

직접중축합법에 의한 하이퍼브랜치 액정 폴리에스터의 합성 및 성질

박종률 · 김혜미 · 윤두수^{*,†} · 손정선^{**} · 방문수[†]

공주대학교 신소재공학부, *조선이공대학교 생명환경화공과, **조선대학교 기초교육대학 자유전공학부
(2017년 1월 16일 접수, 2017년 2월 20일 심사, 2017년 2월 27일 채택)

Synthesis and Properties of Hyperbranched Liquid Crystalline Polyesters by Direct Polycondensation

Jong-Ryul Park, Hye-Mi Kim, Doo-Soo Yoon^{*,†}, Jeong Sun Sohn^{**}, and Moon-Soo Bang[†]

Division of Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea

*Department of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Chosun College of Science & Technology, Gwangju 61452, Korea

**College of General Education Division of Undeclared Majors, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

(Received January 16, 2017; Revised February 20, 2017; Accepted February 27, 2017)

초 록

분자의 말단에 아조메소젠기와 콜레스테릴기를 갖는 하이퍼브랜치 액정 고분자가 설계되어 직접중축합 반응에 의해 합성되었다. 합성된 고분자들의 화학구조와 열적 성질 및 액정성은 FT-IR, ¹H-NMR, 시차주사열량분석(DSC), 열중량 분석(TGA), 편광현미경(POM)에 의하여 조사되었다. 합성된 고분자들의 고유점성도(η_{inh})는 페놀/p-클로로페놀/1,1,2,2-테트라클로로에테인(25/40/35 = w/w/w) 내에서 0.30~0.50 dL/g으로 측정되었고, 가지화도(DB)는 0.37~0.75의 범위를 나타내었다. 고분자들은 모두 비결정성으로써 80~120 °C의 유리전이온도(T_g)를 보여주었으며, 실험에 사용된 대부분의 유기용매에 잘 용해되었다. 메소젠기로서 콜레스테릴기를 갖는 하이퍼브랜치 고분자들만이 액정상을 나타내었다.

Abstract

Hyperbranched liquid crystalline polymers with azomesogenic and cholesteryl groups in their terminal positions were designed and synthesized by direct polycondensation reaction. The chemical structures and thermal and mesomorphic properties of the synthesized polymers were investigated by FT-IR, ¹H-NMR, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry analysis (TGA), and polarizing optical microscopy (POM). The inherent viscosities (η_{inh}) of the polymers were measured to be between 0.30 and 0.50 dL/g in phenol/p-chlorophenol/1,1,2,2-tetrachloroethane (25/40/35 = w/w/w). The degree of branching (DB) in these polymers ranged from 0.37 to 0.75; they, as amorphous polymer, showed glass transition temperatures ranging from 80 to 120 °C; the polymers readily dissolved in most of the organic solvents used in the experiments. Only hyperbranched polymers with a cholesteryl group as their mesogenic group showed liquid crystalline phases.

Keywords: azobenzene, cholesteryl, direct polycondensation, hyperbranch, liquid crystalline polymers

1. 서 론

덴드리틱 고분자는 고차가지구조를 갖는 3차원 구형의 기하학적인 형태로 인하여 동일한 분자량의 선형 고분자에 비하여 낮은 점도와 높은 용해도 등의 독특한 특성을 나타내며 분자내부의 사슬의 밀도가 낮고 표면의 말단기의 농도가 큰 구조적 특징을 이용하여 다양한 분야에서의 응용이 기대되는 재료이다[1-3]. 이러한 덴드리틱 고분자는

덴드리머와 하이퍼브랜치 고분자로 분류되며, 덴드리머의 경우, 잘 조절된 크기와 모양을 가지고 있으나 합성에 여러 단계의 반응이 필요하고, 각 단계마다 분리와 정제과정 등의 많은 노력을 필요로 한다. 반면에 하이퍼브랜치 고분자는 AB_x ($x \geq 2$) 형태의 단량체를 사용하여 쉽게 중합할 수 있기 때문에 상업적인 측면에서 대량생산의 잠재력과 가격경쟁력을 지닌 고부가가치의 기능성 재료가 될 수 있다[4].

하이퍼브랜치 고분자의 합성에 대한 Flory의 연구[5]에서, AB_x 형태의 단량체를 중합할 경우 겔을 형성하지 않고 분자량이 큰 고분자가 형성될 수 있음을 통계적인 계산을 통하여 밝혔으며, Kim 등[6]은 AB₂ 형태의 단량체로부터 하이퍼브랜치 폴리페닐렌을 합성하여 발표함으로써 하이퍼브랜치 고분자에 대하여 많은 연구진들이 관심을 갖게 되었으며, 그 이후로 수많은 하이퍼브랜치 고분자들이 다양한 방법을 통하여 합성되어 왔다[7-10].

특히, 덴드리틱 고분자의 구조적 특징을 액정분야에 응용하기 위하

† Corresponding Author: M. S. Bang, Kongju National University, Division of Advanced Materials Science and Engineering, Cheonan 31080, Korea / D. S. Yoon, Chosun College of Science & Technology, Department of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Gwangju 61452, Korea
Tel: +82-41-521-9394, +82-62-230-8512
e-mail: msbang@kongju.ac.kr, dsyoon@cst.ac.kr

여 가지 또는 말단부분에 메소젠기를 갖도록 설계된 많은 덴드리틱 액정고분자들이 합성되어 구조와 성질간의 상관성에 대하여 연구되어 왔다[11-15]. Rueff 등[14]은 분자 말단에 서로 다른 종류의 메소젠기를 갖는 덴드리틱 고분자의 열적 성질 및 액정성은 메소젠기의 종류 및 함량비에 따라 조절될 수 있으며, 메소젠기의 종류로부터 액정상을 예측할 수 있음을 보고하였다. Park 등[15]은 가지부분에 메소젠기로서 아조시기를, 유연격자로서 폴리메틸렌기를 갖는 하이퍼브랜치 고분자를 직접중축합법으로 합성하여 액정성을 연구한 논문에서 하이퍼브랜치 고분자가 안정한 액정상을 형성하기 위해서는 유연한 가지부분이 필요함을 보고하였다.

