Appl. Chem. Eng., Vol. 26, No. 4, August 2015, 445-451
http://dx.doi.org/10.14478/ace.2015.1052

Article

연결기가 반 유연성 액정중합체의 물성에 미치는 영향

박종률 · 윤두수* · 방문수†

공주대학교 신소재공학부, *조선이공대학교 생명환경화공과
(2015년 4월 15일 접수, 2015년 5월 12일 심사, 2015년 5월 17일 채택)

Effect of Linkage Groups on the Properties of Semi-flexible Liquid Crystalline Polymers

Jong-Ryul Park, Doo-Soo Yoon*, and Moon-Soo Bang†

Division of Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 331-717, Korea
**Dept. of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Chosun College of Science & Technology, Gwangju 501-744, Korea*
(Received April 15, 2015; Revised May 12, 2015; Accepted May 17, 2015)

초 록

주사슬에 메소젠기와 유연격자로써 옥타메틸렌기를 포함하고 있는 반 유연성 액정중합체가 용액 중축합반응에 의하여 합성되었다. 중합체의 메소젠기는 에스터와 케톤, 에터, 설파이드, 메틸렌, 설폰, 또는 아이소프로필리덴기들에 의해 결합된 4개의 방향족고리로 되어 있다. 본 논문에서는, 메소젠기의 가운데 연결기가 중합체의 물성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 합성된 중합체의 구조와 성질은 ^{1}H-NMR, FT-IR, DSC, TGA, XRD, POM에 의하여 조사되었으며, 그 결과에 의하면, 굽은 구조의 연결기를 가지고 있는 중합체들은 낮은 열전이온도, 좁은 액정상 온도구간, 약한 액정성, 그리고 유기용매에 대한 좋은 용해성을 보여 주었고, 벌크한 연결기를 갖는 중합체들은 무정형 중합체로서 높은 유리전이온도(T_g)를 나타내었다.

Abstract

Semi-flexible liquid crystalline polymers containing a mesogenic group and an octamethylene flexible spacer in the main chain were synthesized by solution polycondensation. The mesogenic group in the polymer consists of four aromatic rings connected by ester and ketone, ether, sulfide, methylene, sulfone, or isopropylidene linkage groups. This paper discusses effects of the central linker of the mesogenic group on polymer properties. The structures and properties of synthesized polymers were investigated by ^{1}H-NMR, FT-IR, differential scanning calorimeter (DSC), thermogravimetric analyzer (TGA), X-ray diffractometer (XRD), and polarizing optical microscope (POM). Polymers having bent linkage groups exhibited low thermal transition temperatures, narrow mesophase temperature ranges, low liquid crystallinity, and good solubilities in organic solvents, while those having bulky linkage groups were amorphous and exhibited high glass transition temperatures.

Keywords: *aromatic, flexible spacer, linkage group, liquid crystalline polymer, mesogenic unit*

1. 서 론

지금까지 열적으로나 화학적으로 안정한 고분자 재료의 개발을 위하여 많은 연구가 진행되어 오고 있으며, 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 고분자의 예로서 ester, amide, ether, ketone, sulfone, sulfide 등과 같은 연결기들이 단독으로 되어 있거나 조합되어 있는 전방향족 고분자(wholly aromatic polymers) 재료들을 들 수 있다. 특히, 네마틱 액정상을 갖는 중합체들은 강직한 분자구조와 강력한 분자간 인력으로 인하여 기계적, 열적 성질이 우수하고, 가공 시 용융점도가 낮고 분자사슬의 배향성이 좋아 고성능의 엔지니어링 플라스틱재료로서 사용되고 있다. 그러나 이 중합체들은 용매에 대한 용해성이 낮고, 유리전이온도(T_g)나 용융전이온도(T_m)가 높아 가공에 어려운 문제점들을 안고 있다.

따라서 많은 연구진은 전방향족 고분자의 우수한 물성은 가능한 한 그대로 유지되면서 가공성을 개선하기 위한 방법으로, 고분자사슬의 유연성을 증가시키거나 분자간 인력을 감소시킬 수 있도록 분자구조를 설계하고 합성하여 왔다. 이에 대한 연구로서, 분자들 간의 규칙적인 배열과 분자간 인력을 감소시키는 방법으로써 중합체 사슬에 유연한 그룹, 벌키한 치환기, 또는 굽은 메소젠기를 도입하여 사슬의 대칭성, 규칙성, 선형성을 파괴시켜 중합체들이 용해 또는 용융이 가능하도록 하는 것이다[1-8]. 또한, 열방성 액정중합체(thermotropic liquid crystalline polymer, TLCP)의 안정한 가공을 위해서는 액정상의 안정성 역시 매우 중요하다. Corradini와 Vacetello[9]에 의하면 액정상의 안정성은 분자사슬의 강직성에 의존하기 때문에 긴 메소젠 단위를 갖는 경우가 유리하지만, 중합체의 안정한 용융을 위해서는 유연격자의

† Corresponding Author: Kongju National University, Division of Advanced Materials Science and Engineering, Cheonan 331-717, Korea
Tel: +82-41-521-9394 e-mail: msbang@kongju.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2014 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

