

# 주사슬에 ether-ether-ester 결합을 갖는 액정공중합체의 합성 및 성질

방문수<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>공주대학교 신소재공학부

## Synthesis and Properties of Liquid Crystalline Copolymers with Ether-ether-ester Linkage in Main Chain

Moon-Soo Bang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Division of Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University

**요 약** 유연한 곁사슬을 가지고 있는 copoly(ether-ether-ester)가 중축합반응에 의하여 합성되었다. 테트라클로로에탄 중에서 측정된 중합체의 고유점성도 값은 0.42~0.78 dl/g을 나타내었다. 합성된 고분자의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR과 FT-IR에 의하여 조사되었으며, 열적성질과 액정성은 DSC, TGA, POM, XRD에 의하여 측정되었다. 조사된 결과에 의하면 합성된 공중합체들은 모두 단독중합체보다 낮은 용융전이온도를 나타내었으며, 공중합체 내의 비페닐렌 단위의 함량이 60 mol % 이상일 때 네마틱액정상이 관찰되었으며, 합성된 중합체의 액정성은 비페닐렌 함량에 의존하였다.

**Abstract** Copoly(ether-ether-ester)s having flexible side chain were synthesized by polycondensation. Intrinsic viscosities of polymers were between 0.42 and 0.78dl/g in tetrachloroethane. The polymer structures were investigated by <sup>1</sup>H-NMR and FT-IR, and thermal and liquid crystalline properties of polymers were measured by DSC, TGA, POM and XRD. As results of investigations, synthetic copolymers exhibited lower melting temperature than homopolymers. When the biphenylene units contents in copolymer were more than 60 mol %, nematic mesophase was observed, and the mesophase of synthetic polymers was dependent upon biphenylene content.

**Key Words** : Liquid Crystal, Mesophase, Aromatic Copolymer, Biphenylene, Ether-Ether-Ester

### 1. 서론

열적으로나 화학적으로 안정한 고분자재료의 개발을 위하여 수많은 연구결과들이 보고되고 있다. 특히 주사슬이 전방향족구조로 되어있는 고분자들은 기계적, 열적성질이 우수한 반면에 가공성에 많은 문제점을 가지고 있다. 이를 해결하기 위한 방법으로 전방향족고분자의 구조를 변형하여 용융가공이 가능하며, 우수한 가공특성을 갖도록 열방성액정중합체(Thermotropic Liquid Crystalline Polymer (TLCP))를 합성하는 것이다[1-3].

지금까지 수많은 액정중합체들이 합성되었고, 액정형성에 관한 이론들이 정립되어 액정중합체 합성에 활용되

어 오고 있다. 중합체가 액정상을 형성하기 위해서는 분자 중에 메소젠을 포함하여야 하며, TLCP의 경우 고분자 사슬의 축비가 3이상이면 액정상을 형성할 수 있음이 알려져 있다[4-6]. 따라서, 사슬 중 짧은 강직구조를 갖는 비액정중합체에 프탈산, 비페놀, 하이드록시 벤조산과 같은 방향족화합물을 일정비율 첨가하여 메소젠이 형성되도록 공중합체를 설계한다면 비액정중합체에 액정성을 부여할 수 있으며, 그 결과, 중합체의 가공성을 개선할 수 있고 물성도 향상시킬 수 있을 것이다[7].

본 연구자[8]에 의하여 연구된, 길이가 다른 알록시 곁사슬을 갖으며, 전방향족 구조를 갖는 아래 구조의 두 중합체 시리즈 중에서 주사슬에 페닐렌기가 ether-ether-ester 기로

본 논문은 공주대학교 자체학술연구비로 수행되었음.

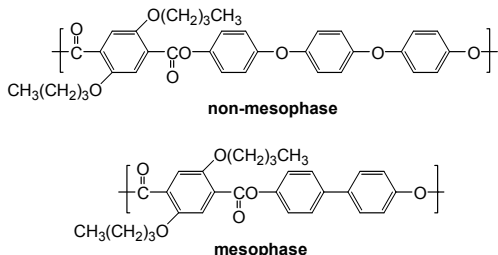
\*교신저자 : 방문수 (msbang@kongju.ac.kr)

접수일 10년 03월 02일

수정일 10년 04월 02일

게재확정일 10년 04월 09일

연결된 중합체 시리즈들은 모두 액정상을 나타내지 않았으나, 비페닐렌구조를 갖는 중합체 시리즈는 모두 액정상을 형성함으로써 주사슬의 페닐렌기가 ether 기의 굽은구조 때문에 액정상 형성이 방해받는 것으로 연구되었다.