본 연구에서는 메소젠기로서 아조벤젠기 및 콜레스테릴기를 말단에 갖는 하이퍼브랜치 액정폴리에스터를 직접중축합법으로 합성하였다. 분자의 가지부분은 하나의 하이드록시기와 두 개의 카르복시기를 갖는 AB₂ 형태의 화합물을 사용하였고, 중심 부분에 네 개의 카르복시기를 갖는 화합물을 사용하여 덴드리머의 구조를 갖는 하이퍼브랜치 고분자가 되도록 설계하고 합성하여 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에서 사용된 시약인 다이메틸-5-하이드록시아이소프탈레이트, 1-브로모헥세인, 4-메톡시아닐린, 4-아미노벤조이트릴, 4-아세트아미도페놀, 페놀, 콜레스테롤, 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB)는 TCI사 제품을, 1,4-다이브로모부테인, 하이드로퀴논, 1,1,2,2-테트라클로로에테인(TCE), 피리딘은 Aldrich사의 제품을 추가 정제 없이 그대로 사용하였다. TCI사 제품의 티오닐 클로라이드(SOCl₂)는 트리페닐포스파이트(triphenylphosphite)와 2 h 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

2.2. 화합물의 합성

Scheme 1과 2에 본 연구에서 합성된 화합물들의 합성경로와 합성 반응식을 나타내었으며, 화합물들의 명명은 다음과 같이 표기하였다. 고분자의 중심 단위로 사용된 화합물은 C-n으로, 가지 단위는 B-n으로, 말단기는 Ch (Cholesteryl)와 T-X (X=아조메소젠기에 결합된 치환기)로 표기하였으며, 고분자의 경우에는 메소젠기의 종류에 따라 콜레스테릴기를 갖는 고분자는 P-Ch로, 말단에 치환기가 결합된 아조메소젠기를 갖는 고분자는 P-X로, 콜레스테릴기와 아조벤젠기를 함께 갖는 고분자는 P-Ch-X로 나타내었다.

합성된 화합물들 중, 아조벤젠기를 갖는 화합물, T-X와 고분자는 문헌[16,17]을 참고로 하여 합성되었으며, 본 논문에서는 가지부분 화합물인 B-n과 고분자인 P-Ch-CN의 합성방법을 예를 들어 기술하였다. 고분자 합성에 사용된 단위체의 조성비는 Table 1에 나타내었다.

2.2.1. 1-Bromo-4-[3,5-di(methyl carboxylate)phenoxy]butane, (B-1)

적하깔대기가 장착된 1,000 mL 반응기에 1,4-다이브로모부테인 80 g (3.70×10^{-1} mol)과 K₂CO₃ 19.74 g (1.43×10^{-1} mol), TBAB 0.46 g (1.43×10^{-3} mol)을 넣은 후 아세톤 360 mL를 가하여 용해시킨다. 또 다른 용기에 다이메틸-5-하이드록시아이소프탈레이트 10 g (5.76×10^{-2} mol)을 아세톤 180 mL에 용해시킨 후, 반응물을 강하게 교반하며 반응기 내로 천천히 가하고 13 h 동안 환류시킨다. 반응 후, 생성물에서 염을 제거하고 아세톤을 증발시킨 후 메탄올을 사용하여 재결정하였다. 수득률 : 80% (13.8 g), 용융점 : 60 °C, IR 스펙트럼(ν_{\max} , cm⁻¹) : 3096 (C-H, Ar), 2955 (C-H, Al), 1730 (C=O, ester), 1255

(Al-O-Ar, ether), 670 (C-Br). ¹H-NMR 스펙트럼(CF₃COOD-*d*, ppm) : 8.4 (1H, ester-ArH-ester), 7.9 (2H, ether-ArH-ester), 4.3 (2H, CH₂-O), 4.1 (6H, CH₃), 3.5 (2H, CH₂-Br), 2.1 (4H, -CH₂-).

2.2.2. 1-(4-Hydroxyphenoxy)-4-[3,5-di(methyl carboxylate)phenoxy]butane, (B-2)

적하깔대기가 장착된 1,000 mL 반응기에 하이드로퀴논 17.67 g (1.60×10^{-1} mol)과 K₂CO₃ 132.6 g (9.60×10^{-1} mol), TBAB 3.09 g (9.60×10^{-3} mol)을 아세톤 600 mL를 넣어 80 °C에서 30 min 동안 교반한다. 다른 용기에 화합물, B-1 10 g (2.90×10^{-2} mol)을 아세톤 60 mL에 용해시켜 하이드로퀴논이 들어있는 반응기에 천천히 가한 후 24 h 동안 반응시킨다. 반응 후 아세톤에 용해되어 있지 않은 물질은 여과하여 제거하고, 아세톤을 완전히 증발시켜 고체 생성물을 얻었다. 이 생성물은 증류수로 수차례 세척되고, 메탄올/증류수로 재결정하였다. 수득률 : 70% (7.6 g), 용융점 : 128 °C, IR 스펙트럼(ν_{\max} , cm⁻¹) : 3479 (O-H), 3050 (C-H, Ar), 2955 (C-H, Al), 1731 (C=O, ester), 1244 (Al-O-Ar, ether). ¹H-NMR 스펙트럼(CF₃COOD-*d*, ppm) : 8.4 (1H, ester-ArH-ester), 8.0 (2H, ether-ArH-ester), 7.1 (4H, ArH-ether), 4.3 (4H, CH₂-O) 4.1 (6H, CH₃), 2.1 (4H, -CH₂-).

