주사슬에 X-자 모양의 메소젠기를 갖는 액정폴리에스터의 합성 및 성질

박종률 · 조국영 · 방문수[†]

공주대학교 신소재공학부

(2013년 9월 13일 접수, 2013년 10월 23일 심사, 2013년 12월 12일 채택)

Synthesis and Properties of Liquid Crystalline Polyesters with X-shaped Mesogenic Group in Main Chain

Jong-Ryul Park, Kuk-Young Cho, and Moon-Soo Bang[†]

Division of Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

(Received September 13, 2013; Revised October 23, 2013; Accepted December 12, 2013)

주사슬에 X-모양의 메소젠기를 갖는 액정폴리에스터 시리즈가 단위체인 2,5-디(4-치환된 벤조에이트)하이드로퀴논과 4,4'-디카르복시-1,8-디페녹시옥테인으로부터 용액중합에 의해 합성되었다. 합성된 중합체의 구조와 물성들은 ¹H-NMR, FT-IR, DSC, TGA, POM, WXR드를 이용하여 조사되었다. 1,1,2,2-테트라클로로에탄 내에서 측정된 중합체의 고유점성도 (η_{inh})는 0.35~0.66 dL/g로 측정되었으며, 본 실험에서 용해도 조사에 사용된 대부분의 유기용매에 잘 용해되었다. 모든 중합체들은 비교적 낮은 용융전이온도(T_m)와 결정성을 나타내었으며, T_m 이상으로 가열했을 때 열방성 네마틱 액정성을 보였다. 중합체의 이러한 특성은 주사슬에 결합되어 있는 벌키한 4-치환된 벤조에이트기에 때문인 것으로 보인다.

A series of liquid crystalline polyesters containing X-shaped mesogenic groups in main chain were synthesized through the solution polymerization of 2,5-di(4-substituted benzoate)hydroquinones and 4,4'-dicarboxy-1,8-diphenyloctane. The structures and properties of synthesized polymers were investigated by ¹H-NMR, FT-IR, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry analysis (TGA), polarized optical microscopy (POM) and wide angel X-ray diffraction (WXR드). Inherent viscosities (η_{inh}) of polymers were measured between 0.35 and 0.66 dL/g in 1,1,2,2-tetrachloroethane, and they were easily soluble in most of organic solvents used for this experiment. All polymers revealed relatively low melting transition temperature (T_m) and crystallinity, and also showed thermotropic nematic liquid crystallinity when they were heated to their melting temperatures. These properties of polymers were presumably due to the presence of the bulky substituting groups on the hydroquinone unit in mesogenic group.

Keywords: liquid crystalline polymer, polyester, X-shaped mesogenic group, methylene spacer

1. 서 론

액정고분자(liquid crystalline polymer, LCP)는 분자 중에 다양한 연결기에 의해 결합되어 있는 메소젠이라 불리는 강직구조와 유연격자로 구성되어 있으며, 이들이 적절히 조합되어 만들어진 중합체는 액정성과 재료로서의 유리한 특성들을 나타낼 수 있다[1,2].

물질에 액정성을 부여하는 기본단위인 메소젠은 다양한 형태가 있을 수 있으며, 이들의 구조와 물성에 대하여 수많은 연구결과들이 발표되어 왔다. 지금까지 가장 많이 보고된 메소젠의 형태로는 막대형을 들 수 있으며, 그 외에 디스크형[3], 바나나형[4,5], H-자형[6,7], T-자형[8,9], V-자형[10], X-자형[11,12] Y-자형[13] 등의 형태를 갖는

액정물질들이 합성되어 구조와 물성 간의 상관성에 대하여 보고되었다.

일반적으로, 중합체가 액정상을 형성하는데 유리한 메소젠의 구조로서 적당한 축비(aspect ratio)와 극성을 갖는 선형의 강직한 구조를 들 수 있다. 이러한 메소젠의 구조적인 특성은 고체상태의 중합체 재료의 용융 또는 용해를 어렵게 할 수 있으며, 그 결과 가공성을 떨어뜨려 재료의 응용범위를 제한하기도 한다. 이처럼 메소젠의 극성 정도, 기하학적인 형태, 축비는 중합체의 액정성과 열적, 기계적 성질에 직접적으로 영향을 주는 요인이기 때문에 이들의 구조를 적절히 설계하여 중합체를 합성한다면 요구되는 물질들이 잘 조절된 액정중합체를 얻을 수 있다.