Samulski 등[9]의 연구에서도 메소겐의 비선형정도에 따른 액정성 또는 열적성질에 대한 연구에서 메소겐의 비선형 정도가 큰 중합체는 액정을 형성하지 못하였으며, 더 낮은 용융전이온도를 갖는 것으로 보고하였다. 따라서 메소겐의 기하학적인 구조가 중합체의 액정성에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

본 연구에서는 두 종류의 biphenol 화합물, 즉 ether-ether 결합을 갖는 페닐렌 화합물과 비페닐렌구조를 갖는 화합물을 알콕시 결사슬을 갖는 diacid 화합물과 공중합체를 합성하여, 각 biphenol 단위체들의 함량에 따른 공중합체의 열적성질 및 액정성 등을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 기기

본 연구에서 사용된 시약인 1-bromobutane, 2,5-dihydroxyterephthalate, 4-methoxyphenol, 1,4-dibromobenzene, 4,4'-biphenol (BP), 피리딘과 1,1,2,2-Tetrachloroethane (TCE)은 Aldrich 사 제품을 정제없이 사용하였으며, Junsei 사 제품의 thionyl chloride는 triphenylphosphate와 2시간동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

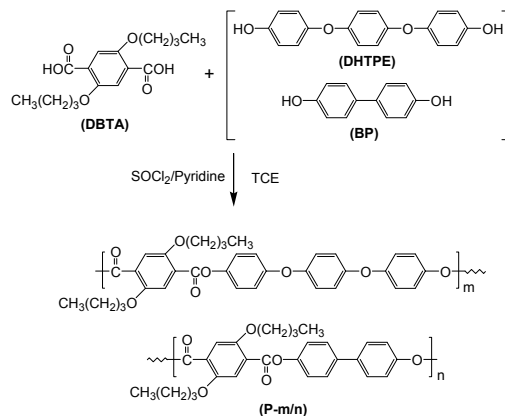
단위체 및 중합체의 구조분석 및 열분석을 위하여 IR Spectrophotometer (Perkin Elmer Spectrum 1000), <sup>1</sup>H-NMR spectrophotometer (JEOL JNM-AL 300), DSC (TA DSC Q20), TGA (PL STA 625), cross polarizing microscope (Leitz ortholux), hot stage (Linkam TP 92), XRD (Rigaku AX2500)를 이용하였다.

### 2.2 단위체의 합성

단위체 중 2,5-dibutoxyterephthalic acid(DBTA)의 합성은 Ballauff의 방법[10]으로, 4,4'-dihydroxytriphenyl ether (DHTPE)는 Al-Dujaili 등[11]이 보고한 문헌에 의하여 합성하였다.

### 2.3 중합체의 합성

중합체의 합성은 아래 그림 1과 같이 direct polycondensation에 의한 용액중합법[12]으로 행하였으며, 단위체 중의 diacid 화합물의 mol 수를 고정하고 두 종류의 diol 화합물의 양을 변화시키며 공중합체를 합성하였다. 피리딘과 SOCl<sub>2</sub>를 촉합촉매로 사용하였다. 중합체들 중 P-0.2/0.8인 경우를 예를 들어 정리하였다.



[그림 1] 중합체의 합성경로.

SOCl<sub>2</sub> 1.840 g (1.547 x 10<sup>-3</sup> mol)을 넣은 반응기를 얼음중탕으로 5 °C 이하로 냉각교반하면서 피리딘 15.0 ml (1.856 x 10<sup>-1</sup> mol)를 천천히 가하고 20분간 반응시킨다. 단위체인 2,5-dibutoxyterephthalic acid 2.00 g (6.444 x 10<sup>-3</sup> mol)을 TCE/피리딘(= 15 ml / 6 ml)에 용해시킨 후 반응기 내로 천천히 떨어뜨리고 30분동안 반응시켰다. 얼음중탕을 제거하고, 실온에서 반응물을 강하게 교반시키며 TCE/피리딘(15 ml/6 ml)에 용해된 4,4'-dihydroxytriphenylether 0.379 g (1.289 x 10<sup>-3</sup> mol)과 4,4'-biphenyl 0.960 g (5.155 x 10<sup>-3</sup> mol)을 적하하고, 이 반응물을 80 °C의 기름중탕으로 옮겨 15시간동안 반응시킨 후 메탄올에 떨어뜨려 침전을 얻었다. 생성된 중합체는 메탄올과 증류수로 수회 세척한 후 아세톤으로 24시간동안 속슬렛하고 40 °C의 진공오븐에서 건조하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 중합체의 합성