2.2.3. 1-(4-Hydroxyphenoxy)-4-[3,5-di(carboxylic acid)phenoxy]butane, (B-3)

냉각기가 장착된 500 mL 반응기에 합성된 화합물, B-2 5 g (1.34×10^{-2} mol)을 에탄올 250 mL에 용해시킨 후, NaOH 5.34 g이 용해된 수용액 70 mL를 반응기 내에 추가하여 80 °C에서 10 h 동안 반응시킨 후 증류수에 부어 완전히 용해시킨다. 이후 증류수에 녹지 않는 물질들을 여과하여 제거하고, 여액이 산성화될 때까지 36.5% HCl을 천천히 가하여 침전물을 석출시키고 얻어진 물질들은 증류수로 수차례 세척한 후 에탄올을 사용하여 재결정하였다. 수득률 : 82% (3.8 g), 용융점 : 171 °C, IR 스펙트럼(ν_{\max} , cm⁻¹) : 3476 (O-H), 3050 (C-H, Ar), 2954 (C-H, Al), 1697 (C=O, ester), 1243 (Al-O-Ar, ether). ¹H-NMR 스펙트럼(CF₃COOD-*d*, ppm) : 8.5 (1H, carboxy-ArH-carboxy), 8.0 (2H, ether-ArH-ester), 7.1 (4H, ArH-ether), 4.3 (4H, CH₂-O), 2.1 (4H, -CH₂-).

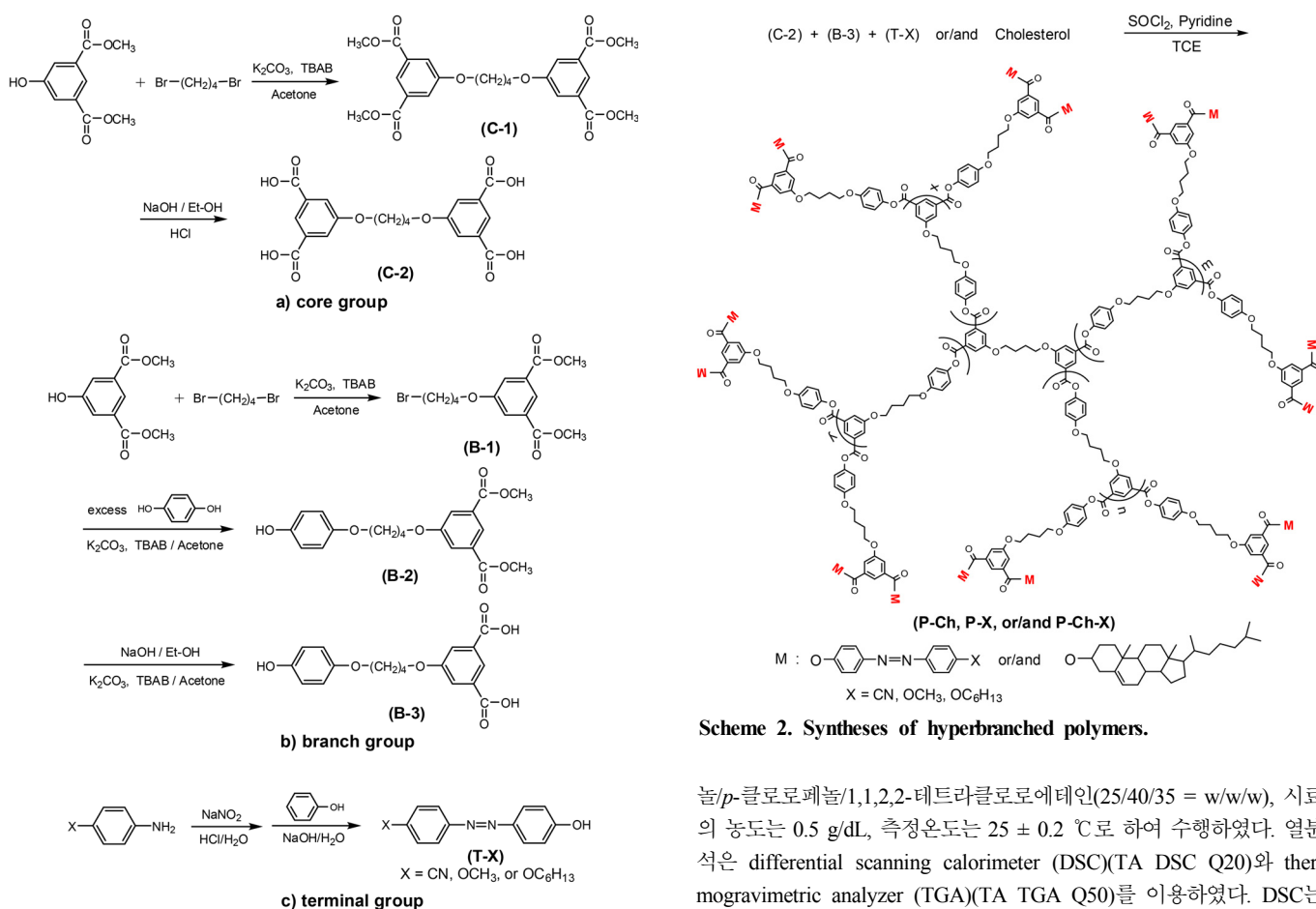
2.2.4. 고분자(P-Ch-CN)의 합성

적하깔대기가 장착된 100 mL 반응기에 SOCl₂ 0.48 g (4.02×10^{-3} mol)을 넣고 얼음중탕 상에서 반응기 내부의 온도가 0 °C가 유지되도록 한 후, 반응기 내를 교반하면서 피리딘 1 mL를 천천히 가하고 30 min 동안 반응시킨다. 또 다른 용기에 화합물, C-2 0.05 g (1.12×10^{-4} mol), B-3 1.10 g (3.14×10^{-3} mol), T-CN 0.40 g (1.79×10^{-3} mol), 콜레스테롤 0.69 g (1.79×10^{-3} mol)을 TCE 6 mL/피리딘 4 mL의 혼합 용매에 용해시키고, 이 용액을 반응기 내로 천천히 가한 후 80 °C에서 15 h 동안 강하게 교반하면서 반응시킨다. 반응 종료 후, 생성물을 메탄올에 떨어뜨려 침전을 생성시키고, 메탄올과 증류수로 수차례 세척한 후 24 h 동안 속슬렛하고, 50 °C 진공건조기에서 24 h 동안 건조하였다.

수득률 : 71%, IR 스펙트럼(ν_{\max} , cm⁻¹) : 3050 (C-H, Ar), 2954 (C-H, Al), 2220 (Ar-CN), 1740 (C=O, ester), 1695 (C=O, carboxy), 1450 (N=N), 1243 (Al-O-Ar, ether). ¹H-NMR 스펙트럼(CF₃COOD-*d*, ppm) : 9.3~7.4 (ArH), 5.9 (>C=CH-, cholesteryl), 4.8 (-OCH₂-), 2.6 (-CH₂-), 1.9~1.1 (-CH- cholesteryl).

