

Mesogen을 포함하지 않은 액정 polyurethane의 합성과 열적성질에 관한 연구

이 종 백 · 최 대 응

동의대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 12월 30일 접수, 1997년 3월 13일 채택)

Preparation and Properties of Liquid Crystalline Polyurethanes Containing No Mesogenic Unit

Jong Back Lee and Dae Woong Choi

Dept. of Chem. Eng., Donggeui Univ. Pusan 614-714, Korea
(Received December 30, 1996, Accepted March 13, 1997)

요 약 : 액정 polyurethane은 DMF 용매중 1,4-bis(6-hydroxyhexoxy)benzene (BHB6)과 2,5-tolylene diisocyanate (2,5-TDI)를 중부가 반응에 의해서 합성하였다. 고유점도는 0.26, 0.42 dl/g였다. 생성된 polyurethane의 열적성질 및 구조확인에는 DSC, 편광 현미경, X-ray회절 그리고 ¹H-NMR 및 FT-IR에 의해 확인하였다. 특히 분자량이 서로 다른 polyurethane 2,5-TDI/BHB6의 열적성질 및 물성에 대해서 비교 검토하였다. 고유점도가 $[\eta]=0.26$ 인 polyurethane 2,5-TDI/BHB6는 monotropic 액정성을 나타내었다. 이러한 것은 구조적으로는 mesogen을 포함하고 있지 않다. 예를 들면 LCPU-L(저분자량)은 $T_{1,LC}$ (등방성액체상전이점-액정) 및 T_{LC-k} (액정-결정)은 122°C부터 89°C까지 관찰되었다.

Abstract : Liquid crystalline polyurethanes were prepared from 1,4-bis(6-hydroxyhexoxy)benzene (BHB6) and 2,5-tolylene diisocyanate (2,5-TDI) solution polymerization in dimethylformamide produced intrinsic viscosities in the range 0.26 and 0.42 dl/g. The polyurethanes were investigated by DSC, Polarizing microscopy, X-ray, ¹H-NMR and IR spectroscopy. Polyurethanes of two different molecular weights were studied in detail and these will be referred to as low molecular weight and high molecular weight. Polyurethane 2,5-TDI/BHB6 with $[\eta]=0.26$ dl/g prepared from BHB6 and 2,5-TDI, exhibited monotropic liquid crystallinity, although these polyurethanes contained no mesogenic core unit. For example, LCPU-L(low molecular weight) exhibited T_{1-LC} of 122°C and T_{LC-k} of 89°C.

1. 서 론

고분자 액정은 대부분 mesogen을 포함하고 있는 구조로 형성되어 있다. 특히 주쇄형 thermotropic 액정 고분자는 고강도, 고탄성의 특징을 나타내는 것이 발견된 후 지금까지 많은 연구가 되어 왔다. 그러나 대부분의 연구는 polyamide 및 polyester에 대해서 많은 연구가 되어 있다[1-3]. 그러나 아직까지 액정 polyurethane에 관한

연구에 대해서는 큰 진전을 이루지 못한 실정이다. 이러한 이유는 일반적으로 polyurethane의 열적성질은 대부분 용점부분에서 열분해가 일어난다는 결점을 갖고 있기 때문에 액정성을 나타나기 힘들다는 구조적인 원인을 가지고 있다[4]. Iimura와 공동 연구자에 의해 최초로 polyurethane이 액정성을 나타낸다는 연구가 보고 되어 있다[5]. 그 후 다른 연구자에 의해서 여러가지 액정 polyurethane에 관한 보고가 있었지만 대부분 열적성질

에 관한 연구가 대부분이었다. 최근, Mormann, MacKnight 및 Uryu 등에 의해 액정 polyurethane에 대한 보고가 있었다[6-9]. 전자는 mesogen으로 diisocyanate속에 ester기를 포함한 것을 사용하였으며 후자는 mesogen으로 diol에 biphenyl기를 포함한 것을 사용하였다. 최근 우리들은 diisocyanate로서 2,5-tolylene diisocyanate (2,5-TDI) 및 diol로서 1,4-bis(ω -hydroxyalkoxy)benzene (BHBm)의 중부가반응에서 액정성 polyurethane을 합성하였다[9-12]. 이러한 polymer는 mesogen을 포함하지 않는 특이한 구조적 특성을 가진 것을 알 수 있었다. 또한 MacKnight와 공동 연구자들은 meta형 액정성 polyurethane에 대해서 여러 가지 열적 성질 및 물성에 관한 연구에 대해서 보고한바 있다[7]. 그들이 사용한 diisocyanate는 meta형의 diisocyanate로 즉 2, 4-tolylene diisocyanate (2, 4-TDI)를 사용하였으며, mesogen으로 biphenyl을 갖고 있는 4, 4'-bis(6-hydroxyhexoxy)biphenyl (BHHBP)를 monomer로 사용하였다.

