

## 새로운 형태의 액정폴리우레탄의 합성 및 특성

이 종 백<sup>†</sup> · 이 광 현 · 강 병 철

동의대학교 화학공학과

(2006년 4월 20일 접수, 2006년 6월 13일 수정 및 채택)

### Synthesis and Characterization of New Thermotropic Liquid Crystalline Polyurethanes

Jong-Baek Lee<sup>†</sup>, Kwang-Hyun Lee, and Byung-Chul Kang

Department of Chemical Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea

(Received April 20, 2006, Revised & Accepted June 13, 2006)

**요약** : 비페닐기를 함유하는 새로운 형태의 액정성 폴리우레탄을 신규로 합성한 4,4'-Bis(9-hydroxynonyloxy)biphenyl (BP9)와 2,6-tolylene diisocyanate, 2,5-tolylene diisocyanate, 2,4-tolylene diisocyanate, 1,4-phenylene diisocyanate 및 hexamethylene diisocyanate의 중부가 반응에 의해 합성하였다. 단량체 BP9은 스멕틱상을 형성하였으며 1,4-PDI/BP9을 제외한 나머지 폴리우레탄에서는 모두 액정성을 나타내었다. 합성된 단량체와 중합체들의 구조는 적외선분광분석기 및 핵자기공명분석기를 사용하여 확인 하였으며, 그들의 열적 상전이 온도 및 안정성들은 시차주사 열량분석기와 편광현미경으로 조사하였다.

**ABSTRACT** : A series of thermotropic polyurethanes containing biphenyl units was synthesized by polyaddition reaction of diisocyanates such as 2,6-tolylene diisocyanate, 2,5-tolylene diisocyanate, 2,4-tolylene diisocyanate, 1,4-phenylene diisocyanate, and hexamethylene diisocyanate with 4,4'-Bis(9-hydroxynonyloxy)biphenyl (BP9). 4,4'-bis(9-hydroxynonyloxy)biphenyl exhibited a smectic type mesophase. Mesophase was found for all synthesized liquid crystalline polyurethanes except 1,4-PDI/BP9 based polyurethane. Structures of the monomer and the corresponding polymers were identified using FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopies. Their phase transition temperatures and thermal stability were also investigated by differential scanning calorimetry and optical polarizing microscopy.

**Keywords** : liquid crystalline polyurethane, 4,4'-Bis(9-hydroxynonyloxy)biphenyl, smectic, mesophase

### I. 서 론

고분자 액정은 1970년도 초반에 미국의 듀폰사가 방향족 폴리아미드를 액정용액 상태에서 방사하여 초강력 섬유인 Kevlar를 개발하여 철보다도 강한 꿈의 고분자로서 개발된 이후로 지금까지 많은 고분자 액정이 실용화 되어 전자, 자동차, 광학

기기에 고기능성 재료로써 사용되고 있다. 그러나 이러한 방향족 폴리아미드류를 용해 할 수 있는 용매는 매우 제한적이며 용융 가공이 매우 어려워 용점을 낮추려는 다양한 시도가 이루어 졌으며, 특히, 방향족 폴리에스테르가 집중적으로 연구되어 왔다.<sup>1-5</sup> 최근에 이르러 보다 다양한 용매가 이용 가능한 열방성 액정 중합체에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있으며, 그 대표적인 예로는 폴리 카보네이트계<sup>6</sup>와 액정폴리우레탄<sup>7-19</sup> 등이 있다. 액

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : jblee@deu.ac.kr)

정폴리우레탄은 Imura 등이 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenyldiyl diisocyanate와  $\alpha,\omega$ -alkanediol의 중부가 반응에 의해서 최초로 합성하였으며 일정한 영역에서 액정성을 확인하였다.<sup>10-11</sup> 이후 새로운 구조의 액정폴리우레탄이 합성되었고 열적 및 물리적 특성에 관한 연구가 보고되었다. 이러한 것들은 크게 diisocyanate 부분에 메소겐을 도입한 방법과 유연사슬 부분에 메소겐을 도입하는 방법으로 구분된다. Mormann 등은 isocyanate에 메소겐을 도입한 여러 종류의 diesterisocyanate를 이용하여 열방성 액정 폴리우레탄을 합성하였다.<sup>12</sup> Nakaya, MacKnight 및 Lee 등은 유연사슬 부분에 메소겐을 도입한 여러 종류의 단량체를 합성하고, 이를 다양한 diisocyanate와 반응시켜 액정폴리우레탄을 합성하였다.<sup>13-19</sup>