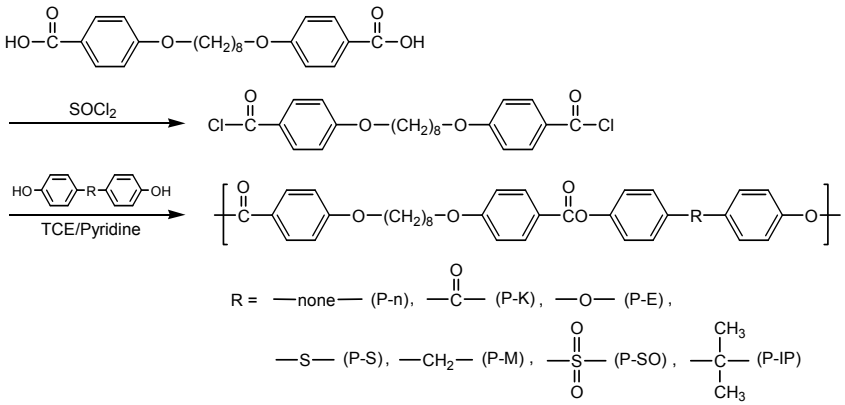


Figure 1. Synthesis routes of polymers.

길이 또한 길어야 함을 보고하였다. 강직그룹의 길이를 유지한 채 T_m을 낮추기 위한 또 다른 방법 중의 하나는 중합체 사슬의 직선성을 낮추는 것이다. Roviello와 Sirigu[10]의 연구결과에 의하면 중합체 사슬의 연결기를 일정 비율의 유연한 연결기로 대체하면 사슬의 선형성이 낮아지고 유연성이 부가되어 T_m을 효과적으로 낮출 수 있음을 제안하였다. 이처럼 액정중합체의 연결기와 관련된 연구에서 Khan 등[11]과 M. Talukdar 등[12]은 TLCP에서 에스터 연결기를 아마이드 연결기로 대체하였을 때, 아마이드기가 중합체의 액정상을 더 안정화시켰으며, 수소결합으로 인하여 전이온도가 높아졌음을 보고하였다. 그리고 메소젠과 유연격자 사이의 연결기로서 에터 연결기를 갖는 중합체가 에스터 연결기를 갖는 중합체보다 더 높은 T_m을 나타내었으며, 특히 황이 포함된 연결기가 도입된 방향족 중합체들은 가공성, 열저항성, 용해성이 향상됨을 보고하였다[13-15]. Jin 등[16]은 치환기를 갖는 하이드로퀴논과 테레프탈산을 단위체로 중합한 폴리에스테르에서 하이드로퀴논 단위체를 다양한 연결기를 갖는 비스페놀로 대체하였을 때 두 페닐렌기를 잇는 연결구조의 굽은 정도와 평면구조가 액정성을 파괴시키는 요인임을 보고하였다.

본 연구에서는 강직구조로서 방향족 고리를 가지며, 유연격자로서 메틸렌기를 갖는 반 유연성 중합체를 설계하고, 강직구조의 가운데에 각각 다른 연결기들을 갖는 중합체들을 합성하여, 이들 연결기가 중합체의 열전이온도, 용해도, 결정성, 액정성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 기기

본 연구에서 사용된 시약인 에틸-4-하이드록시벤조에이트, 1,8-다이브로모옥테인, 피리딘, 1,1,2,2-테트라클로로에테인(TCE)은 Aldrich사 제품을, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 에터, 4,4'-다이하이드록시 벤조페논, 4,4'-다이하이드록시다이페닐 메테인, 비스(4-하이드록시페닐)설파이드, 비스(4-하이드록시페닐)설폰, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인, 4,4'-바이페놀은 TCI사 제품을 구입하여 정제과정을 거치지 않고 그대로 사용하였으며, 염화티오닐은 트리페닐포스파이트와 2 h 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

합성된 화합물과 중합체의 구조분석은 IR spectrometer (Perkin Elmer Spectrum 1000)와 ^{1}H-NMR spectrometer (JEOL JNM-AL 300)로, 열분석은 differential scanning calorimeter (DSC, TA DSC Q20), thermogravimetric analyzer (TGA, TA TGA Q50), mp 측정기(Fisher Scientific Co.)로, 액정성 및 결정성 조사는 hot stage (Linkam TP92)가 장착된 polarizing optical microscope (POM, Olympus BX41)과 X-ray diffractometer (XRD, Rigaku AX2500)를 이용하였다.

2.2. 단위체 및 중합체의 합성

본 연구에서 사용된 단위체인 4,4'-디카르복시-1,8-디페녹시옥테인의 합성은 Griffine과 Havens의 방법[17]에 의하여 합성하였고, 중합체의 합성은 용액중합법으로 아래의 Figure 1의 합성 경로에 따라 행하였으며, TCE/피리딘을 용매로 사용하였다. 합성된 중합체들의 명명은 분자 내의 강직구조의 가운데 위치한 연결기(R)의 종류를 기준으로 하여 표기하였으며, 연결기가 없는 즉, 강직사슬 내에 바이페닐렌 구조를 갖는 중합체는 P-n으로, 연결기 -C=O를 갖는 중합체는 P-K, -O-는 P-E, -S-는 P-S, $-CH_2-$는 P-M, $-S(=O)_2-$는 P-SO, $-C(CH_3)_2-$는 P-IP로 명명하였다. 이들 중 에터 연결기를 갖는 중합체 P-E의 합성방법을 예를 들어 기술하면 다음과 같다.

