

<研究論文(學術)>

## Spacer를 가지는 芳香族 polyurethane의 分子間 相互 作用에 의한 液晶性的 發見

李鍾百\* · 宋鎮哲

부산대학교 공과대학 섬유공학과  
\*동경대학 공학부 화학생명공학과  
(1995년 8월 22일 접수)

## Analysis of Intermolecular Interaction in Thermotropic Aromatic Polyurethanes with Flexible Spacers

Jong Back Lee\* and Jin Cheri Song

Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea  
\*Instituted of Industrial Science, University of Tokyo, 7-22-1,  
Roppongi, Minato-ku, Japan  
(Received August 22, 1995)

**Abstract**—A series of thermotropic Polyurethanes mesogenic unit were synthesized by polyaddition of a para-type diisocyanate such as 2,5-tolylene diisocyanate(2,5-TDI) with 4,4'-bis( $\omega$ -hydroxyalkoxy) biphenls(BPm :  $\text{HOCmH}_{2m}\text{OC}_6\text{H}_4\text{OC}_m\text{H}_{2m}\text{OH}$  : m is the carbon number of the hydroxyalkoxy group) in DMF.

Intrinsic viscosities of the polymers were in the range of 0.41~0.99dL/g DSC thermograms for these polymers exhibited two endothermic peaks corresponding to phase transitions of melting and isotropization. For example polyurethane 2,5-TDI/BP11 with  $[\eta]=0.99$  prepared from 2,5-TDI and 4,4'-bis[11-hydroxyundecaoxy biphenyl(BP11) a liquid crystalline phase from 156 to 173°C.

The thermotropic properties of liquid crystalline polyurethanes have been investigated by wide-angle X-ray scatter(WAXS), infrared (IR) spectroscopy, and differential scanning calorimetry (DSC).

The mesomorphic behavior of the polyurethanes was concluded to be greatly dependent on the intermolecular hydrogen bonds through the urethane.

### 1. 서 론

液晶性主鎖型 polymer는 大部分 高强度 纖維, 高彈性纖維, 加塑性 plastic材料 및 自己補強 polymer로 使用되어 왔다. 이러한 polymer는 高分子材料 및 産業用材料로서 여러 分野에 利用되어 왔다. 특히 polyester, polyamide에 대해서는 많은 研究가 報告되고 있다. 그러나 polyurethane에 대한 새로운 液晶性的 發見에 관한 보고는 많지 않다<sup>1)</sup>. Imura

는 3,3'-dimethy-4,4'-biphenyldiyl diisocyanate와  $\alpha$ ,  $\epsilon$ -alkanediols과의 重附加反應에 의해서 合成한 polyurethane의 液晶性에 대해서 처음으로 報告하였다<sup>2)</sup>. 다음에 여러 研究者에 의해 polyurethane의 高性能化를 目的으로 여러가지 構造의 液晶性 polymer를 合成해서 熱的性質에 대한 研究가 進行되어 왔다<sup>3-23)</sup>. 最近 Macknight는 4,4'-bis(6-hydroxyhexyloxy)biphenyl과 2,4-tolylene diisocyanate(2,4-TDI)와의 重附加反應에 의해 처음으로 高分子 液晶



<sup>1</sup>H-NMR은 日本電子JNM-GX270 spectrometer 을 利用하여 室溫부터 130°C까지의 溫度範圍에서 測定하였다.

## 2.4 X-線 回折

X-線 回折은 Rigaku X-ray Rad 2B hot stage 附着(FP-800-FP82)를 使用하였다. X-線은 35KV 18mA에서 操作되어 nickle의 filter를 걸어서 Cu-K $\alpha$ 線( $\lambda=0.15\text{ \AA}$ )를 이용하였다.

## 2.5 相轉移 舉動 및 化學組織

Polymer의 相轉移舉動의 決定과 光學組織의 觀察은 Metter FP-82HT Hot stage 附着 偏光顯微鏡 OLYMPUS BH-2를 使用하였다.

