

단위체 서열이 다른 액정 코폴리에스테르의 합성 및 특성(I)

조철형·김선일·박기주*·최재곤*·최수경·조병욱

조선대학교 공과대학 화학공학과, *고분자공학과
(1994년 7월 14일 접수, 1994년 9월 14일 채택)

Synthesis and Properties of Liquid Crystalline Copolyesters in Different Comonomer Sequences(I)

Chul-Hyung Cho, Sun-Il Kim, Ki-Ju Park*, Jae-Kon Choi*, Soo-Kyung Choi, and Byung-Wook Jo

Dept. of Chem. Eng., Chosun Univ., Kwang-Ju 501-759, Korea

*Dept. of Polymer Sci. & Eng., Chosun Univ., Kwang-Ju 501-759, Korea

(Received July 14, 1994, Accepted September 14, 1994)

요 약 : p-옥시벤조일, iso-나프탈렌, 디메틸 디실록실 그룹으로 이루어진 코폴리에스테르를 모노머 서열을 달리하여 용액중합으로 합성하고 이들의 특성을 비교하였다. iso-나프탈렌 그룹의 naphthalene은 1,4, 1,5, 2,6, 2,7 치환 단위를 사용하였다. 합성된 중합체의 고유점성도는 0.27~0.42dl/g이었고, 2,7-ordered 코폴리에스테르를 제외한 모든 중합체는 양방성 네마틱 액정을 보였다. 중합체를 열처리한 결과는 분자량의 증가와 결정화도의 증가를 가져왔다. 또 ordered코폴리머와 random코폴리머의 열전이 온도, 열안정성, 결정화 거동, 액정성에서 많은 차이가 남을 관찰하였다.

Abstract: Copolyesters consisted of p-oxybenzoyl, naphthalene isomer and dimethyldisiloxyl group in different comonomer sequences were synthesized by solution polycondensation and characterized. The naphthalene isomers used in this study were of the 1,4, 1,5, 2,6 and 2,7 naphthylene units. The inherent viscosities of the polymers were between 0.27~0.42dl/g and all of the polymers, with the exception of the 2,7-ordered copolyester, showed enantiotropic nematic behavior. Annealing the copolyesters resulted in increasing molecular weights and degree of crystallinity of crystallizable compositions. Ordered copolyesters exhibit significant differences in thermal transitions, thermal stability, crystalline properties and liquid crystallinity when compared with the properties of the corresponding random copolyesters.

1. 서 론

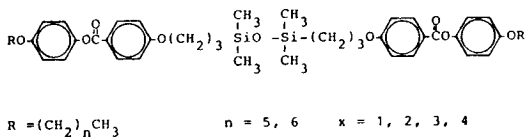
용융상태에서 액정상을 이루는 열방성 액정중합체의 구조와 성질간의 상관관계에 대한 연구가 많은 연구진들에 의해서 진행되어 왔으며, 오늘날에도 관심의 대상이 되고 있다[1-4].

중합체의 성질에 영향을 미칠 수 있는 구조적 인자

들로서는 메소겐기와 유연격자의 구조와 길이, 메소겐기에 있는 치환기의 성질, 메소겐 단위에 곁은 구조의 도입, 중합체의 분자량과 열이력 그리고 공중합체의 구조와 조성 등이다. 주사슬에 유연격자가 전혀 없는 열방성 방향족 폴리에스테르는 녹는 점이 너무 높아 용융되기 전에 분해되므로, 분자사슬 내에 유연격자를 갖도록 구조를 변경하여 녹는점은 낮추되 액

정성은 그대로 유지하면서 가공이 쉽고 좋은 물성을 갖는 중합체를 합성하는 연구가 많이 진행되고 있다.

Aguilera와 Rinfgsdorff[5]는 triad aromatic ester type mesogenic oligosiloxane spacer를 갖는 일련의 주사슬 액정 폴리에스테르에 대한 열역학적 특성을 보고하였는데 이들 중합체는 상온에서조차도 액정성을 보일 정도로 melting(T_m) 및 clearing temperature(T_i)가 낮았으며 spacer의 길이가 증가함에 따라 -111°C 까지 유리 전이온도(T_g)가 저하되었다. 그러나 이들 중합체들의 합성 및 특성을 조사하는데는 분자량, 열이력 현상, 중합방법 등에 따르는 여러 가지 문제점이 많으며, 따라서 알맞게 설계된 구조의 모델 화합물을 연구하는 것이 필요로 된다.