중합체의 합성은 TCE/피리딘 중에서 균일한 용액상태로 진행되었다. 합성된 중합체들의 단위체 조성은 표 1에 나타내었으며, 랜덤공중합체로 중합되었다. 합성된 중합체들의 수율은 79.8%에서 88.1%였으며, Ubbelohde 모세관점도계를 사용하여 측정된 고유점성도 값은 0.42에서 0.78 dl/g 사이로서 비교적 낮은 분자량의 중합체가 합성되었음을 알 수 있었다.

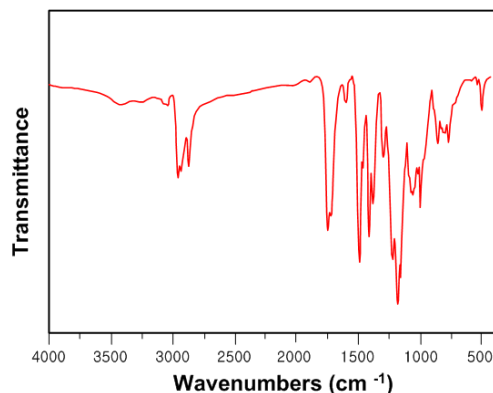
[표 1] 중합체의 일반적인 성질

Polymers	Monomer Compositions			yield (%)	$\eta_{inh}^a$
	DBTA	DHTPE	BP		
P-0/1	1	0	1	88.1	0.50
P-0.2/0.8	1	0.2	0.8	82.3	0.61
P-0.3/0.7	1	0.3	0.7	86.7	0.68
P-0.4/0.6	1	0.4	0.6	80.4	0.42
P-0.5/0.5	1	0.5	0.5	85.2	0.64
P-0.6/0.4	1	0.6	0.4	79.8	0.53
P-0.8/0.2	1	0.8	0.2	87.3	0.78
P-1/0	1	1	0	85.0	0.61

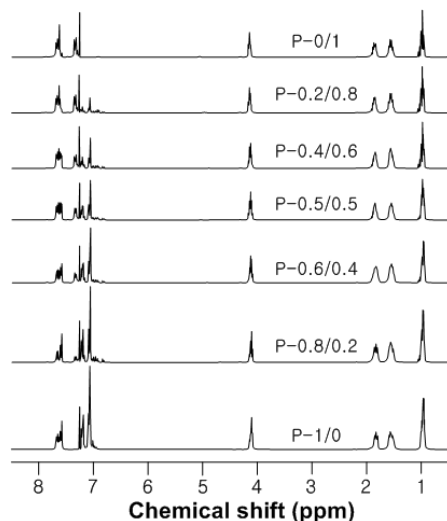
<sup>a</sup> Inherent viscosities were measured at a concentration of 0.5 g/dl in a TCE at 40 °C.

합성된 중합체들 중 단독중합체인 P-0/1과 P-1/0은 각 각 본 연구자에 의하여 이미 연구된 중합체로서, P-0/1은 페닐렌단위가 ether-ether-ester 결합기로 연결되어 있으며, P-1/0 중합체는 페닐렌단위와 비페닐렌단위가 ester 구조를 가지고 있다.

그림 2는 중합체(P-0.2/0.8)의 IR 스펙트럼을 나타내었다. 단량체 DBTA의 C=O와 DHTPE, BP의 OH 신축진동 피이크가 사라지고 새로이 만들어진 ester의 C=O 피이크가 1720 cm<sup>-1</sup>에서 생성되었음을 확인할 수 있었으며, 그림 3의 <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 스펙트럼 결과  $\delta$  7.8(CO-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.3(O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.1~7.2(O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-), 4.2 (-OCH<sub>2</sub>-), 1.6~1.8(-CH<sub>2</sub>-), 0.96(-CH<sub>3</sub>) 피이크가 관찰되고 면적비들이 각 중합체의 조성비와 일치함으로써 중합체의 합성을 확인하였다.



[그림 2] 중합체(P-0.2/0.8)의 IR 스펙트럼 (KBr).

