

시클로헥실, 피리딘 및 치환된 페닐 그룹을 포함한 열방성 폴리에스테르의 합성 및 성질

최 재 곤

조선대학교 공과대학 화학공학과
(1990년 9월 24일 접수)

Synthesis and Properties of Thermotropic Polyesters Containing Cyclohexyl, Pyridine and Substituted Phenyl Groups

Jae-Kon Choi

Chemical Engineering Department, Chosun University, Kwangju City 501-759, Korea
(Received September 24, 1990)

요 약 : Cyclohexyl, pyridine과 bromo, chlorobenzene 혹은 naphthalene으로 구성된 방향족 액정중합체를 용액중합반응에 의해 합성하여 그 특성을 조사하였다. 이들 중합체의 용액점성도(η_{inh})는 0.28~0.70dl/g이었고 TGA에 의해 205~340°C에서 분해가 시작됨을 알았다. 중합체들의 조성이 0.5인 경우 가장 낮은 융점을 보였고, 중합체들의 녹음 전이는 열이력에 크게 의존하였다. NA/0, NA/0.25 중합체는 뚜렷한 액정상 구조는 확인하지 못하였고 그 외의 모든 중합체들은 양방성 네마틱 액정상을 보였다.

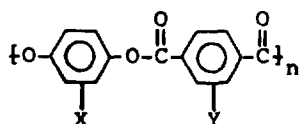
Abstract : Aromatic liquid crystalline polymers consisted of cyclohexyl and pyridine unit with bromobenzene, chlorobenzene or naphthalene unit were synthesized by solution polycondensation and characterized. The inherent viscosities of polymers were between 0.28~0.70dl/g and initial decomposition in TGA occurred at 205~340°C in a N₂ atmosphere. Polymers of which mole fraction is 0.5 showed the lowest melting temperature and thermal transitions of the polymers were dependent on thermal history noticeably. All of the polymers, with the exception of the two polymers (NA/0, NA/0.25), formed enantiotropic nematic phase.

서 론

열방성 방향족 폴리에스테르의 높은 융점을 액정성을 파괴하는 않는 범위내에서 낮추어 용융 가공하고자 많은 연구가 시도 되어 왔다.^{1~7} 결정 중합체들의 녹는점은 일반적으로 사슬의 유연성이나 결합

밀도에 의존함이 알려져 있으며⁸ 융점을 낮추는데는 비대칭 치환기의 효과 뿐만 아니라 중합체의 견고한 부분인 벤젠고리를 환 지방족 단위로 바꾸는 것도 상당히 효과적이라고 생각된다. 이러한 예로 Kyoto⁹는 폴리(P-페닐렌테레프탈산)의 높은 융점을 낮추기 위한 수단으로 중합체의 테레프탈산 단위의

벤젠고리 대신 지방족 사슬인 시클로헥실 단위와, 치환된 클로로히드로퀴논 단위를 갖는 중합체를 합성하여 그의 액정성 및 열적성질을 보고 하였는데 이 중합체는 네마틱 액정 중합체였으며 고체결정에서 네마틱 액정으로의 전이는 300~330°C로서 측정 및 가공이 가능한 온도였다. 또 Osman¹⁰은 시클로헥실 단위를 갖는 폴리에스테르와 폴리아미드를 합성하여 트랜스-1,4-시클로헥실 단위는 고분자의 선형성을 유지하면서 유연성을 증가시켰고 결합밀도는 감소되었으나 네마틱 액정 중합체가 얻어질 수 있음을 보여 주었으며 시스템의 증가시키자 액정을 형성치 않음을 보여 주었다. 최근 Krigbaum¹¹은 폴리(P-페닐렌테레프탈산)의 구조 변경방법의 하나로 중합체의 양 벤젠고리에 비대칭 치환기를 도입하여 그 구조와 성질간에 상관관계를 연구 보고 하였다. 이들이 합성한 폴리에스테르는 모두 네마틱 액정을 형성하였고, 폴리(P-페닐렌테레프탈산)의 녹는점이 약 600°C인데 반하여 일치환 중합체의 경우 녹는점이 290~450°C, 이 치환 중합체의 녹는점이 205~235°C사이로 크게 낮아졌음을 보고 하였다.