최근에 본 저자는 biphenyl 메소겐이 포함된 여러 종류의 유연 사슬 가진 4,4'-bis( $\omega$ -hydroxyalkoxy) biphenyls (BPm)를 합성하여 액정성에 관한 성질을 조사한 결과 메틸렌 사슬이 짝수 일 때는 홀수보다 더 넓은 액정의 범위를 나타낸 것을 보고하였다.<sup>19</sup> 그리고 여러 종류의 diisocyanate와 반응시켜 새로운 형태의 선형구조 폴리우레탄을 합성하여 구조 변화에 따른 액정 형성의 상관관계가 액정상에 미치는 영향에 대하여서도 보고하였다.<sup>13-15</sup>

본 연구의 목적은 biphenyl 메소겐을 보유하고 9개의 메틸렌 유연사슬을 가진 새로운 4,4'-bis(9-hydroxynonyloxy)biphenyl (BP9) 단량체를 합성하고 이를 2,6-tolylene diisocyanate (2,6-TDI), 2,5-tolylene diisocyanate (2,5-TDI), 2,4-tolylene diisocyanate (2,4-TDI), 1,4-phenylene diisocyanate (1,4-PDI) 및 hexamethylene diisocyanate (HDI)등의 diisocyanate와 반응시켜 폴리우레탄을 합성하고 이들의 분자 구조가 열적 성질 및 액정성의 안정성에 어떠한 영향을 주는지에 대하여 조사하였다.

## II. 실험

### 1. 시약 및 기기

재료: 합성에 사용한 2,6-TDI, 2,4-TDI, HDI, 4,4'-biphenol은 Tokyo Kasei Chemical Co.의 시약을 정

제 과정 없이 그대로 사용하였다. 2,5-TDI, 1,4-PDI는 Mitsui Toatsu Co.의 시약을 사용하였다. 나머지 시약들은 모두 Aldrich Chemical Co.의 특급시약을 사용하였다.

분석: <sup>1</sup>H-Nuclear Magnetic Resonance (<sup>1</sup>H-NMR) 측정은 Dimethyl Sulfoxide-*d*<sub>6</sub> (DMSO-*d*<sub>6</sub>) 및 3-(trimethylsilyl)propanesulfonic acid sodium salt (DSS)를 용매 및 내부 표준용액으로 사용하였으며, 일본전자 JNM-GX270 spectrometer을 이용하였다. Fourier Transform Infrared (FT-IR)은 Perkin Elmer 1600을 사용하여 KBr pellet 형태로 측정하였다. 고유점도 ([ $\eta$ ]) 측정은 Ubbelohde 점도계를 사용하였으며, 30 °C 항온조에 1,1,2,2-tetrachloroethane/phenol (1:1, v/v)을 용매로 사용하여 0.2 g/dL의 원 용액으로부터 농도를 변화시켜 측정하였다. 생성물의 액정전이온도를 측정하기 위하여 Mettler Toledo사의 DSC30을 사용하여 질소 분위기 하에서 10 °C/min의 속도로 가열 및 냉각하였다. 메소상의 종류는 Linkam TMS93 hot stage가 장착된 Zeiss의 편광 현미경을 사용하여 대기 중에서 가열 및 냉각을 하면서 시료의 상전이 변화 등을 관찰하여 조사한 광학조직에 의하여 판별하였다. 열적 안정성을 확인하기 위하여 Thermogravimetry (TG)을 공기 중에서 10 °C/min으로 조사하였다

### 2. 4,4'-Bis(9-hydroxynonyloxy)biphenyl (BP9)의 합성

500 mL 삼구플라스크에 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 60 mL 및 NaOH 3.6 g (0.09 mol)을 넣고 완전히 녹인후 질소 기류 하에서 4,4'-biphenol 5.58 g (0.03 mol)을 넣은 후 80 °C에서 1시간 동안 교반시켰다. 교반이 끝난 후 9-bromo-1-nonanol 20 g (0.09 mol)을 천천히 적가하였다. 적가가 끝난 후 반응물을 80 °C에서 20시간 환류 시킨 후, 실온까지 냉각시키고 차가운 증류수에 침전시켰다. 침전물을 여과하고 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/*N,N*-Dimethylformamide (DMF)=3/1 (v/v)로 재결정하여 얻은 생성물을 60 °C에서 12시간 진공 건조하였다. 수득물은 8.42 g (82%)이었으며, 녹는점은 163-165 °C였다. <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  1.37~1.75 (m, 28H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-), 3.42 (t, 4H, CH<sub>2</sub>OH),