본 연구에서는 지금까지 보고된 바 없는 para형의 2, 5-tolylene diisocyanate (2, 5-TDI) 및 mesogen을 포함하고 있지 않는 1,4-bis(6-hydroxyhexoxy) benzene (BHB6)을 중부가반응으로 분자량이 서로 다른 polyurethane을 각각 합성하였다. 특히 분자량이 다른 두 polyurethane (2,5-TDI/BHB6) LCPU-L(low molecular weight), LCPU-H(high molecular weight)에 관해서 분자량 변화에 따른 열적성질 및 물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시약

Materials. 2, 5-tolylene diisocyanate (2, 5-TDI)는 순도 99.99%를 Mitsui Toatus Co. Ltd.,에서 제공받았다. 2,5-TDI는 정제없이 그대로 사용하였다. 1,4-dihydroxybenzene은 Tokyo kasei사, 6-chloro-1-hexanol은 Aldrich사 그리고 Dimethylformamide(DMF)는 Aldrich사의 제품을 정제하여 사용하였다.

2.2 측정방법

FT-IR spectrum

FT-IR의 측정은 Perkin Elmer 1600을 사용하였다. 온도가변 FT-IR의 측정은 Mettler FP-84 장치가 부착된 일본분광 FT-IR 2000을 사용하였다.

$^1\text{H-NMR}$

$^1\text{H-NMR}$ 은 일본전자JNM-GX270 spectrometer을 사용

하여 40°C에서 용매로 DMSO- d_6 를 사용하여 측정하였다.

X-ray회절

X-ray회절은 Rigaku X-ray Rad 2B hot stage 부착 (FT-800-FP82)를 사용하였다. X-ray은 35KV 18mA에서 조작되어 nickel의 filter를 걸어서 Cu-K α 선($\lambda=0.15$ Å)을 사용하였다.

상전이이동 및 광학조직의 관찰

Polymer의 상전이이동 및 광학조직의 관찰은 Mettler FP-82 HT Hot stage 부착 편광현미경 OLYMPUS BH-2를 사용하였다.

DSC(Differential Scanning Calorimeter)

DSC 측정용 sample은 8mg ~ 10mg의 양을 취하여 METTER DSC30을 이용하여, N $_2$ 기류하, heating 및 cooling은 20°C/min, 10°C/min, 5°C/min에서 각각 측정하였다.

점도

점도측정은 ubbelohde 점도계를 사용 25°C항온조에 DMF를 용매로 사용하였다. Polymer의 농도는 0.2 g/dl의 용매로부터 농도를 변화시켜, 고유점도 $[\eta]$ 를 측정하였다.

GPC(Gel Permeation Chromatography)

GPC 측정은 40°C에서 0.8ml/min으로 DMF용매를 사용하여 column은 TOSOH TSK gel column GMH $_{HR-M}$, TSK guard column H $_{HR-H}$ 을 사용하였으며, 장치는 TOSOH HLC-8020 GPC을 사용하였다.

TGA(Thermal Gravimetric Analyzer)

열중량측정은 Shimadzu DT-40을 이용하여 sample은 8-10mg을 공기중에서 10°C/min로 측정하였다.

2.3 1,4-bis(6-hydroxyhexoxy)benzene (BHB6)의 합성

1,4-Bis(6-hydroxyhexoxy)benzene (BHB6)은 scheme에 따라서 합성하였다. Sodium hydroxide (NaOH 3.44g, 0.086 mol)를 ethanol 70ml에 서서히 녹여서 N $_2$ 기류하 1,4-dihydroxybenzene (2.31 g, 0.021 mol)를 소량씩 첨가하여 교반시켰다. 첨가가 끝난후 1시간정도 환류후 다시 6-chloro-1-hexanol (12.05 g, 0.088 mol)을 천천히 소량씩 적하하여 반응물을 20시간 환류시킨다. 반응 종료 후 생성물을 실온까지 냉각시켜, 냉각된 물속에 생성물을 넣어 침전시킨다. 침전물을 여과건조하여 ethyl acetate에 2~3회 재결정시켜 60°C에서 12시간 감압 건조하였다. Mp는 94~95°C, 3.317 g (yield; 56%)의 BHB6을 얻었다.

IR(KBr)cm $^{-1}$: $\nu=3295(\text{OH})$, 2938과 2864(CH $_2$), 1240(COC)

$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-}d_6)$: δ 1.19-1.68 (m, 16H, -(CH $_2$) $_4$ -),

3.34 (t, 4H, CH₂OH), 3.82 (t, 4H, -CH₂OAr), 4.20 (t, 2H, OH), 6.79 (s, 4H, phenyl)

2.4 액정 polyurethane의 합성

분자량이 다른 polyurethane을 얻기 위해서 MacKnight의 방법을 응용하였다[7]. 즉 부반응을 줄이기 위해 2,5-tolylene diisocyanate (2,5-TDI)의 양을 0.1-0.5%정도 과량 넣고 monomer BHB6과 반응시켰다. polyurethane 2,5-TDI/BHB6은 scheme의 경로에 따라 합성하였다. N₂ 기류하 1,4-bis(6-hydroxyhexoxy)benzene(BHB6, 3.000 g, 0.01063 mol)을 가지달린 삼구 둥근 플라스크에 DMF 10ml에 녹인다. 그리고 2, 5-tolylene diisocyanate (2, 5-TDI, 1.856 g, 0.01066 mol)를 N₂ 기류하 DMF 10ml에 용해시켜 서서히 적가하였다. 적가가 끝난 후 반응물을 70°C에서 각각 8시간 및 15시간 반응시켰다. 반응종료 후 반응혼합물을 찬 MeOH에 넣어 잘 교반하여 생성된 침전물을 여과한 후 MeOH로 2~3회 세척후, 60°C에서 12시간 감압 건조 시켜 polymer 4.513 g (yield; 93%)을 얻었다.

