

1차환 하이드로퀴논의 치환방향이
열굴절 폴리에스테르의 전이온도에 미치는 영향
The Effect of the Substituent Direction of Monosubstituted
Hydroquinones upon the Transition Temperatures of the
Resulting Thermotropic Polyesters

강성구*, 이진식**
sung-gu Kang*, Jin-sik Lee**

<Abstract>

Because of the difference of the relative reactivity between two hydroxyl groups of the hydroquinone due to the steric hindrance of the substituent, many combinations of the substituent direction in the polyesters derived from asymmetrical diphenols such as monosubstituted hydroquinones was expected. It was studied how the mode of the direction affected the properties of the resulting polyesters in terms of the transition temperatures of the thermotropic polyesters prepared from terephthalic acid, 2,4-dichloroterephthalic acid, and phenylhydroquinone by the reaction using p-Toluenesulfonylchloride in pyridine. The direction was tried to control the relative reactivity by changing the reaction temperature and addition time of the hydroquinone, and by modifying it through an association of the hydroquinones with DMF.

Key words : *relative reactivity, monosubstituted hydroquinone, transition temperature, thermotropic polyester*

1. 서론

축합 고분자인 전방향족 폴리에스테르 및 폴리아미드는 내열성 플라스틱으로 많이 이용되고 있다. 또 전방향족 Thermotropic 액정 폴리머는 성형가공을 할 때 액정을 형성하여 배향

하기 때문에 고강도 플라스틱으로서 주목되고 있다. 온화한 조건에서 적당한 축합제를 이용하여 반응계 내에서 디카르복시산 활성체를 생성시켜 중합하는 직접 중축합법은 디카르복시산 또는 디페놀의 직접이용이 가능하므로 모노머 배열의 조절이 가능하게 된다. 본 연구에서는

* 정회원, 영남이공대학 물질공학과 교수, 工博
e-mail : skkang@ync.ac.kr

** 위덕대학교 생명시스템학과 조교수, 工博
e-mail : jslee@mail.uiduk.ac.kr

* Prof., Dept. of Chem. Eng.,
Yeungnam College of Sci. and Tech.

** Assistant Prof., Dept. of Life System,
Uiduk University

p-Toluenesulfonylchloride(TsCl) - 피리딘을 촉합제로 이용한 중축합 반응에서 비대칭 디페놀의 치환기의 영향에 따른 반응성 차이로 모노머 배열의 제어가 가능한가를 검토하였다.

Isophthalic acid(IPA)와 Terephthalic acid(TPA), Methylhydroquinone(MeHQ)의 공중합 폴리에스테르는 디카르복시산 배열의 변화에 따라 생성 공중합체는 전이온도에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 활성화된 디카르복시산의 상대적인 반응성 차이에 의한 폴리머내의 배열을 제어하기 위하여 p-Toluenesulfonylchloride와 낮은 온도에서 반응시키는 방법과 MeHQ를 滴下하는 방법을 사용하였다. 얻어진 결과는 대부분 디카르복시산의 시퀀스 변화에 기인한 것으로 설명할 수 있었지만 몇 가지 결과는 시퀀스의 영향만으로는 충분하지 못하였는데 이것은 MeHQ의 메틸 치환기의 방향에 의한 영향으로 추정되었다.

지금까지 MeHQ이나 Phenylhydroquinone (PhHQ) 같은 치환기가 있는 하이드로퀴논의 열굴절 폴리에스테르의 연구에서도 치환기의 방향이 폴리머의 전이온도에 어떤 영향을 미칠 것인가에 대한 것은 거의 고려되지 않았다.²⁾ 이것은 높은 온도에서 에스테르 교환 반응으로 폴리머를 생성하였으므로 치환기의 방향을 제어한다는 것은 거의 불가능하기 때문이었다.