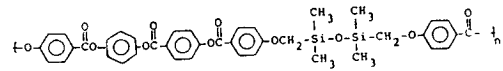
Siloxane spacer는 interchain interaction과 이 화합물의 결정화도를 크게 감소시켰다[6]. 이와 같이 siloxane spacer가 액정 저분자 화합물 및 중합체에서 액정 거동 및 상전이에 따른 열적 성질에 미치는 영향은 Si-O bond 주위의 매우 낮은 회전 에너지 장벽과 이에 따른 siloxane unit의 유연성, bulky한 성질, 그리고 rigid mesogenic group 사이에서 siloxane spacer의 비정상적인 conformation 때문으로 알려졌다[7]. 이러한 free rotation은 siloxane space의 약화된 interchain interaction에 대한 이유 중 하나이다.

최근 Moore[8]와 Jin 등[9]은 액정공중합체의 성질은 그들 중합체의 전체 화학조성뿐만 아니라 공단량체의 규칙성에 크게 의존함을 보고하였다. 즉 중합체의 성질은 중합체의 전체 화학조성이 같더라도 단량체의 서열이 마구잡이(random)인가 혹은 규칙적(ordered)인가에 따라 크게 영향을 받는다는 것이다. 따라서 이러한 단량체 서열이 규칙적인 공중합체의 합성법을 연구하는 것은 액정중합체의 구조와 성질간의 상관관계를 연구하기 위해서 대단히 중요한 일이라 하겠다.

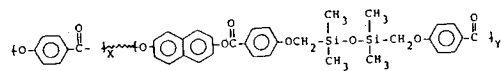
규칙서열성을 갖는 공중합체를 합성하기 위해서는

먼저 일정서열을 갖는 단량체를 합성한 다음 중합하여야 한다. 또한 용융중합보다는 저온용액중합법을 택하여 일정서열이 고온에서 중합 도중에 파괴되지 않도록 하여야 한다.

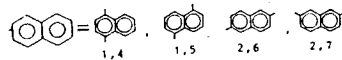
따라서 본 연구에서는 naphthalen^e bis(4-hydroxybenzoate)와 bis(4-carboxyphenoxyethyl) tetramethyl disiloxane으로부터 아래와 같은 규칙서열 코폴리에스테르(ordered copoly-ester)를 합성하여 규칙서열 중합체와 마구잡이 중합체의 특성들을 상호 비교해 보고자 한다.



Ordered Copolyester



Random Copolyester



각 중합체는 큰 rigidity가 예상되는 강직구조이므로 이들의 상전이 온도를 낮추기 위하여 유연하고 bulky한 siloxyl 유연격자를 연결시켰으며 각각 용액 중합에 의하여 합성하였다. 중합체 중 메소겐의 구조는 2개의 oxybenzoyl 단위가 naphthyl 단위의 양쪽에 결합되도록 하였다. 또 메소겐에 kink를 주어 구조-성질간의 상관관계를 알아 보기 위해 naphthyl 단위의 연결위치를 1,4, 1,5, 2,6, 2,7로 하여 선형성의 정도를 변화시켰다.

2. 실험

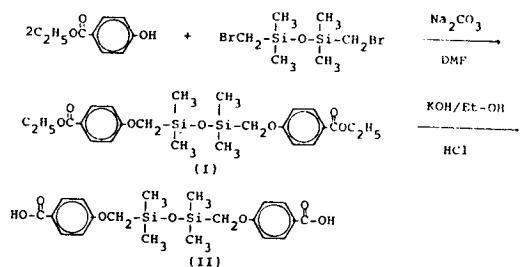
2.1. 기기 및 시약

원소분석은 Carlo-Erba사의 Model 1108을 사용하였고, IR 및 NMR spectrum은 Shimadzu사의 IR 440과 Bruker AM-300을 사용하여 얻었다. Hot-stage는 Mettler FP52를 편광현미경은 Leitz사의 Ortholux를 사용하였으며 DSC와 TGA는 Mettler DSC30과 Mettler TGA 분석기를 사용하였으며, 녹는점 측정기는 Fisher Johns사의 것을, wide-angle X-Ray회절분석에는 JEOL JDX-8D를 사용하였다.