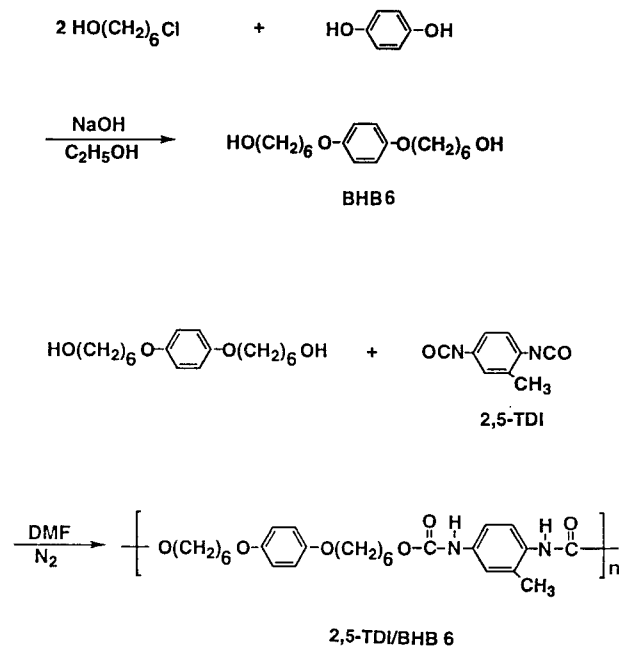
3. 결과 및 고찰

3.1 polymer의 구조해석과 열적성질

Monomer 1,4-bis(6-hydroxyhexoxy)benzene (BHB6)은 scheme에 따라서 합성하였고 구조분석은 FT-IR 및 ¹H-NMR로 확인 할수 있었다. 그리고 polymer 2,5-TDI/BHB6의 합성은 diol로서 BHB6와 para형의 diisocyanate 즉 2,5-tolylene diisocyanate (2,5-TDI)를 중부가반응에 의해서 분자량이 서로 다른 액정 polyurethane (LCPU-L, LCPU-H)을 합성하였다(scheme).

2,5-TDI 와 BHB6을 N₂기류하 DMF용매중에 반응시간을 각각 8시간 및 15시간씩 변화시켜 합성하였다. 생성된 polyurethane은 평균분자량이 22700 (LCPU-L) 및 44650 (LCPU-H)을 얻을 수 있었다. polymer의 구조적 해석 및 열적 성질은 ¹H-NMR, FT-IR, 편광현미경, DSC, GPC, TG, 열변환 FT-IR 및 X-ray회절에 의해 측정하였다. polyurethane 2,5-TDI/BHB6의 구조는 mono-phenylene unit, urethane 결합, 탄소수가 6개로 구성되어 있다. 이러한 구조는 일반적으로 액정 polymer의 구조에서 존재하는 mesogen은 포함되어 있지 않다.

한편, 구조확인에는 FT-IR spectrum에서 1700cm⁻¹에 urethane기의 특징적으로 나타나는 흡수 peak인 carbonyl의 C=O의 신축진동에 기인하는 peak가, 3307cm⁻¹



Scheme.

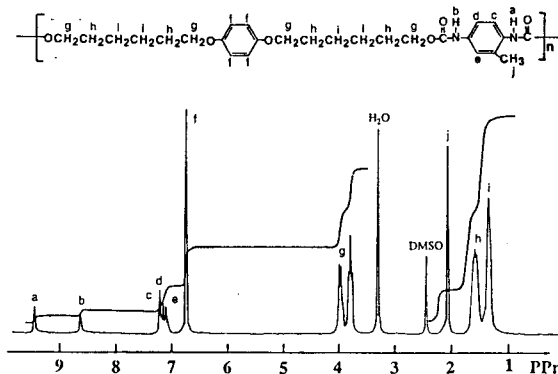


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of 2,5-TDI/BHB6 in DMSO-*d*₆ at 40°C.

부근에는 urethane의 N-H에 의한 흡수 peak가 관찰 되었다. 그리고 3400~3200cm⁻¹의 OH기에 의한 흡수 peak가 소멸되어 나타나지 않고 있으므로 목표로 하는 polyurethane의 구조를 확인 할 수 있었다. 또 ¹H-NMR의 spectrum를 Fig. 1에 나타내었다. ¹H-NMR(DMSO-*d*₆) : δ 1.21~1.68ppm영역에는 중앙부의 탄소수에 의해 multiplet의 흡수, 2.10ppm에서 benzene환에 붙어 있는 methyl기에 해당하는 singlet의 흡수, 3.76~4.09ppm에 산소원자에 붙어 있는 methylene의 multiplet의 흡수, 6.78ppm에는 phenylene의 흡수, 7.07~7.28ppm에 urethane기에 인접해 있는 benzene환의 multiplet의 흡수 peak가 나타나고 있음을 볼수 있다. 그리고 8.62ppm 및 9.44ppm에 urethane

기의 proton에 해당하는 흡수 peak가 singlet로서 각각 나타난 것으로 보아 polyurethane의 합성이 잘 이루어졌음을 확인 할수 있었다.