3.98 (t, 4H,  $-\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 4.31 (t, 2H, OH), 6.98 (d, 4H, o-phenoxy), 7.44 (d, 4H, m-phenoxy). IR 스펙트럼 (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3280 (OH), 2920 and 2840 ( $\text{CH}_2$ ), 1610 and 1500 (aromatics), 1240 (C-O).

### 3. 폴리우레탄의 합성

본 연구에서 합성한 폴리우레탄의 대표적인 예로서 2,5-TDI/BP9 합성법은 다음과 같다. 삼구 플라스크에 건조된 DMF 20 mL와 BP9 1350 mg (2.87 mmol)을 넣고 질소 기류 하에서 이 용액을 60 °C까지 온도를 올린 후, 2,5-TDI 500 mg (2.87 mmol)을 20 mL의 DMF에 녹여 서서히 주입하고 반응물을 다시 80 °C에서 12 시간 동안 반응시켰다. 반응물을 상온으로 냉각시킨 후 과량의 메탄올에 침전시켜 부 반응물을 제거하였다. 생성된 침전물을 여과하여 생성물인 흰색 분말을 얻었으며 이것을 60 °C에서 12 시간 동안 진공 건조시켰다. 수득률은 95%였다.  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼 ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  1.20-1.76 (m, 28H), 2.06 (s, 3H), 4.01 (m, 8H), 6.97

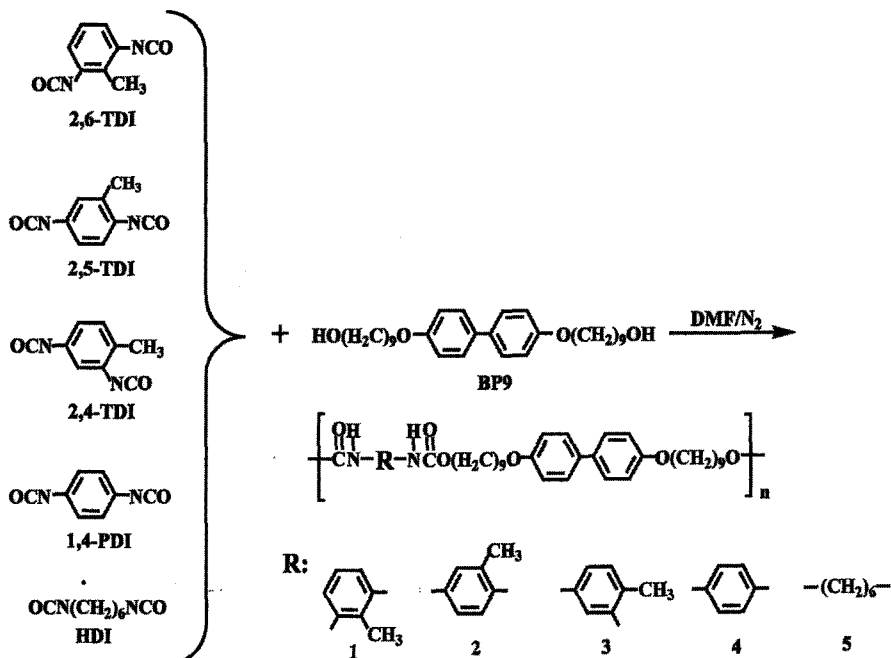
(d, 4H), 7.28 (m, 3H), 7.49 (d, 4H), 8.21 (s, 1H), 9.06 (s, 1H). IR 스펙트럼 (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3277 (NH), 1703 (C=O).