100 mL 가지달린 반응기에 4,4'-다이카르복시-1,8-다이페녹시옥테인 1 g (2.587×10^{-3} mol)과 $SOCl_2$ 3 mL를 넣어 2 h 동안 환류시키고, 과량의 $SOCl_2$를 감압하에서 제거한 후, TCE 3 mL를 가하여 용해시킨다. 또 다른 용기에, 미리 준비되어 있는 4,4'-다이하이드록시다이페닐 에터 0.523 g (2.587×10^{-3} mol)이 TCE/피리딘 (= 7 mL/1 mL)에 용해되어 있는 용액을 적하깔대기를 이용하여 실온의 반응기 속으로 천천히 떨어뜨리면서 반응시키고, 기름중탕의 온도를 80 ℃로 올리고 10 h 동안 반응시킨다. 반응이 끝난 후 반응물을 메틸알코올에 부어 침전을 생성시키고, 메틸알코올과 증류수로 수회 세척하고, 아세톤을 사용하여 24 h 동안 속슬렛하여 실온의 진공건조기에서 24 h 동안 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중합체의 합성 및 구조확인

중합체의 합성은 TCE/피리딘 혼합용매 중에서 합성되었으며 단위체가 모두 첨가된 초기에는 점성이 낮은 균일한 용액상태였으나 시간이 지나면서 반응물의 점성이 커지기 시작하였다. 중합반응시간을 결정하기 위하여 반응 후 4 h 이후부터 매시간 소량의 반응물을 채취하여 IR 측정을 통하여 미반응 카르복실산기와 하이드록시기의 존재를 확인하였다. 두 작용기를 나타내는 피이크들은 반응시간이 지남에 따라 점차 감소되다가 10 h 이후부터는 거의 변화를 보이지 않음으로써, 모든 중합체의 반응시간을 10 h로 정하여 중합을 진행하였다.

Table 1. Yields and Inherent Viscosities of Polymers

polymers	yield (%)	η_{inh}[a] (dL/g)
P-n	88	0.87[b]
P-K	86	0.79
P-E	87	0.49
P-S	79	0.52
P-M	93	0.76
P-SO	94	0.69
P-IP	96	0.98

[a] Inherent viscosities were measured at a concentration of 0.5 g/dL in a TCE at 25 ℃. [b] The value was measured at a concentration of 0.5 g/dL in a TCE/phenol/*p*-chlorophenol (40 : 30 : 30 = v/v/v) at 25 ℃.

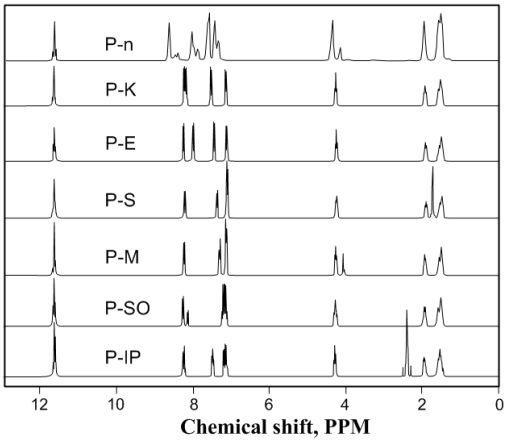


Figure 2. ^{1}H-NMR spectra of polymers (CF_3COOD).

Table 1에 합성된 중합체들의 수득율과 용액점성도의 값을 나타내었다. 중합체들의 수득율은 79~96%이었으며, 용매로서 TCE 또는 TCE/페놀/*p*-클로로페놀(40 : 30 : 30 = v/v/v)을 사용하여 25 ℃에서 Ubbelohde 점도계로 측정된 고유점성도 값은 0.49~0.98 dL/g을 나타내었다. 중합체들 중, 에터기를 갖는 P-E가 가장 낮은 0.49 dL/g의 값을, 아이소프로필리덴(isopropylidene)기를 갖는 P-IP가 0.98 dL/g으로서 가장 큰 값을 나타내었다. 합성된 중합체들은 분자 내의 4개의 페닐렌 고리 사이에 있는 연결기 중, 가운데 위치한 한 곳만을 제외하고 모두 같은 구조로 되어 있으므로 중합체들의 용액점성도의 크기를 비교해 봄으로써 중합도의 상대적인 크기를 대략적으로 예측해 볼 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 에터기를 갖는 중합체 P-E가 가장 낮은 중합도를, 아이소프로필리덴기를 갖는 P-IP가 가장 높은 중합도로 합성되었을 것으로 예상된다.