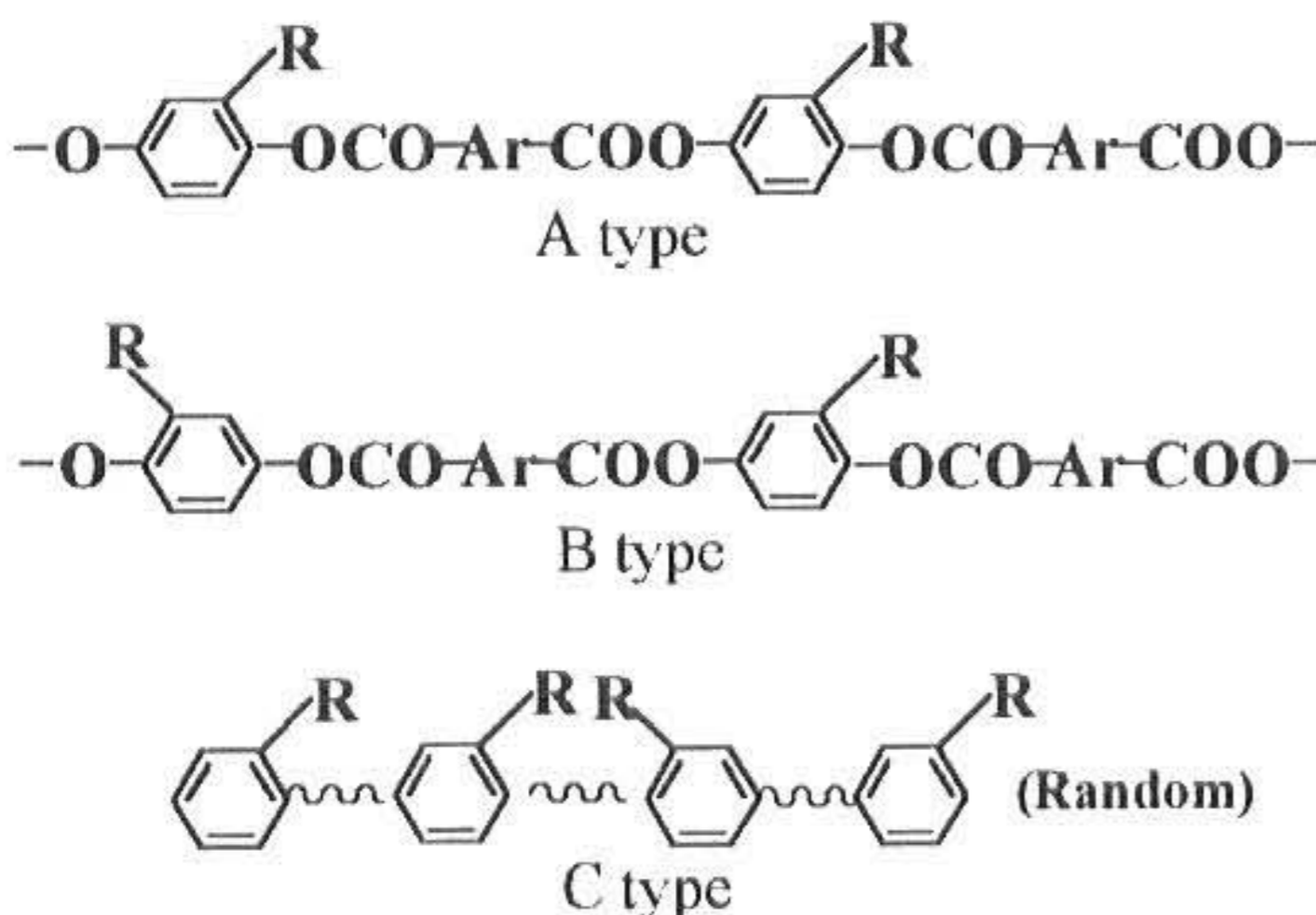


Fig. 1 Three types of the substituent direction derived from monosubstituted hydroquinones.

일반적으로 1치환 하이드로퀴논으로부터 생성된 폴리에스테르는 치환기의 방향에 따라 3

종류로 분류할 수 있다. 즉 Fig. 1과 같이 치환기가 한쪽 방향으로만 배열 한 것(A)과 마주보며 향하여 배열 한 것(B), 그리고 이러한 두 방향이 혼합된 불규칙 배열(C)로 나눌 수 있다.

하이드로퀴논의 치환기 바로 옆 1-위치에 있는 히드록시 그룹은 4-위치의 히드록시 그룹보다 입체장애 때문에 반응성이 낮을 것으로 예상할 수 있다. 따라서 일반적으로는 폴리머 구조 중에 B형태의 배열이 우세할 것이다. 그러나 활성화된 디카르복시산 용액에 하이드로퀴논이 적자로 부가될 때는 4-위치의 히드록시 그룹까지 결합한 다음 서로 연결되는 A형태의 배열이 증가 할 것이다.

두 종류의 디카르복시산과 비대칭 디페놀의 중축합 반응에서는 디카르복시산의 배열 형태와 디페놀의 치환기의 방향 등 두 가지 원인이 생성 폴리머의 전이온도에 영향을 미칠 수 있다. 두 가지디카르복시산의 배열에 의한 영향을 없애고 디페놀에 결합된 치환기 방향만의 영향을 검토하기 위해 TPA나 Dichloroterephthalic acid(DC-TPA)중 한 종류의 산을 사용하여 피리딘 중에서 p-Toluenesulfonylchloride 와 Phenylhydroquinone으로 중축합 반응을 시도하였다.

2. 실험

2.1 시약

DC-TPA, MeHQ, TsCl, DMF는 시판품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

Pyridine은 KOH하에서 증류하여 사용하였다. PhHQ는 재결정한 후 사용하였고 그 외 모노머는 시판품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2 안식향산과 MeHQ의 모델 반응

TsCl(13mmol)의 피리딘(10mL) 용액과 DMF(10mmol)과 안식향산(10mmol)의 피리딘(10mL) 용액을 혼합하여 상온에서 20분간 교반 후 120°C로 10분간 가열하였다. 여기에 MeHQ(10mmol)과 피리딘(10mL) 혼합액을 0-30분의 시간으로 부가한 다음 120°C에서 1시간 반응시켰다. 감압하에서 피리딘을 농축한 다음 에틸 아세테이트로 추출하였다. 염산용액, 탄산나트륨용액, 물로

충분히 씻은 후 건조하였다. 메틸알콜로 재결정하여 정제하였고 생성물은 융점, 원소분석, IR 스펙트럼으로 확인하였다.