Table 1. Yields and Monomer Compositions for Polymerization

Polymers	Yields	mole ratios			
		C-2	B-3	T-X ^a	Ch ^b
P-Ch	88	1	28	-	32
P-CN	72	1	28	32	-
P-Ch-CN	71	1	28	16	16
P-OCH ₃	82	1	28	32	-
P-Ch-OCH ₃	77	1	28	16	16
P-OC ₆ H ₁₃	87	1	28	32	-
P-Ch-OC ₆ H ₁₃	89	1	28	16	16

^a X = CN, OCH₃, or OC₆H₁₃^b Cholesterol

Scheme 1. Synthesis routes of monomers.

2.3. 기기 및 화합물의 특성분석

합성된 모든 화합물들의 화학구조 및 특성분석은 다음과 같은 방법으로 수행하였다. 화학구조의 분석은 IR, ¹H-NMR에 의하였으며, IR 측정에는 IR spectrometer (Perkin Elmer Spectrum 1000)를 이용하여 고체상태의 시료를 KBr 방법을 이용하여 스펙트럼을 얻었으며, ¹H-NMR 측정에는 ¹H-NMR spectrometer (JEOL JNM-AL 300)를 이용하여 용매로 CF₃COOD-*d*를 사용하여 실온에서 측정하였다. 고유점성도 측정 (η_{inh})은 Ubbelohde 모세관 점도계를 이용하였으며, 사용된 용매는 페

Scheme 2. Syntheses of hyperbranched polymers.

놀/*p*-클로로페놀/1,1,2,2-테트라클로로에테인(25/40/35 = w/w/w), 시료의 농도는 0.5 g/dL, 측정온도는 25 ± 0.2 °C로 하여 수행하였다. 열분석은 differential scanning calorimeter (DSC)(TA DSC Q20)와 thermogravimetric analyzer (TGA)(TA TGA Q50)를 이용하였다. DSC는 질소분위기에서 10 °C/min의 가열과 냉각속도로 수행하였고, TGA는 질소분위기에서 10 °C/min의 가열속도로 상온에서 700 °C까지 측정하였다. 액정성의 확인은 hot stage (Linkam TP 92)가 장착된 polarizing optical microscope (POM) (Olympus BX41)를 이용하여 50배의 배율로 시료의 상변화와 optical texture를 관찰하였으며, 보조수단으로 써 Fisher Scientific사의 mp 측정기를 이용하여 stiro-palescence의 유무와 세기를 관찰하였다.

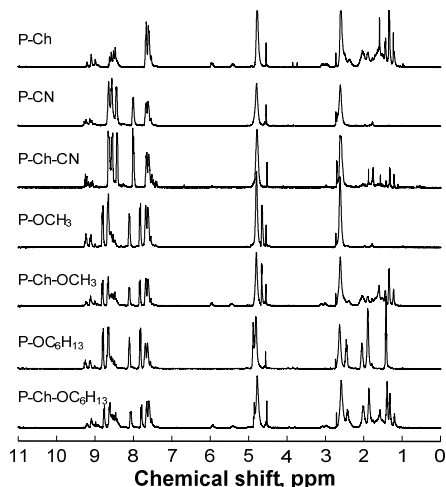


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectra of hyperbranched polymers.

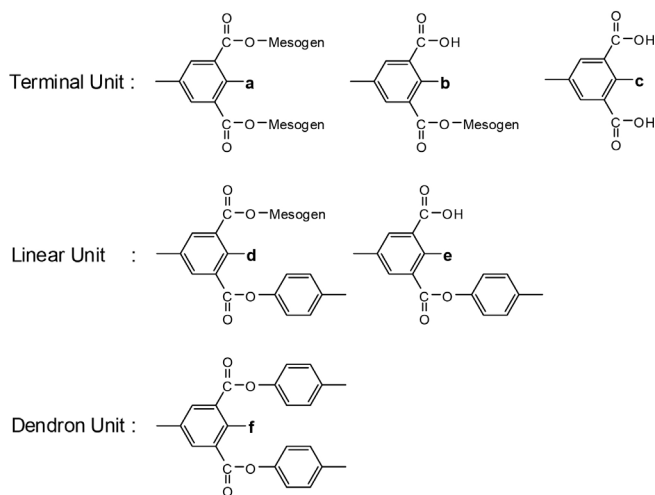


Figure 2. Chemical structures of terminal, linear and dendron units in hyperbranched polymer.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자의 구조 확인

고분자들은 SOCl_2 /피리딘을 축합 촉매로, TCE/피리딘을 용매로 사용하여 직접중축합반응에 의하여 합성되었다. 반응 후 4 h 이후부터 1 h 간격으로 소량의 반응물을 채취하여 반응의 정도를 IR로 확인해 본 결과, 반응물들의 작용기인 카르복시기와 하이드록시기의 피이크가 반응시간이 흐름에 따라 점점 감소하다가 15 h 이후에는 거의 변화를 나타내지 않음으로써 중합반응시간을 15 h로 정하여 진행하였다.

합성된 고분자의 IR (KBr , cm^{-1}) 분석 결과, 1730 (C=O , 에스터)에서의 강한 피이크로부터 고분자의 합성을 확인할 수 있었으며, 3480 (O-H)와 1695 (C=O , carboxy)에서의 약한 피이크로부터 소량의 미반응 작용기가 존재함을 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{COOD-}d$, ppm) 분석 결과, 9.2~7.6 (ArH), 8.8~8.6 (ArH=N), 5.9, 5.4 ($> \text{C} = \text{CH-}$, cholesterol), 4.8, 4.5 ($-\text{OCH}_2-$), 4.6 ($-\text{OCH}_3$), 2.6 ($-\text{CH}_2-$), 1.9~1.1 ($-\text{CH-}$, cholesterol), 1.4 ($-\text{CH}_3$)의 피이크로부터 고분자의 합성을 확인하였다. Figure 1에 합성된 고분자들의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내었다.