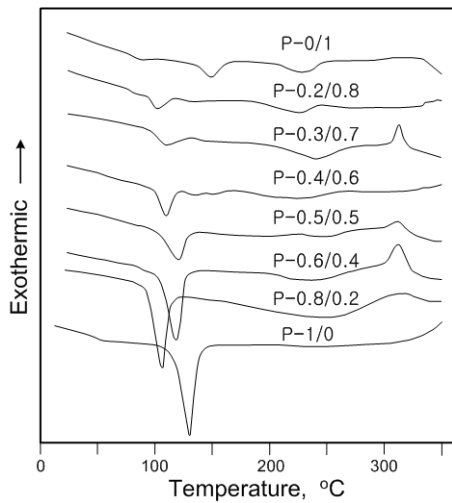


[그림 3] 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 (CDCl<sub>3</sub>).

#### 3.2 중합체의 열적성질

그림 4는 각 중합체들의 DSC 열곡선을, 표 2는 열곡선으로부터 얻어진 자료를 나타내었다.

단독중합체인 P-0/1과 P-1/0은 주사슬이 전방향족 구조를 갖음에도 불구하고 낮은 용융전이온도(T<sub>m</sub>)를 나타내는 것은 페닐렌기에 치환되어 있는 벌키한 알콕시기의 영향에 기인하며, P-0/1 보다 P-1/0이 더 낮은 T<sub>m</sub>을 나타내는 것은 주사슬의 aryl ether 기가 비페닐렌단위보다 더 굵은 구조를 하고 있어 사슬 간의 패키징을 더 어렵게 하기 때문이다[8].



[그림 4] 중합체의 DSC 열곡선(10°C/min).

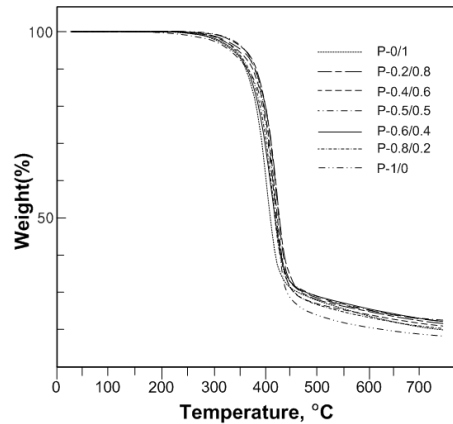
[표 2] 중합체의 열적성질

Polymers	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/mol)	ΔH <sub>i</sub> (J/mol)
P-0/1	76.8	148.3	232.5	2.1	4.4
P-0.2/0.8	77.8	102.6	225.7	1.4	4.0
P-0.3/0.7	65.0	109.6	243.0	1.8	4.9
P-0.4/0.6	72.5	109.4	228.0	4.9	0.9
P-0.5/0.5	76.2	120.7	-	7.8	-
P-0.6/0.4	78.7	119.0	-	22.3	-
P-0.8/0.2	67.3	105.3	-	21.8	-
P-1/0	43.4	127.5	-	31.7	-

단독중합체인 P-0/1은 DSC 열곡선에서 T<sub>m</sub>과 T<sub>i</sub> (등방성전이온도) 피이크를 분명히 보여 주는 액정중합체이며, P-1/0은 T<sub>m</sub> 피이크 만을 갖는 액정상을 형성하지 못하는 중합체임을 알 수 있었다. 그리고, 공중합체들의 T<sub>m</sub>은 단독중합체보다 낮은 102.6~120.7 °C를 나타내었으며, 단위체 함량 변화에 따른 규칙성은 발견하지는 못하였다. 또한 T<sub>i</sub>는 넓은 온도범위에서 나타났으며 BP 70% 이상 함유 공중합체에서는 분명히 관찰되었으나, 그 이하의 공중합체에서는 분명한 T<sub>i</sub> 피이크를 확인 할 수 없어 mp (melting point) 측정기를 이용하여 관찰해 본 결과 BP 70% 이상의 공중합체에서만 액정상에서 관찰되는 stiropalescence가 확인됨으로서 T<sub>m</sub> 피이크 이후의 260 °C까지의 넓은 온도범위의 T<sub>i</sub>를 갖음을 확인하였다. BP 60% 이하의 공중합체들은 모두 용융과 함께 등방성화가 진행되는 것으로 관찰되었다.