중합체 주사슬의 방향족고리에 벌키한 4-알콕시 벤조에이트기가 대칭으로 치환되어 X-자 모양의 강직구조를 갖는 단독 또는 공중합체를 합성하여, 이들의 물성을 조사한 몇몇 연구의 결과에 의하면, X-자 모양의 메소젠을 갖는 액정중합체가 막대모양의 메소젠을 갖는 액정중합체 보다 더 낮은 용융전이온도(melting transition temperature, T_m)를 나타내었음을 보고하였다[11,12,14-16]. Z. F. Li 등[14]은 다양한 물비의 X-자 모양과 막대모양의 메소젠기를 갖도록 액정공중합체를 합성

[†] Corresponding Author: Kongju National University
Division of Advanced Materials Science and Engineering
1223-24, Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan 330-717, Korea
Tel: +82-41-521-9394 e-mail: msbang@kongju.ac.kr

Figure 1. Synthetic routes for monomers[15,22].

하여 이들의 물성을 연구한 논문에서 공중합체 내에 X-자 모양의 메소젠기의 함량이 많을수록 낮은 용융전이온도와 등방성화 전이온도 (isotropization temperature, T_i)를 나타내었음을 보고하였다. 방향족 액정폴리에스테르의 경우, 메소젠기에 치환기를 갖는 중합체가 없는 중합체보다 더 낮은 T_m 을 나타내었으며, 치환기로서 메틸이나 메톡시 보다 더 벌키한 페닐기가 도입되었을 때 전이온도의 감소효과가 더 큰 것으로 발표하였다[17-21].

본 연구에서는 중합체 주사슬이 강직구조로서 triad 방향족고리와 유연격자로서 옥타메틸렌기로 되어 있으며, 강직구조의 하이드로퀴논 고리에 4-치환된 벤조에이트기가 대칭으로 결합된 X-모양의 메소젠기를 갖는 액정폴리에스테르를 설계·합성하여, 이들 중합체의 열적성질, 용해성, 액정성 등을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 용매

본 연구에서 사용된 시약인 ethyl-4-hydroxybenzoate, 1,8-dibromooctane, 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone은 Aldrich사의 제품을, benzoyl chloride, 4-nitrobenzoyl chloride, 4-methoxybenzoyl chloride, 4-chlorobenzoyl chloride, 4-phenylbenzoyl chloride는 TCI사의 제품을 그대로 사용하였다. 용매로서 pyridine, 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE)은 Aldrich사의 제품을 그대로 사용하였으며, tetrahydrofuran (THF), 1,4-dioxane, thionyl chloride는 각각의 표준정제방법을 이용하여 정제 후 사용하였다.

2.2. 단위체 및 중합체의 합성

본 연구에서 합성된 화합물들은 Figures 1과 2의 경로로 합성되었으며, 합성된 화합물들 중 Q-NO₂, M-NO₂, P-NO₂의 합성방법을 대표적으로 기술하였다.

2.2.1. 2,5-di(4-nitrobenzoate)-1,4-benzoquinone (Q-NO₂)

적하깔대기가 장착된 500 mL 반응기에 4-니트로벤조일클로라이드 26.49 g (1.428×10^{-1} mol)을 넣고 THF/피리딘(= 150 mL/20 mL)에 용해시킨다. 또 다른 용기에 2,5-디히드록시-1,4-벤조퀴논 10 g (7.138×10^{-2} mol)을 넣고 THF 50 mL에 용해시키고, 반응물을 강하게 교반하면서 적하깔대기를 이용하여 반응기 내로 천천히 적하시키고 13 h 반응시키면 노란색의 침전물이 생성된다. 반응 후 생성물을 1000 mL의

Figure 2. Synthetic routes for polymers.

차가운 증류수에 붓고, 침전된 생성물을 여과하여 증류수로 수차례 세척하고 건조시킨 후 다이옥산으로 재결정하여 정제하였다. 생성물의 수득율은 82.0% (25.66 g)였다.