본 연구에서는 테레프탈산 단위의 벤젠고리 대신 시클로헥실렌과 피리딘 고리를 갖는 중합체를 합성하고자 트랜스-1,4-시클로헥산 디카르복시산과 2,5-피리딘 디카르복시산 그리고 디올은 브로모, 클로로 치환기를 갖는 히드로퀴논과 1,4-나프탈렌 디올을 각각 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1로 조성을 바꾸어가면서 마구잡이 액정 혼성 중합체를 합성하여 이들의 액정성을 조사하였다. 피리딘의 질소 원자는 벤젠의 탄소보다 전기음성도가 크므로 적당한 그룹이 인접한 경우 분자간의 배열 정도가 더욱 쉬어 질 수 있으며 방향족 헤테로고리 화합물이므로 이러한 단위가 중합체의 액정성에 어떠한 영향을 줄 수 있는가에 대한 연구는 매우 흥미로운 일이다. 편의상 히드로퀴논 단위에 있는 치환기를 Y, 조성을 X로 해서

Y/X로 표기하였으며 나프탈렌 디올의 경우는 NA/X로 약해서 표기하였다.

실 험

기 기

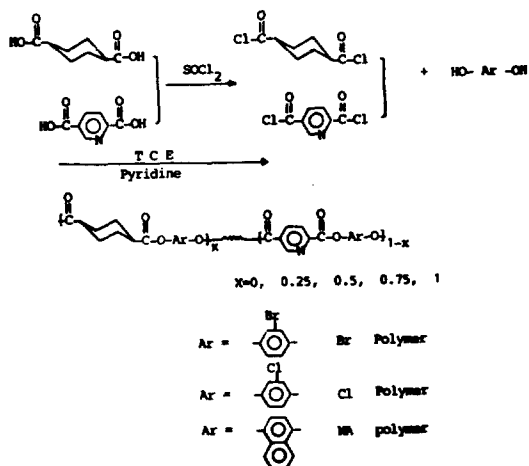
Hot stage는 Mettler FP 52를, 편광현미경은 Leitz사의 Ortholux를, IR분광기는 Shimadzu사의 IR 440을 사용하였고, 녹는점 측정기는 Fisher-Johns사의 것을, DSC는 Mettler DSC 30을, TGA는 Mettler TGA 분석기를 사용하였다.

시 약

Trans-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid와 2,5-pyridinedicarboxylic acid는 Aldrich사의 시약을 사용하고, 2-bromohydroquinone은 Eastman Kodak사의 시약을 2-chlorohydroquinone은 Sigma사의 1급 시약을 승화 정제하여 사용하였다. 1,4-dihydroxynaphthalene은 Fluka AG.의 시약을 톨루엔으로 재결정한 후 사용하였다.

중합체의 합성

본 연구에서 행한 중합체들은 Jo¹²의 방법을 수정하여 다음과 같은 경로를 따라 합성하였으며, 중합체들의 합성 방법은 전부 같은 방법으로 행하였으나 사용한 디올과 합성비율을 달리했을 뿐이므로 Br/0.5중합체의 합성 방법만을 대표적으로 기술한다.



Trans-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid 0.5g (2.9m mole)과 2,5-pyridinedicarboxylic acid 0.48 g(2.9m mole)의 혼합물에 10ml의 SOCl_2 를 넣고 DMF를 1~2방울 가하였다. 이 혼합물을 5시간 동안 환류시킨 후 과량의 SOCl_2 는 실온에서 건조 장치를 통한 aspirator를 사용해 제거하였다. 고체 결정으로 남은 산 염화물을 건조된 석유 에테르로 씻어서 SOCl_2 를 완전히 제거한 후 이 고체 결정을 7ml의 TCE로 용해시켰으며, 이용액을 교반하면서 건조된 질소기류하에서 TCE 12ml와 피리딘 3ml에 용해시킨 5.9m mole의 bromohydroquinone용액을 천천히 떨어뜨렸다. 이 혼합물을 질소 분위기하의 실온에서 하룻밤 동안 반응시킨후 메탄올에 부어 중합체를 침전시켜 고체상의 중합체를 얻었다.