## III. 결과 및 고찰

### 1. 폴리우레탄의 합성 및 구조확인

폴리우레탄은 다음 Scheme 1에서와 같이 합성하였다. 최종 생성물 폴리우레탄은 액정성을 가지고 있는 단량체 BP9과 2,6-TDI, 2,5-TDI, 2,4-TDI, 1,4-PDI, 및 HDI의 중부가 반응을 통하여 합성하였다. 생성물의 구조는 FT-IR 및  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼으로 확인하였다. 반응조건, 수득률 및 고유점도는 Table 1에 나타내었다.

최종 생성물들은 FT-IR 및  $^1\text{H}$  NMR에 의해 구조를 확인하였다. Figure 1은 2,5-TDI/BP9의 FT-IR 스펙트럼인데, 3277  $\text{cm}^{-1}$ 에서 우레탄의 아미드기의 생성에 의한 NH로 인한 신축진동의 흡수 피크가 나타났다. 2916 및 2851  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $-\text{CH}_2-$ 의 굽힘



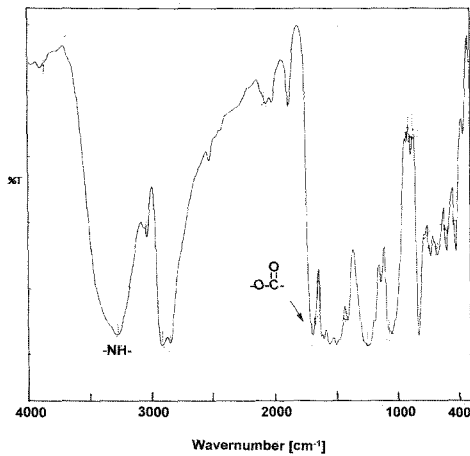
Scheme 1

**Table 1. Polyaddition Reaction of Five Different Diisocyanates with 4,4'-Bis(9-hydroxynonyloxy)bi-phenyl (BP9)<sup>a)</sup>**

Polyurethanes	BP9 mg (mmol)	Diisocyanates mg (mmol)	Yield (%)	$[\eta]^{b)}$ dL/g
2,6-TDI/BP9	1,350 (2.87)	500 (2.87)	93	0.36
2,5-TDI/BP9	1,350 (2.87)	500 (2.87)	95	0.41
2,4-TDI/BP9	1,350 (2.87)	500 (2.87)	89	0.28
1,4-PDI/BP9	1,350 (2.87)	459 (2.87)	93	0.53
HDI/BP9	1,350 (2.87)	459 (2.87)	87	0.31

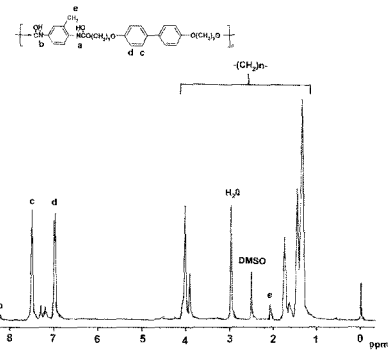
a) Solvent: DMF; Reaction time: 12hr.

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



**Figure 1. FT-IR spectrum of polyurethane 2,5-TDI/BP9.**

진동 그리고 1703  $\text{cm}^{-1}$ 에서는 아미드의 C=O에 기인하는 신축진동의 흡수 피이크가 나타났다. 보다 정확한 구조는 Figure 2의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼으로부터 구조를 확인 할 수 있었는데,  $\delta$ 8.21과 9.06 ppm 에서는 우레탄 결합에 해당하는 두개의 N-H 에 관한 흡수 피이크가 나타났으며,  $\delta$ 6.97, 7.28과 7.49 ppm에서 비페닐기 및 페닐기에 해당하는 피이크가 관찰되었으며,  $\delta$ 3.98과 4.01 ppm에서 -O-



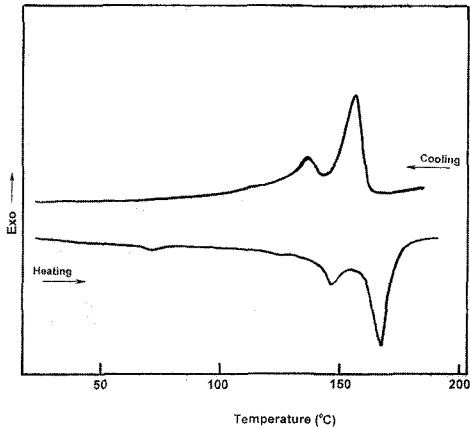
**Figure 2.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of polyurethane 2,5-TDI/BP9.**

붙어있는 메틸렌에 해당되는 피이크가, 1.20-1.76 ppm에서 나머지 메틸렌 사슬에 해당되는 피이크가 관찰되었으며,  $\delta$ 2.06 ppm에서는 페닐고리에 붙어 있는 메틸기에 해당하는 흡수 피이크와 수소의 적분비로부터 최종 생성물인 폴리우레탄의 구조를 확인하였으며, 다른 생성물도 이와 같은 방법으로 구조를 확인하였다.