2.3 IPA/TPA-MeHQ과 TPA-PhHQ의 중축합

2.5 mmol의 IPA와 TPA, TsCl(13mmol), 그리고 DMF(10mmol)의 피리딘(20mL) 혼합용액을 상온에서 20분, 60°C에서 10분간 교반하였다. 여기에 MeHQ(5mmol)의 피리딘(10mL) 용액을 0에서 20분의 부가시간으로 가한 다음 60°C에서 3시간 반응시켰다.

또 TPA(5mmol), TsCl(13mmol), DMF(10mmol)의 피리딘(20mL)용액을 상온에서 준비하여 120°C에서 10분간 가열하였다. 여기 PhHQ(5mmol)의 피리딘(10mL)용액이 0-30분의 시간으로 부가하였고 120°C에서 3시간 반응시켰다. 반응후 혼합액은 N,N- dimethylformamide 로 희석하여 메틸알콜에 침전시킬 때 적당한 입자크기가 되도록 하였다. 여과한 공중합체는 메틸알콜에 1시간 환류한 다음 건조하였다.

2.4 DC-TPA와 PhHQ의 중축합 반응

DC-TPA(5mmol)과 TsCl(13mmol)의 피리딘(20mL) 혼합용액을 상온에서 30분간 반응시킨 후 120°C에서 10분간 반응시켰다.

그 용액에 PhHQ(5mmol)/Pyridine(10ml)/DMF 용액을 0-30분으로 적하하고 120°C에서 3시간 반응 시켰다. 반응종료 후 반응용액을 피리딘으로 희석한후 메틸알콜 중에 떨어뜨려 침전된 폴리머를 여과하고 메틸알콜중에서 Reflux 시킨 다음 건조하였다.

2.5 폴리머의 확인

생성된 폴리머의 열적 성질은 일본 Rigaku사의 TG8110 열분석기를 이용하여 질소 기류하에서 20°C/min의 가열 속도로 측정하였다. 최대 흡열 피크는 전이온도(T_m, T_i)와 일치하였다.

현미경 커버글라스 사이에 폴리머 샘플을 두고 두 개의 편광 필름이 장치된 융점측정기로 320°C까지 가열하여 Anisotropic melt를 확인하였다

3. 결과 및 고찰

IPA, TPA와 MeHQ의 중축합 반응에서 반응

온도 120°C에서 얻어진 공중합체가 275°C에서 하나의 녹는점(T_m, the transition to a nematic mesophase)을 나타내는데 비하여 60°C와 80°C의 낮은 온도에서 생성된 공중합체는 약 260°C와 280°C의 2개의 녹는점을 나타내었다.(Table 1) 낮은 온도에서의 반응은 p-크레졸과의 모델 반응에서 더 많은 TPA-MeHQ의 Segment가 얻어진 것과 같이 IPA보다 TPA의 반응이 먼저 진행된 것으로 추정된다. TPA-MeHQ의 Segment 함량이 높은 공중합체는 이 Segment 때문에 260°C의 T_m을 나타내는 것이다.

Table 1. Polycondensation of IPA, TPA and MeHQ^a

Addition time of MeHQ	η_{inh}^b	Endotherms ^c
(min)	(dL/g)	(°C)
0	1.30	260, 282(w)
10	1.23	258, 280(w)
20	1.17	260, 280(s)

a) IPA=TPA=2.5mmol; MeHQ=5mmol; TsCl=13mmol; DMF=10mmol; Reaction temperature=60°C.