전보를 통하여 발표한 methyl치환기를 갖고 있는 polyurethane 2,5-TDI/BHBm 및 치환기를 포함하고 있지 않는 1,4-PDI/BHB6에 대한 열적성질에 대하여 보고한 적이 있다[10]. 그 중에 탄소수가 5개를 갖고 있는 2,5-TDI/BHB5의 열적성질에 관해서 보고한 적이 있다. 그러나 탄소수가 6개를 갖고 있는 2,5-TDI/BHB6에 관한 열적성질에 관해서는 아직까지 상세히 보고된 적이 없다. 2,5-TDI/BHB5의 열적성질은 1st cooling 119°C에서 96°C까지 액정성을, 그리고 2nd heating에서는 결정화의 발열 peak가 109°C에서 관찰되었다. 그리고 145°C에서는 용점의 흡열peak가 뚜렷하게 관찰되었으며, 한편 탄소수가 짝수인 2,5-TDI/BHB6에서의 1st cooling의 액정온도 범위는 2,5-TDI/BHB5와 거의 변화가 없었다. 이에 반해 2nd heating에서는 결정화에 의한 발열peak는 관찰되지 않았지만 146°C에서 용점의 흡열peak가 뚜렷이 관찰되었다. 이러한 결과로 볼 때 이 액정성 polyurethane에서는 탄소수의 짝,홀수에 대한 열적성질에서는 그다지 큰 차이점을 발견할 수 없었다. Table 1에는 polyurethane (LCPU-L, LCPU-H)의 점도 및 GPC측정에 의한 분자량의 측정결과를 나타낸 것이다. 고유점도는 DMF중에서 25°C에서 측정하였다. 분자량이 증가함에 따라 점도가 증가함을 알 수 있었다. 이러한 것은 분자량의 증가에 따라 점도에도 큰 영향을 나타낸다는 사실을 확인 할수 있었다. 분자량을 측정에 있어서 이동상은 DMF 용매를 사용하였으며, 표준물질로는 polystyrene을 이용하여 40°C에서 0.8ml/min으로 측정하였다.

Table 2는 2,5-TDI/BHB6의 1st cooling과 second heating의 열적성질을 나타낸 것이다. Polyurethane (LCPU-L, LCPU-H)의 1st cooling의 DSC측정은 N₂ 기류하에서 sample을 등방상까지 온도를 올린 후 10°C/min의 속도로 냉각시켰다. 이때 각각 122°C 및 127°C에서 T_i에 해당하는 작은 발열 peak가 89°C 및 107°C에서는 T_m에 해당하는 발열 peak가 보였으며, 53°C 및 57°C에서는 T_g에 해당하는 부분이 각각 나타났다. 그리고 편광현미경으로 관찰한 결과로도 액정상임이 관찰되었다. 2nd heating에서 분자량이 적은 LCPU-L에서는 T_g에 관한 peak는 50°C에서 용점은 143°C에서 관찰되었다. 그리고 분자량이 많은 LCPU-H에서는 52°C에서 T_g에 해당하는 peak가 보였으며 141°C 및 146°C에서 결정화 및 용점에 관한 peak가 관찰되었다. 이러한 결과는 분자량이 클수

Table 1. Molecular Weight Characterization of Liquid-Crystall in Polyurethanes

polymer	intrinsic viscosity dl/g	gel permeation chromatography		
		Mn	Mw	Mw/Mn
LCPU-L	0.26	22700	32470	1.43
LCPU-H	0.42	44650	67900	1.52

록 수소결합에 의한 분자간 상호작용이 열적 안정성에 크게 영향을 미치고 있다는 것을 알 수 있었다. 즉 LCPU-L 및 LCPU-H의 액정온도 범위 및 ΔH의 값은 33°C, ΔH 4.8 J/g 및 20°C, 22.6 J/g이었다. 이는 분자량이 큰 LCPU-H가 분자량이 적은 LCPU-L보다 액정온도는 좁아지고 ΔH 값은 증가하여 결정성이 증가한다는 것을 보여 주었다. 또한 이러한 polyurethane은 cooling할때만 액정성을 나타내는 monotropic 액정임을 알 수 있었다. 그리고 분자량이 적은 LCPU-L에서는 90°C에서 결정화에 의한 발열 peak 및 143°C에서는 용점 peak가 보였고, LCPU-H에서는 용점에 해당하는 흡열 peak가 각각 140°C 및 146°C 두 곳에서 관찰되었다. 편광현미경 관찰에서도 heating 과정에서 액정성이 관찰되지 않았다. 최근 MacKnight 등에 의해 분자량이 각각 다른 액정 polyurethane에 관해서 연구 보고되었다[7,8]. 그들은 diisocyanate로서 meta형의 2,4-tolylene diisocyanate 및 diol로서 mesogen를 갖고 있는 biphenyl를 포함하였으며 탄소수가 6개를 가진 4,4-bis(6-hydroxyhexoxy)biphenyl (BHHBP)를 사용하여 합성하였다. 또한 그들은 분자량이 다른 polyurethane이 열적성질 및 물성에 어떠한 영향을 줄수 있는 지에 대해서 DSC 및 X-ray회절에 의해 여러 가지로 검토하였다. 즉 분자량의 차이에 따라 T_m의 경우, 열적성질에 약간의 변화를 관찰할 수 있었지만, T_i의 경우에는 뚜렷한 변화는 관찰되지 않았다고 보고하였다.