합성된 중합체들은 IR과 ^{1}H-NMR 분석을 통하여 합성을 확인하였다. IR (KBr, ν_{max}, cm^{-1}) 스펙트라의 측정 결과, 단위체에 존재하는 O-H와 카르복실산의 C=O기의 피이크가 거의 관찰되지 않고, 새로이 생성된 에스터의 C=O 피이크가 1730에서 관찰됨으로써 중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 각 중합체들의 특징적인 연결기의 피이크로써, 중합체 P-K의 Ar-C=O는 1155, P-E의 Ar-O가 1255, P-S의 Ar-S가 691, P-M의 Ar-CH_2가 1472, P-SO의 -S=O가 1150, P-IP의 Ar-C-CH_3가 1161에서 각각의 피이크를 확인할 수 있다.

Figure 2의 ^{1}H-NMR (CF_3COOD, ppm) 스펙트라를 살펴보면, 1.4~1.8 (12H, -CH_2-), 4.1 (4H, -OCH_2-), 7.0~7.3 (4H, O-Ar), 7.9 (4H, C(C=O)O-Ar), 8.1 (4H, OC(=O)-Ar)의 피이크는 모든 중합체에서 공통적으로 관찰되었으며, 각 중합체들의 특징적인 프로톤의 chemical shift로서 P-K의 8.0~8.1 (4H, Ar-C(=O)-Ar), P-E의 7.3 (4H, Ar-O-Ar), P-S의 6.9 (4H, S-Ar), P-M의 3.9 (2H, Ar-CH_2-Ar), 7.0 (4H, CH_2-Ar), P-SO의 7.0~7.1 (4H, (S(=O)-Ar), P-IP의 2.2~2.3 (6H, C-CH_3), 7.0 (4H, Ar-C-Ar)에서 각각의 피이크를 확인할 수 있었다.

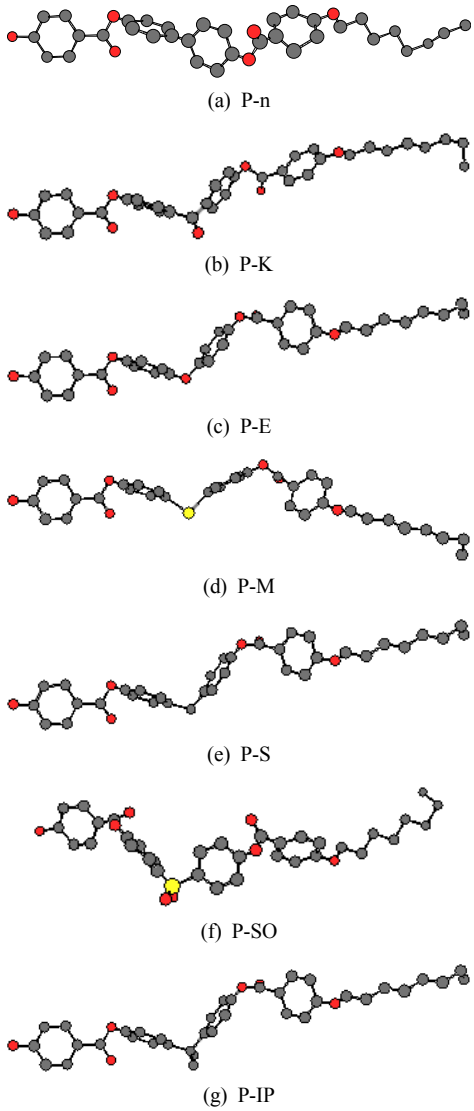


Figure 3. Minimum energy conformations of the repeating unit in polymers.

3.2. 중합체의 구조와 용해도 조사

Figure 3은 중합체 사슬의 선형성과 평면성을 알아보기 위하여, 본 연구에서 합성된 중합체 반복구조단위의 3차원입체배열을 CambridgeSoft 사의 CS Chem3D Pro 프로그램을 이용하여 나타내었다. 합성된 중합체들은 분자 내에 4개의 페닐렌기가 연결기들에 의해 연이어 진 강직구조를 포함하고 있으며, 강직구조 내의 연결기들 중, 가운데 위치한 하나의 연결기만 다른 종류를 갖도록 설계하여 이 연결기가 중합체의 성질에 미치는 영향이 조사되었다. 연결기가 없는 중합체 P-n을 제외하고, 각 중합체들의 강직그룹의 선형성의 크기는 연결기의 중심 원자

Table 2. Solubilities[a] of Polymers

Polymers	THF	DMF	DMAc	$CHCl_3$	Pyridine	NMP	DMSO	TCE	H_2SO_4
P-n	×	×	×	×	△	◯	△	×	◯
P-K	×	×	×	×	△	×	×	◯	◯
P-E	△	△	◯	△	◯	◯	◯	◯	◯
P-S	◯	◯	◯	◯	◯	◯	◯	◯	◯
P-M	◯	◯	◯	◯	◯	◯	◯	◯	◯
P-SO	×	◯	◯	◯	◯	◯	◯	◯	◯
P-IP	×	×	◯	◯	◯	◯	◯	◯	◯

[a] ◯ : Soluble on heating
△ : Partially soluble on heating
× : Insoluble.