**2. 폴리우레탄의 액정성 및 열적 특성**

합성된 단량체 BP9과 폴리우레탄의 열적 거동은 DSC에 의하여 조사되었고, 광학구조는 편광현미경으로 관찰하였다. BP9의 열적 거동에 관한 DSC 열분석도에서 가열과 냉각 시 유리전이온도 ( $T_g$ ) 및 각각 두 개의 액정전이와 관계되는 피이크를 보여주었다 (Figure 3). 가열 시 73 °C에서  $T_g$ 에 해당하는 피이크가 관찰되었으며 148 °C에서는 고체결정에서 액정전이에 해당하는 피이크를 보여주었고 167 °C에서는 액정에서 등방성액체 전이온도에 해당하는 하의 흡열 피이크를 보여 주었다. 냉각 시에는 두 개의 발열 피이크를 보여 주고 있는데, 158 °C에서 나타난 피이크는 등방성 액체에서 액정 전이에 해당하는 피이크이고, 137 °C에서 나타난 피이크는 액정에서 고체 결정 전이에 해당하는 피이크이다. 즉, BP9는 가열 및 냉각 시에 액정상을 형성하는 쌍방성 액정이었다. 이러한 현상은 편광현미경으로 관찰 할 수 있었으며, 스펙터 구조를 갖는 열방성 액정임을 확인 할 수 있었다.

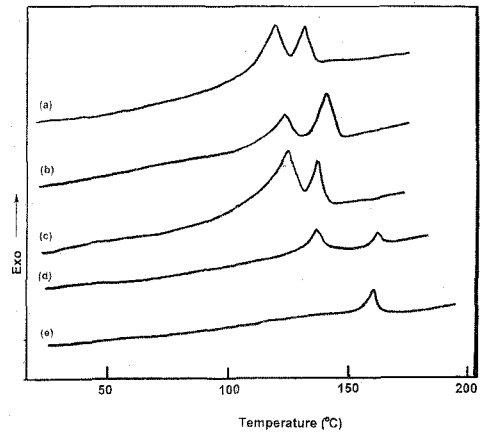
본 연구에서 합성한 다양한 종류의 폴리우레탄



**Figure 3.** DSC thermogram of BP9 on heating and cooling.

의 냉각 시의 DSC 열분석 결과를 Figure 4(a~e)에 나타내었다. 2,4-TDI/BP9(Figure 4a)는 냉각 시에 133 °C와 120 °C에서 두 개의 발열 피크가 나타났으며, 이들은 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 피크 및 액정에서 고체전이에 해당하는 피크로 확인되었다. 2,5-TDI/BP9 (Figure 4b)에서는 142 °C에서 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 피크와 124 °C에서 액정에서 고체전이에 해당하는 피크를 확인 할 수 있었다. 2,6-TDI/BP9에서는 등방성액체에서 액정전이에 해당하는 것과 액정에서 고체전이에 해당하는 피크가 136 °C, 126 °C에서 관찰되었다(Figure 4c). 그리고 HDI/BP9에서는 167 °C에서 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 피크와 141 °C에서 액정에서 고체전이에 해당하는 피크를 보여 주었다(Figure 4d). 그러나 1,4-PDI/BP9 (Figure 4e)에서는 161 °C에서는 등방성 액체에서 고체결정에 해당하는 피크만 보여주는 것으로 보아 액정이 아님을 알 수 있었고, 편광현미경상에서도 액정상을 전혀 관찰 할 수 없었다.<sup>14</sup> 폴리우레탄의 열적거동에 대하여 DSC와 편광현미경을 사용하여 조사한 결과를 Table 2에 나타내었다.