본 연구에서는 구조적으로 mesogen을 포함하지 않으면서 분자량이 각각 다른 대칭성을 가진 para형의 2,5-TDI/BHB6 (LCPU-L, LCPU-H)에 관해서 여러 가지 측정장치를 사용하여 열적성질 및 물성에 관해서 조사하였다. DSC측정에서 측정방법으로는 1st cooling 및 2nd heating을 20°C, 10°C, 5°C로 변화시켜 측정하였다. 대표적인 예를들면 분자량이 적은 LCPU-L에서 1st cooling 할 때 측정온도를 20°C/min, 10°C/min, 5°C/min로 각각

Table 2. Thermal Properties of Liquid-Crystalline Polyurethanes by Differential Scanning Calorimetry^a

polymer	phase transition behavior seconding heating					phase transition behavior first cooling				
	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{m1}, ^\circ\text{C}$	$T_{m2}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m1}, \text{J/g}$	$\Delta H_{m2}, \text{J/g}$	$T_{I-LC}, ^\circ\text{C}$	$T_{LC-K}, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{I-LC}, \text{J/g}$	$\Delta H_{LC-K}, \text{J/g}$
LCPU-L	50	143	-	15.9	-	122	89	53	0.1	4.8
LCPU-H	52	141 ^b	146	11.1	12.8	127	107	57	0.1	22.6

^aTransition temperatures were determined by DSC measurement with a heating and cooling rate of 10°C/min.

^bMight be crystal-to-crystal transition.

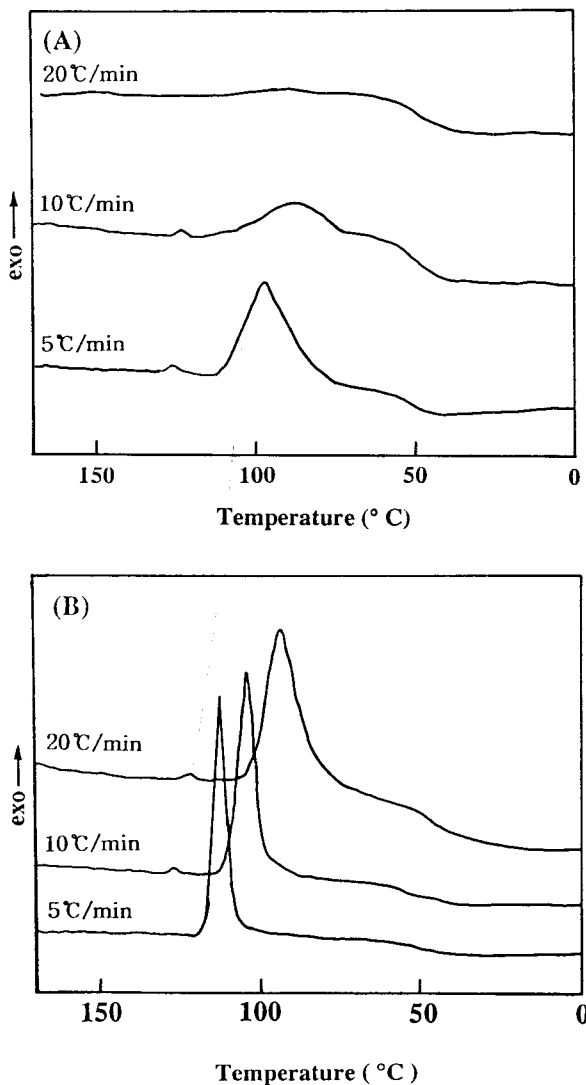
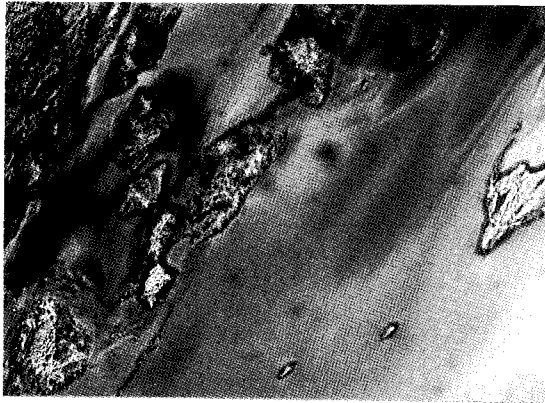


