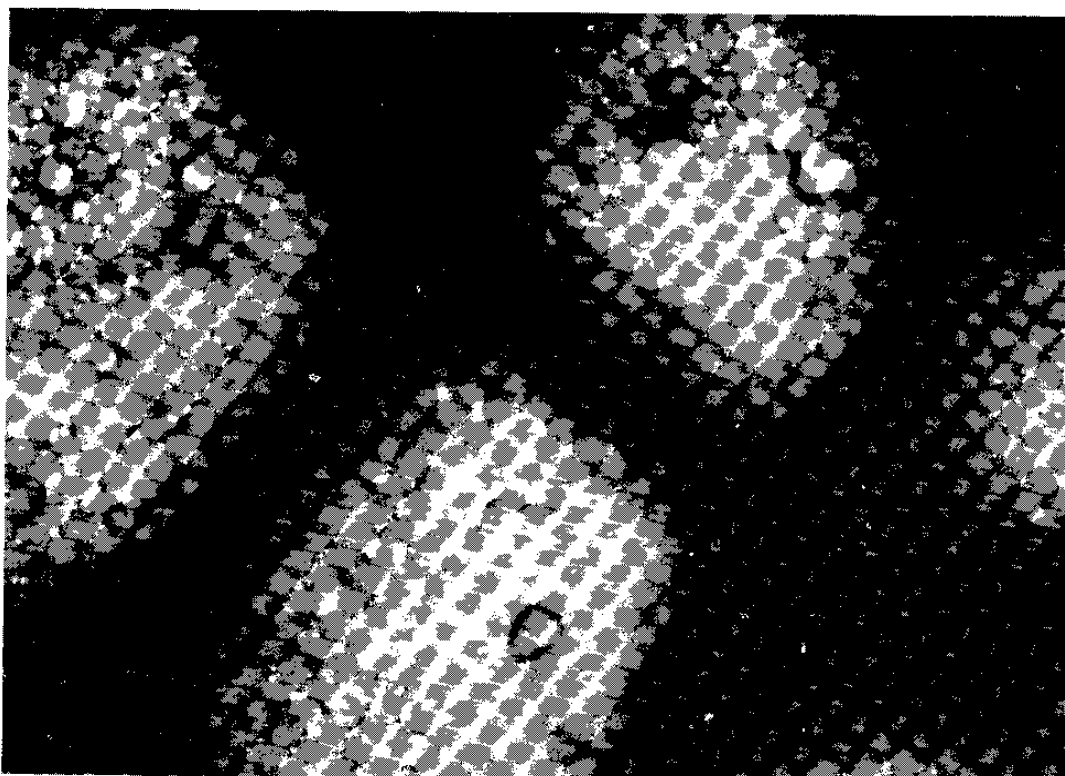


b) 250 °C

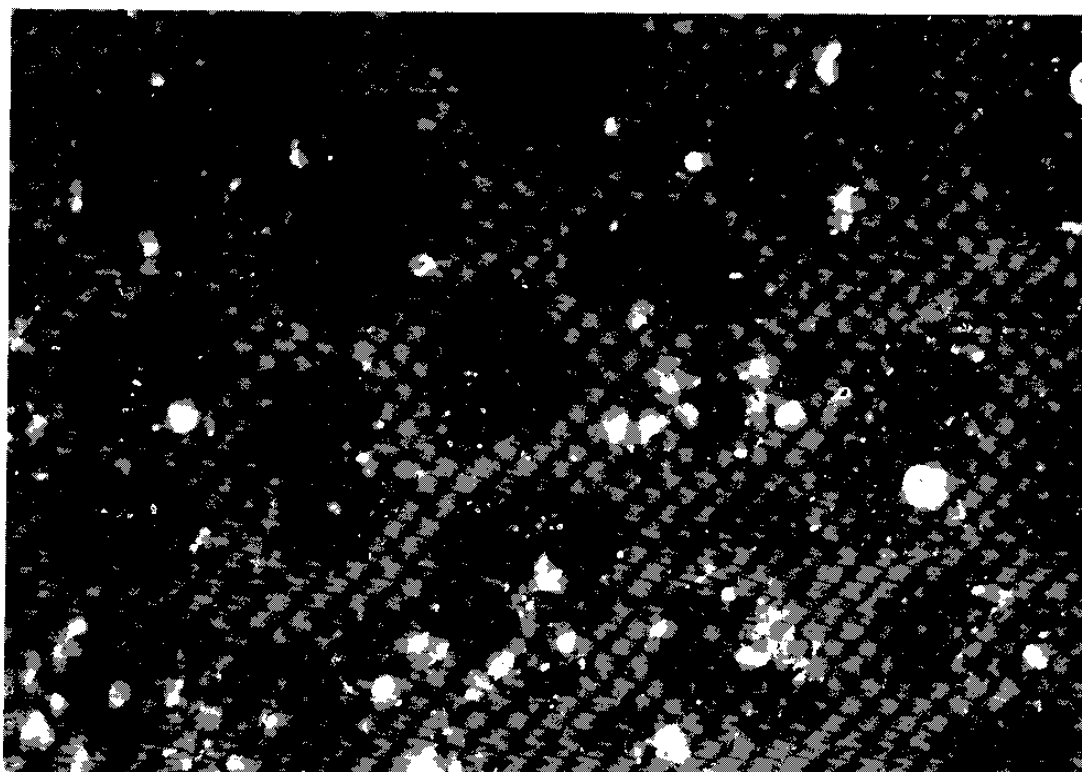


c) 280 °C

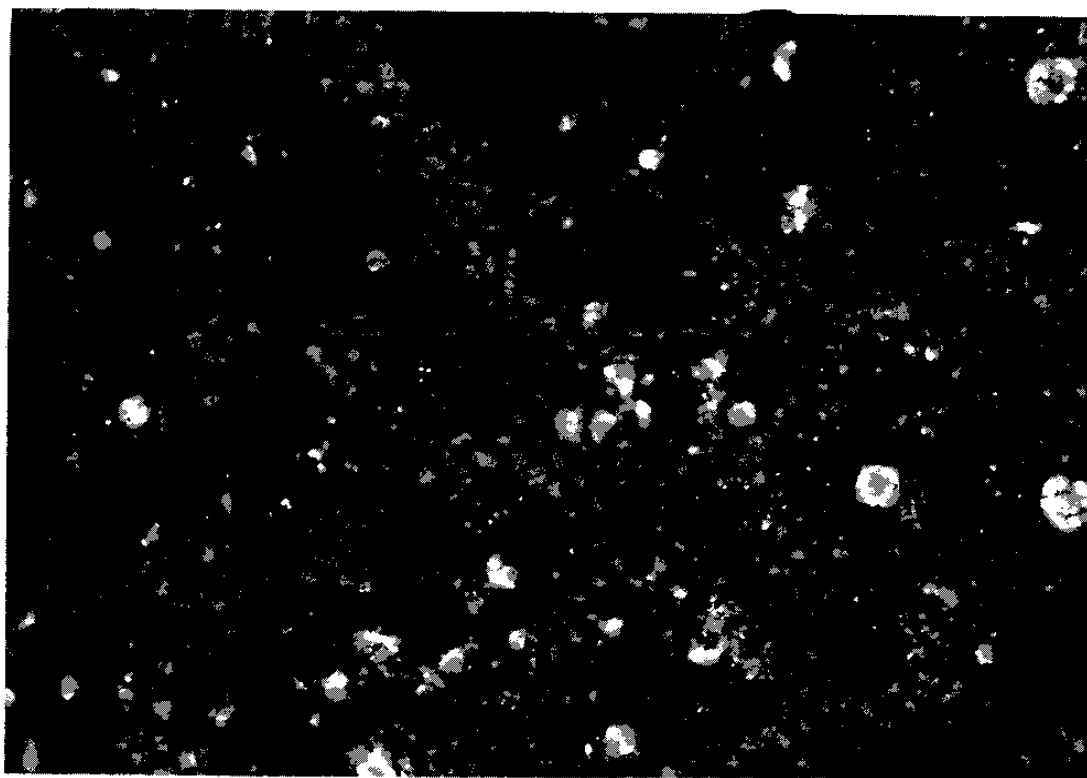
Fig.28 Textures observed for PBT-PHB40



a) quenched from L.C.melt phase



b) 250 °C



c) 280 °C

Fig.29 Textures observed for PBT-PHB60

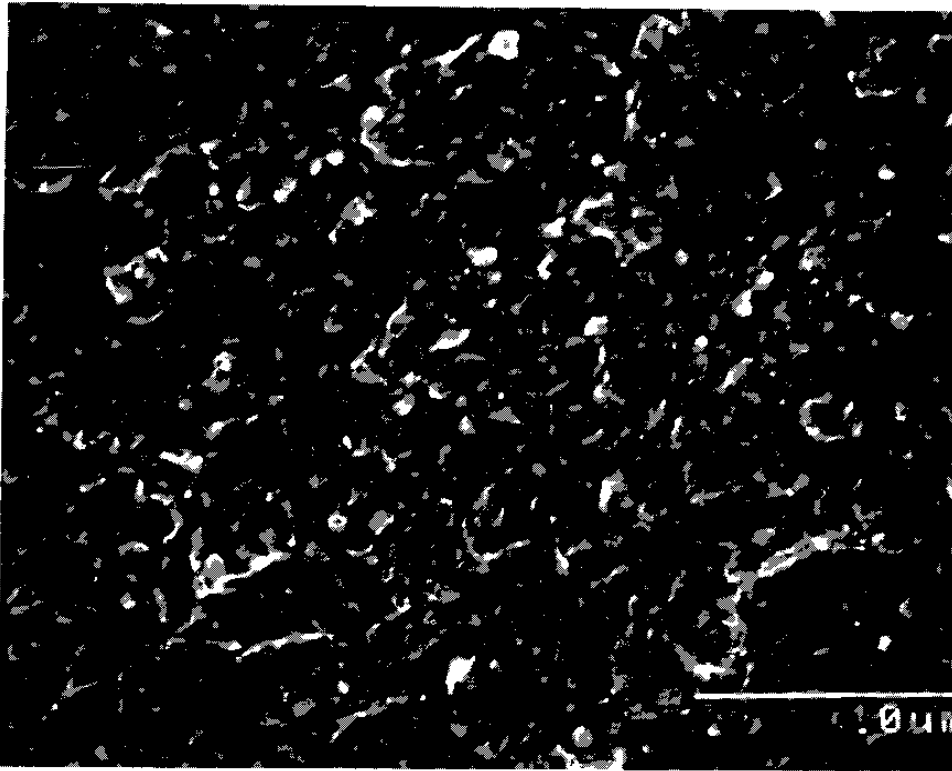
제 5 절 단면 morphology