Table 3. Thermal Properties of Polymers[a]

Polymers	T_g (℃)	T_m (℃)	T_i (℃)	ΔH_m (J/g)	ΔH_i (J/g)	LC Phase
P-n	60	238	-[b]	0.8	-	Nematic
P-K	72	247	253	23.3	0.9	Nematic
P-E	60	212	225	7.7	7.4	Nematic
P-S	57	166	172[c]	14.8	-	Nematic
P-M	61	161	170	4.5	9.0	Nematic
P-SO	118	-	-	-	-	
P-IP	98	-	-	-	-	

[a] The values were observed on 2nd heating DSC thermograms
[b] The degradation occurred first than isotropic transition
[c] The value was measured by POM

와 양쪽에 결합되어 있는 페닐렌 고리 사이의 결합각을 통하여 예측할 수 있으며, 그 결합각은 중합체 P-K의 C-C(=O)-C는 122.1°, P-E의 C-O-C는 114.6°, P-S의 C-S-C는 102.2°, P-M의 C-CH_2-C는 111.2°, P-SO의 C-S(=O)$_2$-C는 109.6°, P-IP의 C-C(CH_3)$_2$-C, 107.8°로 확인되었다. 중합체들 중 케톤기를 갖는 P-K 중합체가 가장 큰 선형성을 보였고, 설파이드기를 갖는 P-S 중합체가 가장 굽은 구조를 하고 있으며, 나머지 중합체들은 비슷한 선형성을 유지하고 있음을 알 수 있다. 그리고 중합체들 중, P-SO의 설폰기와 P-IP의 아이소프로필리덴기는 다른 연결기들과는 달리 벌키한 구조로 인하여 중합체의 물성에 많은 영향을 미칠 것으로 판단된다.

Table 2는 합성된 중합체들의 용해도 측정 결과를 나타내었다. 측정에 사용된 용매는 비극성용매로써 클로로포름과 테트라클로로에테인(TCE), 비양성자극성용매로써 피리딘, 테트라하이드로퓨란(THF), 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸아세트아마이드(DMAc), 다이메틸설폭사이드(DMSO), 1-메틸-2-피롤리디논(NMP)을, 양성자성용매로써 황산을 사용하였다.

중합체 P-n의 경우 다른 중합체와는 달리 연결기가 없는 바이페닐렌 구조로 되어 있어 더 큰 사슬의 강직성과 선형성을 가지고 있어서 중합체들 중, 가장 낮은 용해성을 나타내고 있다. 연결기가 있는 중합체들 중에서는 중합체 P-K가 큰 선형성과 높은 결정화도로 인하여 가장 낮은 용해성을 나타내었으며, 연결기에 황을 함유하고 있는 중합체 P-S와 P-SO는 설파이드기와 설폰기의 낮은 선형성과 설폰기의 벌키한 구조로 인하여 상대적으로 큰 용해성을 나타내는 것으로 보인다.

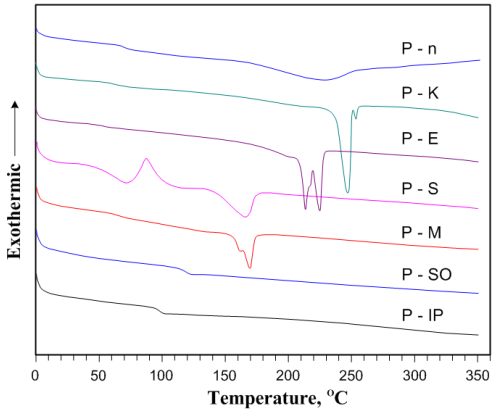


Figure 4. DSC 2nd heating thermograms of polymers.

3.3. 중합체의 열적 성질

일반적으로 중합체 내의 연결기의 구조가 중합체의 물성에 미치는 영향으로써, 연결기의 결합각이나 입체장애, 극성을 들 수 있으며, 이들은 분자 사슬 간의 규칙적인 배열과 분자간 인력에 영향을 주어 결과적으로 중합체들의 결정성이나 열적 성질을 변화시킨다.

Figure 4와 Table 3은 중합체들의 DSC 2차 열곡선과 이로부터 얻어진 열역학적인 데이터를 정리한 표로써, T_m 피이크의 존재여부로부터 중합체 P-n, P-K, P-E, P-S, P-M은 결정성 중합체이고, 중합체 P-SO와 P-IP는 용융 후 냉각과정에서 결정화 피이크가 나타나지 않았고, 2차 가열곡선에서 cold crystallization 피이크나 T_m 피이크가 나타나지 않

Table 4. TGA Data of Polymers

Polymers	T_d^a (℃)	W_t^b (%)
P-n	342	15.2
P-K	346	15.0
P-E	373	14.2
P-S	332	10.3
P-M	389	14.4
P-SO	365	7.7
P-IP	402	12.1

[a] Initial 5% weight loss temperature
[b] Weight percent of residue at 700 ℃

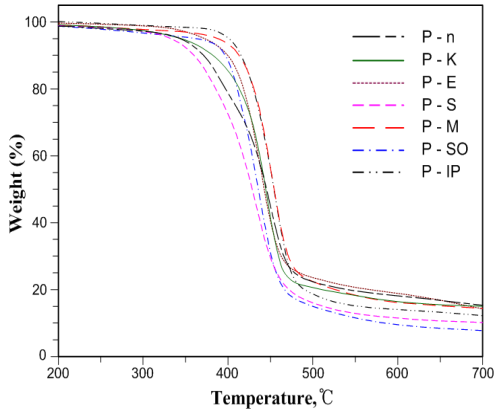


Figure 5. TGA thermograms of polymers.