Ethylchloroformate와 4-hydroxybenzoic acid는 Aldrich사 제품을 그대로 사용하였고, 1,4-, 1,5-, 2,6-, 2,7-dihydroxynaphthalene은 Aldrich사 제품을 승화정제하여 사용하였다. bis(bromomethyltetramethyl)disiloxane은 Petrach사 제품을 정제없이 사용하였다.

2.2. 단위체 합성

중합체를 합성하기 위한 단위체들의 합성경로는 Jo[14] 방법을 수정하여 Scheme 1 및 2와 같이 하였다.



Scheme 1

2.2.1. Bis(p-carbethoxyphenoxymethyl) tetramethyldisiloxane (I)의 합성

Ethyl-4-hydroxybenzoate 15g(0.09 mol)을 20ml DMF에 용해시켜 dibromomethyl tetramethylsiloxane 13.7g(0.04mol)에 가하고 4시간 동안 무수 Na₂CO₃ 존재 하에서 환류시켰다. 반응물을 증류수에 떨어뜨려 하룻밤 동안 냉장고에 방치한 후 여과시켜 증류수로 여러번 씻은 후 진공건조기에 건조시켜 건조하고 95% 에탄올에 재결정시켜 백색의 결정을 얻었다. 이 화합물의 mp는 55°C(문헌치[14], 55°C), 수득율은 91%(20.1g)을 얻었다.

2.2.2. Bis(p-carboxyphenoxymethyl) tetramethyldisiloxane (II)의 합성

Bis(p-carbethoxyphenoxymethyl)tetramethyldisiloxane 18g(0.037mol)을 350ml alcoholic KOH(10%)와 4시간 동안 환류한 후 이들을 증류수에 떨어뜨려 75°C에서 2N-HCl로 산성화(pH 2)시켜 백색의 침전물을 얻었다. 이 침전물을 하룻밤 동안 냉장고에 방치한 후 여과하여 증류수로 여러 번 씻어서 건조시킨 다음 95% 에탄올로 재결정하여 백색의 결

정을 얻었다. 이 화합물의 mp 156°C, 수득율은 94.5%(15.2g)였다. 이들 화합물의 구조 확인은 IR 및 NMR스펙트럼으로 하였다.

¹H-NMR스펙트럼(DMSO-d₆):

δ0.25(12H, CH₃), δ3.8(4H, CH₂)

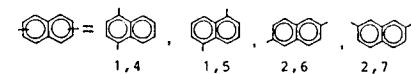
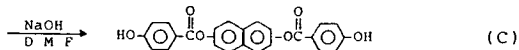
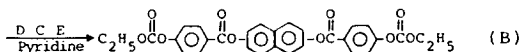
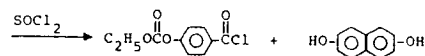
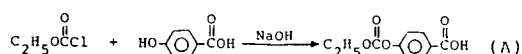
δ6.8-7.9(8H, -C₆H₄-), δ12.5-13.5(2H, -COOH)

IR스펙트럼(KBr pellet):

O-H(신축, 2200~3400cm⁻¹), C=O(신축, 1680cm⁻¹)

C=C(신축, 1615cm⁻¹), Si-O-Si(신축, 1000~1100cm⁻¹)

C-O(신축, 1110~1245cm⁻¹)



Scheme 2

2.2.3. Ethyl p-carboxyphenylcarbonate(A)의 합성

증류수 270ml에 NaOH 10.43g(0.2608mol)을 용해한 후 p-hydroxybenzoic acid 18g(0.1304mol)을 용해시킨다. 이 용액을 ice bath하에서 교반하면서 ethylchloroformate 12.47ml(0.1304mol)를 여러 번 나누어 조금씩 가해주고 약 1시간 동안 반응시킨 다음 이 용액에 2N-HCl을 가하여 용액을 산성화시키면 백색의 결정이 석출된다. 석출된 ethyl-p-carboxyphenylcarbonate(A) 결정을 증류수로 수회 세척한 후 진공 건조기에서 건조하여 건조된 결정을 아세톤으로 재결정하여 백색 침상의 결정을 얻었다. 수득율은 90%(24.6g), mp는 154°C였다.