PET-PHB 공중합체의 단면 morphology는 bath 온도 300 ℃, 사출압 70 kg/cm²의 조건에서 사출성형한 시편을 액체질소에 냉각시켜 파쇄한 후 그 단면을 전자현미경으로 관찰하였다. 합성 공중합체 PET-PHB의 morphology는 PET rich region과 PHB rich region의 두개의 상을 보이며 PET rich region을 기질로 PHB rich region이 1~4 μm의 크기로 분포되어 있다.

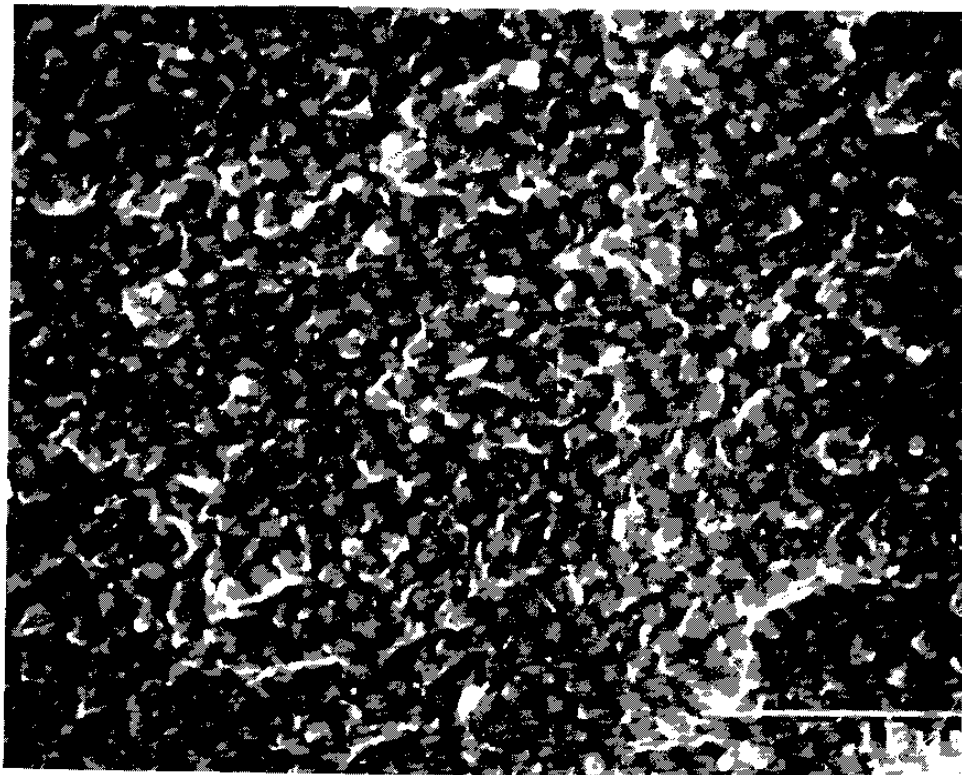
PHB 조성비가 가장 큰 PET-PHB 60인 경우는 두개의 상으로 확연히 분리되며 섬유상의 PHB rich region이 배향되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는 RDS와 편광현미경상에서 볼 수 있듯이 PET-PHB 60인 경우 유동성을 보이는 온도가 가장 낮으며 상분리 경향이 뚜렷하기 때문에 사출성형시 PHB rich region의 분자배열이 쉽게 일어나서 섬유상 구조의 배열이 일어난다고 볼 수 있다. (Fig. 30)

합성 공중합체 PBT-PHB의 morphology는 PBT rich region과 PHB rich region의 두개의 상을 보이며 PBT rich region을 기질로 PHB rich region이 2~5 μm의 크기로 분포되어 있다. (Fig. 31)