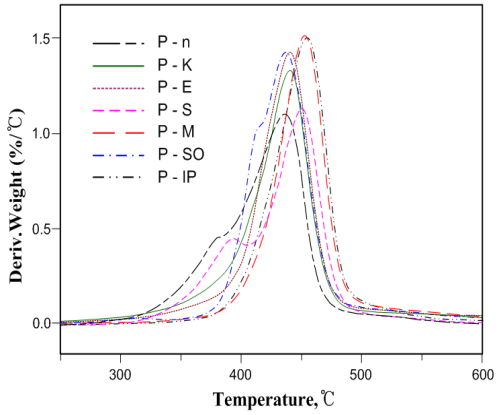
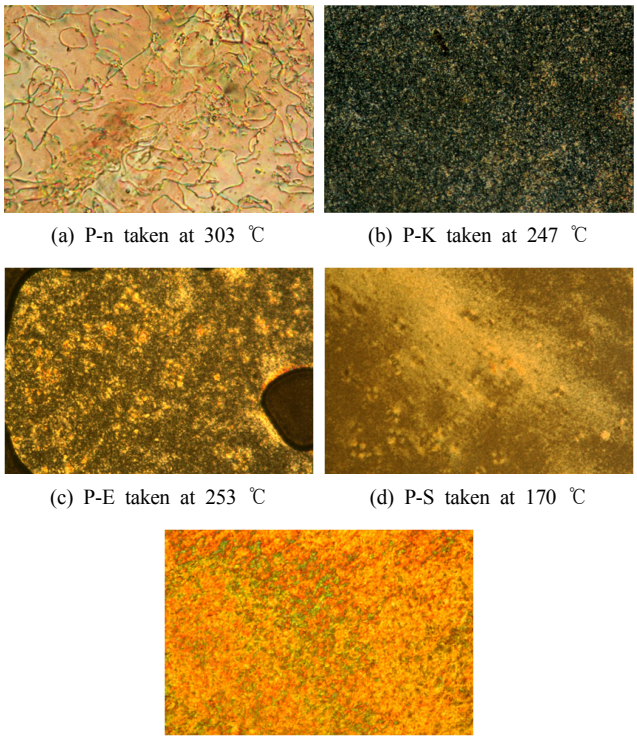


Figure 6. DTG curves of polymers.

음으로써 무정형 중합체임을 확인할 수 있었다.

중합체들의 T_g를 살펴보면, 결정성 중합체들은 57~72 ℃의 T_g를 나타내었고, 중합체 P-SO와 P-IP는 118 ℃와 98 ℃에서 열곡선의 기울기의 변화가 큰 T_g를 보여 주고 있으며, 결정성 중합체들에 비하여 높은 T_g를 나타내었다. 이는 중합체의 벌키한 연결기로 인하여 분자사슬의 회전운동이 방해를 받기 때문으로 보인다.

2차 가열곡선에서 흡열 피이크를 갖는 중합체 중, P-n과 P-S는 넓은 온도 구간을 갖는 단일 피이크를, P-K, P-E, P-M은 두 개의 흡열 피이크가 중첩되어 있거나 좁은 온도간격으로 분리되어 있는 것을 볼 수 있다. 이 중합체들의 열전이 거동을 mp 측정기와 편광현미경을 통하



(a) P-n taken at 303 ℃ (b) P-K taken at 247 ℃

(c) P-E taken at 253 ℃ (d) P-S taken at 170 ℃

(e) P-M taken at 167 ℃

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

여 확인해 본 결과, P-n과 P-S는 흡열 피이크의 온도구간 내에서, P-K, P-E, P-M은 두 피이크의 온도구간 내에서 stiropalescence와 복굴절 현상이 관찰됨으로써, T_m과 등방성 전이온도(T_i) 피이크들이 중첩되어 있거나 좁은 온도간격으로 분리되어 있음을 알 수 있다. 이로써, 중합체 P-n, P-K, P-E, P-S, P-M은 각각 80, 6, 12, 6, 9 ℃의 액정상 온도구간($\triangle T=T_i-T_m$)을 갖는 액정중합체임이 확인되었다.

중합체들의 T_m을 살펴보면, 중합체 P-K > P-n > P-E > P-S > P-M의 순서로 낮게 나타났으며, 중합체 P-K가 다른 중합체들에 비하여 높은 T_m을 갖는 것은 연결기인 케톤기가 다른 중합체들의 연결기들에 비해 선형성, 평면성 그리고 극성이 크기 때문인 것으로 생각된다. 중합체 P-S는 설파이드 연결기의 102.2°의 작은 결합각과 낮은 분자량으로 인하여 낮은 T_m을 가졌으며, 메틸렌 연결기를 갖는 중합체 P-M은 중합체들 중 가장 낮은 161 ℃의 T_m을 보였는데, 이는 메틸렌 연결기의 낮은 쌍극자인력으로 인하여 분자간 상호인력이 작기 때문인 것으로 생각된다. 중합체들의 T_i의 경우, T_m과 동일하게 P-n > P-K >P-E > P-S > P-M의 순서로 낮아짐을 확인하였다. 이러한 특성들은 중합체의 메소젠 단위 내에 있는 연결기의 선형성, 극성 그리고 분자량 효과에 기인하는 것으로 생각할 수 있다.