결과 및 고찰

중합체의 일반적인 성질

중합체의 구조 확인은 IR spectrometer를 사용하여 확인하였는데 에스테르 결합의 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동의 흡수피이크가 $1740\sim 1755\text{cm}^{-1}$ 범위에서, $\text{C}-\text{O}$ 신축진동의 흡수피이크가 $1110\sim 1245\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 나타났으며 $\text{O}-\text{H}$ 신축진동($3400\sim 2500\text{cm}^{-1}$)의 강한 흡수가 관찰되지 않아 중합이 이루어졌음을 알 수 있었다.

또 모든 중합체에서 지방족 $\text{C}-\text{H}$ 신축진동이 $2850, 2910$ 및 2950cm^{-1} , 방향족 $\text{C}-\text{H}$ 신축진동은 3050cm^{-1} , 방향족 고리의 $\text{C}=\text{C}$ 신축진동은 $1600\text{cm}^{-1}, 1480\text{cm}^{-1}$, $\text{C}=\text{O}$ 신축진동은 $1740\sim 1750$

Table 1. Transition Temperatures of Polymers

Designation	η_{inh}^c	As-Polymerized Samples					Annealed Samples					
		T_{kk} °C	T_m °C	ΔH_t^a J/g	T_i °C	ΔH_i J/g	T_a^b °C	T_{kk} °C	T_m °C	ΔH_i J/g	T_i °C	ΔH_i J/g
Br/0	0.40		235	1.5	277	5.4	200		271	17.3		
Br/0.25	0.58		197	1.2			170		228	10.2		
Br/0.5	0.31		183	3.7			170		221	4.6		
Br/0.75	0.41		210	9.9			140		205	15.2		
Br/1	0.70		264	10.8			200		277	16.6		
Cl/0	0.34	170	232	2.5	306	6.9	200		280	20.7	314	12.7
Cl/0.25	0.42	180	207	2.1	286	3.6	180		269	16.9		
Cl/0.5	0.29	172	204	3.0			160	217	240	21.2		
Cl/0.75	0.32	185	220	7.9			197		315	26.8		
Cl/1	0.48	250	265	25.0			200		275	21.3		
NA/0	0.28		263	8.8								
NA/0.25	0.47		232									
NA/0.5	0.28	190	226	2.3			200		245	7.5		
NA/0.75	0.45		240	2.8	292	4.5	200		248	5.5	310	4.1
NA/1	d	200	291	7.8	362	8.6	200		297	11.0	365	32.7

^aTotal enthalpy changes for crystal-crystal and crystal-nematic transitions.

^bAnnealing temperature. Samples were annealed for 15 hours at T_{a} .

^cMeasured at 40°C by using 0.1g/dl solution in a phenol : p-chlorophenol : TCE = 25 : 40 : 35(w/w/w) mixture.

^dNo suitable solvent could be found.

cm^{-1} , C—O 신축진동은 1110, 1165, 1175, 1180 및 1245cm^{-1} 에서 나타났다.

중합체의 용액 점성도는 40°C 에서 $0.1\text{g}/100\text{ml}$ 의 농도로 phenol : p-chlorophenol : TCE(무계비 25/40/35) 혼합용매에서 측정하였으며 측정된 용액 점성도 값은 비교적 낮았다.(Table 1) NA/1 중합체의 경우는 황산에만 용해가 가능하였으나 심한 분해 현상을 보였다.

중합체의 열적 성질

합성한 중합체들의 열적 성질을 Table 1에 실었다. 대부분의 중합체들은 DSC열곡선에서 매우 작은 녹음 흡열을 나타내었는데 이를 특정 온도에서 열처리 하면 보다 분명한 녹음 전이를 볼 수 있다. 본 연구에서는 5, 10, 15hr동안 열처리한 후 열처리 전 후의 녹음 전이를 관찰하였다. Br/0, Br/0.25 중합

체의 시간에 따르는 녹음 흡열 곡선을 Fig. 1에 보였다. Br/0 중합체(Fig. 1)는 200°C 에서 열처리 하였는데 열처리 전의 T_m 이 242°C , ΔH_m 은 1.5J/g 이었는데 열처리 시간이 증가하면서 녹음 흡열 크기 및 녹음 전이온도가 증가하여 열처리 시간이 15hr인 경우 T_m 은 271°C , ΔH_m 은 17.3J/g 으로 증가하였다. Br/0.25중합체는 열처리(T_a : 170°C)전에는 매우 작은 흡열 곡선(ΔH_m : 1.2J/g)을 보였으나 열처리 10 hr까지 녹음 전이(T_m : 228°C) 및 흡열 면적(ΔH_m : 8.5J/g)은 큰 증가를 보였고 그 이후 시간에는 큰 변화는 없었다. 이러한 현상은 열처리 10hr까지 고상중합의 가능성과 결정화 효과가 잘 이루어지나 그 이후에는 열처리 시간을 더 주어도 별다른 효과가 없음을 의미한다. 이러한 현상은 Krigbaum¹¹, Jin¹³ 그리고 Stupp¹⁴도 보고 한 바 있다.