Figure 2는 하이퍼브랜치 고분자가 생성될 때 가지구조가 유도되는

Table 2. Degree of Branching's of Hyperbranched Polymers by Using $^1\text{H-NMR}$ Spectroscopy

Compounds	Proton site ^a	Integral	DB
P-Ch	D	1.00	0.37
	L	4.16	
	T	1.42	
P-CN	D	1.00	0.70
	L	2.26	
	T	4.31	
P-OCH ₃	D	1.00	0.71
	L	3.24	
	T	6.76	
P-OC ₆ H ₁₃	D	1.00	0.75
	L	2.07	
	T	5.32	

^a D : dendron, L : linear, and T : terminal

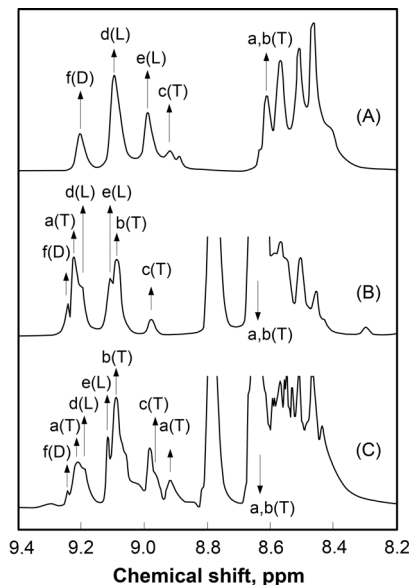


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra for aromatic protons of hyperbranched polymer P-Ch(A); P-OC₆H₁₃(B); P-Ch-OC₆H₁₃(C).

방향족 고리의 다양한 화학구조를 나타내었다. 가지가 유도되는 페닐기의 3,5-위치의 상태에 따라 가지부분(dendron unit), 선형부분(linear unit), 말단부분(terminal unit)으로 나누어 6가지의 종류가 생성될 수 있음을 보여주고 있다. 이때 가지부분은 페닐기의 3,5-위치에 두 개의 화학물 B-3가 연결되어 가지 형태의 구조를 갖는 부분을 의미하며, 선형부분은 한쪽만 B-3가 연결되고, 다른 쪽은 미반응 카르복시기 또는 메소젠기로 종결되어 있는 부분을, 마지막으로 말단부분은 양쪽에 메소젠기 또는 미반응 카르복시기로 되어 있는 부분을 의미한다.

따라서, 고분자의 가지 구조가 생성되는 페닐고리의 3,5-위치에 결합된 그룹들은 4-위치의 프로톤에 영향을 주어 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 상에서 피이크의 이동이 일어나게 되고, 이 피이크의 적분값을 이용하여 합성된 하이퍼브랜치 고분자의 가지화도(Degree of Branching, DB)를 구하였다. Figure 3은 고분자 P-Ch, P-OC₆H₁₃, P-Ch-OC₆H₁₃의

Table 3. Inherent Viscosity^a and Solubility^b of Hyperbranched Polymers

Polymers	η_{inh} (dL/g)	THF	DMF	DMAc	CHCl ₃	TCE	H ₂ SO ₄	Pyridine	NMP	DMSO
P-Ch	0.50	△	△	△	x	△	○	○	△	△
P-CN	0.34	○	○	○	△	△	○	○	△	△
P-Ch-CN	0.30	○	○	○	△	△	○	○	△	△
P-OCH ₃	0.42	○	○	○	△	△	○	○	○	○
P-Ch-OCH ₃	0.30	○	○	○	△	△	○	○	△	△
P-OC ₆ H ₁₃	0.49	○	○	○	△	△	○	○	○	○
P-Ch-OC ₆ H ₁₃	0.37	○	○	○	△	△	○	○	○	△

^a Measured at a concentration of 0.5 g/dL in phenol/*p*-chlorophenol/1,1,2,2-tetrachloroethane (25/40/35 = w/w/w) at 25 °C.

^b ○ : Soluble at 25°C, △ : Soluble in hot solvent, and x : Insoluble.

8-9.5 ppm에서의 ¹H-NMR 스펙트라를 나타내었으며, 이로부터 얻어진 적분값들을 아래 식[18]에 대입하여 고분자의 DB를 구하고 Table 2에 정리하였다.

$$DB = (D \text{ units} + T \text{ units}) / (D \text{ units} + T \text{ units} + L \text{ units})$$

콜레스테릴기와 아조벤젠기를 함께 갖는 고분자 P-Ch-X는 두 메소젠기의 특성 피이크들의 위치가 서로 중첩되어 있어서 DB를 구할 수 없었으며, 고분자 P-Ch와 P-X의 계산된 DB 값은 각각 0.37, 0.70-0.75를 나타내었다. 하이퍼브랜치 고분자들의 DB 값에 관하여 발표된 연구 중, Kou 등[19]에 의하여 합성된 하이퍼브랜치 고분자들은 0.4-0.6의 값을 나타내었으며, 화합물의 반응성 및 입체장애가 고분자의 가지화도에 영향을 줄 수 있음을 보고하였고, Park 등[15]에 의하여 합성된 하이퍼브랜치 고분자들은 0.5 이상의 값을 갖는 것으로 보고되었다.

3.2. 고분자의 점성도 및 용해도

Table 3은 고분자의 고유점성도와 용해도를 조사한 결과로써 0.30~0.50 dL/g의 고유점성도(η_{inh})의 값으로 측정되었다. Turner 등[20]의 연구에 의하면 백만 이상의 분자량을 갖는 하이퍼브랜치 방향족 폴리 에스터는 0.34 dL/g 정도의 고유점성도를 나타내는 것으로 보고되었다. 이로부터, 본 연구에서 합성된 고분자들은 비교적 높은 분자량을 갖는 것으로 예상된다.