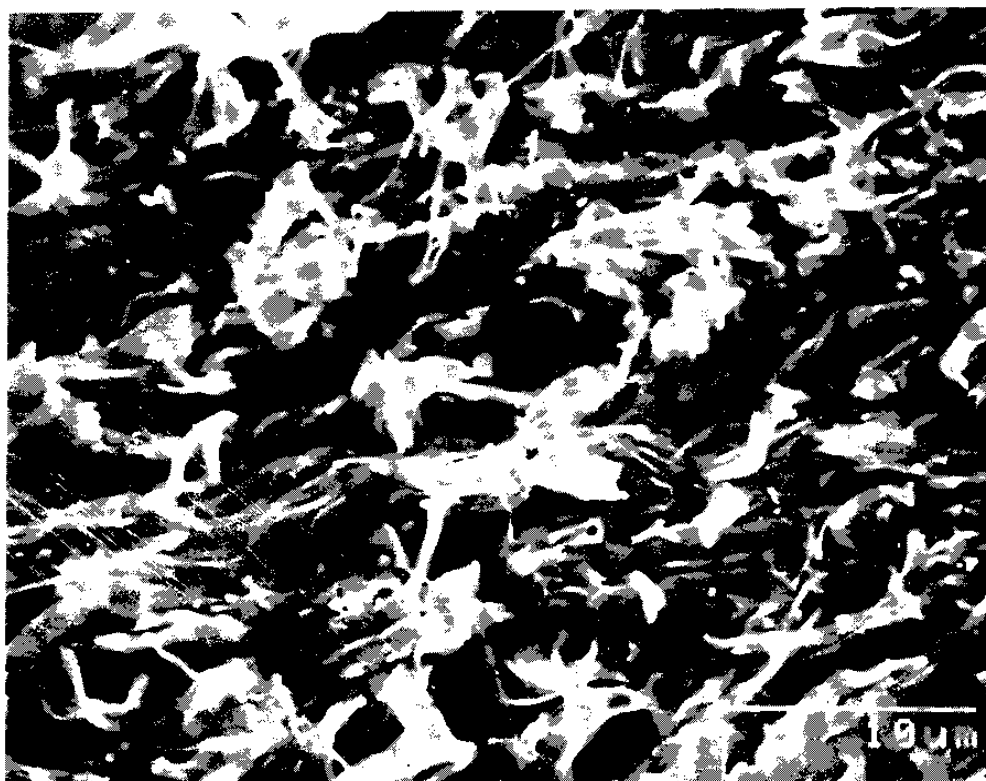
PET-PHB 60인 경우처럼 PHB rich region의 섬유상 분자배향은 PBT-PHB 공중합체에서는 일어나지 않았다. 이는 PBT-PHB 공중합체내에 PBT rich region과 PHB rich region이 block 형으로 존재하므로 RDS와 편광현미경상에서 볼 수 있듯이