2.2.2. 2,5-di(4-nitrobenzoate)hydroquinone (M-NO₂)

적하깔대기가 장착된 500 mL 반응기에 2,5-디(4-니트로벤조에이트)-1,4-벤조퀴논(Q-NO₂) 5 g (1.141×10^{-2} mol)을 넣고 가능한 적은 양의 뜨거운 다이옥산에 용해시킨다. 반응물을 강하게 교반하면서 다이옥산 양의 10배의 Na₂S₂O₄ 10% 수용액을 적하깔대기를 이용하여 반응기 내로 천천히 적하시키고, 30 min 동안 반응시키면 연노란색의 침전물이 생성된다. 이 반응물을 1000 mL의 차가운 증류수에 붓고, 침전된 생성물을 여과하여 증류수로 수차례 세척하고 건조시킨다. 건조된 생성물은 다이옥산으로 재결정하여 정제하고, 건조하였다. 생성물의 수득율은 70.0% (3.52 g)였다.

2.2.3. Polymer (P-NO₂)

가지달린 반응기에 단위체인 4,4'-디카르복시-1,8-디페녹시옥테인을 1 g (2.587×10^{-3} mol)을 넣고 SOCl₂ 5 mL를 가하여 2 h 동안 환류시킨 후 과량의 SOCl₂를 감압 하에서 제거하고, 생성된 산염화물은 TCE 5 mL에 용해시킨다. 또 다른 용기에 2,5-디(4-니트로벤조에이트)하이드로퀴논(M-NO₂) 1.062 g (2.587×10^{-3} mol)을 TCE/피리딘(= 10 mL/3 mL)에 용해시킨 후, 산염화물 용액을 강하게 교반하면서 적하깔대기를 이용하여 이 용액을 반응기 내로 천천히 적가하고, 80 °C에서 10 h 동안 강하게 교반하며 반응시킨다. 반응 종료 후 생성물은 비용매인 메탄올에 떨어뜨려 생성물을 침전시키고, 메탄올과 증류수로 수차례 세척한다. 세척 후 생성된 중합체는 아세톤으로 24 h 동안 속속젓하고, 40 °C의 진공건조기에서 24 h 동안 건조시킨다. 생성물의 수득율은 82.2% (1.68 g)였다.

2.3. 단위체 및 중합체의 특성분석

합성된 모든 화합물들의 화학구조 및 특성분석은 아래와 같은 방법으로 수행하였다. 화학구조 분석을 위해 IR, ¹H-NMR, 원소분석 (Elementary analysis, EA)을 수행하였으며, 특성분석을 위해 고유점성도 측정, differential scanning calorimeter (DSC), thermogravimetry analysis (TGA)를 이용한 열분석, x-ray diffractometer (XRD), polarizing optical microscope (POM)을 이용하여 액정성 확인을 수행하였다.

IR 분석은 Perkin Elmer Spectrum 1000 IR spectrometer를 이용하여 고체상태의 시료를 KBr 방법을 이용하여 스펙트라를 얻었으며, ¹H-NMR 측정은 JEOL JNM-AL 300 ¹H-NMR spectrometer를 이용하여 CF₃COOD 또는 DMSO-d₆를 용매로 사용하여 실온에서 측정하였다. 특히, 합성된 저분자 화합물들의 원소분석은 Thermo Fisher Scientific EA 1112 Series를 이용하여 화합물 중의 C, H, N의 함량을 측정하였다. 이때 화합물 중 할로젠을 포함하고 있는 Q-Cl, M-Cl은 측정되지 못하였다.

Table 1. Elementary Analyses, Yields and Melting Points of Compounds

Compounds	Yield (%)	mp (°C)	ΔH_m (J/g)	Molecular weight (g/mol)	Elementary analyses [calcd (found)]		
					C (%)	H (%)	N (%)
Q-H	83.6	187	94	348.31	68.97 (68.49)	3.47 (3.44)	-
Q-OCH ₃	76.5	208	117	408.36	64.71 (64.39)	3.95 (3.93)	-
Q-Cl	78.2	251	98	417.20	57.58 (- ^a)	2.42 (- ^a)	-
Q-NO ₂	82.0	296	130	438.30	54.81 (54.54)	2.30 (2.27)	6.39 (6.26)
Q-Phenyl	72.8	238	82	500.50	76.79 (75.18)	4.03 (3.93)	-
M-H	80.1	239	167	350.32	68.57 (68.16)	4.03 (4.01)	-
M-OCH ₃	83.5	244	156	410.37	64.39 (63.62)	4.42 (4.34)	-
M-Cl	84.4	309	261	419.21	57.30 (- ^a)	2.89 (- ^a)	-
M-NO ₂	70.0	290	160	440.32	54.55 (54.50)	2.75 (2.72)	6.36 (6.23)
M-Phenyl	68.7	313	119	502.51	76.48 (75.10)	4.41 (4.35)	-

^a The values were not measured.