합성된 고분자들의 용해도 특성은 비극성 용매로서 클로로포름, TCE를, 비양성자성 극성 용매로서 THF, DMF, DMAc, NMP, 피리딘을, 양성자성 용매로서 황산을 사용하여 조사되었다. 고분자들은 비양성자성 극성용매에서는 상온에서도 잘 용해되었으며, 클로로포름이나 TCE와 같은 비극성 용매에서는 가열 시에 용해되었다. 이와 같이, 고분자들은 조사에 사용된 대부분의 용매에 비교적 좋은 용해성을 나타내었는데, 용해성이 좋은 이유로는 고분자의 고차가지구조로 인해 분자 간 또는 분자 내에 충분한 공간이 형성되어 용매 분자가 고분자 응집체 내로 침투하기가 용이하기 때문이라고 생각된다[21]. 특히, P-Ch가 상대적으로 낮은 용해성을 나타내는 것도 다른 고분자들에 비하여 낮은 DB를 가지고 있기 때문인 것으로 설명되어 질 수 있다.

P-Ch를 제외한 나머지 고분자들은 모두 유사한 용해성을 나타내었는데 이는 고분자의 내부사슬이 동일한 구조를 하고 있고, 비슷한 DB를 갖기 때문인 것으로 볼 수 있다. 특히, 고분자의 내부사슬은 극성의 에스터기로 연결되어 있기 때문에 극성용매에서의 용해성이 더 좋게 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서, 하이퍼브랜치 고분자의 용해성

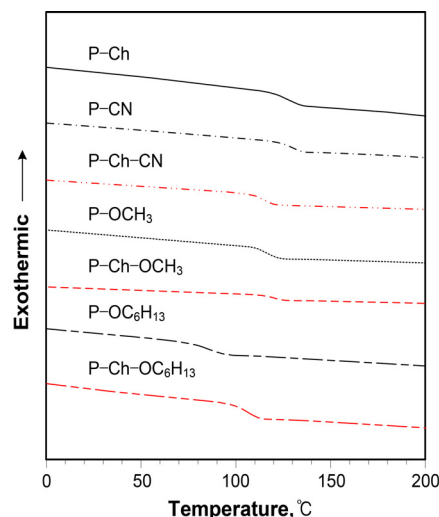


Figure 4. DSC 2nd thermograms of hyperbranched polymers.

은 고차가지구조에 의한 용매의 침투 용이성과 고분자 사슬의 화학구조의 극성에 영향을 받는 것으로 판단된다.

3.3. 고분자의 열적 성질

Figure 4는 고분자들의 DSC 2차 가열곡선을, Table 4는 이로부터 얻어진 열역학적 값들을 나타내었다. 가열곡선으로부터 고분자의 열전이온도를 살펴보면, 유리전이온도(T_g)는 확실하게 보여주고 있으나 용융에 해당하는 흡열은 일어나지 않음으로써 비결정성 고분자임을 알 수 있으며, 액정성을 갖는 고분자들의 경우, 등방성으로의 전이온도(T_i) 역시 관찰되지 않아 POM을 이용하여 이들을 결정하였다.

하이퍼브랜치 고분자에서는 말단기의 밀도가 매우 크기 때문에 말단의 메소젠기 및 메소젠기에 결합된 치환기의 역할이 매우 클 것으로 예상된다. 따라서, 치환기의 종류에 따른, P-X 고분자들의 T_g 를 비교해 보면 $OC_6H_{13} < OCH_3 < CN$ 의 순으로 높아지는 결과를 보여주었다. 이는 치환기인 CN은 강한 극성과 강직한 구조로 갖으며, OC_6H_{13} 는 사슬이 유연하여 운동이 자유롭기 때문인 것으로 볼 수 있다[22]. Shibaev 등[23]은 분자 말단에 다양한 메소젠기를 갖는 덴드리머를 합성한 결과, 메소젠의 구조 및 치환기의 종류가 고분자의 T_g 를 결정짓는 중요한 요소임을 보고하였다.

Figure 5와 6은 합성된 고분자들의 TGA 및 DTG 열곡선을, 이들의 열역학적인 값들은 Table 4에 나타내었다. 이들의 결과에 의하면 고분

Table 4. Thermal Properties of Hyperbranched Polymers

Polymers	T_g^a (°C)	T_i^b (°C)	T_5^c (°C)	T_{10}^d (°C)	W_r^e (%)	LC phase
P-Ch	126	183	277	295	22.8	unknown
P-CN	130	-	321	344	35.0	-
P-Ch-CN	115	214	278	301	32.2	unknown
P-OCH ₃	116	-	308	330	33.1	-
P-Ch-OCH ₃	120	223	301	328	30.7	unknown
P-OC ₆ H ₁₃	83	-	305	322	31.1	-
P-Ch-OC ₆ H ₁₃	106	195	282	296	27.3	unknown

^a Determined from the second heating curves of DSC.

^b Determined from POM and the first heating curves of DSC.

^c Temperature at which 5% weight loss occurred.

^d Temperature at which 10% weight loss occurred.

^e Residual weight percent at 700 °C.

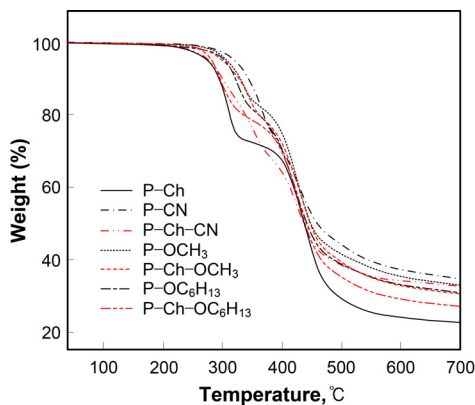


Figure 5. TGA thermograms of hyperbranched polymers.

자의 분해는 3단계로 진행됨을 보여주고 있다. DTG 열곡선을 관찰한 결과, 첫 번째 단계의 분해는 290~350 °C에서 관찰되었으며 10 wt% 이하의 무게감소를 나타냄으로써 아조벤젠기에 결합되어 있는 치환기의 분해라 판단된다. 본 연구진[24]은 최근 연구에서 메소젠기의 측면 방향족 말단에 치환기를 갖는 고분자의 TGA 결과에서 말단에 위치한 치환기의 분해가 가장 먼저 일어남을 확인하였으며, 말단 치환기를 갖는 고분자의 열안정성은 치환기의 분해로부터 시작된다고 판단하였다.