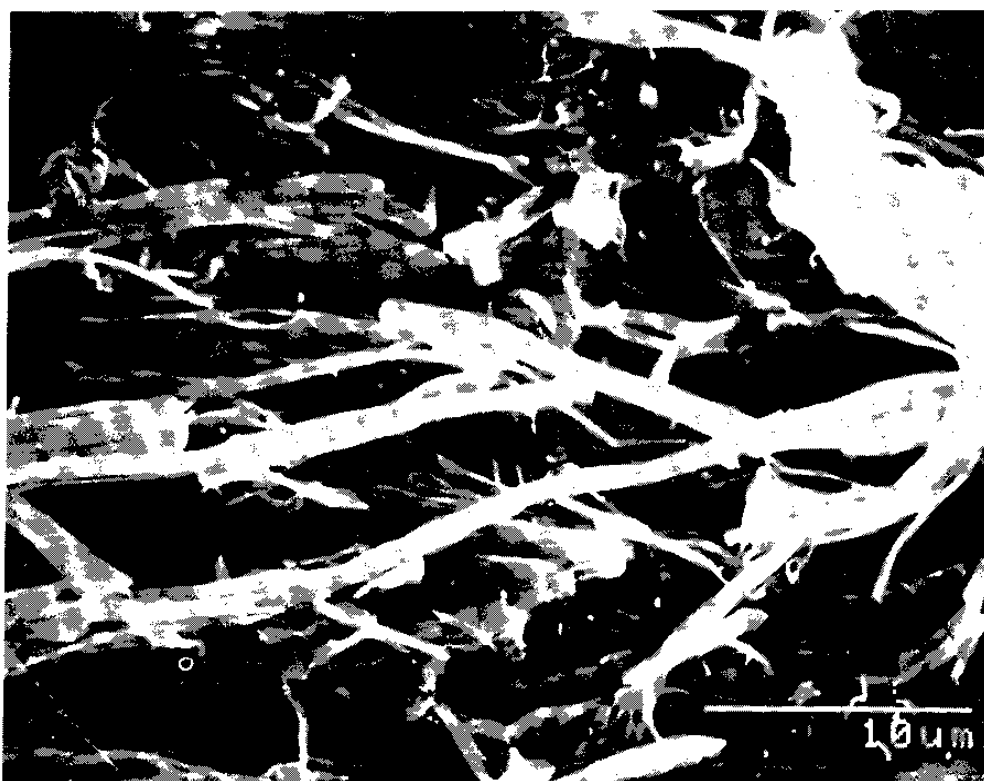
a) PET-PHB20



b) PET-PHB40



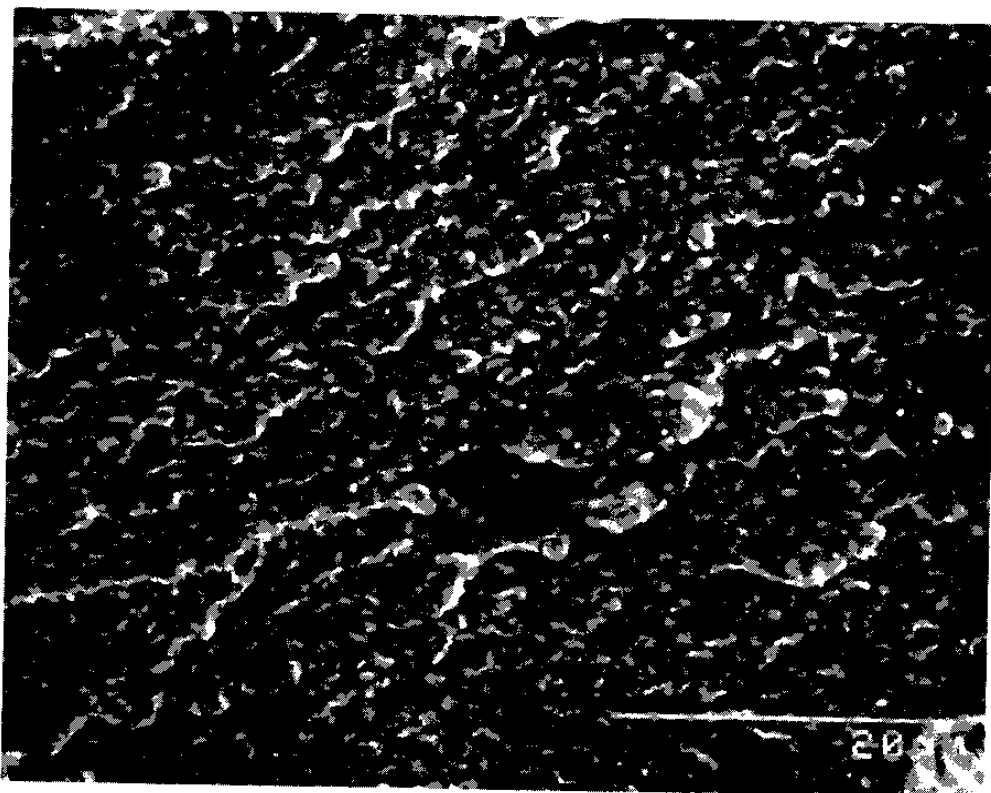
i) transverse



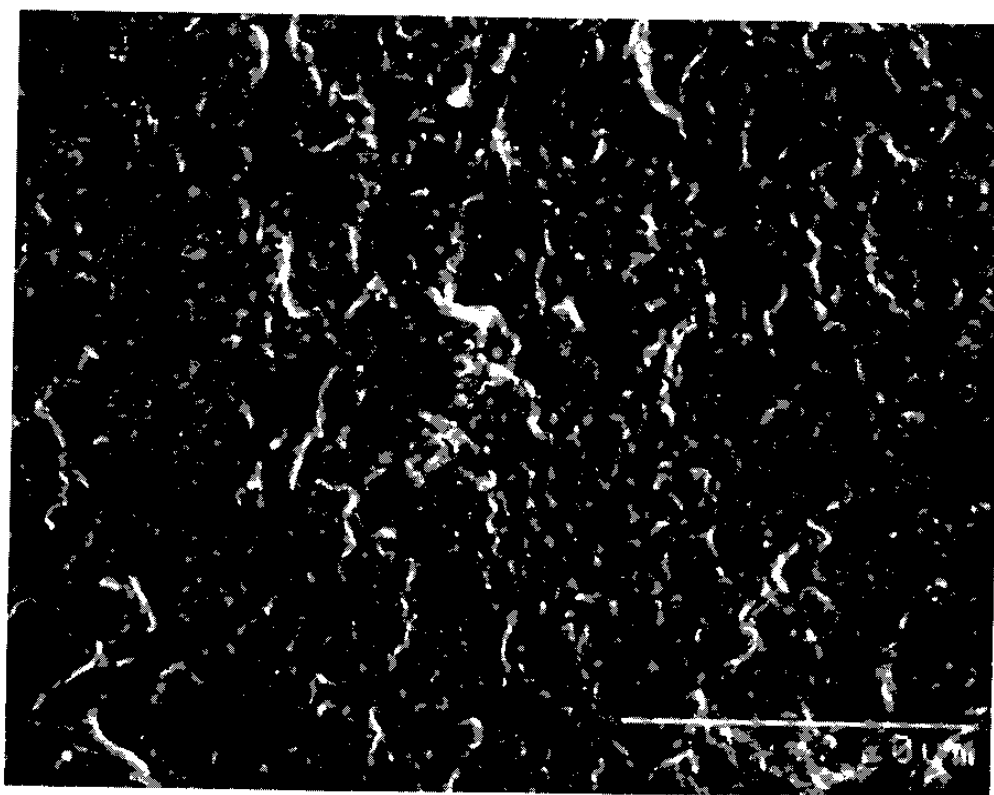
ii) axial

c) PET-PHB60

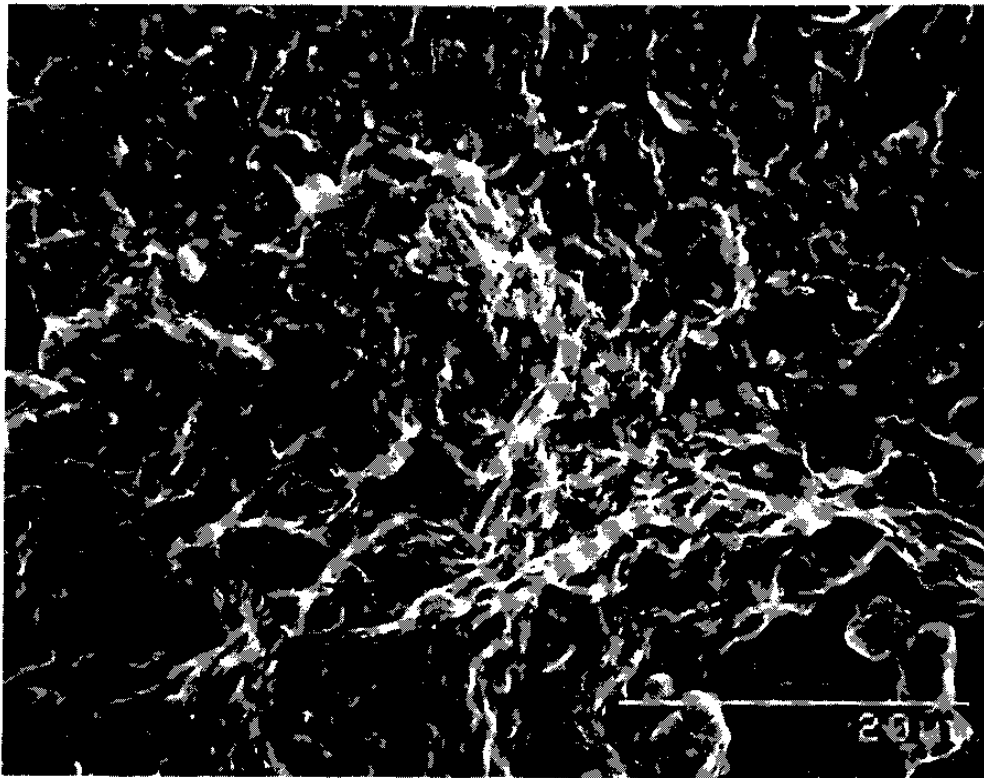
Fig.30 Morphology observed for PET-PHB



a) PBT-PHB20



b) PBT-PHB40



c) PBT-PHB60

Fig. 31 Morphology observed for PBT-PHB

PHB rich region의 유동현상이 PET-PHB 공중합체에 비하여 작기 때문인 것으로 보인다.

제 6절 Polyiminoester 액정 공중합체

분자내에 azomethine 단위를 갖는 4-acetoxy benzimino-4'-benzoic acid를 합성하여 열분석한 결과 액정을 형성하는 용융온도는 258 ℃이며 등방성 전이온도는 265 ℃로서 액정 형성 저분자 화합물임을 확인하였다. (Fig. 32)

270 ℃에서 3시간 동안 범용수지인 PET와 에스테르 교환반응을 시킨결과 가공 공정에 적합한 용융온도(225 ℃)를 가지며 편광현미경에서 관찰한 결과 10 mole% 또는 그 이상의 단량체 조성비에서 균일한 액정을 형성하는 액정상 polyiminoester 공중합체임을 확인하였다. (Fig. 33)

이 polyiminoester는 중합 시간이 짧으며 소량의 단량체 조성비로서도 범용수지인 PET의 액정 고분자화가 가능하다는 경제적인 잇점과 가공 공정에 적합한 용융온도를 가지므로 현재의 열방성 액정 고분자가 갖고 있는 여러 문제점을 해결할 수 있는 새로운 액정 고분자 소재로서의 가능성을 가지고 있는 것으로 보인다.