중합체의 고유점성도 측정은 Ubbelohde 모세관 점도계를 이용하였으며, 사용된 용매는 TCE, 시료의 농도는 0.5 g/dL, 측정온도는 25 ± 0.2 °C였다. DSC 측정은 TA DSC Q20을 이용하여 질소분위기에서 10 °C/min의 가열과 냉각속도로 수행하였고, TGA 측정은 TA TGA Q50을 이용하여 질소분위기에서 10 °C/min의 가열속도로 실온에서 700 °C까지 수행하였고, 얻어진 데이터로부터 derivative thermogravimetry (DTG) 곡선을 얻고 이로부터 열안정성을 조사하였다. POM 관찰은 Olympus BX41을 이용하여 시료의 액정성 및 상변화를 관찰하였으며, 이때 시료의 액정상으로서의 용융을 위하여 hot stage (Linkam TP 92)를 장착하여 50배의 배율에서 optical texture를 관찰하였고, 보조수단으로서 Fisher Scientific사의 mp 측정기를 이용하여 stiroplecence의 유무와 세기를 관찰하였다. XRD 측정은 Rigaku AX2500을 이용하여 40 kV, 15 mA의 X-선, 4 deg/min의 스캔속도로 2θ = 5~60° 범위에서 측정하였으며, 시료는 중합체를 액정상 온도로 가열하여 용융시킨 후 액체질소 내에서 급냉하여 얻어진 필름형태를 이용하여 x-선 회절곡선을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단위체 합성 및 구조확인

본 연구에서 사용된 단위체인 4,4'-디카르복시-1,8-디페녹시옥테인 (M-A)의 합성은 문헌[22]에 의하여, 2,5-디(4-치환된 벤조에이트)하이드로퀴논 (M-X) 합성은 문헌 [15]를 참고하여 2,5-디(4-치환된 벤조일 옥시)-1,4-벤조퀴논 (Q-X)을 합성한 후 이로부터 합성되었다. 합성된 화합물들은 IR, ¹H-NMR, EA를 이용하여 구조분석을 행하였으며, 합성된 화합물들 중 단위체인 M-X 시리즈의 화합물을 예로 IR과 ¹H-NMR을 고찰하면 다음과 같다.

IR 스펙트라(KBr, cm⁻¹)의 경우, 3400 (OH), 3050 (aromatic C-H), 1733~1756 (ester C=O), 1463 (O-CH₃), 1088 (Ar-Cl), 867 (Ar-NO₂)에서 피이크를 확인할 수 있다. ¹H-NMR 스펙트라(DMSO-d₆, ppm)의 경우, 9.6~9.8 (2H, OH), 8.1~8.4 (4H, C(=O)-Ar), 6.9~7.0 (2H, hydroquinone ring)에서의 피이크들은 M-X 시리즈의 모든 화합물에서 공통으로 관찰되었으며, 각 단위체들의 특징적인 피이크로서, 단위체 M-H의 7.6~7.8 (6H, Ar), M-OCH₃의 3.4 (6H, -OCH₃), 7.2 (4H, Ar-OCH₃), M-Cl의 7.7 (4H, Ar-Cl), M-NO₂의 8.4 (4H, Ar-NO₂), M-Phenyl의 7.4~7.8 (14H, -Ar-Ar)에서 각각의 피이크들이 관찰됨

으로써 합성을 확인할 수 있었다.

Table 1은 합성된 Q-X, M-X 시리즈 화합물들의 수득율, 용융점 그리고 원소분석의 결과를 나타내었다. 모든 화합물들은 69~84%의 수득율로 순수한 화합물이 얻어졌으며, 치환기 말단에 NO₂ 그룹을 갖는 화합물을 제외하고, 하이드로퀴논 구조를 갖는 M-X 시리즈 화합물들이 퀴논구조를 갖는 Q-X 시리즈 화합물들 보다 용융전이온도가 더 높은 경향을 보여주고 있다. 화합물들의 원소분석 결과, 이론값의 2.4% 이내의 편차를 갖는 화합물들이 합성되었음을 확인하였다.