두 번째 단계에서 관찰된 분해 피이크는 아조벤젠에 포함된 아조기(N=N)의 분해로 보이며[25] 320~370 °C에서 관찰되었고 이때 18~25 wt%의 무게 감소를 보여주었다. 앞서 전술한 두 개의 피이크는 OC₆H₁₃ < OCH₃ < CN의 순으로 분해온도가 증가하였다. 특히, P-CN의 경우 C≡N기와 아조벤젠이 공명구조를 형성하여 가장 높은 열안정성을 나타내었으며[26], OC₆H₁₃는 O-C는 전기음성도의 차이로 인하여 결합전자들이 편재화되어 열 분해가 용이하여 낮은 온도에서 분해가 일어나는 것으로 판단된다. 마지막으로 관찰된 분해 피이크는 모두 420 °C 근처에서 관찰되었으며 이는 분자 내부 사슬의 분해로 판단되며, 모든 고분자들의 내부사슬을 같은 구조를 하고 있어 유사한 온도에서 나타나는 것으로 보인다.

Table 4의 결과에 의하면 700 °C에서의 잔류량은 P-Ch가 23%로 가장 낮게, P-CN이 35%로 가장 높게 측정되었으며, P-Ch < P-Ch-X < P-X의 순서를 나타내었다. 이는 분자 내의 방향족 그룹의 함량에 기

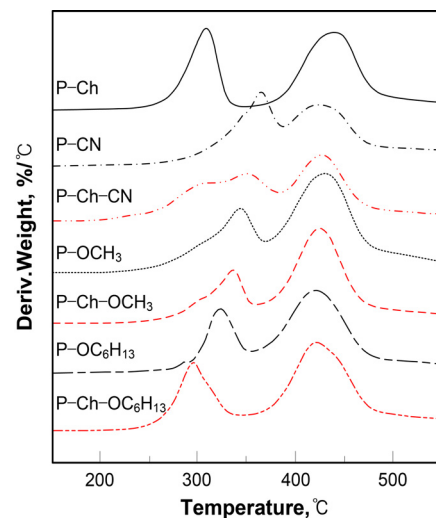


Figure 6. DTG curves of hyperbranched polymers.

인하는 것으로서, 방향족 그룹을 포함하고 있는 아조벤젠기의 함량이 많을수록 잔류량도 많아지는 것으로 확인되었다.

3.4. 고분자의 액정성

합성된 고분자의 액정성은 편광현미경에 의하여 확인되었으며, 보조수단으로써 mp 측정기를 이용하였다. mp 측정기 상에서의 액정성 확인은 고분자를 T_g 이상의 온도로 가열하여 stiropalescence (SP)의 여부로부터 관찰하였다. 콜레스테릴기를 갖는 고분자 P-Ch는 강한 세기의 SP를 콜레스테릴기와 아조벤젠기를 갖는 고분자 P-Ch-X는 상대적으로 약한 세기의 SP를 나타냈으며, 콜레스테릴기를 갖지 않는 고분자 P-X는 SP가 관찰되지 않았다. 이로써 고분자 P-Ch, P-Ch-X는 액정고분자, P-X는 액정고분자가 아님을 알 수 있었으며, 이는 편광현미경 관찰 결과로부터 확인하였다.

Figure 7은 POM에서 관찰된 고분자, P-Ch의 액정상에서의 texture를 나타내었다. POM 상에서의 액정성의 관찰은 고분자 시료를 T_g 이상에서 온도를 서서히 높이면서 관찰하였는데, P-Ch의 경우 T_g 보다 약간 높은 온도인 140 °C 이상에서, 다른 액정성 고분자들은 이보다 조금 낮은 온도에서 복굴절 현상을 관찰할 수 있었다. 그러나 고분자들의 강한 점성으로 인하여 액정상을 나타내기 시작하는 정확한 온도



Figure 7. Optical micrograph of P-Ch taken 168 °C ($\times 50$).

는 판단하기 어려웠으며, 액정상의 종류를 확인할 수 있는 특징적인 texture도 관찰되지 않아서 이를, Table 4의 LC phase 컬럼에 unknown으로 나타내었다.

액정고분자의 T_i 는 POM의 관찰로부터 복굴절현상이 사라지는 온도를 확인하여 결정하였으며, P-Ch-OCH₃ < P-Ch-OC₆H₁₃ < P-Ch-CN < P-Ch의 순으로 높아짐을 확인하였다.

본 연구에서 합성된 고분자들의 액정성은 분자의 말단 메소젠기의 종류뿐 아니라, 직접중축합방법에 의해 무작위의 구조로 형성된 메소젠기의 낮은 규칙성에 크게 영향을 받을 것으로 예상된다. Figure 2에 보여준 바와 같이, 메소젠기는 하이퍼브랜치 고분자 말단부분에 또는 선형부분에 결합될 수 있으며, 말단에 위치한 경우에도 한 개 또는 두 개로 형성될 수 있으므로, 메소젠기의 종류뿐만 아니라 메소젠기가 형성되는 무작위성에 따라 액정성이 결정될 수 있을 것으로 판단된다. 치환기의 종류에 따른 고분자의 액정안정성을 비교해 보면 치환기 CN 및 OCH₃기를 갖는 고분자는 높은 액정안정성을, OC₆H₁₃을 갖는 고분자는 낮은 액정안정성을 나타냄으로써 메소젠기에 결합된 치환기도 액정성에 영향을 주는 중요한 요인이라고 생각된다. 본 연구진의 Park 등[27]은 치환기가 포함된 이메소젠 액정화합물에 대한 연구에서 치환기가 액정상 및 액정성을 결정하는 중요한 요인임을 보고하였으며, 본 연구와 유사한 결과를 보여주었다.