용융엔탈피변화(ΔH<sub>m</sub>) 값은 BP 70% 이상의 공중합체에서 1.4~1.8 J/g을, BP 40% 이하의 공중합체에서

21.8~22.3 J/g으로서 전형적인 액정중합체와 비액정중합체가 갖는 형태의 값들을 보여 주고 있다. 따라서 BP 50, 60% 함유 공중합체들은 각각 7.8, 4.9 J/g으로서 액정상에서 약한 결정을 가질 것으로 예측되며 이를 조사하기 위하여 편광현미경을 이용하였으며 이에 대한 내용은 다음 절에 기술하였다.



[그림 5] 중합체의 TGA 열곡선(10°C/min).

그림 5, 표 3은 합성된 중합체들의 열안정성의 관찰을 위한 기체질소 분위기하에서 실험된 TGA 실험 결과로서 각 중합체들은 316.2~357.2 °C의 온도에서 시료의 5 wt%가 분해되는 것을 확인하였으며, 700 °C에서의 잔류량은 19.0~23.1%를 나타내었다.

[표 3] 중합체의 TGA 분석결과

Polymers	T <sub>D</sub> <sup>a</sup> (°C)	W <sub>i</sub> <sup>b</sup> (%)
P-0/1	330.7	20.6
P-0.2/0.8	357.2	22.4
P-0.3/0.7	344.3	21.5
P-0.4/0.6	346.6	21.3
P-0.5/0.5	329.9	23.1
P-0.6/0.4	319.3	22.9
P-0.8/0.2	316.2	21.3
P-1/0	353.4	19.0

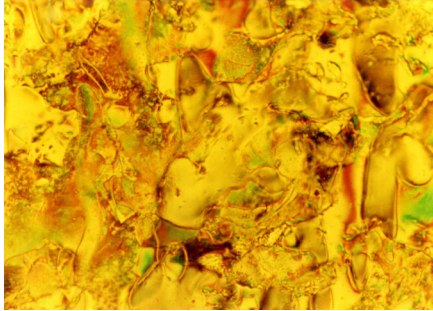
<sup>a</sup> Initial 5% weight loss temperature.

<sup>b</sup> weight percent of residue at 700 °C.

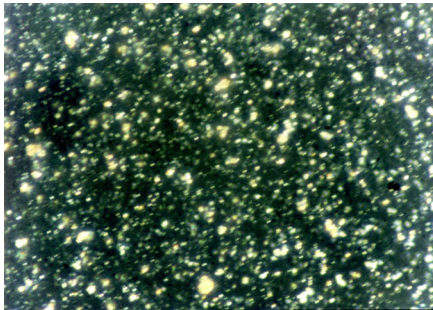
### 3.3 중합체의 액정성

합성된 중합체들의 액정상의 관찰은 DSC 열곡선을 참고로 하여 mp 측정기와 편광현미경을 이용하였다. 중

합체들 중 단위체 DHTPE의 함량이 30%까지는 약하게 stiropalescence는 관찰되었으며 DHTPE 40% 이상 함유된 공중합체에서는 관찰되지 않았다.



(a)



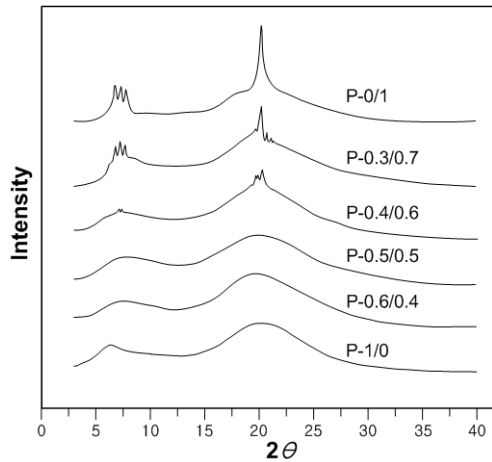
(b)

[그림 6] 중합체 P-0.2/0.8(a)과 P-0.4/0.6(b)의 편광현미경사진(배율200x).

중합체의 편광현미경 확인 결과 mp 측정기에서 stiropalescence가 관찰되지 않았던 DHTPE 40% 함유 공중합체는 약한 복굴절현상을 나타냄으로서 약한 액정성을 나타내었으나 그 이상 함유된 중합체들에서는 복굴절현상을 보이지 않았다. 따라서 강직사슬은 굽은구조가 중합체의 액정상 형성을 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 그림 6(a)는 230 ℃에서 촬영된 중합체 P-20/80의 편광현미경 사진으로써 thread-like texture의 네마틱 액정상을 보여 주고 있으며, 사진 (b)는 P-40/60의 사진으로써 약한 복굴절현상을 보여주고 있다.