b) Measured in p-chlorophenol at 50°C

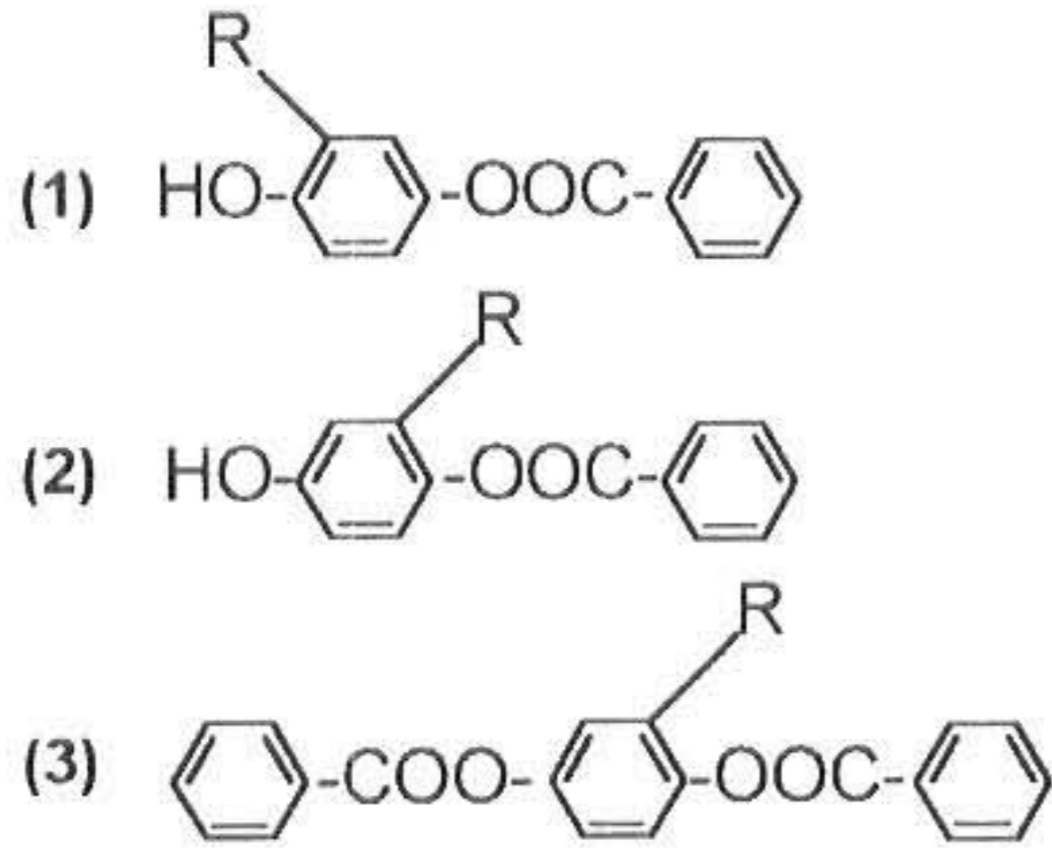
c) Determined by DSC (first run at a heating rate of 20°C/min) and corresponding to the melting point(T_m, the transition to nematic mesophase); w=weak; s=strong.

또, MeHQ의 부가 시간을 길게 조절하여 얻어진 공중합체도 하나의 녹는점을 가지는 120°C에서의 반응과 같은 결과를 예상할 수 있다. 이것은 모델 반응에서 p-크레졸의 부가시간을 길게하면 TPA와의 반응이 잘 진행되는 것과도 같다.

그러나 MeHQ의 어떤 부가시간에도 두 개의 녹는점이 나타나고 부가시간을 길게 할수록 280°C의 T_m이 강해지는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 공중합체의 녹는점이 산 성분의 기여에만 의존한다는 것으로는 설명이 충분하지 못하고 다음으로 고려할 수 있는 원인은 처음 언급한 하이드로퀴논 치환기의 방향이다.

1치환 하이드로퀴논으로 부터 생성된 폴리에스테르중 치환기의 방향을 정량적으로 결정하는 것은 어려운 것이라 생각된다. 그러나 경쟁적인 아실화 반응에서 하이드로퀴논의 두 히드록시 그룹의 상대적인 반응성 차이 때문에 정

성적인 평가는 가능할 것이다. 치환기의 입체장애 때문에 2-위치의 히드록시 그룹은 4-위치의 히드록시 그룹보다 낮은 반응성을 가지게 되고 상대적으로 나중에 반응할 것이다.



동량의 MeHQ과 DPCP로 활성화된 안식향산과의 경쟁 모델 반응도 이러한 결과를 나타내었다. 일반적으로 3종류의 생성물이 가능한데 모노에스테르(1과2, R=CH₃), 디에스테르(3, R=CH₃)가 반응생성물이 될 것이다. 그러나 모노에스테르2는 메틸 치환기의 입체장애 때문에 이 반응에서는 많이 생성되지 않을 것이다. MeHQ이 한 번에 전부 부가된다면 디에스테르3 보다는 모노에스테르1 화합물이 더 많이 생성될 것이다. 그러나 MeHQ이 적자로 부가된다면 활성화된 안식향산과 소량의 MeHQ의 반응이 유도되어 디에스테르3의 생성율이 증가할 것이다. 실제 디에스테르3의 생성 수율은 Table 2와 같이 부가시간이 길어짐에 따라 증가하였다.

Table 2. The Competitive Model Reaction of Benzoic Acid and MeHQ^a

Addition time of MeHQ	The yield of MeHQ dibenzoate ^b
(min)	(%)
0	20
10	59
20	70

a) Benzoic acid=MeHQ=10mmol; TsCl=13mmol; DMF=10mmol.
 b) The yield calculated based on benzoic acid.

두 종류의 산 성분에 의한 Segment 변화가 폴리머의 전이온도에 미치는 영향을 없애고 치

환기 방향에 따른 영향만을 조사하기 위하여 한 종류의 디카르복시산과 1치환 하이드로퀴논의 반응을 시도하였다.