Table 2에 중합체의 Cl/0, Cl/0.25, Cl/0.75중합체의 열처리 시간에 따르는 열처리 효과를 조사하여 그 결과를 보였다. Cl/0, Cl/0.25 중합체의 경우 시간에 따라서 열전이 온도 및 흡열 면적이 크게 증가하였음을 보였으며, Cl/0.75 중합체의 T_a 는 DSC열곡선에서 고체1→고체2 전이의 흡열이 시작되는 온도(160°C)와 고체2→메소상 전이가 시작되는 온도(198°C)의 두 온도를 잡았다. T_a 를 160°C 로 하여 열처리한 경우 T_{kk} 와 T_m 은 시간에 따라 온도가 증가되었다. 그러나 흡열 면적은 시간에 따라 감소되었다. T_a 가 197°C 인 경우에는 T_{kk} 는 보이지 않고 역시 열전이 온도와 흡열면적이 높아진 것은 높은 온도로 열처리시 낮은 온도의 열처리 경우보다 결정화가 더 많이 일어나는 것을 의미한다.

NA중합체는 대표적으로 NA/0.5중합체의 시간에 따르는 열전이 온도와 흡열면적을 조사하였는데 이 중합체의 T_a (200°C)는 고상-메소상으로의 전이가 시작되는 전의 온도를 T_a 로 하였고 열처리 전 T_m : 226°C 가 열처리 시간 5hr까지는 237°C 로 비교적 크게 증가하였다가 10hr까지는 240°C , 245°C 정도로 서서히 증가하였다. 또한 흡열 면적도 열처리 전 ΔH_m : 2.3J/g 이 열처리 5hr후 ΔH_m : 5.7J/g , 10hr후 ΔH_m : 7.0J/g , 15hr 후 ΔH_m : 7.5J/g 로 10hr 이후

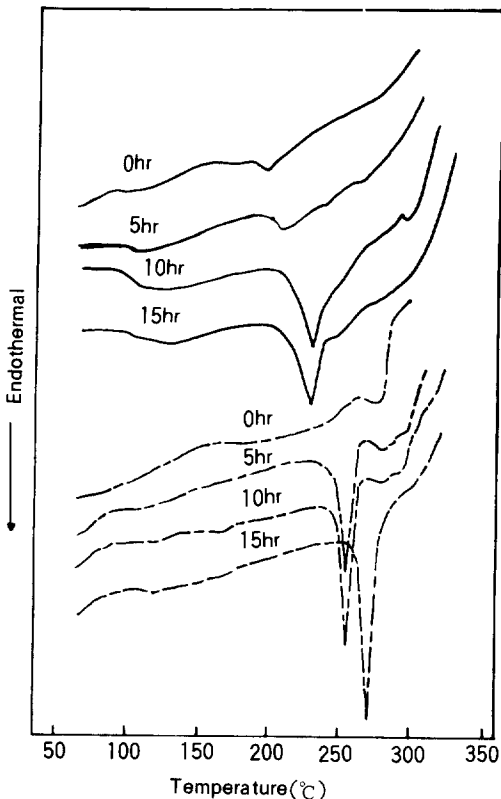


Fig. 1. DSC thermograms of the Br/0 (---), Br/0.25 (—) polymer before and after annealing.

Table 2. Dependence of Transition Temperatures on Annealing Time

Polymer	Annealing time, hr	T _a ^a °C	T _{kk} °C	T _m °C	ΔH _t ^b J/g	T _i °C	ΔH _i J/g
Cl/0	0			232	2.5	306	6.9
	5	200		265	12.8	316	10.5
	10	200		273	17.2	313	15.9
	15	200		280	20.7	314	12.7
Cl/0.25	0			207	2.1	286	3.6
	5	180		243	15.7		
	10	180		245	17.3		
	15	180		269	16.9		
Cl/0.75	0		185	220	7.9		
	5	160	192	222	16.4		
	10	160	207	225	15.7		
	15	160	211	228	14.3		
	5	197		257	17.8		
	10	197		285	25.8		
	15	197		315	26.8		

^aAnnealing temperature.