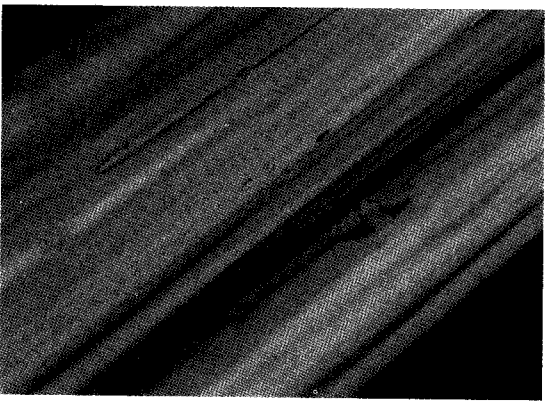
Fig. 2. Cooling rate effects for (A) low and (B) high molecular weight 2,5-TDI/BHB6.

변화시켜 열적성질에 관해서 조사하였다(Figure 2A). 즉

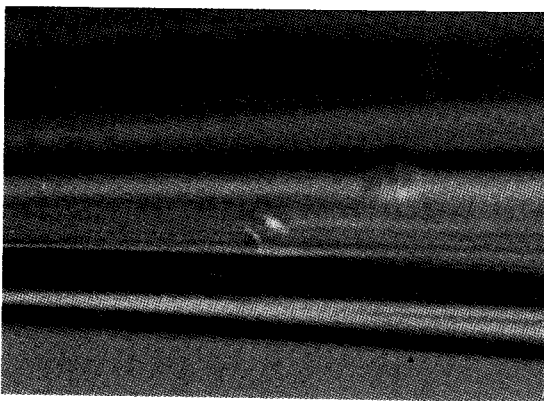
20°C/min에서는 뚜렷한 발열 peak가 관찰되지 않고 54°C에서 T_g 만 관찰되었다. 그리고 10°C/min 및 5°C/min에서는 T_i 에 해당하는 작은 발열 peak가 122°C 및 124°C에서 각각 관찰되었으며 89°C, 98°C에서는 T_m 에 해당하는 broad한 발열 peak가 관찰되었다. 또한 57°C, 62°C에서 T_g 에 해당하는 곳이 함께 관찰되었다. 그러나 분자량이 큰 LCPU-H에서도 LCPU-L과 똑같은 조건에서 온도를 변화시켜서 측정된 결과 20°C/min 및 10°C/min에서는 T_i 에 해당하는 발열 peak가 각각 121°C 및 127°C에서 관찰되었으며 5°C/min에서는 T_i 에 해당하는 발열 peak는 관찰되지 않았다(Figure 2B). 또한 T_{LC-K} 의 발열 peak를 관찰한 결과 20°C/min, 10°C/min, 5°C/min의 온도 변화에 따라 97°C, 107°C, 114°C로 높은 온도로 이동하는 것을 보였으며 동시에 발열 peak는 점점 sharp하게 변화하였다. 이러한 결과는 분자량이 많은 LCPU-H가 분자량이 적은 LCPU-L보다 높은 열적 안정성이 있다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 2nd heating에서 LCPU-L과 LCPU-H의 DSC 측정에서 열적성질을 관찰하였다. 즉 20°C/min, 10°C/min, 5°C/min에서 측정된 결과 분자량이 큰 polymer (LCPU-H)의 용점 및 ΔH 의 값이 저분자량 (LCPU-L)보다 대체적으로 큰 것을 알았다. 이러한 것은 분자량의 차이가 열적안정성 및 결정성에도 크게 관여하고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 MacKnight 등은 분자량이 적은 LCPU가 DSC 측정에서의 cooling할 때 발열 peak가 고분자량보다 고온에 나타나며 그 이유는 저분자량의 LCPU가 더욱더 유동성이 있기 때문이라고 설명하였다. 그러나 우리들의 경우 정반대의 현상이 관찰되었다. 즉 DSC 측정에서의 cooling할 때 고분자량의 발열 peak가 더욱더 고온에서 관찰되었다. 이러한 원인은 아직까지 확실히 밝혀지지 않았지만 MacKnight 등이 사용한 2,4-TDI는 benzene환의 meta 위치에 methyl기가 치환되어 있지만 우리들이 사용하고 있는 2,5-TDI는



(A)



(B)



(C)

Fig. 3. Polarizing optical micrographs for (A) unoriented sample and (B, C) oriented fibrous sample of 2,5-TDI/BHB6.

para 위치에 methyl기가 치환되어 있으므로 구조적으로 대칭형이므로 강한 수소결합에 의한 분자간 상호작용의 영향 때문에 polyurethane의 결정화를 더욱 빠르게 하여 고분자량의 발열 peak가 저분자량보다 고온에서 관찰된다고 여겨진다.