메틸 하이드로퀴논을 사용한 모델반응 결과와 비교하기 위해 TPA와 MeHQ의 중축합 반응을 시도하였지만 불균일 반응으로 0.3정도의 낮은 고유점도를 나타내었다. 그래서 TPA와 PhHQ(Phenylhydroquinone)의 폴리에스테르 생성반응이 처음 시도되었다. TPA와 PhHQ의 열갈질 폴리에스테르는 연구된 적이 있지만 폴리머 중 치환 페닐기의 방향에 관한 것은 아니었다.³⁾

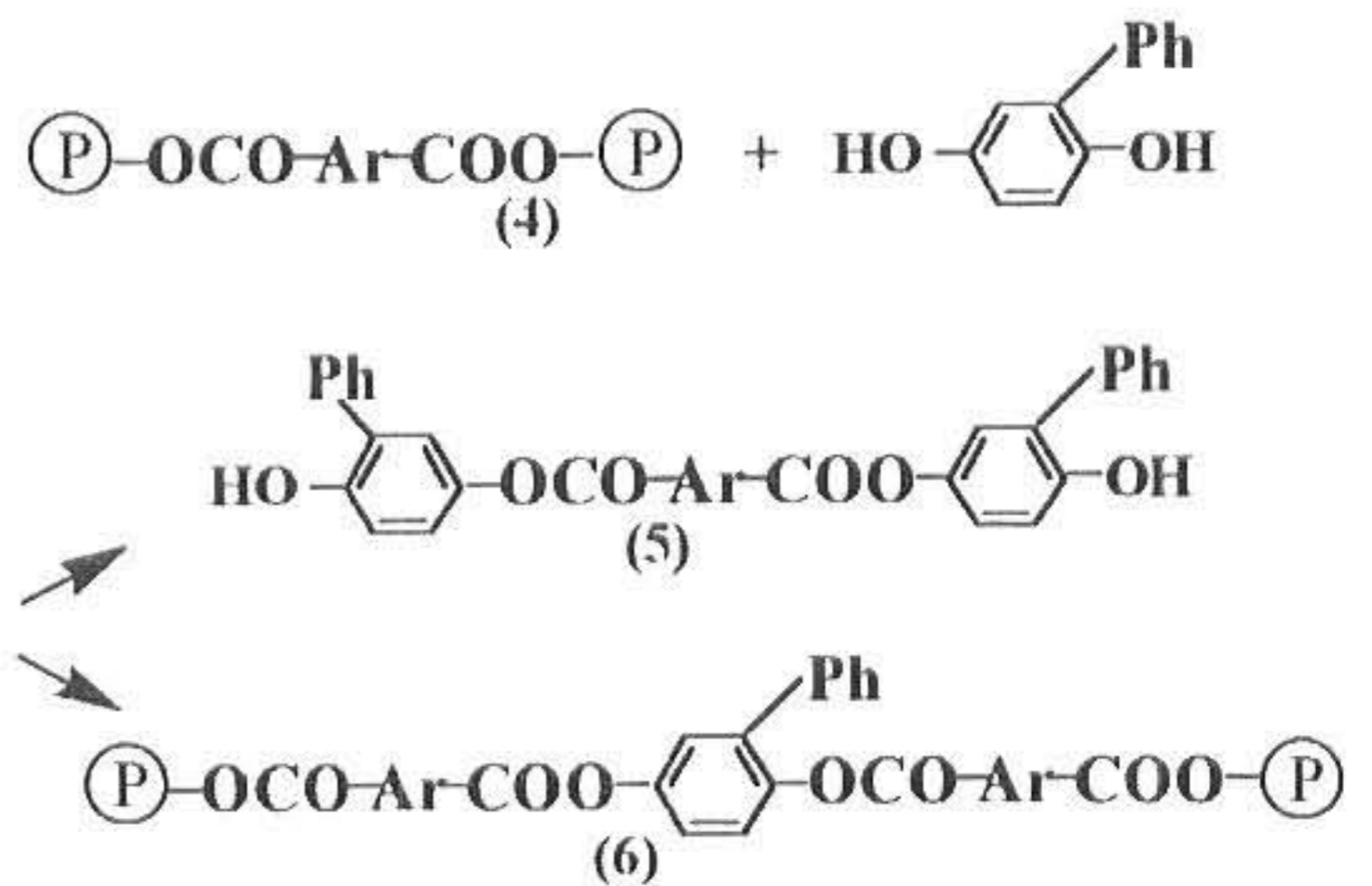


Table 3. Polycondensation of TPA and MeHQ^a

Addition time of PhHQ	η_{inh}^b	Endotherms ^c T _m , T _i
(min)	(dL/g)	(°C)
0	2.68	341, 456
10	3.07	342, 464
30	2.79	341, 462

a) TPA= PhHQ= 5mmol; TsCl=13mmol; DMF=10mmol; Reaction temperature=120°C.
 b) Measured in p-chlorophenol at 50°C
 c) Determined by DSC (first run at a heating rate of 20°C/min).