## 2.6 時差走査熱量分析(DSC)

DSC測定用 sample은 8mg-10mg의 量을 秤量하여, 測定은 METTLER DSC30을 利用하여, 窒素氣流下, 昇溫 및 降溫은 20°C/min로 하였다.

## 2.7 粘度測定

粘度測定은 우베로데 粘度計를 使用 30°C 恆溫槽에 1,1,2,2-tetrachloroethane/phenol(1:1, v/v) 및 dichloromethane/trifluoroaceticacid(4:1, v/v)

混合溶液을 溶媒로서 使用하였다. polymer濃度 0.2 g/dL의 元溶液으로부터 濃度를 變化시키면서 測定하였다. 固有粘度 $[\eta]$ 를 測定했다.

## 3. 결 과

### 3.1 polymer의 構造와 熱的性質

Table 1에서 2,5-Tolylene diisocyanate(2,5-TDI) 와 4,4'-Bis(hydroxy-alkoxy)biphenyl(BPm)을 같은 mole로 乾燥된 DMF中 12時間부터 24時間 反應시켰다. 反應에서 얻어진 polymer는 90°C以上의 高收率이었다. polymer 2,5-TDI/BP2는 이 溶媒에서는 溶解가 되지 않았으며, 특히 2,5-TDI/BP11의 경우 $[\eta]=0.99$ 의 高分子量의 polymer가 얻어졌다. Fig. 1에는 monomer(BP11)의 <sup>1</sup>H-NMR測定(DMSO-d<sub>6</sub>, 80°C)spectrum을 나타내었다.

$\delta$ 1.21~1.78(m, 18H, -(CH<sub>2</sub>)-),  $\delta$ 3.35(t, 4H, -CH<sub>2</sub>OAr),  $\delta$ 3.98(t, 6H, CH<sub>2</sub>O, OH),  $\delta$ 6.94(d, 4H, O-phenoxy),  $\delta$ 7.48(d, 4H, m-phenoxy), <sup>1</sup>H-NMR測定에 의해서 monomer(BP11)의 構造를 確認할 수 있었다.

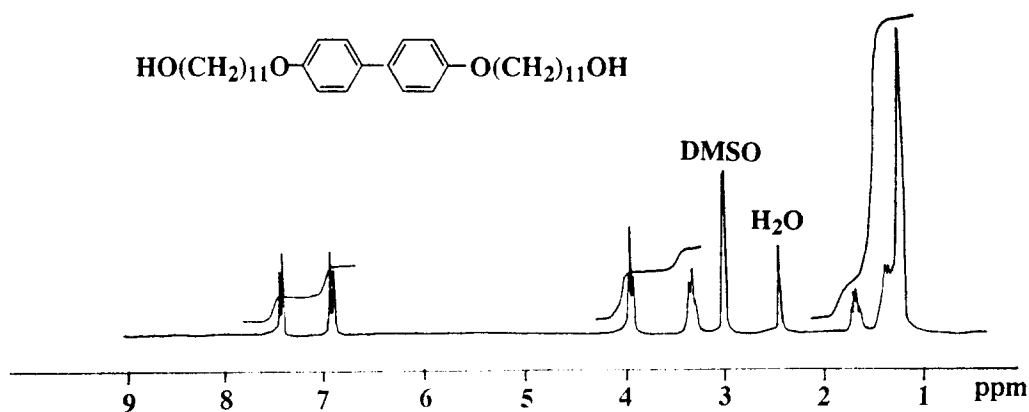
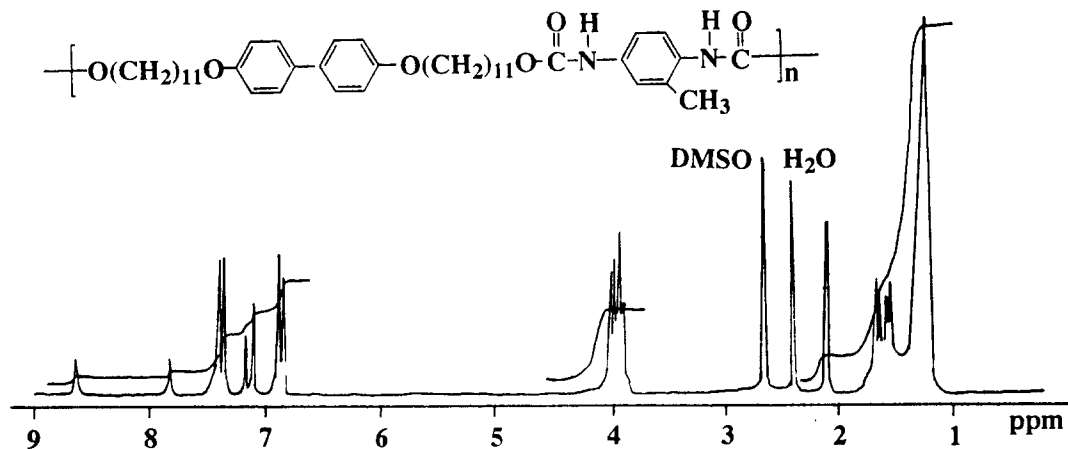
Fig. 2에는 polyurethane2,5 TDI/BP11의 <sup>1</sup>H-NMR의 測定 DMSO-d<sub>6</sub>cc spectrum를 나타내었다. 2,5-TDI/BP11에는 1.15~1.81ppm에 中央部の alkylene chain에 의한 multiple의 吸收, 2.15ppm에