3.2. 중합체의 합성 및 구조확인

중합체의 합성은 TCE/피리딘 혼합용매 중에서 용액중축합반응에 의하여 합성되었으며 단위체가 모두 첨가된 초기에는 균일한 용액 상태였으나 반응 후 시간이 지나면서 반응물의 점성이 커지기 시작하였다. 반응 후 4 h 이후부터 1 h 간격으로 소량의 반응물을 채취하여 반응 정도를 IR로 확인해 본 결과, 생성물의 말단기인 하이드록시기와 카복실산기의 카보닐기에 해당하는 피이크가 반응시간이 지남에 따라 감소되다가 9 h 이후에는 거의 변화가 없었다. 이로써 중합반응시간을 9~10 h 정도로 결정하여 중합을 수행하였다.

합성된 중합체들은 IR과 ¹H-NMR 스펙트라로부터 구조를 확인하였다. IR 스펙트라(KBr, cm⁻¹)의 경우 디-하이드록시 단위체에서 관찰되는 3400 cm⁻¹에서의 OH 신축진동과 디-카르복시산의 1685 cm⁻¹에서의 C=O 피이크가 사라지고 새로이 생성된 에스테르의 C=O 피이크가 1730 cm⁻¹에서 관찰됨으로써 중합체가 합성되었음을 알 수 있다. Figure 3의 ¹H-NMR 스펙트라(CF₃COOD, ppm)의 경우, 1.4~1.8 (12H, -CH₂-), 4.1 (4H, -OCH₂-), 6.9~7.3 (6H, O-Ar), 8.0~8.1 (8H, C(=O)-Ar)에서의 피이크들은 모든 중합체에서 공통으로 관찰되었으며, 각 중합체들의 특징적인 proton의 chemical shift로서, 중합체 P-H의 7.4~7.6 (6H, Ar), P-OCH₃의 3.8 (6H, -OCH₃), 7.0~7.1 (4H, Ar-OCH₃), P-Cl의 7.5~7.6 (4H, Ar-Cl), P-NO₂의 8.2~8.4 (4H, Ar-NO₂), P-Phenyl의 7.2~7.6 (14H, -Ar-Ar)에서 각각의 피이크들이 확인되었으며, 이 피이크들의 면적비를 중합체의 구조와 비교했을 때 정량적으로 일치함으로써 중합체의 합성을 확인할 수 있었다. 합성된 중합체들의 수득율은 80.2~87.1% 범위를 나타내었다.

Table 2. Yields, Inherent Viscosity^a and Solubility^b of Polymers

Polymers	Yield	η_{inh}	Solubility							
			THF	CHCl ₃	TCE	Pyridine	DMAc	DMF	DMSO	H ₂ SO ₄
P-H	85.3	0.57	○	○	○	○	○	○	○	○
P-OCH ₃	86.0	0.35	△	△	○	○	○	○	○	○
P-Cl	84.3	0.66	○	○	○	○	○	○	○	○
P-NO ₂	80.2	0.64	○	△	○	○	○	○	○	○
P-C ₆ H ₅	87.1	0.50	○	△	○	○	○	○	○	○

^a Inherent viscosities were measured at a concentration of 0.5 g/dL in 1,1,2,2-tetrachloroethane at 25 °C.

^b ○ : Soluble upon heating
 △ : Partially soluble upon heating
 × : Insoluble

Figure 3. ¹H-NMR spectra of polymers (CF₃COOD).

3.3. 중합체의 점성도 및 용해도

Table 2는 중합체들의 고유점성도와 용해도를 조사한 결과이다. 각 중합체들은 주사슬에 결합되어 있는 치환기의 말단기만 서로 다른 구조로 되어있어 용액점성도의 크기를 비교하면 중합체의 분자량의 상대적인 크기를 비교할 수 있다. 중합체 P-OCH₃는 0.35 dL/g의 값으로 가장 낮은 분자량의 중합체가 합성되었으며, 그 외의 중합체들은 0.50~0.66 dL/g의 값으로 비슷한 크기의 중합체들이 합성되었음을 알 수 있다.

합성된 중합체들의 용해도 특성은 비극성 용매로서 클로로포름과 TCE를, 비양성자 극성 용매로서 THF, DMF, DMAc, pyridine을, 양성자성 용매로서 황산을 사용하여 조사하였으며, 각 중합체들은 사용된 대부분의 용매에 잘 용해되는 것으로 조사되었다. 이처럼 중합체들이 용해성이 좋은 이유는 중합체의 메소젠기에 결합되어 있는 4-치환된 벤조레이트기가 사슬의 패키징을 방해하여 사슬 간 2차결합력을 약화시키고, 용매 분자들의 침투를 쉽게 하기 때문에 중합체는 쉽게 팽윤되고 용해로 진행된다.