4. 결 론

본 연구에서는 분자 말단에 아조벤젠기 및 콜레스테릴기를 갖는 하이퍼브랜치 액정 폴리에스터를 직접중축합법으로 합성하여 물성을 조사하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

합성된 고분자들의 용액점성도(η_{inh})는 0.30~0.50 dL/g를 나타내었으며, ¹H-NMR 분석을 통하여 계산이 가능한 고분자 P-Ch와 P-X의 가지화도(DB)는 각각 0.37, 0.70~0.75의 값을 나타내었다. 고분자들의 용해성은 고분자의 고차가지구조에 의한 용매의 침투 용이성과 극성의 에스터기로 연결되어 있는 고분자의 내부사슬로 인하여 조사에 사용된 대부분의 용매에 좋은 용해성을 나타내었으며, 특히, 극성용매에서의 용해성이 더 큰 것으로 조사되었다. 고분자의 열분석 결과, 유리전이온도(T_g)는 관찰되었으나 용융전이온도(T_m)가 나타나지 않았으므로 비결정성 고분자임을 확인하였으며, 열안정성은 P-Ch < P-Ch-X < P-X의 순서로써 콜레스테릴기를 갖는 고분자들이 낮게 나타났다. 그리고, 합성된 고분자들 중, 메소젠기로서 콜레스테릴기를 갖는 고분자 P-Ch와 P-Ch-X는 액정성을 나타내었으나, P-X는 액정성을 나타내지 않았다. 액정성을 갖는 고분자들은 모두 양방성이었으며, 액정을 형성하는 온도구간에서 분명한 복굴절 현상을 관찰할 수는 있었으나 액정상의 종류를 확인할 수 있는 특징적인 texture의 관찰은 어려웠다.

References

1. J. M. J. Fréchet, Functional polymers and dendrimers: Reactivity, molecular architecture, and interfacial energy, *Science*, **263**, 1710-1715 (1994).
2. S. M. Risser, D. N. Beratan, and J. N. Onuchic, Electronic coupling in starburst dendrimers, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4523-4527 (1993).
3. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, and F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, Germany (1996).
4. S. M. Grayson and J. M. J. Fréchet, Convergent dendrons and dendrimers: from synthesis to applications, *Chem. Rev.*, **101**, 3819-3868 (2001).
5. P. J. Flory, Molecular size distribution in three dimensional polymers. VI. Branched polymers containing A-R-BF-1 type units, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2718-2723 (1952).
6. Y. H. Kim and O. W. Webster, Water-soluble hyperbranched polyphenylene: "A unimolecular micelle"?, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4592-4593 (1990).
7. C. J. Hawker and F. Chu, Hyperbranched polyetherketones: Manipulation of structure and physical properties, *Macromolecules*, **29**, 4370-4380 (1996).
8. V. Pereg and M. Kawasumi, Synthesis and characterization of a thermotropic nematic liquid crystalline dendrimeric polymer, *Macromolecules*, **25**, 3843-3850 (1992).
9. J. M. J. Fréchet, M. Henmi, I. Gitsov, S. Aoshima, M. R. Leduc, and R. B. Grubbs, Self-condensing vinyl polymerization: An approach to dendritic materials, *Science*, **269**, 1080-1083 (1995).
10. M. Suzuki, A. Ii, and T. Saegusa, Multibranching polymerization: Palladium-catalyzed ring-opening polymerization of cyclic carbamate to produce hyperbranched dendritic polyamine, *Macromolecules*, **25**, 7071-7072 (1992).
11. S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev, Liquid crystalline dendrimers, *Polym. Sci. Ser. C*, **43**, 1-45 (2001).
12. K. Lorenz, D. Hölter, B. Stühn, R. Mülhaupt, and H. Frey, A mesogen-functionalized carbosilane dendrimer: A dendritic liquid crystalline polymer, *Adv. Mater.*, **5**, 414-416 (1996).
13. K. Twibanire and T. B. Grindley, Polyester dendrimers, *Polymer*, **4**, 794-879 (2012).
14. J. M. Rueff, J. Barberá, B. Donnio, D. Guillon, M. Marcos, and J. L. Serrano, Lamellar to columnar mesophase evolution in a series of PAMAM liquid-crystalline codendrimers, *Macromolecules*, **36**, 8368-8375 (2003).
15. Y. S. Park, J. W. Lee, and J. I. Jin, Synthesis and liquid crystalline properties of hyperbranched aromatic polyester consisting of azoxybenzene mesogens and polymethylene spacers, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**, 1201-1207 (2002).
16. D. A. Lewis, Synthesis and characterisation of liquid crystalline precursors for smart explosive formulations, Defence Academy, UK (2013).
17. F. Higashi, T. Mashimo, and I. Takahashi, Preparation of aromatic polyesters by direct polycondensation with thionyl chloride in pyridine. *J. Polym. Sci.*, **24**, 97-102 (1986).
18. C. J. Hawker, R. Lee, and J. M. J. Fréchet, One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4583-4588 (1991).

19. H. Kou, W. Shi, Y. Lu, and H. Ming, Synthesis and characterization of hyperbranched aromatic polyesters used for polymeric graded-index materials, *Polym. Int.*, **52**, 1088-1094 (2003).
20. S. R. Turner, B. I. Voit, and T. H. Mourey, All-aromatic hyperbranched polyesters with phenol and acetate end groups: synthesis and characterization, *Macromolecules*, **26**, 4617-4623 (1993).
21. W. Zhang, J. Xie, and W. Shi, Synthesis and characterization of dendrons and dendrimers skeleton-constructed with azobenzene moiety, *Eur. Polym. J.*, **43**, 2387-2400 (2007).
22. J. R. Park, K. Y. Cho, and M. S. Bang, Synthesis and properties of unsymmetric dimesogenic liquid crystal compounds containing lateral substituent, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 280-286 (2015).
23. V. Shibaev and N. Boiko, Liquid crystalline silicon-containing dendrimers with terminal mesogenic group, *Adv. Silicon Sci.*, **2**, 237-283 (2009).
24. J. R. Park, K. Y. Cho, and M. S. Bang, Synthesis and properties of liquid crystalline polyesters with X-shaped mesogenic groups, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 47-52 (2014).
25. A. Leiba and I. Oref, Thermal decomposition of trans-azobenzene in the gas phase, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **75**, 2694-2699 (1979).
26. Z. Chunglong, M. Nianchun, and L. Liyun, An investigation of the thermal stability of some yellow and red azo pigment, *Dyes Pigm.*, **23**, 13-23 (1993).
27. J. R. Park, S. J. Gu, D. S. Yoon, M. S. Bang, and J. K. Choi, Synthesis and properties of symmetrical diazomesogenic liquid crystal compounds with terminal substituents, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 698-705 (2015).