### 3.4 X-선 분석

그림 7는 중합체의 x-선 회절곡선으로써 중합체를 200 ℃의 hot press에서 2분동안 유지한 후 액체질소에서 급냉한 후 시료로 사용하였다.



[그림 7] 중합체의 X-선 회절곡선.

x-선 회절곡선의  $2\theta = 20.3^\circ$ 의 피이크는 중합체의 액정상에서의 결정구조를 나타내고 있으며, 비페닐렌기의 함량이 적어질수록 액정상결정화도 역시 작아짐을 보여주고 있다. 비페닐렌 함량 50%이하의 중합체에서는 피이크가 관찰되지 않음으로서 액정상을 나타내지 않음을 보여주고 있다.

## 4. 결론

본 연구에서 합성된 중합체의 고유점성도 값은 0.42에서 0.78 dl/g 사이로서 비교적 낮은 분자량의 중합체가 합성되었으며, 공중합체들은 단독중합체보다 낮은  $T_m$ 을 나타내었다. 그리고 중합 시 액정상을 형성하지 못하는 단위체인 DHTPE에 액정상을 부여할 수 있는 단위체인 BP의 함량을 증가시킬때 액정상이 형성될 수 있는 DHTPE:BP 조성은 40:60 비였으며, 단위체 BP의 함량이 60%이하의 함량에서는 액정상을 형성하지 못하는 것으로 확인되었다. 액정상을 형성하는 공중합체에서도 BP의 함량이 적어질수록 액정성이 약해지는 것을 확인하였다. 따라서 비액정중합체에 메소겐의 함량이 증가되도록 공중합체를 설계·합성하면 액정성을 부여할 수 있으며, 그 결과로 중합체의 가공성과 물성을 향상시킬 수 있을 것이다.

## 참고문헌

[1] T.-S. SHUNG, "The Recent Developments of Thermotropic

- Liquid Crystalline Polymers" *J. 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" *Polymer Science and Technology*, 2, 415-423, 1991.
- [4] 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.
- [5] L.L.Lin, and J.L.Hong, Semi-rigid thermotropic polyester containing a rigid, bent spirobicyclic moieties-primary characterization and the thermal behavior", *Polymer*, 41, 4501-4512, 2000.
- [6] M.Bagheri, Kh.Didehban, Z. Rezvani, and A. Entezami, "Thermotropic polyester: Part 1. Synthesis, characterization and thermal transition of poly[4,4'-bis( $\omega$ -alkoxy biphenyl isophthalate)], *Eur. Polym. J.*, 40, 865-871, 2004.
- [7] W.J.Jackson Jr., and H.F.Kuhfuss, "liquid crystal polymers. I. Preparation and properties of p-hydroxybenzoic acid copolyesters", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 34, 3031-3046, 1975.
- [8] M.S.Bang, "Synthesis and Properties of Aromatic Poly(ether-ether-ester)s having Flexible Side Chain" *J. the Korean Academic Industrial Society*, 10, 3060-3065, 2009.
- [9] R.Cai and E.T.Samulski, "liquid crystals polyesters containing isophthalic acid", *Macromolecules.*, 27, 135-140, 1994.
- [10] M.Ballauff, "Rigid rod polymers having flexible side chains, 1. thermotropic poly(1,4-phenylene 2,5-dialkoxyterephthalate)s", *Makroml. Chem., Rapid Commun.*, 7, 407-414, 1986.
- [11] A.H.Al-Dujaili, A.D.JenKins, and D.R.M.Walton, "Liquid crystal polymers with tris(oxy-1,4-phenylene) unit" *Makroml. Chem., Rapid Commun.*, 5, 33-36, 1984.
- [12] F.Higashi, T.Mashimo, and I.Takahashi, "Preparation of aromatic polyesters by direct polycondensation with thionyl chloride in pyridine" *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 24, 97-102, 1986.

방 문 수(Moon-Soo Bang)

[정회원]



- 1989년 2월 : 조선대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1994년 8월 : 조선대학교 화학공학과 (공학박사)
- 2005년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 교수

<관심분야>  
고분자합성, 고성능고분자재료