

열방성 액정 탄성섬유의 제조 및 특성화
-Hard segment의 함량이 특성에 미치는 영향-

박차철 · 김한도*

동서대학교 화학공학과, *부산대학교 섬유공학과

Preparation and Characterization of Thermotropic Liquid Crystalline
Elastomeric Fiber

-The effects of content of hard segment on the properties of TLCP elastomer-

Cha-cheol Park · Han-do Kim*

Department of Chemical Engineering, Dongseo University, Pusan, 617-716, Korea

*Department of Textile Engineering, Pusan University, Pusan, 609-735, Korea

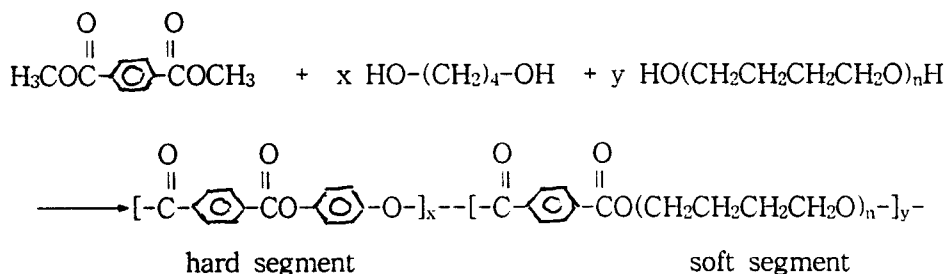
ABSTRACT

Block copolymers with poly(tetramethylene glycol)(PTMG) or poly(ethylene glycol)(PEG) spacers of different length and the 4,4'-(terephthaloyldioxy) dibenzoyl unit have been synthesised by interfacial polymerization. Thermal properties were found to be dependent on average length of hard segment as well as of the polyether segment. All copolyesters were elastomeric at room temperature. Thermotropic liquid crystalline behavior was found for all block copolyester and originated from the hard segment.

1. 서론

열가소성 탄성체는 화학결합에 의하지 않고 "물리적가교"에 의해 고무탄성과 성형성을 동시에 지니는 탄성체로서, 분자쇄가 유연해서 상온에서 고무 특성을 나타내는 soft segment와 가교구조를 담당하는 hard segment로 구성된 공중합체이다¹⁻³⁾. 현재까지 알려져 있는 대표적인 polyester계 열가소성 탄성체⁴⁻⁶⁾는 ethylene terephthalate 혹은 tetramethylene terephthalate units로 구성된 hard segments와 aliphatic polyester 혹은 polyether인 soft segment로 구성되어 있는 -(A-B)_n- 형태의 multi-block copolymers이다. 본연구에서는 Scheme 1에 나타난 바와 같이 hard segment로서 4,4'-terephthaloyldioxybenzoyl의 mesogenic 단위를, soft segment로서 poly(oxy alkylene)단위를 갖는 copoly (ether-ester)계 열방성 액정 탄성체를 계면중합법으로 합성하였다. TPC와 HQ의 반응으로 형성된 4,4'-terephthaloyldioxybenzoyl로 구성된 hard segment가 액정을 형성할 수 있는 mesogenic 단위이기 때문에 hard segment의 함량에 따라 중합된 탄성체의 액정형성 능력이 달라지게 된다. 따라서 TPC, HQ, PTMG, PEG 및 PCL로부터 mesogenic unit의 함량과 soft segment의 구조가 다른 여러 종류의 polyester 탄성체를 합성하고, 이

들 조건이 액정 탄성체의 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.



Scheme1. Thermoplastic polyester elastomers based on PTMG

2. 실험

정제한 TPC(10 mmol)을 TCE(15ml)에 용해한 후 질소 주입구, 교반기, 증류세트가 부착된 3구 플라스크에 넣는다. 반응물을 격렬히 교반하면서 TCE(15ml)에 용해한 PTMG(4 mmol)을 반응물에 1방울씩 추가한다. 부가가 끝난 후 반응물을 실온에서 90℃ 까지 서서히 가열하고, 90℃에서 1시간 반응시킨다. 발생하는 염화수소는 알카리 수용액으로 포집한다. TCE(15ml)에 용해한 HQ(6 mmol)을 1방울씩 추가한 후 90℃에서 2시간 반응시킨 후 반응물을 130℃로 승온하여 2시간 반응시킨다. 반응물을 적당한 온도로 냉각시킨 후 메탄올에 부어서 침전시킨다. 침전물 여과 후 메탄올로서 6시간 Soxhlet 추출한 후 80℃에서 24시간 진공건조하였다.