Table 1. Polyaddition Reaction<sup>a)</sup> of 2,5-Tolylene Diisocyanate(2,5-TDI) with 4,4'-Bis( $\omega$ hydroxy-alkoxy)biphenyls(BPm)

	Carbon number of alkylene chain m	2,5-TDI g(mmol)	BPm g(mmol)	Time h	Yield %	$[\eta]$ <sup>b)</sup> dL/g
2,5-TDI/BP 2	2	0.613(3.52)	0.97(3.52)	12	90	insoluble
2,5-TDI/BP 3	3	0.610(3.50)	1.06(3.50)	20	92	0.41
2,5-TDI/BP 4	4	0.600(3.44)	1.14(3.45)	20	90	0.53
2,5-TDI/BP 5	5	0.600(3.44)	1.23(3.45)	20	92	0.44
2,5-TDI/BP 6	6	0.600(3.44)	1.33(3.45)	20	94	0.82
2,5-TDI/BP 7	8	0.610(3.44)	1.55(3.50)	24	93	0.47
2,5-TDI/BP 11	11	0.610(3.50)	1.85(3.51)	24	95	0.99

a) Solvent ; DMF, 15ml.

b) Intrinsic viscosity measured in 1,1,2,2-tetrachloroethane-phenol(1:1 v/v) solution at 30°C.

Fig. 1.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of BP11 in  $\text{DMSO-d}_6$  at  $80^\circ\text{C}$ .Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 2,5-TDI/BP11 in  $\text{DMSO-d}_6$  at  $140^\circ\text{C}$ .

benzene環上 methy基에 의한 singlet의 吸收, 3.88 ~ 4.15ppm에 酸素原子에 隣接한 methylene의 multiplet의 吸收 6.87ppm 및 7.41ppm에 biphey基의 吸收 7.11 ~ 7.21ppm에 benzene環의 multiplet의 吸收가 觀察되었다. 그리고 7.85ppm 및 8.65ppm에 urethane基의 proton에 基因하는 吸收가 singlet로서 各各 나타나고 있다. 또한 FT-IR spectrum에 의해  $1710\text{cm}^{-1}$ 에 polyurethane의 特性吸收의  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動에 起因하는 peak,  $3300\text{cm}^{-1}$ 에는 N-H에 基因하는 吸收가 觀察되었다. 그리고 OH基의 吸收가 없는 것으로부터 目的의 構造인 polyurethane 2,5-TDI/BP11構造가 確認되었다.