한편, 가열 시 열적 성질을 조사한 결과 2,4-TDI/BP9의 경우 129 °C와 148 °C, 2,6-TDI/BP9에서는 140 °C 및 151 °C에서 그리고, 2,5-TDI/BP9는 142 °C와 155 °C에서 융점에 해당되는 두 개의 흡



**Figure 4.** DSC thermograms of polyurethanes on cooling scan: (a) 2,4-TDI/BP9, (b) 2,5-TDI/BP9, (c) 2,6-TDI/BP9, (d) HDI/BP9, (e) 1,4-PDI/BP9. The cooling rate was 10 °C/min.

열 피크를 보여 주었다. 이것은 고체에서 등방성 액체로의 전이에 해당하는 피크로서, 고체에서 액정전이에 해당하는 전이 피크는 관찰되지 않았다. 즉, 이들 폴리우레탄들은 가열 시에 액정상을 형성치 못하다가 냉각 시에 액정상을 형성하는 단방성 액정으로 확인되었다. 그러나 HDI/BP9에서는 147 °C 및 155 °C에서 고체결정에서 액정으로 전이에 해당하는 피크와 액정에서 등방성 액체로의 전이에 해당하는 두 개의 흡열 피크를 보여 쌍방성 액정임이 확인되었다. 최근에, Stenhouse 및 Lee는 2,4-TDI, 2,5-TDI, 2,6-TDI와 여러 종류의 다올을 공중합 할 경우 혼합비에 따라서 단방성 및 쌍방성 액정을 나타냄을 보고하였다.<sup>12,14</sup> 이것은 구조적으로 치환된 메틸기 및 유연 격자가 액정성의 형성에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 편광현미경으로도 확인 할 수 있었으며, 또한, 이들의 액정상은 모두 네마틱상임을 확인 할 수 있었다. 그러나 1,4-PDI/BP9은 160 °C에서 흡열에 관한 한개의 피크를 보여주는데 이는 가열 시에 고체결정에서 등방성액체로의 전이만 보여주었으며, 냉각 시에 160 °C 등방성 액체에서 고체결정으로의 전이에 해당하는 하나의 발열 피크만을 보여 주는 것으로 봐서 액정이 아님을 알 수 있었고, 편광현미경에서도 액정상을 전혀 확인 할

**Table 2. Thermal Properties of Polyurethane<sup>a)</sup>**

Polyurethane	Phase transition temperature 2nd cooling						Phase transition temperature 2nd heating					
	$T_{I-LC}$ <sup>b)</sup>	$T_{LC-K}$	$T_{I-K}$	$\Delta H_{I-LC}$	$\Delta H_{LC-K}$	$T_g$ <sup>c)</sup>	$T_{m1}$	$T_{m2}$	$T_{LC-I}$	$\Delta H_{m1}$	$\Delta H_{m2}$	$\Delta H_I$
	°C	°C	°C	J/g	J/g	°C	°C	°C	°C	J/g	J/g	J/g
2,6-TDI/BP9	136	126	-	9.2	15.1	98	140	151	-	19.4	3.3	-
2,5-TDI/BP9	142	124	-	10.7	3.7	97	142	155	-	1.3	9.4	-
2,4-TDI/BP9	133 <sup>a)</sup>	120	-	10.2	11.7	100	129	148	-	8.4	6.5	-
1,4-PDI/BP9	-	-	161	-	-	115	160	-	-	16.0	-	-
HDI/BP9	167	141	-	1.6	5.4	98	147	-	155	8.0	-	9.8

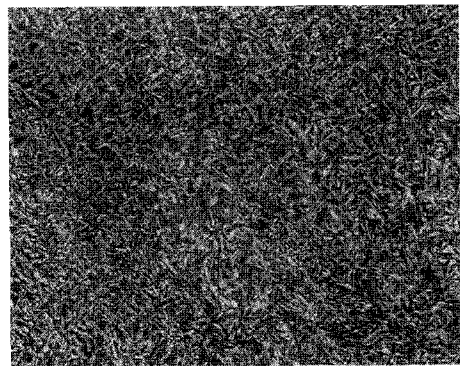
a) Determined by DSC at heating or cooling of rate of 10°C/min under a nitrogen atmosphere.

b) Determined by polarized microscopic observation.

c) Determined in the first heating scan of DSC.

수 없었다.