TPA와 PhHQ의 중축합반응은 120°C에서 생성 폴리머 중의 페닐기의 방향을 조절하기 위하여 PhHQ를 적자로 부가하였다.(Table 3) Table 2의 경쟁 모델 반응의 결과로부터 알 수 있는 것처럼 PhHQ를 한번에 모두 부가 했을 때 모노 아크릴 중간체 5가 먼저 형성되고 그 다음 4와 반응하여 그림1의 B-type의 Segment를 가지는 부분이 많은 폴리에스테르를 생성할 것이다.

한편 PhHQ를 적하로 부가하면 디아실 중간체 6의 생성이 증가하여 불규칙한 방향인 A-type의 Segment가 많은 폴리에스테르가 생성될 것이다.

B-Type 방향으로 배향한 부분을 많이 포함한 폴리머는 불규칙방향으로 배향한 폴리머보다 더 높은 전이온도를 나타낼 것으로 추정된다. 폴리머는 거의 정량적인 수율로 얻어졌고 고유점도도 3.0정도를 나타내었다.⁴⁾

생성 폴리머는 Fig 2와 같이 네마틱 멜트를 약 340°C와 470°C범위에서 나타내었다. 현미경 관찰에서 약340°C를 녹는점(T_m, the transition to a nematic mesophase)으로 확인 할 수 있었고 460°C에서 Ti(the transition from nematic to an isotropic phase)를 확인하였다.

또 301°C에서 발열 피크를 관찰하였다. T_m은 부가시간에 따라 변화가 적었지만 발열 피크는 부가 시간에 따라 낮은 온도로 넓게 변화하였다. 이것은 340°C보다 낮은 T_m을 가지는 어떤 배열을 포함하고 있음을 나타낸다. 낮은 T_m을 나타내는 것은 현미경 관찰로도 확인하였다.

이러한 결과는 341°C의 피크는 규칙적으로 배열된 B-Type의 영향으로 나타난 T_m이며 여기에 적하로 PhHQ를 부가하면 A-Type의 부분이 증가하여 T_m이 낮아지는 것이라 할 수 있다.

(Table 3) 생성 폴리머의 전이온도에 미치는 치환기 방향의 효과는 대략적으로 TPA/PhHQ 폴리에스테르로 평가하였으나 더 이상 자세한 것은 확인하기 어려웠다. 이러한 효과를 더욱 세밀하게 관찰하기 위해 생성된 폴리머가 DSC나 현미경으로 쉽게 판단 할 수 있는 다양한 디카복시산과 디페놀의 조합을 시도하였다.

새로운 열갈질 폴리에스테르 Dichloroterephthalic acid(DC-TPA)와 PhHQ의 폴리머를 발견하였고 이것은 약 270°C에서 T_m을 , 400°C에서 Ti를 나타내며 현미경 관찰로도 확인할 수 있었다.

DC-TPA와 PhHQ의 중축합은 여러온도에서 또 PhHQ의 적하시간을 변경하면서 LiCl 첨가 없이 실험하였다.(Table 4)

생성 폴리머의 T_m은 반응온도에 의해서 변화하였다. 적하시간이 0일 때 80°C나 120°C에서

Table 4. Polycondensation of DC-TPA and PhHQ in the Absence of DMF^a

Temperature (°C)	Addition time of MeHQ (min)	η_{inh}^b (dL/g)	Endotherms ^c T _m , Ti (°C)
120	0	0.97	274, 393
100	0	1.89	277, 412
	20	0.76	277, 381,400
	30	0.88	275, 381,407
80	0	1.63	274, 406
	30	0.79	270, 381,407

a) DC-TPA=PhHQ=5mmol; TsCl=13mmol; Reaction temperature=60°C.

b) Measured in p-chlorophnol at 50°C.

c) Determined by DSC(first run at a heating rate of 20°C/min).

Table 5. Effect of Addition of PhHQ/LiCl upon the Polycondensation of DC-TPA and PhHQ^a

Temperature (°C)	DMF (mmol)	η_{inh}^b (dL/g)	Endotherms ^c T _m , Ti (°C)
100	0	1.89	277, 412
	10	1.32	270, 400
80	0	1.63	274, 406
	10	1.04	268, 398

a) DC-TPA=PhHQ=5mmol; TsCl=12mmol; DMF=10mmol; addition time of PhHQ/DMF solution= 0min.

b) Measured in p-chlorophnol at 50°C.

c) Determined by DSC.

보다 100°C에서 얻어진 폴리머가 조금 더 높은 T_m과 Ti를 나타내었다. PhHQ의 부가시간도 전이온도에 영향을 나타내었다. Fig. 3과 같이 PhHQ를 한번에 부가하였을 때는 T_m이 277°C를 나타내었는데 이것을 적하로 부가하였을 때는 274°C로 온도가 감소하였다. TPA/PhHQ 폴리머와 유사하게 또 하나의 다른 T_m으로 추정되는 작은 피크가 250°C 부근에서 관찰되었는데 이 피크의 크기도 부가 시간에 따라 증가하였다. 반응온도 100°C, 한번의 부가로 생성된 폴리머가 412°C부근에서 하나의 Ti를 나타내는데 비하여 적하로 얻어진 폴리머는 Ti가 380°C, 407°C, 430°C에서 나타나는 복잡한 양상을 보였다. 이것은 80°C에서 적하로 생성된 폴리머에서도 여러 개의 Ti와 낮은 T_m을 나타내는 것과

같은 양상이다. DC-TPA/PhHQ 폴리머의 T_m , T_i 도 TPA/PhHQ의 모습과 유사하였고 이것은 폴리머내의 다양한 치환기 방향을 포함하는 Segment 때문이라 추측된다.