3.4. 열적성질

Figures 4, 5와 Table 3은 합성된 중합체들의 DSC 열곡선과 이로부터 얻어진 열역학적인 값들을 정리하였다. 각 중합체들의 1차와 2차가열곡선은 서로 다른 모양을 보여주고 있다. 1차가열곡선을 위한 시

Figure 4. DSC 1st heating thermograms of polymers.

Figure 5. DSC 2nd heating thermograms of polymers.

료는 비용매 중에서 얻어진 것이고, 2차가열곡선을 위한 시료는 용융 상태에서 얻어진 것으로서 결정화 메커니즘이 다를 것을 의미하고 있다. 열곡선에서 T_g를 나타내는 열곡선의 기울기의 변화는 1차가열곡선

Table 3. Thermal Properties of Polymers

Polymers	T _g (°C)	T _m (°C)	T _i (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _i (J/g)
P-H	71	167	-	20	-
P-OCH ₃	61	187	216	13	7
P-Cl	66	187	-	17	-
P-NO ₂	14	130	202	3	1
P-C ₆ H ₅	75	173	267	4	2

에서는 분명치 않았으나 2차가열곡선에서는 분명한 모양을 보여주고 있다. 이는 1차가열과 냉각과정에서 중합체의 벌기한 치환기로 인하여 결정화되지 못한 무정형상태의 부분이 많아졌기 때문이며, 이는 W. Wi 등[11]의 연구와 동일한 결과를 보이고 있다. 중합체들은 주사슬에 유연한 메틸렌구조를 가지고 있음에도 불구하고 비교적 높은 T_g를 나타내고 있는데 이는 주사슬에 결합되어 있는 벌기한 4-치환된 벤조에이트기가 사슬의 운동을 방해하기 때문인 것으로 보인다.

DSC 열곡선과 용융점 측정기를 이용하여 조사된 중합체의 T_m은 130~187 °C로 측정되었으며, ΔH_m은 중합체 P-H, P-OCH₃, P-Cl의 경우 13 J/g 이상, P-NO₂와 P-Phenyl의 경우 4 J/g 이하의 작은 값을 나타내었다. 용융점측정기를 이용한 조사에서 중합체들은 T_m 이상에서 좁은 액정상 온도구간을 갖는 액정중합체임을 stiropalescence의 관찰로부터 확인하였으며, 중합체 P-H, P-Cl의 경우, 명확히 T_i를 확인할 수는 없었다.

Figure 6과 Table 4는 합성된 중합체들의 열분해안정성의 관찰을 위한 TGA와 DTG 결과이다. 각 중합체들의 열분해과정을 살펴보면 중합체 P-H는 1단계로, P-OCH₃, P-Cl, P-Phenyl은 2단계로, P-NO₂는 3단계로 열분해가 진행되는 것으로 보인다. 다단계로 분해가 진행되는 중합체들의 1차분해반응시 잔류무게비율을 중합체 중 치환기의 말단기가 갖는 무게비율의 계산값과 비교해 보면, P-NO₂ 이외의 중합체들은 실험값과 계산값이 거의 일치함으로써 1차분해반응은 치환기의 말단기에서 시작되는 것으로 보인다. P-NO₂의 경우 계산값보다 실험값이 큰 것은 분해된 NO₂가 사슬의 다른 부분의 분해를 촉진시키는 것으로 예상된다. 그리고 5 wt% 무게감소가 있는 초기분해온도(T_d)는 중합체 P-H를 제외하고 모두 300 °C 이하의 낮은 T_d 값을 나타내었다.

700 °C에서의 잔류무게비율은 중합체 P-NO₂를 제외하고 14~22 wt%를 나타내었으며, P-NO₂가 가장 낮은 4 wt%를 나타내었다. 이는 분해시 질소 기체의 발생이 많고 상대적으로 char의 생성량이 적어짐을 의미한다.