Fig. 3A는 polyurethane LCPU-H를 cooling할 때 편광현미경 관찰사진을 나타내고 있다. 이러한 polyurethane은 일반적인 액정 polymer의 관찰 방법과 다르게 액정성을 나타내는 온도에서 cover glass을 약간의 힘을 가한 후 배향을 시키므로 액정성을 나타내는 것을 알수 있었다. 이러한 것은 X-ray회절의 broad한 peak 및 편광현미경 관찰에 의해 nematic상의 액정성으로 확인되었다. 분자량이 큰 LCPU-H의 배향 섬유시료를 115°C에서 만들어 각도를 변화시키면서 편광현미경을 관찰한 사진을 Fig. 3(B-C)에 나타내었다. 배향된 섬유축을 45°, 180°의 각도에서 가장 명확하고 선명한 색상이 관찰되었다. 이러한 polymer는 섬유축방향으로 배향하고 있다는 것을 알 수 있었다. 보통 결정화된 polymer의 경우에는 여기에 나타난 섬유축방향으로의 배향은 나타나지 않는다. 이러한 결과로 이 polyurethane은 배향성이 좋은 액정성 polyurethane임을 추측할 수 있었다. 또한 편광현미경의 관찰에서도 분자량이 큰 것이 분자량이 적은 것보다 배향성에 큰 영향을 끼치고 있다는 사실을 알수 있었다.

다음에 X-ray회절에 의한 polyurethane 2,5-TDI/BHB6의 액정성을 조사하였다. Fig. 4에는 온도변화에 의한 LCPU-H의 X-ray회절을 나타내고 있다. 130°C에서는 등방성 상태에 해당하는 polymer 특유의 X-ray회절 형태를 나타낸다(Fig. 4A). 액정상태인 110°C에서 측정된 X-ray회절형태는 4.75Å의 영역에 broad한 산란 peak와 4.70Å에 아주 작은 peak가 보여 액정상태와 약간의 배향된 결정화된 부분이 포함되어 있는 회절상태임을 추측할수 있었다(Fig. 4B). 반대로 분자량이 적은 LCPU-L에서는 4.70Å에 있어서 결정성 peak가 거의 관찰이 안되었다. 이러한 것은 분자량이 클수록 분자량이 적은 것보다 잘 배향된 polyurethane이 생성되는 것을 알 수 있었다. 편광현미경 관찰에서도 분자량이 큰 LCPU-H가 LCPU-L보다 결정화가 빨리 일어났으며 역으로 분자량이 적은 LCPU-L은 분자량이 많은 polyurethane보다 결정화가 늦게 일어나는 것으로 알 수 있었다. 이와 같이 X-ray회절과 편광현미경의 관찰의 결과로 미루어 이 polyurethane은 nematic 액정성임을 알 수 있었다. 60°C에서는 4.70Å, 4.41Å, 3.84Å에 peak가 나타나 어느 정도 배향이 진행중인 X-ray회절임을 알수 있었다(Fig. 4C). 20°C에서는 이러한 peak가 좀더 명확히 나타남을 알 수 있었다(Fig. 4D). MacKnight는 이러한 현상을 2단계로 설명하였다[8]. 즉 1단계에서는 methylene-chain이 분자간 상호작용이 최대가 될 수 있도록 밀접한 packing이 일어나는 것이라 생각하였다. 그러므로 중간상에서 제 1단계의 배열이 시작하여 다음 2단계에서 수소결합이 보

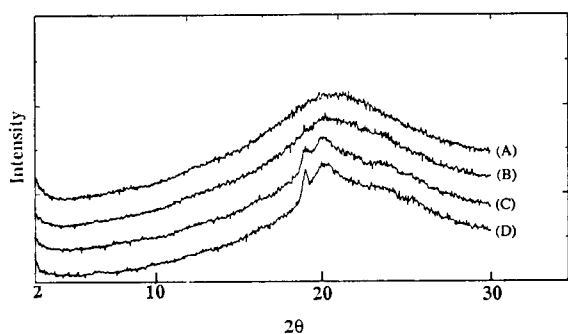


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of 2,5-TDI/BHB6 in different temperatures.

다 안정된 상태로 분자간 상호작용의 영향으로 3차원 구조가 안정화 되어 결정화가 된다고 생각하였다. 본 연구에서도 이와 비슷한 결과가 관찰되었다. 다음은 수소결합에 의한 상호작용이 어느 정도 액정성의 형성에 영향을 주는 가를 알기위해 분자량이 큰 LCPU-H을 1st cooling 할 때 150℃에서 40℃까지 FT-IR의 spectrum으로 측정하였다. cooling 할 때 온도변화에 따른 NH 및 C=O의 신축진동영역에서의 peak는 현저한 변화가 보였다. NH 및 C=O의 신축진동의 흡광도의 온도변화는 Fig. 5에 나타내었다. 등방상상태로부터 실온까지 NH의 신축진동 peak (3307cm^{-1}) 및 C=O 신축진동 peak (1700cm^{-1})는 cooling과정에서 서서히 저주파로 옮겨가는 것이 관찰되었다(Fig. 5A, B). 이러한 것은 수소결합에 의한 urethane 기가 분자간 상호작용에 크게 기여하고 있다는 것을 확인할 수 있었다.