Fig. 3.4에는 polyurethane 2,5-TDI/BP8 및 2,5-

TDI/BP11의 1st cooling 및 2nd heating의 DSC chart를 나타내었다. 2,5-TDI/BP8의 polyurethane에서는  $T_m(152^\circ\text{C})$ ,  $T_i(172^\circ\text{C})$ 의 昇溫過程에 2개의 吸熱 peak가 降溫過程에서는  $161^\circ\text{C}$ 에 sharp한 peak가 觀察되었다.

이 peak는 偏光顯微鏡의 觀察에 의해 等方相에서 液晶相의 移動이라고 생각이 되며  $146^\circ\text{C}$ 에서는 結晶化의 發熱 peak가 觀察되었다(Fig. 3). 2,5-TDI/BP11의 polyurethane에서는 昇溫過程에서 2개의 吸熱 peak  $T_m(156^\circ\text{C})$ ,  $T_i(173^\circ\text{C})$ 가 觀察되었다. 그리고, 降溫過程에서는 아주 작은  $\Delta H$ 를 갖고있는 等方相에서 液晶相의 轉移라고 생각되는 發熱 peak ( $169^\circ\text{C}$ ) 및 結晶化 peak( $156^\circ\text{C}$ )라고 생각되는 것

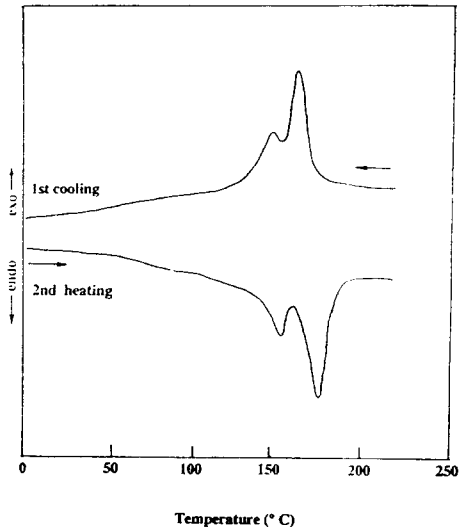


Fig. 3. DSC curves of polyurethane 2,5-TDI/BP8 at heating rate of 20/min.

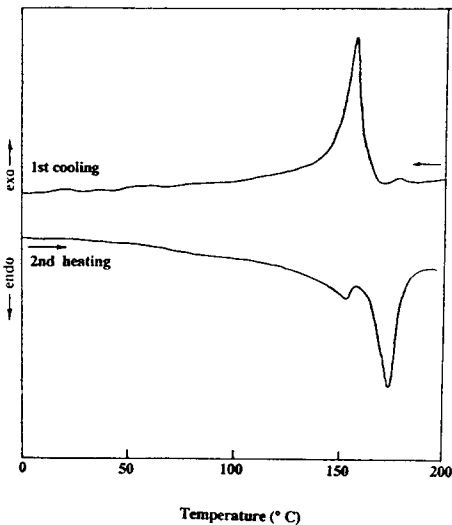


Fig. 4. DSC curves of polyurethane 2,5-TDI/BP11 at heating rate of 20/min.

이 관찰되었다(Fig. 4). Fig. 5에는 polyurethane 2,5-TDI/BP11의 偏光顯微鏡 1st cooling할 때撮影한 寫眞을 나타내고 있다. 이러한 Texture는 偏光顯微鏡의 觀察과 X-線 觀察을 基礎로 하여 推定하여 本 結果, nematic의 液晶相이라고 思料된다. 偏光顯微鏡 觀察시 粘度가 상당히 높기 때문에

curve glass를 눌러서 觀察하지 않으면 이와같은 色相이 잘 나타나지 않는다는 것을 알 수 있었다.