^bTotal enthalpy for crystal-crystal and crystal-nematic transitions.

에는 거의 일정함을 보여 Br 및 Cl 중합체와 같은 경향성을 보였다. NA/0.25 중합체의 T_m은 DSC 열곡선에서는 구할수 없었으므로 편광 현미경과 mp 측정기를 통하여 관찰된 녹는 점을 구하였다.

Fig. 2에는 각 중합체들의 조성에 따른 열 전이 온도의 변화를 나타내었다. 각 중합체들은 공통적으로 X=0.5인 경우 가장 낮은 T_m을 보여 주었으며, NA/0.25 중합체의 T_m은 DSC 열 곡선에서는 뚜렷한 흡열피크를 관찰할 수 없었으므로 편광현미경과 mp 측정기를 이용하여 관찰하였다. 이상과 같이 3 계열 중합체들이 녹는점을 비교하면 전체적으로 NA 중합체가 가장 높은 녹는점을 보여 주었고 Br 중합체가 가장 낮은 녹는점을 보여 주었다. NA 중합체의 경우 1,4-나프탈렌 단위가 벤젠고리에 비하여 선형성 파괴가 거의 없으며 모든 원자가 거의 동일평면에 존재하게 되므로 분자배열도 쉬워질 수 있으며 따라서 전이온도의 내려감을 볼 수 없을 것으로 생각된다. 반면 Br 중합체와 Cl 중합체의 경우 치환기들의

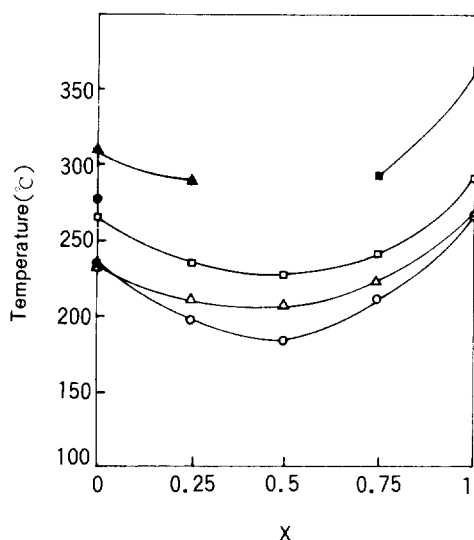


Fig. 2. T_m and T_i of the polymers : T_m(○) T_i(●) Br polymer, T_m(△) T_i(▲) Cl polymer, T_m(□) T_i(■) NA polymer.

Table 3. Results of Thermogravimetric Analyses

Polymer	Composition	T_D^i °C	T_D^{50} °C	Wt ^R %
Br Polymer	0	250	430	41
	0.25	250	390	30
	0.5	255	380	22
	0.75	250	368	10
	1	340	412	12
Cl Polymer	0	245	458	41
	0.25	265	419	35
	0.5	260	410	28
	0.75	275	415	19
	1	340	423	20
NA Polymer	0	205	418	41
	0.25	212	398	32
	0.5	255	395	28
	0.75	270	408	21
	1	300	418	26

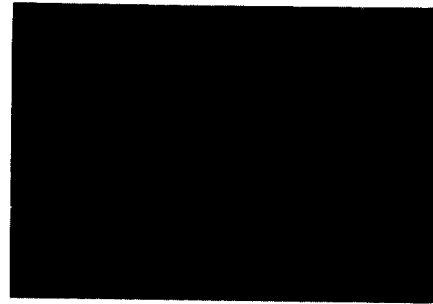
T_D^i and T_D^{50} are the temperature where initial and 50 % weight loss was observed.

Wt^R stands for the weight percent of residue remaining after the sample was heated to 600°C.