다음은 polyurethane 분자량에 따른 LCPU-L 및 LCPU-H의 열적성질을 조사하기 위해 TGA를 측정하였다. 즉 분자량이 큰 LCPU-H의 열분해(5%)가 320℃에서 분자량이 적은 LCPU-L의 열분해(5%)는 300℃에서 일어났다. 이러한 것을 비교하면 분자량이 큰 LCPU-H 쪽이 열안정성이 약 20℃정도 높은 것을 알 수 있었다. 일반적으로 polyurethane은 200℃정도에서 열분해가 일어난다고 보고된 바 있다[4]. 그러나 이러한 액정성 polyurethane은 일반적인 polyurethane보다 열안정성이 큰 것을 알았으며 또한, 분자량이 큰 polyurethane 쪽이 적은 분자량을 가진 polymer보다는 열적 안정성이 더욱더 향상됨을 볼 수 있었다.

4. 결 론

Polyurethane 2,5-TDI/BHB6은 10℃/min으로 cooling

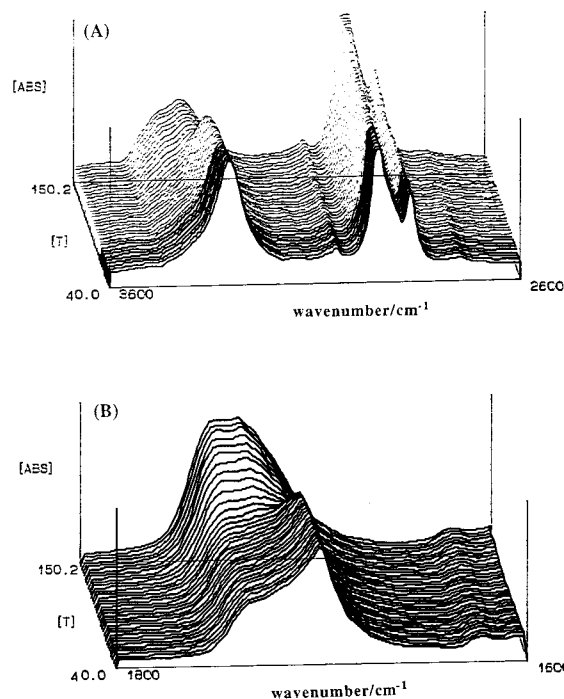


Fig. 5. Temperature dependence of the (A) N-H and (B) C=O absorbance during the DSC scan for 2,5-TDI/BHB6.

할때 122℃에서 89℃까지 액정성을 나타내는 monotropic 액정성이었다. 그리고 DSC 측정 결과 분자량이 큰 LCPU-H에서는 cooling과 heating에서 분자량이 적은 LCPU-L보다 열안정성 및 결정성이 우수한 것을 알 수 있었다. 또한 편광현미경 관찰 및 X-ray회절에서도 LCPU-H가 LCPU-L보다 배향성 및 결정성이 좋은 polymer임을 알 수 있었다. 그리고 열변환 FT-IR측정에서는 mesogen을 갖고 있지 않은 구조에서도 액정성을 나타내는 이유는 구조적으로 분자상호간에 수소결합이 영향을 끼치고 있다는 것을 추정할 수 있게 되었다. 즉 이 polyurethane에서는 methyl치환기의 도입에 의해 어느정도 분자간 수소결합의 세기를 조절하므로 액정성을 나타낸다는 것을 발견할 수 있었다. TG측정에서도 분자량이 큰 LCPU-H가 분자량이 적은 LCPU-L보다 열적 안정성이 큰 것을 알았다.

이러한 결과들은 polyurethane에 있어서 분자량의 크기를 조절하므로 열적안정성, 배향성, 결정화도에 크게 영향을 준다는 것이 확인되었다.

참 고 문 헌

1. K. F. Wissbrum, A. C. Griffin, *Polym. Sci., Polym.*

- Phys. Ed.*, **20**, 1835(1982).
2. J. I. Jin, S. Antoum, C. Ober, and R. W. Lenz, *Br. Polym. J.*, **12**, 132(1980)
 3. T. Uryu and J. C. Song, *Polym. J.*, **21**, 977(1987).
 4. Pearson, P. G. "In *Specialty Polymers*" ; Dyson, R. W., Ed ; Blackie : London, P.150(1987).
 5. K. Iimura, N. Koide, H. Tanabe, and M. Takeda, *Makromol. Chem.*, **182**, 2569(1981).
 6. W. Mormann and M. Brahm, *Makromol. Chem. Phys.*, **196**, 529(1995).
 7. P. J. Stenhouse, E. M. Valles, S. W. Kantor, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **22**, 55(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. J. B. Lee, T. Kato, T. Yoshkda, and T. Uryu, *Macromolecules*, **26**, 4989(1993).
 10. J. B. Lee, T. Kato, S. Ujiie, T. Iimura and T. Uryu, *Macromolecules*, **28**, 2165(1995).
 11. J. B. Lee, T. Kato, and T. Uryu, *Polym. J.*, **27**, 664(1995).
 12. J. B. Lee, J. C. Song and D. W. Choi, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **8**, 1(1996).