Fig. 5. Optical microscopy photographs of 2,5-TDI/BP11 at 167°C at cooling.

Fig. 6에는 polyurethane 2,5-TDI/BP11의 液晶相態 및 室溫에서의 X-線 回折을 照射하였다. Fig. 6A에 液晶相態인 158°C에 測定한 X-線 回折 測定에 있어서는 4.45°C의 廣角域에 broad한 散亂peak가 나타났다. 이것은 nematic相에 잘 보이는 散亂peak이며 偏光顯微鏡의 觀察의 結果도 함께 檢討한 結果 nematic 液晶相이라고 思料된다. 室溫에서는 4.80°C, 4.51°C, 4.48°C, 3.80°C에 peak가 나타나 잘 配向된 結晶領域의 X-線의 Figure인 것을 알았다. 이러한 X-線 回折의 結果를 解析하면 para型 polyurethane은 meta型 polyurethane보다는 配向性이 잘 이루어진 polymer인 것을 알았다.

Table 2는 polyurethane 2,5-TDI/BPm의 熱的性質을 나타내고 있다. Table 2에 나타난 것처럼 alkylene spacer의 變化에 의한 polymer의 液晶性的 範圍의 變化는 거의 없었으며 2,5-TDI/BP8 및 2,5-TDI/BP11에서의 液晶溫度範圍는 17°C였다. polyester amide와 比較하면 상당히 좁은 溫度範圍에서 液晶相을 나타내는 것을 알 수 있었으며, meta型 液晶 polyurethane(2,4-TDI/BPm)과 Para型 液晶 polyurethane(2,5-TDI/BPm)을 比較하면 Tm 및 Ti는 Para型 polyurethane이 약 40°C程度 높은 것을 알았다. 液晶相의 溫度範圍는 거의 變化가 없는 것을 알았다<sup>6)</sup>. 이것은 benzene環에 있는 methy의 置換基를 導入하면 立體障礙에 의해서 polymer는 對稱性を 잃어버리므로 溶解性を 向上시키고 融點

Table 2. Thermal Properties<sup>a)</sup> of 2,5-TDI/BPm Polyurethanes

Polymer	$T_m$ °C	$T_i$ °C	$T_i - T_m$ deg	$\Delta H_m$ J/g	$\Delta H_i$ J/g
2,5-TDI/BR 2	256	279	23	15.2	47.4
2,5-TDI/BR 3	227	245	18	7.5	33.5
2,5-TDI/BR 4	214	232	18	6.0	34.8
2,5-TDI/BR 5	194	205	11	5.6	15.6
2,5-TDI/BR 6	191	204	13	13.3	14.6
2,5-TDI/BR 7	152	172	20	6.4	34.5
2,5-TDI/BR 11	156	172	17	16.3	43.5

a) Transition temperatures were determined by DSC measurements with a heating rate of 20°C/min.

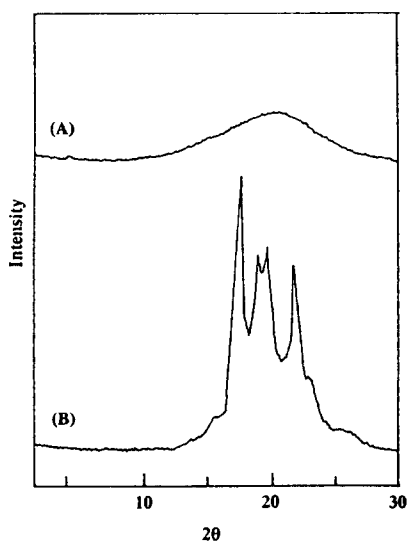


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of polyurethane 2,5-TDI/BP11 : (A) 158°C ; (B) at room temperature.