3.5. 중합체의 액정성

중합체의 액정성은 POM, XRD, mp 측정기를 이용하여 확인하였다. Mp 측정기 상에서의 중합체들의 액정성 여부는 중합체들을 T_m 이상으로 가열하여 용해시킨 후 문질렀을 때 stiropalescence (SP)의 관찰로 확인하였다. 중합체 P-H는 아주 약한 SP를 보였고, P-OCH₃, P-Cl, P-NO₂, P-Phenyl은 보통 정도의 SP를 보이는 액정중합체임을 확인할 수 있었다. 중합체들 중 치환기를 갖는 중합체들은 액정상에서 온도가 높아질수록 분해를 동반하였으며, 이 때문에 앞 절의 DSC 실험 결과에서와 같이 T_i를 결정하는데 어려움이 있어 mp 측정기와 편광 현미경을 이용하여 액정상의 안정성을 확인하였다. 치환기를 갖는 중합체들의 액정상의 안정성은 페닐 치환기를 갖는 P-Phenyl이 다른 치환기를 갖는 중합체들에 비하여 더 넓고 안정한 액정상을 나타내었으며, P-H의 경우 매우 좁고 약한 액정상을 나타내었다. 이로써 중합체 결사슬의 치환기의 존재와 액정상 형성에 더 유리한 메소젠의 구조를

Table 4. TGA Data of Polymers

Polymers	5% T _d ^a	Weight loss ^b (%)		Residue ^d (wt%)
		Calcd ^c	Found	
P-H	379	-	-	16
P-OCH ₃	284	8.2	8.1	14
P-Cl	284	9.2	8.5	14
P-NO ₂	278	11.6	24.2	4
P-C ₆ H ₅	269	18.1	18.0	22

^a Initial 5% weight loss temperature.

^b Weight loss percent at 1st degradation.

^c End group wt% of substituents.

^d Weight percent of residue at 700 °C.

Figure 6. TGA thermograms and DTG curves of polymers.

Figure 7. Photomicrographs of polymers (magnification 50x).

만들 수 있는 치환기가 더 안정한 액정상을 형성하는 것으로 판단된다.

Figure 7은 중합체들의 편광현미경 사진으로서 모든 중합체들은 thread-like texture의 네마틱 액정중합체임을 확인할 수 있었다.

Figure 8은 중합체들의 액정성을 확인하기 위하여 각 중합체들을 hot press 상에서 용융시켜 액정상을 형성하게 한 후 액체질소 내에서 급냉시켜 얻은 시료로부터 얻은 x-선 회절곡선이다. 회절곡선의 대부분은 중합체 사슬들이 무정형상태로 존재하고 있음을 나타내고 있음을 보여 주고 있으며, 2θ = 8° 이하의 저각(low angle)에서의 약한 피크들은 강직사슬에 결합되어 있는 결까지로 인해 생겨나는 결정 피크로 판단된다.

Figure 8. WAXD patterns of polymers.

4. 결 론

본 연구에서 합성된 중합체의 물성을 조사한 결론은 다음과 같다. 합성된 중합체들의 수득율은 80.2~87.1%였고, 고유점성도는 0.35~0.66 dL/g로 조사되었으며, 조사에 사용된 대부분의 용매에 잘 용해되었다. 모든 중합체들은 열가소성을 갖는 중합체로서 T_m 이 130~187 °C로 비교적 낮은 전이온도를 나타내었으며, 1차가열 용융 후 고화된 중합체는 매우 낮은 결정성을 나타내었다. 열안정성은 중합체 P-H를 제외하고 300 °C 이하의 낮은 열안정성을 나타내었는데 이는 치환된 결사슬의 말단기의 분해가 일어나는 것으로 TGA와 DTG로부터 알 수 있었으며, 중합체의 이러한 특성은 중합체의 메소젠기에 결합되어 있는 별키한 4-치환된 벤조에이트기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 합성된 모든 중합체들은 네마틱상의 액정중합체로 확인되었으며, 중합체 결사슬의 치환기의 존재와 액정상 형성에 더 유리한 메소젠의 구조를 만들 수 있는 치환기를 갖는 중합체가 더 안정한 액정상을 형성하는 것을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. Y. W. Kwon, D. H. Choi, and J. I. Jin, Liquid crystalline aromatic polyesters, *Polymer (Korea)*, **29**, 523-535 (2005).
2. D. Y. Kim, Main chain liquid crystalline polymers, *Polymer Science and Technology*, **2**, 415-423 (1991).
3. S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, and K. A. Suresh, Liquid crystals of disk-like molecules, *Pramana*, **9**, 471-480 (1977).
4. T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, and H. Takezoe, Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1231-1233 (1996).
5. C. K. Lee, S. S. Kwon, L. C. Chien, and E. J. Choi, Effect of lateral substituents on the formation of smectic phases in banana-shaped molecules, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**, 1155-1158 (2000).
6. A. C. Griffin, N. W. Buckley, W. E. Hughes, and D. L. Wertz, Effect of molecular structure on mesomorphism. 11. A siamese twin liquid crystal having two independently smectogenic conformations, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **64**, 139-144 (1981).
7. J. H. Park and J. I. Jin, The effect of substituents on the liquid crystalline behavior of new H-shaped dimesogenic compounds, *J.*