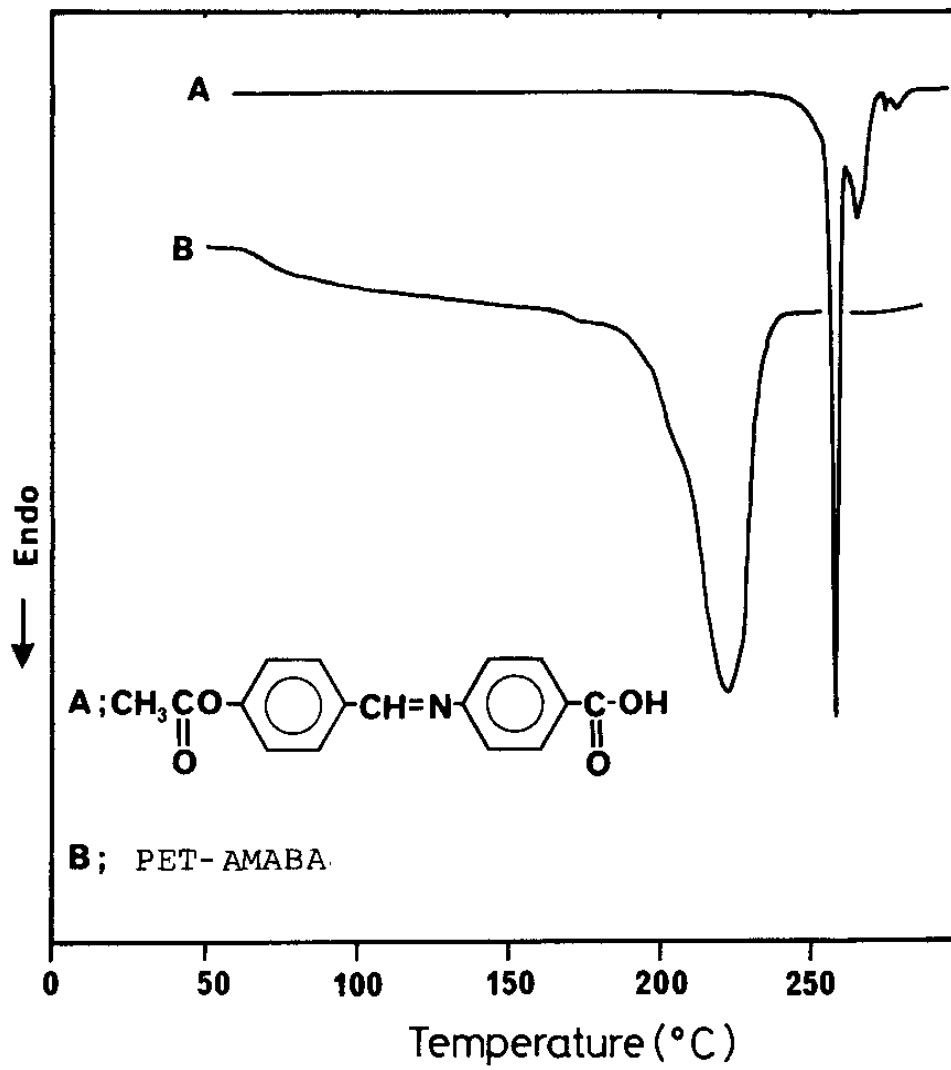
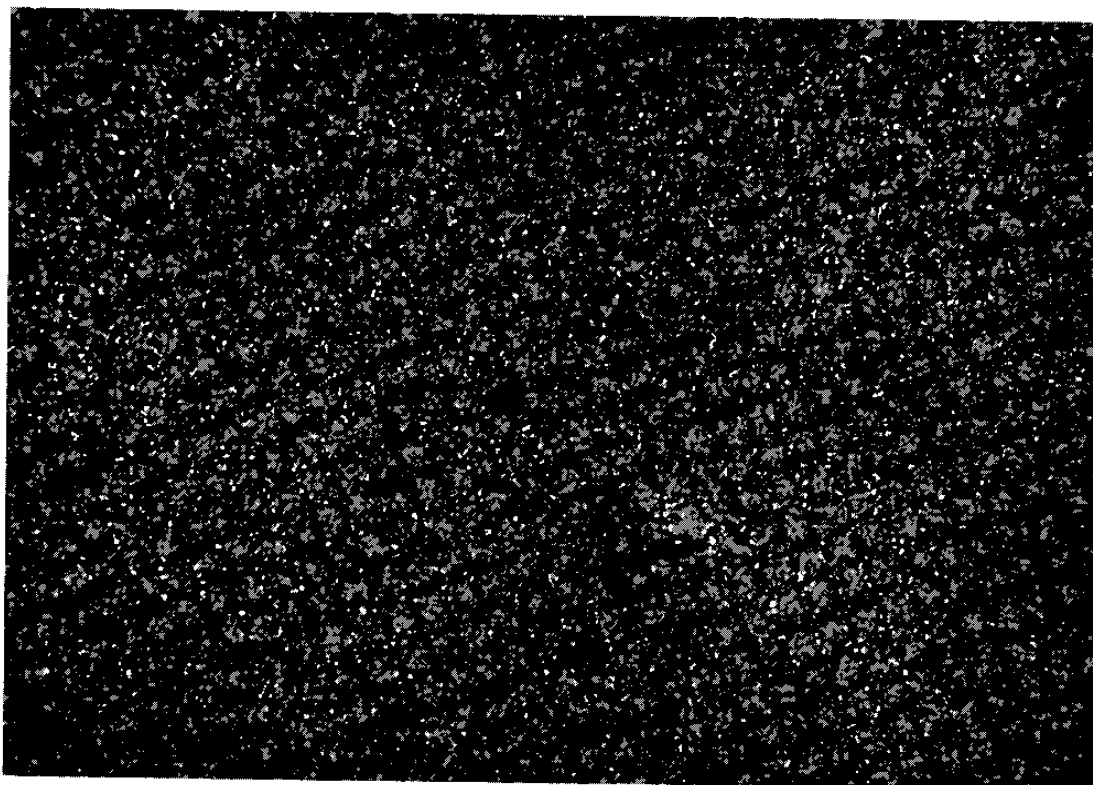
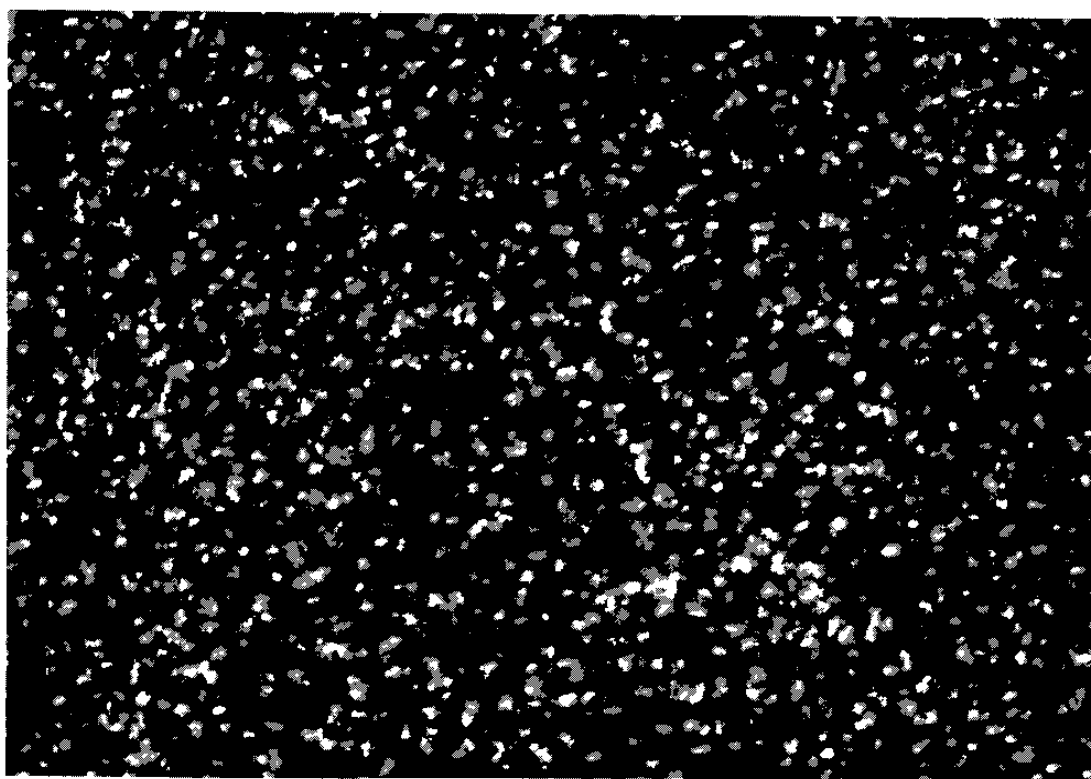