¹H-NMR스펙트럼(CDCl₃-d):

δ1.2-1.54(3H, CH₃), δ4.16-4.5(2H, CH₂O-),

δ7.2-8.3(4H, -C₆H₄-)

IR스펙트럼(KBr pellet):

C-H (신축, 2800-2900 cm^{-1}), C=O (신축, 1760 cm^{-1}), acid COO (신축, 1690 cm^{-1}), acid O-H (신축, 3150~2500 cm^{-1})

2.2.4.2.6 Naphtalene bis(4-carbethoxybenzoate)(B)의 합성

질소 기류하에서 ethyl-p-carboxyphenylcarbonate 2.98g(1.42×10^{-2} mol)을 SOCl_2 5ml에 용해시킨 다음 4시간 동안 환류시켜 반응시키고, 과량의 SOCl_2 는 실온에서 감압 증류하여 제거시킨 다음 건조된 석유에테르로 다시 미량의 남아있는 SOCl_2 를 제거하였다. 이때 하얀 결정의 산염화물을 얻었다. 얻은 생성물은 건조된 1,2 dichloroethane 10ml에 용해시키고, 질소 기류하에서 2,6-naphthalenediol 1.46g(7.1×10^{-1} mol)을 건조된 pyridine 8ml와 1,2 dichloroethane 20ml 혼합용매에 용해시키고 실온에서 dropping funnel을 이용하여 산염화물에 서서히 가하면서 저어 주었다. 실온에서 3시간 동안 반응시킨 후 차가운 Me-OH에 반응물을 떨어뜨려 흰 침전을 얻어내고, 이들을 Me-OH 및 뜨거운 증류수로 씻어낸 다음 acetone으로 재결정하여 실온에서 진공 건조하였다. 수득율은 90%(3.4g), mp는 162 $^{\circ}\text{C}$ 였다.

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼($\text{CDCl}_3\text{-d}$):
 δ 1.3-1.65(6H, $-\text{CH}_3$), δ 4.2-4.5(4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$),
 δ 7.2-8.4(14H, naphthalene, $-\text{C}_6\text{H}_4-$)

IR스펙트럼(KBr pellet):
 C-H (신축, 2800-3000 cm^{-1}), C=O (신축, 1720 cm^{-1}), C=C (신축, 1610 cm^{-1})

2.2.5.2.6 Naphthalene bis(4-hydroxybenzoate)(C)의 합성

2,6 Naphthalene bis(4-carbethoxybenzoate) 5g(9.8×10^{-2} mol)을 DMF 210ml에 용해시켜 반응기에 서서히 교반하면서, NaOH 0.78g(19.66×10^{-2} mol)을 증류수 40ml에 용해시켜 ice bath하에서 dropping funnel을 이용하여 30분 동안 서서히 가하였다. ice bath를 제거한 후 실온에서 3시간 동안 반응시킨 후 2N-HCl에 떨어뜨려 흰색의 침전물을 얻었다. 이들을 Et-OH 및 증류수로 수차례 세척한 다음 DMF/Et-OH(v/v=1:1)에서 재결정하여 60 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 진공 건조기에서 건조하였다. 수득율은 63%(2.5g, mp=330 $^{\circ}\text{C}$)였다. 구조확인은 IR 및 NMR 스펙트럼으로 하였으며 참고로 나머지 화합물에 대한 수득율

과 녹는점을 표시하면 1,5 naphthalene bis(4-hydroxybenzoate) (69%, mp=325 $^{\circ}\text{C}$), 1,4 naphthalene bis(4-hydroxybenzoate)(65%, mp=335 $^{\circ}\text{C}$), 2,7 naphthalene bis(4-hydroxybenzoate)(70%, mp=265 $^{\circ}\text{C}$)였다.

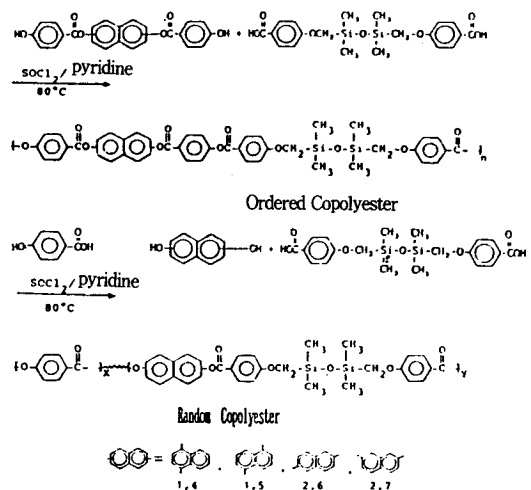
$^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(DMSO- d_6):
 δ 6.8-8.2(14H, 2,7 naphthalene, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), δ 9.5(2H, $-\text{OH}$)

IR스펙트럼(KBr pellet):
 O-H (신축, 3000-3700 cm^{-1}), C=O (신축, 1710 cm^{-1}), C=C (신축, 1610 cm^{-1})

2.3. 중합체의 합성

본 연구에서 합성한 random copolyester 및 sequence ordered copolyester는 모두 저온용액 중합 방법[10, 11]으로 행하였으며, 이들의 합성경로를 Scheme 3에 요약하였다.