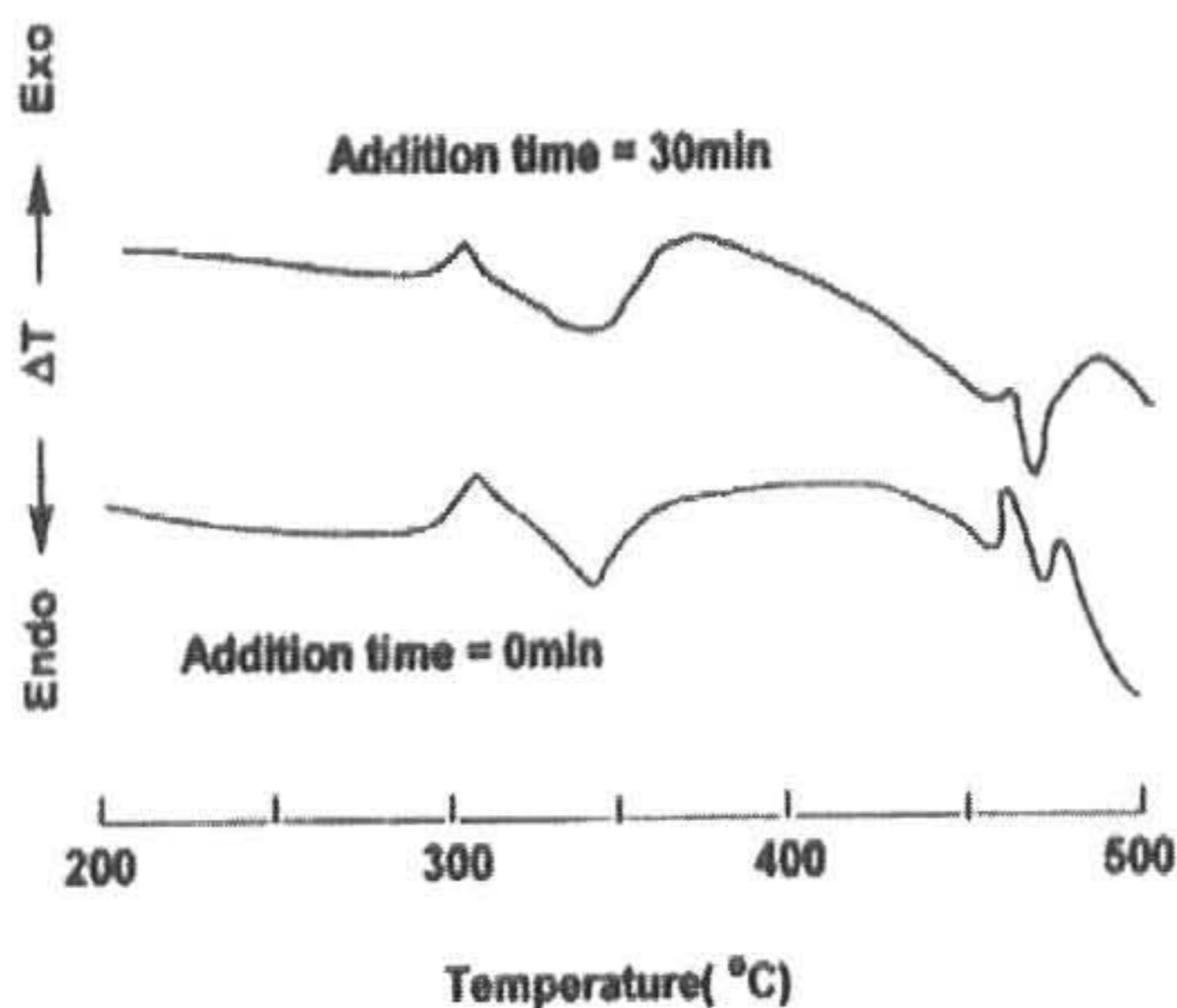


Fig. 2 DSC curves for TPA/PhHQ polyester prepared by dropwise addition of PhHQ.