합성된 중합체를 N-methylpyrrolidone에 0.5g/dL으로 용해하여 Ubbelohde viscometer로서 25℃에서 중합체의 고유점도를 측정하였다. 합성된 중합체를 JJASCO FT/IR-7000(Jasco, japan)을 사용하여 KBr pellet법으로 4,000-400cm⁻¹ 영역의 적외선 분광특성을 측정하였다. 광각 X-선 회절 패턴(WAXD)은 시료를 파우더 상태로 Ni필터를 사용하여 Cu-K α 선으로 Rigaku D/MAX III, V XRD X-ray diffractometer를 사용하여 실온에서 측정하였다. 용융상태에서의 합성된 중합체의 열방성 액정 형태는 가열판이 부착된 편광 현미경을 사용하여 관찰하였다. 시료의 용융거동은 시차주사열량계(Du pont 2000 DSC)를 사용하여 질소기류하에서 승온속도 10℃/min.으로 측정하였다. 시료의 결정화 거동은 시료를 20℃/min. 으로 가열하여 완전히 용융시킨 후 10℃/min.으로 냉각하면서 측정하였다. 시료의 열분해거동은 시료를 질소기류하에서 10℃/min. 으로 가열하면서 중량 열분석기(Du pont TGA)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

분자량이 다른 PTMG 및 PEG를 사용하여 hard segment의 함량을 80 mol%에서 60 mol% 까지 변화 시키면서 합성한 polyester계 탄성체의 고유점도는 전반적으로 0.17 - 0.21 dL/g 정도의 고유점도를 나타내었으며, 90% 이상의 수율을 나타내었다. Soft segment를 구성하는 polyol과 hard segment를 구성하는 HQ와의 몰비를 40/60으로 고정

하고 polyol의 구조 및 분자량을 달리하여 중합한 polyester탄성체의 경우 polyol의 분자량 및 구조에 따른 영향은 크게 나타나지 않았다.

분자량 2000인 PTMG를 사용하여 hard segment의 함량을 변화 시키면서 합성한 polyester 탄성체의 열적 특성에서 HQ함량이 80 mol%인 경우 16°C 부근에서 PTMG의 용융피크를 나타내었으나, HQ의 함량이 70, 80 mol%인 경우 함량과 무관하게 12°C 부근에서 용융피크를 나타내었다. Hard segment로 사용된 HQ의 함량이 80 mol%, soft segment로 PTMG2000을 사용한 경우 T_m 이 16°C 부근에서 나타났으나, soft segment의 길이가 짧은 PTMG600 및 PEG650의 경우 피크가 완만해지면서 보다 고온에서 나타났다. 일반적으로 softsegment의 길이가 짧아지면 soft segment의 용융 피크는 고온쪽으로 이동되는 현상을 나타낸다.

Soft segment는 poly(oxytetramethylene glycol) 단위로 구성되어 있기 때문에 저온에서 나타나며, 순수한 PTMG의 경우 -40°C 부근에서 T_g 가 나타난다. 그러나 polyester계 탄성체를 구성하고 있는 PTMG segment의 T_g 는 hard segment와의 상호 작용으로 인하여 T_g 가 보다 고온으로 이동되는 경향을 나타낸다. Polyester계 탄성체의 soft segment 영역인 PTMG의 T_g 도 고온으로 이동된 -20°C 부근에서 나타났다. Hard segment의 함량에 따른 영향은 크게 나타나지 않았다. Soft segment의 T_g 가 실온보다 훨씬 낮은 온도에서 나타나는 이러한 열적 특성으로 인하여 탄성체로서의 특성을 지니게 된다. Figure 5에 polyester계 탄성체가 고온 영역에서 나타내는 hard segment의 전이특성을 나타내었다. Hard segment는 4,4'-terephthaloyldioxybenzoyl 단위로 구성되어 있기 때문에 고온에서 전이현상을 나타내게 된다. 합성된 polyester계 탄성체들은 150°C 부근에서 hard segment의 T_g 를 나타내었으며, 뚜렷한 용융피크는 나타내지 않았다. 용융피크가 뚜렷하게 나타나지 않았으나, H80M2000의 경우 250°C 부근에서 부터 용융 흡열곡선을 나타내었다. 흡열이 시작되는 온도는 hard segment의 함량이 감소함에 따라 저온쪽으로 이동되는 현상을 나타내었다.