먼저 random copolyesters는 모두 같은 방법으로 합성하였으므로 2,6-naphthalene copolyester만을 예로 들어 기술한다. ice bath하에 있는 2구플라스크에 질소기류하에서 SOCl_2 0.86ml를 넣고 dry pyridine 6ml를 서서히 가한다. 이들 혼합물들을 30분 동안 저어준 다음, 4-hydroxybenzoic acid 0.63g(4.6×10^{-3} mol), 2,6-naphthalene diol 0.37g(2.3×10^{-3} mol), 화합물(II) 0.99g(2.3×10^{-3} mol)을 dry pyridine 12ml에 용해시켜 반응 혼합물에 서서히 가한다. 그후 ice bath를 치우고 반응물들을 20분 동안 실온에서



Scheme 3

교반시킨 다음 80°C로 승온하여 24시간 이상 반응시켰다. 반응물들은 과량의 methanol에 부어 침전을 시킨 후 침전물을 여과하고, 증류수와 끓는 ethanol로 수회 세척한 후 60°C에서 진공 건조하였다.

Sequence ordered copolyester 역시 모두 동일한 방법으로 합성하였기 때문에 2,6-중합체들의 경우만 예로 든다. 질소 기류하에서 100ml 2구 둥근바닥 플라스크에 15ml의 dry pyridine과 1ml의 SOCl_2 를 가한 용액에 화합물(II) 2.17g(5.0×10^{-3} mol)을 넣고 완전히 용해 시켰다. 2,6-(C) 2.0g(5.0×10^{-3} mol)을 20ml의 무수 pyridine에 용해시킨 용액을 실온에서 강하게 교반시키면서 반응기에 두 용액을 한꺼번에 가한 다음, 반응기 온도를 80°C까지 올려서 24시간 이상 반응시켰다. 반응 혼합물들을 과량의 methanol에 부어 침전을 시킨 후 침전물을 여과하고, 증류수와 끓는 ethanol로 수회 세척한 후 진공 건조기에서 60°C로 건조하였다.

중합체의 구조 확인은 2,6 naphthalene random copolyester와 1,5 naphthalene ordered copolyester에 대하여 IR 및 NMR spectrum(Fig. 1, 2, 3, 4)으로 확인하였다. IR spectrum에서 ester carbonyl group($1730 \sim 1740\text{cm}^{-1}$), Si-O-Si stretching($1000 \sim 1100\text{cm}^{-1}$), C-O stretching($1110 \sim 1245\text{cm}^{-1}$) peak를 볼 수 있었으며, O-H stretching의 강한 흡수띠가 $3400 \sim 2500\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되지 않아 중합이 완전히 이루어졌음을 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 7.1~8.5ppm에서 phenylene proton peaks를, 0.7ppm에서 CH_3 proton peak를, 그리고 3.8ppm에서 $-\text{OCH}_2-$ proton peak를 각각 보여 주었다. 특히 2,6 random copolyester 및 2,6 ordered se-

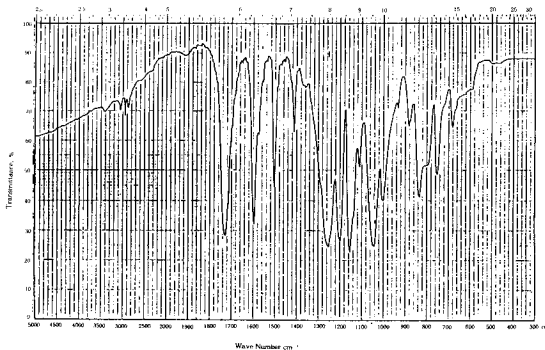


Fig. 1. IR spectrum of 2,6-naphthalene random copolyester(KBr pellet).