폴리우레탄이 형성하는 액정상의 종류 및 열전 이 과정을 가열판이 부착된 편광현미경을 사용하여 광학구조로부터 판별하였다. 가열 시 2,4-TDI/BP9, 2,5-TDI/BP9, 2,6-TDI/BP9, 1,4-PDI/BP9에서는 어떠한 종류의 액정상도 형성하지 않았다. 그러나 1,4-PDI/BP9를 제외한 나머지 폴리우레탄에서는 냉각 시에는 액정 영역에서 시료를 살짝 문질러주어 외부 응력을 가하면 앞에서 보고한 것과 같은 형태의 네마틱상 액정상이 나타났으며, HDI/BP9에서는 가열 및 냉각시 모두 액정상을 나타내는 쌍방성 액정이 관찰되었다.<sup>14</sup> 따라서 이들의 구조와 액정성간의 상관관계를 살펴본 결과 1,4-PDI/BP9를 제외한 나머지 폴리우레탄에서는 쌍방성 혹은 단방성 액정이었다. 즉, 페닐에 메틸 치환기가 도입되지 않은 1,4-PDI/BP9에서는 액정을 형성하지 못하였다. 그러나 메틸 치환기가 도입된 나머지 폴리우레탄에서는 rigid core에 대한 유연성을 부가하므로 녹는점을 낮추고, 안정된 분자 배열을 유지시켜 액정형성에 도움을 주는 것으로 생각되며, 단방성 액정 형성을 가능케 하였고 구조적으로 유연격자를 도입시킨 HDI/BP9에서는 쌍방성 액정이 관찰되었다. Figure 5는 Figure 3 및 Table 2에 나타나는 액정상의 전이온도 구간에서 편광현미경으로 관찰한 단량체 BP9 (A)과 중합체 HDI/BP9 (B)의 액정



(a)



(b)

**Figure 5.** Optical microscopic textures of (a) BP9 at 140 °C, and (b) HDI/BP9 at 150 °C on cooling.

사진을 나타내고 있다. BP9는 냉각 시 관찰한 결과 focal-conic 구조를 갖는 스멕틱 구조를 보였으며, HDI/BP9의 경우 냉각 시 160 °C에서 시료를 살짝 문질러주어 외부 응력을 가했을 때 네마틱상을 형성하였다. 치환기로 메틸기를 도입하지 않은 구조에는 페닐에 메틸기를 도입한 구조보다 강직하기 때문에 오히려 액정성의 열안정성을 감소시키는 경향을 보여 주었다. 또한, 페닐에 메틸기 및 유연격자를 도입시킨 폴리우레탄에서는 강직 부분에 유연성을 부가하므로 안정한 분자배열을 유지시켜 액정형성에 도움을 주는 것으로 판단된다.

폴리우레탄의 열적 안정성을 조사하기 위하여 중량 감소 5%에 관한 것을 TG로 측정하였다. 페닐에 메틸 치환기가 도입된 2,4-TDI/BP9, 2,5-TDI/BP9와 2,6-TDI/BP9는 285 °C, 318 °C와 315 °C에서 열분해가 일어났으며, 페닐에 메틸 치환기가 도입되지 않은 1,4-PDI/BP9에서는 분해온도가 330 °C로서 열적 안정성이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 치환기가 없고 유연 격자만 가지고 있는 HDI/BP9에서는 열분해 온도가 268 °C로서 오히려 다른 폴리우레탄 보다 낮은 열적 안정성을 보였다. 이러한 결과는 구조적으로 메틸 치환기 및 유연격자가 열적 안정성에 기여하는 것으로 생각된다.