Polyester elastomer의 용융상태에서의 액정 형태를 편광 현미경을 사용하여 관찰한 사진을 Figure. 1에 나타내었다. 합성한 모든 시료가 용융상태에서 액정상을 나타내었으며, hard segment를 구성하는 HQ의 함량이 증가함에 따라 액정형성이 용이하여져서, isotropic부분 보다 액정 부분이 증가하는 현상을 나타내었다.

4. 결론

Terephthaloyl chloride, hydroquinone, poly(oxytetramethylene)glycol, polyethylene glycol, poly(caprolactone)diol 등을 사용하여 계면 중합으로 액정성 polyester elastomer를 합성하였다. 합성한 Polyester elastomer의 모든 시료는 용융상태에서 액정상을 나타내었으며, hard segment를 구성하는 HQ의 함량이 증가함에 따라 액정형성이 용이하여져서, isotropic부분 보다 액정 부분이 증가하는 현상을 나타내었다.

5. 참고문헌

1. N. R. Legge, G. Holden, and H. E. Schroeder, Thermoplastic Elastomer

Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1987

2. C. S. Schollenberger and K. Dinbergs, *ACS Polymer Preprints* **20**(1), 532(1979)
3. R. W. Moncrieff, *Man-Made Fibres* (sixth edition) Chapter 26, Newnes-Butterworths, London, 1975
4. D. Coleman, *J. Polymer Sci.* **14**, 15 (1954)
5. W. K. Witsiepe (to Dupont), US 3,651,014 (mARCH 21, 1972)
6. M. Sumoto, H. Furusawa and T. Takeuchi (to Toyobo), Jap. Patent 1, 005, 108 (June 30, 1980)
7. H. D. Kim and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 155 (1990)
8. H. D. Kim and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1843 (1990)
9. H. D. Kim and S. K. Kang, *J. Korea Fiber Soc.*, **27**(8), 612 (1990)
10. D. J. Lee, J. H. Choi, H. D. Kim, M. S. Lim, and W. H. Jo, *Polymer (Korea)*, **18**, 536 (1994)
11. Han Do Kim, Seung Gu Kang and Chang Sik Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1339, (1992).
12. C.C. Park, H.D. Kim, D.J. Lee and J. H. Choi, *Polymer(Korea)*, **18**, 38(1994)
13. C.C. Park, H.D. Kim, B.K. Kim and J.H. Choi, *J. Korean Fiber Soc.*, **31**, 50(1994)

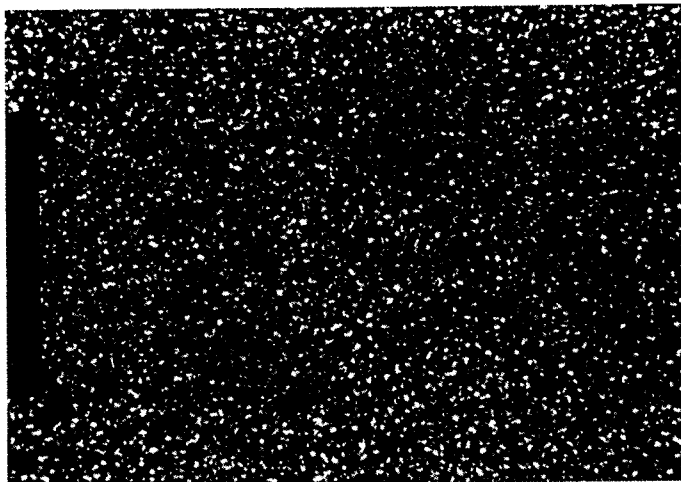


Fig.1 The photomicrographs of polyester elastomers at 280°C showing phase separation(magnification x100)