이 낮아지는 것으로 思料된다. 특히 polyurethane은 2,5-TDI/BP11의 경우  $[\eta]=0.99$ 의 高分子量에서도 液晶性을 發見할 수 있다. Macknight들의 報告에 의하면 meta型 isocyanate(2,4-TDI)의 境遇 分子量이 높은 polyurethane의 境遇에는 明確한 液晶性이 나타나지 않는다는 報告가 있었다<sup>6)</sup>. 그러나 para型 高分子의 polyurethane의 境遇에도 液晶性을 發見할 수 있었다.

다음은 polyurethane의 分子間에 作用하는 水素 結合을 調査하기 위하여 代表的 polyurethane 2,5-

TDI/BP8의 昇溫過程에 여러가지 溫度變化에 의한 FT-IR spectra를 檢討하였다. Fig. 7A 및 Fig. 7B에 polyurethane 2,5-TDI/BP8의  $3,600-2,600\text{cm}^{-1}$  및  $1,800-1,600\text{cm}^{-1}$ 에 있어서 100°C부터 210°C까지의 溫度變化에 의한 FT-IR의 curve-fitting을 나타내고 있다.

이러한 polymer에서는 curve-fitting의 相轉移는 NH 및 C=O基의 吸收가 相 狀態에 의해 큰 變

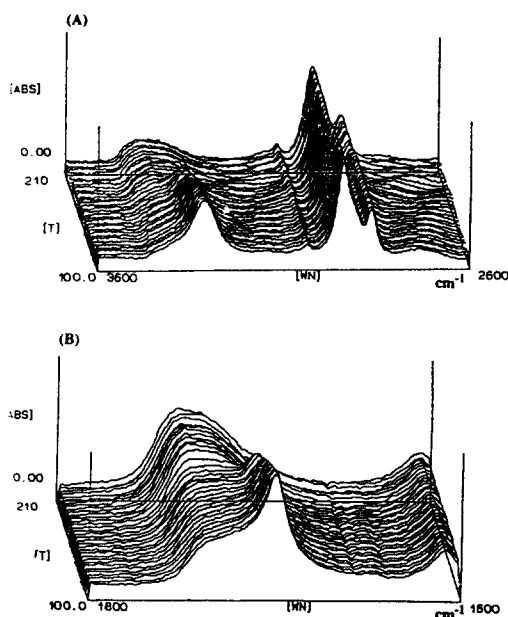


Fig. 7. Infrared spectra of polyurethane 2,5-TDI/BP8 in the range  $1600-3600\text{cm}^{-1}$  from 100°C to 210°C.

화가 있는 것을 알았다<sup>21)</sup>. 또한 이러한 Polymer가 固體狀態에 있어서는 NH 및 C=O의 吸取는 거의 變化가 없었다. 그러나 液晶相에 있어서 NH 및 C=O의 吸取는 크게 變化하는 것을 觀察할 수 있었다. 이러한 것은 urethane 結合間의 水素結合이 液晶相의 發見에 크게 貢獻하고 있다고 思料된다. 그리고 polymer 2,5-TDI/BPm의 熱重量測定(TG)을 5%, 10%, 20%, 50%의 경우 熱分解(5%)는 大體的으로 300X10°C의 溫度範圍에서 나타났다. 이러한 結果로 보아서는 보통의 polyurethane의 境遇 大體的으로 200°C 정도에서 熱分解가 일어난다는 報告가 있으나 液晶性을 가진 para型 polyurethane의 境遇는 一般의인 polyurethane보다 熱的 安定性이 매우 큰 것을 알았다.

#### 4. 결 론

para型 polyurethane 2,5-TDI/BPm의 熱的性質은 meta型의 polyurethane과 比較檢討한 結果 meta型 polyurethane의 境遇 polymer의 分子量이 높으면 明確한 液晶性을 나타내지 않는 것에 比較하면 para型 polyurethane 2,5-TDI/BPm의 境遇 分子量이 높음에도 불구하고 液晶性을 나타내는 것을 알았다.