Figures 5, 6과 Table 4는 합성된 중합체들의 열안정성을 알아보기 위하여 질소분위기 하에서 측정된 TGA 결과로서, 중합체들의 초기분해온도는 시료 전체무게의 5 wt%의 무게 감소를 나타내는 온도로 정하였다. 초기분해온도는 중합체들 중 설파이드기를 갖는 P-S가 가장 낮은 332 ℃로 가장 낮게 확인되었으며, 연결기를 갖지 않는 중합체 P-n과 케톤기를 갖는 중합체 P-K는 각각 342, 346 ℃의 초기분해온도를 나타내었으며, 나머지 중합체들은 360 ℃ 이상의 열 안정성을 보여주고 있으며, 특히, 아이소프로필리덴기의 중합체 P-IP은 중합체들 중 가장 높은 402 ℃를 나타내었다. TGA 열곡선의 기울기를 나타낸

Table 5. Degree of Crystallinity of Polymers

Polymers	Crystallinity (%)
P-n	3
P-K	32
P-E	14
P-S	13
P-M	4
P-SO	-
P-IP	-

derivative thermogravimetry (DTG) 곡선을 살펴보면 중합체 P-n, P-S, P-SO는 2개의 피이크가 중첩되어 있는데, 이는 중합체사슬의 분해가 2단계 메카니즘으로 진행됨을 의미하며, 나머지 중합체 P-K, P-E, P-M, P-IP는 1단계로 분해가 일어남을 예측할 수 있다. 그리고 중합체들의 분해 후 700 ℃에서의 잔류량은 황을 포함하는 P-S와 P-SO 중합체가 각각 10.3, 7.7 wt%로서 다른 중합체들에 비하여 char의 생성량이 적음을 알 수 있다.

3.4. 중합체의 액정성 및 결정성

합성된 중합체들의 액정성은 DSC, POM, mp 측정기를 이용하여 확인하였다. Figure 7은 중합체들의 편광현미경 관찰 결과로서, 중합체 P-n은 thread-like texture를, 중합체 P-K, P-E, P-S는 매우 약한 복굴절현상을, P-M는 강한 복굴절현상을 나타내는 액정중합체로 확인되었으며, P-SO와 P-IP는 액정성을 나타내지 않는 것으로 확인되었다. 액정성을 나타내는 중합체들은 좁은 온도구간에서 액정상을 관찰할 수 있었으며, 이는 Figure 4의 DSC 2차열곡선에서 보여주듯이 T_m과 T_i 영역이 중첩되어 있거나 매우 근접해 있는 것을 볼 수 있다. 이처럼 합성된 중합체 사슬 내의 강직그룹이 연이은 4개의 페닐렌고리로 되어 있음에도 불구하고 액정성이 약하거나 액정성을 나타내지 않는 것은 본 연구를 위해 도입된 강직그룹의 가운데에 위치한 연결기가 강직그룹의 선형성과 평면성을 낮추거나, 벌키한 구조를 하고 있기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 8은 중합체의 x-선 회절곡선으로써, 각 중합체들이 용융되는 온도의 hot press에서 3분 동안 유지된 후 실온으로 서냉하여 얻어진 필름을 XRD 시료로 사용하였으며 이로부터 얻어진 데이터로 중합체들의 결정화도를 Table 5에 나타내었다. 설폰기와 아이소프로필리덴기를 갖는 P-SO와 P-IP 중합체는 x-선 회절곡선에서 무정형의 중합체임을 보여 주고 있다. 이는 DSC 열분석과 같은 결과를 보이고 있으며, 연결기의 벌키한 구조의 영향 때문인 것으로 보인다. 중합체들의 결정화도는 케톤기를 갖는 P-K가 32%로 가장 컸으며, 설파이드기를 갖는 P-S는 선형성이 가장 낮음에도 불구하고 13%의 결정화도를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구를 위하여 설계된 중합체의 합성과 물성을 조사한 결론은 다음과 같다. 합성된 중합체들은 용액중합법에 의하여 얻어졌으며, 0.49~0.98 dL/g의 고유점성도(η_{inh})를 나타내는 비교적 낮은 중합도의 중합체가 합성되었다. 각 중합체들의 강직그룹의 선형성은 구조변형에 사용된 연결기와 양쪽 페닐렌기 사이의 결합각으로부터 조사되었으며, 선형성의 크기는 설파이드기 < 아이소프로필리덴기 < 설폰기 < 메틸렌기 < 에터기 < 케톤기의 순서로 조사되었다. 합성된 중합체들 중 P-n, P-K, P-E, P-S, P-M은 결정성 중합체로 확인되었으며, 이들의 용융전이온도(T_m)는 대게 강직구조의 선형성이 클수록 높게 나타났으며, P-IP와 P-SO는 강직구조의 낮은 선형성과 벌키한 구조로 인하여 무정형중합체로 확인되었으며, 비교적 높은 유리전이온도(T_g)를 나타내었다. 그리고, 결정성중합체들은 모두 열방성 액정중합체로 확인되었으며, 메소젠기의 선형성이 가장 큰 바이페닐렌 구조를 갖는 중합체 P-n은 80 ℃ 이상의 넓은 액정온도구간을 나타내었으나 그 외의 중합체들은 12 ℃ 이하의 좁은 액정상 온도구간과 약한 액정성을 나타내는 중합체였다. 합성된 중합체들의 열안정성은 332~402 ℃의 초기 열분해온도(T_d)를 나타내었으며, 700 ℃에서의 잔류량은 15.1~7.7 wt%로써 황을 포함한 중합체 P-S와 P-SO가 char의 형성이 적어 가장 낮은 잔류량을 나타내었다.