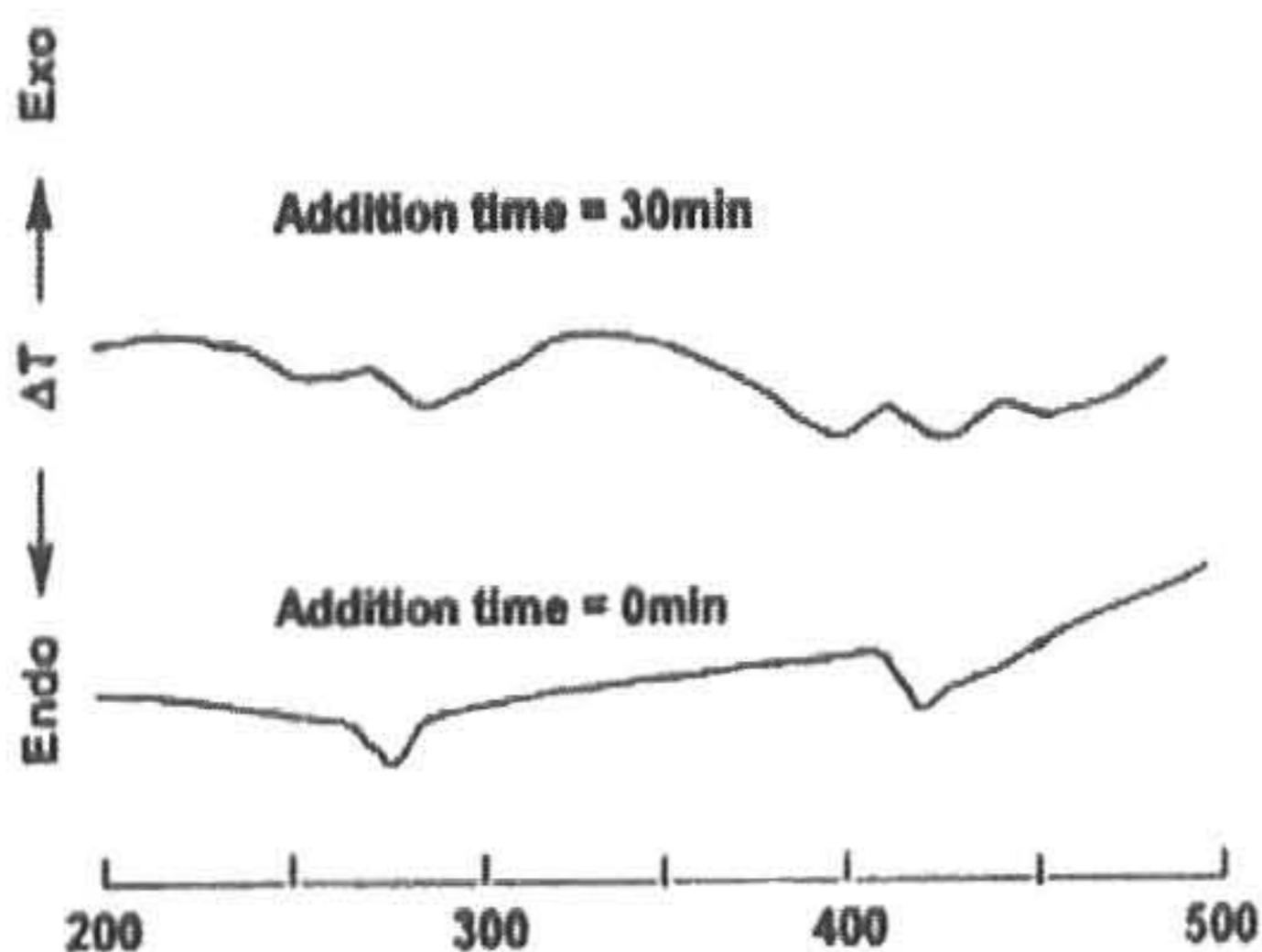


Fig. 3 DSC curves for DC-TPA/PhHQ polyester prepared by dropwise addition of PhHQ.

치환기의 방향을 조절하는 방법중의 하나는 하이드로퀴논의 히드록시 그룹의 상대적인 반응성을 변화시키는 것이 효과적인 것으로 생각된다. DMF는 PhHQ와 약한 염과 같은 상호 작용으로 두 히드록시 그룹의 반응성이 증가될 것이고 이것으로 인하여 입체장애에 기인한 반응성의 차이는 감소할 것이다. 결론적으로 페닐 치환기 방향의 무질서는 증가할 것이고 그 결

과로 생성 폴리머의 T_m , T_i 도 명백한 변화를 나타낼 것이다. 실제 중축합 반응을 80°C, 100°C에서 PhHQ와 LiCl의 혼합용액이 DC-TPA와 DPCP, 피리딘 용액에 한번에 부가하여 진행하였다. 그 결과 기대한 것처럼 T_m 이 약 7°C 명백히 감소하였고 T_i 도 두 반응온도에서 관찰되었다.

참고문헌

- 1) F. Higshi, M. Watabiki, and K. Kimura, J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem., 31, 1301 (1993).
- 2) J. R. Schaeffgen, U. S. Patent 4, 118, 372 (1978).
- 3) F. Higshi, A. Hoshio, Y. Yamada and M. Ozawa, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 23, 69 (1985).
- 4) F. Higshi, T. Mashino, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 23, 2999 (1985).
- 5) J. Economy, R. S. Starn, V. I. Matkovich, and B. E. Nowak, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 2207 (1976).

(2002년 2월 5일 접수, 2002년 5월 25일 채택)