- Kor. Chem. Soc.*, **42**, 315-322 (1998).
8. W. Weissflog and D. Demus, Thermotropic liquid crystalline compounds with lateral long-chain substituents (II). : Synthesis and liquid crystalline properties of 1,4-Bis [4-substituted-benzoyloxy]-2-n-alkylbenzenes, *Cryst. Res. Technol.*, **19**, 55-64 (1984).
9. Z. F. Li, Z. J. Chen, S. Y. Zhang, S. K. Cao, and Q. F. Zhou, Synthesis and characterization of liquid crystal polymers with T-shaped two-dimensional mesogenic units, *Chinese J. Polym. Sci.*, **14**, 71-79 (1996).
10. E. J. Choi, E. C. Kim, C. W. Ohk, W. C. Zin, J. Lee, and T. K. Lim, Synthesis and mesomorphic properties of main-chain polymers containing V-shaped bent-core mesogens with acute-subtended angle, *Macromolecules*, **43**, 2865-2872 (2010).
11. W. I. Wu, Z. F. Li, Q. F. Zhou, M. L. Ye, and M. Xu, Transitions and morphology of main-chain liquid crystalline polymers with x-shaped mesogens, *Chinese J. Polymer Science*, **12**, 337-344 (1994).
12. M. Bagheri and R. Z. Rad, Synthesis and characterization of main chain liquid crystalline polyesters containing 2,5-Bis(4-hexyloxybenzoyloxy)hydroquinone and terephthalate units, *Iran. Polym. J.*, **15**, 477-487 (2006).
13. J. I. Jin, C. S. Kang, and B. Y. Chung, Importance of molecular geometry in liquid crystal formation-incapability of mesophase-formation by bent dimesogenic and star-shaped trimesogenic compounds, *Bull. Korea Chem. Soc.*, **11**, 245-248 (1990).
14. Z. F. Li, L. Li, S. A. Zhang, S. J. Zheng, S. K. Cao, L. T. Zhao, and Q. F. Zhou, Synthesis and characterization of main chain aromatic liquid crystal copolyesters with x-shaped and rod-shaped mesogenic units, *Chinese J. Polym. Sci.*, **16**, 48-55 (1998).
15. S. J. Zheng, Z. F. Li, L. Li, S. Y. Zhang, S. K. Cao, M. S. Tang, and Q. J. Fen, Synthesis and characterization of novel chiral smectic C(Sc*) phase shish-kebab type liquid crystalline block copolymers, *Chinese J. Polym. Sci.*, **17**, 579-587 (1999).
16. C. Li, X. Xie, and S. Cao, Synthesis and characterization of liquid crystalline copolyesters containing horizontal and lateral rods in main chain, *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 178-187 (2002).
17. W. J. Jackson, Liquid crystal polymers. IV. Liquid crystalline aromatic polyesters, *Brit. Polym. J.*, **12**, 154-162 (1980).
18. N. Khan, D. M. Price, and Z. Bashir, Synthesis and mesophase characterization of liquid crystalline polyesters with bulky, rigid, lateral substituents, *J. Polym. Pol. Phys.*, **32**, 2509-2518 (1994).
19. W. R. Lenz, A. Furukawa, P. Bhowmik, R. O. Garay, and J. Majnusz, Synthesis and characterization of extended rod thermotropic polyesters with polyoxyethylene pendant substituents, *Polymer*, **32**, 1703-1712 (1991).
20. V. Vijayanathan, V. S. Prasad, and C. K. S. Pillai, Synthesis and thermal behavior of thermotropic terpolymers based on 8-(3-hydroxyphenyl) octanoic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, and substituted hydroquinones, *J. Appl. Poly. Sci.*, **82**, 1021-102 (2001).
21. J. Y. Song, Y. K. Yun, and J. I. Jin, Synthesis and characterization of a series of wholly aromatic copolyesters containing 2-(α -phenylisopropyl)-hydroquinone moiety, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **37**, 881-889 (1999).
22. A. C. Griffin and S. J. Havens, Mesogenic polymers. III. Thermal properties and synthesis of three homologous series of thermotropic liquid crystalline "Backbone" polyesters, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **19**, 951-969 (1981).