Fig.32 DSC thermograms of polyiminoesters



a) quenched from L.C. melt phase



b) cooled from anisotropic melt phase

Fig.33 Textures observed for polyiminoester

제 5 장 결 론

PET와 PBT에 액정 형성 단위인 *p*-oxybenzoate를 에스테르 교환 반응을 통하여 도입하여 액정성을 부여한 결과 액정 형성능과 성형가공에 적절한 용융온도를 갖는 공중합체의 합성이 가능하였으며 또한 azomethine계 단량체를 합성하여 PET와 에스테르 교환반응을 시킨 결과 소량의 단량체로서 액정성을 부여할 수 있었다. 합성된 공중합체의 구조 및 조성비에 따른 성질을 비교 분석한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 열분석과 액정 texture 분석 결과 PET-PHB 공중합체는 *p*-oxybenzoate 단위가 PET chain에 비교적 random하게 도입되며 *p*-oxybenzoate 단위의 공중합체내 함량이 증가할수록 PET rich region과 PHB rich region으로의 상분리 현상이 일어난다. PBT-PHB 공중합체인 경우는 *p*-oxybenzoate 단위가 자체 block을 형성한 후 PBT chain에 도입되어 전조성비에서 상분리 경향이 뚜렷한 block형 공중합체 구조를 갖는 것으로 보인다.
2. PET-PHB 공중합체는 *p*-oxybenzoate 단위를 도입함으로써 액정형성능은 생겼으나 열분석과 X선회절 분석결과 결정화도는 현저히 감소하였다. PBT-PHB 공중합체인 경우 동일한 조성비에서 액정 형성능이 보다 뚜렷하였으며 PET-PHB 공중합체에서 나타났던 결정화도의 저하현상을 방지할 수 있었다.

3. 단량체 4-acetoxybenzimidino-4'-benzoic acid (AMABA) 를 합성하여 PET 와 에스테르 교환반응시킨 polyiminoester 공중합체는 10 mole %인 소량의 단량체 함량으로 225 ℃ 용융 온도 이상에서 균일한 액정 구조를 형성하였으며 p-oxybenzoate 단위를 가진 공중합체 보다 반응시간을 현저히 단축시킴으로써 경제성 및 가공성을 겸비한 액정 고분자로서 가능성을 보였다.

참 고 문 헌

- 1) W.J. Jackson, Jr. et al. US Patent, 4,242,496 (1978).
- 2) D. Acierno, F.P. La Mantia and G. Polizzotti, J. Polym. Sci., 21, 2027 (1983).
- 3) Schaeffgen, U.S. Patent, 4,075,262 (1978).
- 4) G.W. Calundann, U.S. Patent, 4,130,545 (1978).
- 5) Schaeffgen, U.S. Patent, 4,118,372 (1978).
- 6) G.W. Calundann, U.S. Patent, 4,067,852 (1978).
- 7) James Economy, S.G. Gottis, J. Polym. Sci., 14, 2207 (1976).
- 8) W.J. Jackson, Jr., H.F. Kuhfuss, J. Polym. Sci., 14, 2043 (1976).
- 9) E. Joseph, D.G. Baird, Polymer, 26, 689 (1985).
- 10) C. Viney, A.H. Windle, J. Materials Sci., 17, 2661 (1982).
- 11) T. Sun, Y.G. Lin, H.H. Winter, Polymer, 30, 1257 (1989).
- 12) Kurt F. Wissbrun, Bri. Polym. J., 12, 163 (1980).
- 13) M.S. Chen, H.B. Tsai, Polymer, 30, 1472 (1989).

주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 한다.