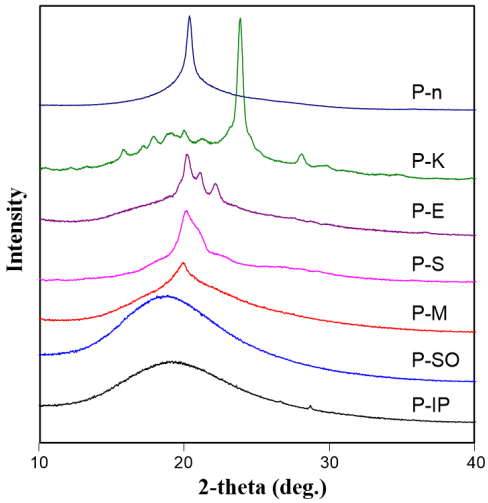


Figure 8. X-ray diffraction patterns of polymers.

References

1. T. S. Shung, The recent developments of thermotropic liquid crystalline polymers, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 901-919 (1986).
2. Y. W. Kwon, D. H. Choi, and J. I. Jin, Liquid crystalline aromatic polyesters, *Polymer(Korea)*, **29**, 523-535 (2005).
3. D. Y. Kim, Main chain liquid crystalline polymers, *Polym. Sci. Technol.*, **2**, 415-423 (1991).
4. W. J. Jackson and H. F. Kuhfuss, Liquid crystal polymers. I. Preparation and properties of *p*-hydroxybenzoic acid copolyesters, *J. Polym. Sci.*, **14**, 2043-2058 (1976).
5. A. Roviello and A. Sirigu, Odd-even effects in polymeric liquid crystals, *Macromol. Chem.*, **183**, 895-904 (1982).
6. W. R. Krigbaum, R. Kotek, T. Ishikawa, H. Hakemi, and J. Preston, Thermotropic homopolyesters-VI. A study of polymers based on 4'-hydroxyphenyl-4-hydroxybenzoate, *Eur. Polym. J.*, **20**, 225-235 (1984).
7. C. K. Ober, J. I. Jin, and R. W. Lenz, Liquid crystal polymers with flexible spacers in the main chain, *Adv. Polym. Sci.*, **59**, 103-146 (1984).
8. A. Blumstein and O. Thomas, Odd-even effect in thermotropic liquid crystalline 4,4'-dihydroxy-2,2'-dimethyl azoybenzene-alkanedioic acid polymer, *Macromolecules*, **15**, 1264-1267 (1982).

9. P. Corradini and M. Vacctello, A simple statistical thermodynamical model for liquid-crystalline polymers with repeating units comprising a rigid and flexible part, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **97**, 119-129 (1983).
10. A. Roviello and A. Sirigu, Mesophasic structures in polymers. A preliminary account on the mesophases of some poly-alkanoates of *p,p'*-di-hydroxy-α,α'-di-methyl benzalazine, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **13**, 455-463 (1975).
11. A. H. Khan, J. E. Mc. Intyn, and A. H. Milburn, Transitions in linear thermotropic polyesteramides, *Polymer*, **24**, 1610 (1983).
12. M. Talukdar, Modification of thermotropic liquid crystalline polyesters by increasing chain rigidity, *Int. J. Res. Rev. Appl. Sci.*, **8**, 22-29 (2011).
13. M. J. El-Hibri, J. Nazabaj, J. I. Equiazabal, and A. Arzak, Poly(arylethersulfone)s, in Handbook of Thermoplastics, O. Olabisi (ed.), 839, Marcel Dekker, NY, USA (1997).
14. H. Kondo, M. Sato, and K. Yokoyama, Phenoxasilin-containing polyamides and polyester, *Eur. Polym. J.*, **18**, 181-187 (1982).
15. S. Mehdipour-Ataei, M. Hatami, and M. H. Mosslemin, Organosoluble, thermally stable polyamides containing sulfone and sulfide units, *Chin. J. Polym. Sci.*, **27**, 781-787 (2009).
16. J. I. Jin, S. Antoun, C. K. Ober, and R. W. Lenz, Thermotropic liquid crystalline polyesters with rigid or flexible spacer groups, *Brit. Polym. J.*, **12**, 132-146 (1980).
17. 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).