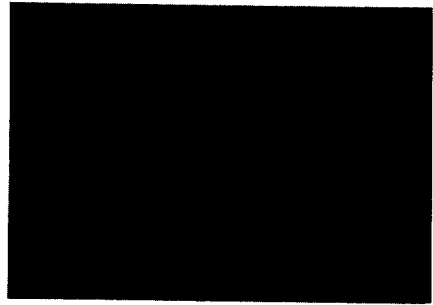
회전에 의한 분자배열의 어려움과 전이온도의 내려감을 생각할 수 있으며 또 Br이 Cl보다 원자반경이 크다는 것을 생각하면서 Br중합체가 Cl중합체보다 전이온도가 더 낮아지는 현상을 설명할 수 있다.

각 중합체들의 열 안정성을 살펴보기 위해 TGA 분석(20°C/min)을 하였다. 각 중합체들의 초기 분해 온도는 205°C~458°C 범위에서 일어났다. 600°C 잔류물 무게%는 10~41%로서 피리딘 디카르복시산이 증가함에 따라서 증가함을 보였다. 이는 방향족성이 증가할수록 char 형성능력이 커지기 때문으로 생각된다. 이들 결과를 Table 2에 수록하였다.

중합체들의 메소상의 구조를 편광현미경을 통하여 관찰하였는데 이들 중합체들의 광학구조는 네마틱상에서 잘 나타나는 thread-like schlieren 구조를 관찰할 수 있었다. (Fig. 3) 그러나 NA/0, NA/0.25 중합체들의 경우는 각각 263°C, 232°C쯤에서 녹으면서 분해되기 때문에 birefringence는 확인하였으나 뚜렷한 광학 구조는 확인하지 못하였다.



(a)



(b)

Fig. 3. Photomicrographs for (a) Br/1 and (b) Cl/0.75 polymers taken at 285°C and 78°C, respectively ; (magnification 200X).

결론

주 사슬에 시클로헥실과 피리딘 그룹을 가지면서 페닐고리의 치환기를 변화시켜 합성된 열방성 액정 중합체로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중합체의 용액점성도는 비교적 낮았으며 (η_{inh} ; 0.28~0.70), 구조 변경되지 않은 poly(p-phenyleneterephthalate)의 높은 용점에 비해서 이들 중합체의 용점은 183~291°C로서 훨씬 강하 되었음을 보였다.

2. 중합체의 용점은 X=0.5인 경우 가장 낮았으며, 중합체의 분해온도는 205~340°C에서 시작되었다. 중합체들은 매우 작은 흡열곡선을 보였는데 이를 특정온도에서 열처리 하면 녹음전이 온도 및 흡열 크기가 크게 증가하여 열이력에 크게 의존함을 보였다.

3. NA/0, NA/0.25 중합체는 액정상 구조는 확인

하지 못하였고 그 외의 모든 중합체들은 뚜렷한 thread-like schlieren 구조를 보여주는 양방성 네마틱 액정 중합체였다.

참 고 문 헌

1. A. Roviello and A. Sirigu, *Europ. Polym. J.*, **15**, 423 (1979).
2. J.-I. Jin, S. Antoun, C. Ober, and R. W. Lenz, *Brit. Polym. J.*, **12**, 132 (1980).
3. C. Ober, J.-I. Jin, and R. W. Lenz, *Polym. J. (Japan)*, **14**, 9 (1982).
4. R. W. Lenz and J.-I. Jin, *Macromolecules*, **14**, 1405 (1981).
5. A. Abe, *Macromolecules*, **17**, 2280 (1980).
6. A. C. Griffin and S. J. Havens, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 951 (1981).
7. J.-I. Jin, J.-H. Chang, and B.-W. Jo, *Polym. Bull.*, **20**, 525 (1988).
8. Elias, H. G. *Macromoleküle*, Hüthig and wepf verlag : Basel, 336 (1975).
9. M. Kyotani and Kanetsuna, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 379 (1983).
10. M. A. Osman, *Macromolecules*, **19**, 1824 (1986).
11. W. R. Krigbaum, H. Hakemi, and R. Kotek, *Macromolecules*, **18**, 965 (1985).
12. B.-W. Jo, J.-I. Jin, and R. W. Lenz, *Europ. Polym. J.*, **3**, 23 (1982).
13. J.-I. Jin, E.-J. Choi, and B.-W. Jo, *Macromolecules*, **20**, 934 (1987).
14. J. S. Moore and S. I. Stupp, *Macromolecules*, **21**, 1217 (1988).