#### IV. 결 론

BP9와 여러 종류의 diisocyanate를 반응 시켜 새로운 형태의 액정폴리우레탄을 합성하여 구조 확인 및 액정상의 열안정성에 관하여 조사하였다. 단량체 BP9는 가열 및 냉각 시 액정상을 형성하는 쌍방성 액정이었다. 폴리우레탄은 페닐에 메틸 치환기가 도입되지 않은 1,4-PDI/BP9의 경우 액정상을 형성하지 못하였지만 치환기로서 메틸기가 도입된 것은 냉각 시에만 액정상을 형성하는 단방성 액정을 관찰할 수 있었다. 그리고 구조적으로 유연 격자를 도입시킨 HDI/BP9에서는 쌍방성 액정이 관찰되었다. 이와 같은 현상들은 구조적으로 치환기 및 유연성을 가진 분자 형태가 액정 형성에 영향을 주는 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 동의대학교 교내연구비(2005AA174)로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. Salamone, "Polymetric Materials", ed. by C. D. Eisenbach, p. 6957, Boca Raton, New York, 1996.
2. P. J. Collings, "Liquid crystals", ed. by P. J. Collings, p. 3, Princeton University Press, 1990.
3. P. J. Collings, M. Hird, "Introduction to Liquid crystals", Taylor & Francis Ltd, London, 1997.
4. J. I. Jin, S. Antoun, C. Ober, and R. W. Lenz, "Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters with Rigid or Flexible Spacer Groups", *Polym. J.*, **12**, 132 (1980).
5. T. Uryu and T. Kato, "Solid-State Cross polarization/Magic Angle Spinning <sup>13</sup>C NMR Study of Thermotropic Aromatic Polyester Containing a Flexible Spacer in The Main Chain", *Macromolecules*, **21**, 378 (1988).
6. H. S. Lee, W. H. Jung, W. N. Kim, and J. C. Hyun, "Properties of Blends of Polycarbonate and Thermotropic Liquid Crystalline Polymer", *Polymer (Korea)*, **29**, 813 (1996).
7. W. Mormann and M. Brahm, "Polymers from Multifunctional Isocyanates", *Macromolecules*, **24**, 1096 (1991).
8. P. Penczek, K. C. Frisch, B. Szczepaniak, and E. Rudnik, "Synthesis and Properties of Liquid Crystalline Polyurethanes", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1211 (1993).
9. C. H. Lin, J. F. Kuo, and C. Y. Chen, "Synthesis and mesomorphism of thermotropic liquid crystalline polyurethanes based on meta-diisocyanates with 4,4'-bis(ω-hydroxyalkoxy)biphenyls", *Eur. Polym. J.*, **36**, 1183 (2000).
10. K. Iimura, N. Koide, H. Tanabe, and M. Takeda, "Syntheses of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers", *Makromol. Chem.*, **182**, 2569 (1981).
11. M. Tanaka and T. Nakaya, "Liquid crystalline Polyurethanes", *Makromol. Chem.*, **187**, 2345 (1986).

12. P. J. Stenhouse, E. M. Valles, S. W. Kantor, and W. J. MacKnight, "Thermal and Rheological Properties of a Liquid-Crystalline Polyurethane", *Macromolecules*, **22**, 1467 (1989).
13. J. B. Lee, T. Kato, T. Yoshida, and T. Uryu, "Synthesis and Liquid Crystalline Properties of Thermotropic Polyurethanes Prepared from 1,4-Diisocyanates and 4,4'-Bis(o-hydroxyalkoxy)biphenyls", *Macromolecules*, **26**, 4989 (1993)
14. J. B. Lee, T. Kato, S. Ujiiie, K. Iimura, and T. Uryu, "Thermotropic Polyurethanes Prepared from 2,5-Tolylene Diisocyanates and 1,4-Bis(o-hydroxyalkoxy)benzenes Containing No Mesogenic Unit", *Macromolecules*, **28**, 2165 (1995).
15. D. J. Lee, J. B. Lee, N. Koide, E. Akiyama, and T. Uryu, "Liquid Crystallinity of Thermotropic Paratype Home- and Copolyurethanes containing Biphenylene Mesogen and Their Blends", *Macromolecules*, **31**, 975 (1998).
16. H. M. Jeong, J. B. Lee, S. Y. Lee, and B. K. Kim, "Shape Memory Polyurethane Containing Mesogenic Moiety", *J. of Mat. Sci.*, **35**, 279 (2000).
17. J. B. Lee, "Thermal Properties of Liquid-Crystalline Polyurethanes Containing Biphenylene Mesogenic Unit", *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 338 (2000).
18. J. B. Lee, "The Effect of Substituents on the Liquid Crystalline Behavior of Polyurethanes", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 649 (2001).
19. J. B. Lee, "Synthesis and Properties of Biphenylene Mesogen Containing 4,4'-bis(o-hydroxyalkoxy)biphenyls", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 654 (2002).