그리고 높은 分子量 때문에 一般의인 方法의 偏光顯微鏡의 觀察로는 液晶性의 狀態를 觀察하기 힘들며 curve glass를 조금의 壓力을 加하면서 配向시킨 狀態를 보면 確實한 液晶相을 觀察할 수 있었다.

또한 X-線 回折에서도 meta型 polyurethane보다 para型 polyurethane쪽이 結晶化도가 높은 것을 알았다. 이러한 것은 polymer構造의 對稱性에 基因한다고 思料된다. 그리고 溫度變換 FT-IR 測定에서는 固體狀態에서의 N-H 및 C=O의 水素結合의 變化는 거의 觀察되지 않았으며, 서서히 液晶性에 가까운 溫度에서는 N-H 및 C=O의 fitting의 變化가 보여 液晶性 溫度範圍에서는 急激한 curve fitting의 變化가 觀測되었다. 이러한 것은 para型 polyurethane의 境遇 水素結合이 分子間 相互作用에 많은 影響을 끼치고 있다는 것을 알 수 있었다.

또한 熱的性質에서도 一般의 polyurethane보다

para型 液晶性 polyurethane이 熱的安定性이 높다는 것을 알았다.

#### 참 고 문 헌

1. R. G. Pearson, "In Specialty Polymers", R. W. Dyson, Ed., Blackie : Lodon p.150, (1987).
2. K. Iimura, N. Koede, H. Tanabe, and M. Takeda, *Makromol. Chem.*, **182**, 2569(1981).
3. M. Tanaka and T. Nakaya, *Makromol. Chem.*, **187**, 2345(1986).
4. M. Tanaka and T. Nakaya, *Kobunshi Robunshu*, **43**, 311(1986).
5. W. J. Macknight and F. Papadimitrakopoulos, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **69**, 41 (1993).
6. P. J. Stenhouse, E. M. Valles, S. W. Kantoe, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **22**, 1467 (1989).
7. S. K. Pollack, D. Y. Shen, S. L. Hsu, Q. Wang, and H. D. Stidham, *Macromolecules*, **22**, 551 (1989).
8. G. Smyth, E. M. Valles, S. K. Pollack, J. Grebowicz, P. J. Stenhouse, S. L. Hsu, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **23**, 3389(1990).
9. S. K. Pollack, G. Smyth, F. Papadimitrakopoulos, P. J. Stenhouse, S. L. Hsu, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **25**, 2381(1992).
10. F. Papadimitrakopoulos, S. L. Hsu, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **25**, 4671(1992).
11. W. Tang, R. J. Farris, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **27**, 2814(1994).
12. F. Papadimitrakopoulos, E. Sawa, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **25**, 4682(1992).
13. M. Sato, F. Komatsu, N. Takeno, and K. Mukaida, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **12**, 167(1991).
14. M. Sato, T. Hirata, N. Takeno, and K. Mukaida, *Makromol. Chem.*, **191**, 1139(1991).
15. H. R. Kricheldorf and J. Awe, *Makromol.*

- Chem., Rapid Commun.*, **9**, 681(1988).
16. H. R. Kricheldorf and J. Awe, *Makromol. Chem.*, **190**, 2579(1989).
17. W. Mormann and M. Brahm, *Macromolecules*, **24**, 1096(1991).
18. W. Mormann and M. Brahm, *Makromol. Chem.*, **190**, 631(1989).
19. K. Sugiyama, K. Shiraishi, and K. Kato, *Polym. J.*, **25**, 103(1993).
20. P. Penczek, K. Frisch, B. Szczepaniak, and E. Rudnik, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 1211(1993).
21. J. B. Lee, T. Kato, T. Yoshida, and T. Uryu, *Macromolecules*, **26**, 4989(1993).
22. J. B. Lee, T. Kato, S. Ujiie, K. Iimura, and T. Uryu, *Macromolecules*, **28**, 2165(1995).
23. J. B. Lee, T. Kato, and T. Uryu, *Polym. J.*, in press.