quence copolyester의 $^{13}\text{C-NMR}$ spectra(Fig. 5)의 경우 ordered sequence copolyester에서 예견했던 바와 같이 2개의 o-phenylene carbon resonance peak를 보여주었으나 random copolyester spectra에서는 다양한 중합도를 갖는 poly(4-oxybenzovl) unit이

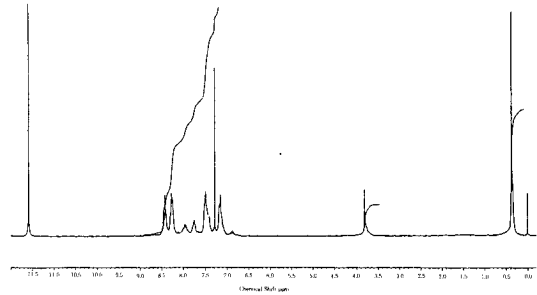


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 2,6-naphthalene random copolyester($\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$).

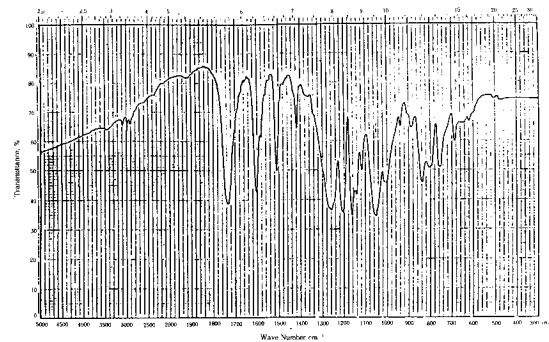


Fig. 3. IR spectrum of 1,5-naphthalene ordered copolyester(KBr pellet).

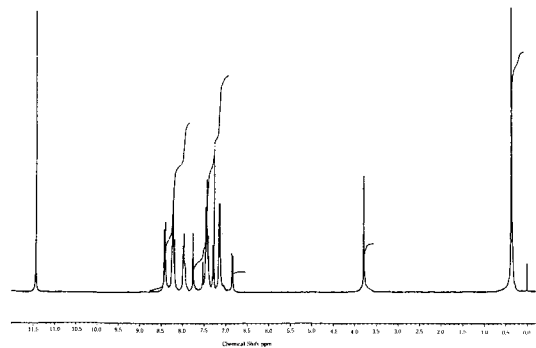


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 1,5-naphthalene ordered copolyester($\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$).

넓은 분포 때문에 2개 이상의 o-phenylene carbon resonance를 보여주었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중합체의 일반적인 성질

각 중합체들의 원소분석의 결과를 Table 1, 2에 보였는데 ordered와 random copolyester의 경우 이들의 feed ratio를 기준으로 계산한 이론치와 실험치가 잘 일치함을 볼 수 있으며, 중합체의 용액 점성도 (inherent viscosity)는 일반 용매에는 잘 용해되지 않아 40°C에서 0.1g/100ml의 농도로 phenol/p-chlorophenol/TCE(25/40/35wt%) 혼합용매에서 측정하였다. 측정된 용액 점성도는 0.27~0.42로서 비교적 낮은 값을 보였다. 이는 중합체 사슬 성장시 중합용매에 용해도가 감소되기 때문으로 생각되며 따라서 본 연구의 낮은 점성도는 중합체들의 분자량이 비교

적 낮음을 암시한다.

3.2. 중합체의 열적 성질 및 결정성

Table 3에 각 중합체들의 열적 성질을 보여주었다. T_g 의 범위는 대략 68~93°C로 ordered copolyester(73~93°C)가 random copolyester(68~82°C)보다 더 높음을 볼 수 있다. 그 중 2,6-copolyester가 다른 polymer보다 낮은 T_g 값을 보이는 것은 2,6-naphthalene 구조가 다른 naphthalene 구조보다 더 직선상의

Table 1. Elemental Analyses of the Ordered Copolyesters

Polymer	wt% C(66.12)	wt% H(4.75)
1, 4	65.85	4.73
1, 5	65.90	4.70
2, 6	65.95	4.73
2, 7	65.89	4.72

The values in parentheses are those calculated from the chemical formulars.

Table 2. Elemental Analyses of the Random Copolyesters

Polymer	wt% C(66.12)	wt% H(4.75)
1, 4	65.98	4.71
1, 5	65.31	4.72
2, 6	65.58	4.70
2, 7	65.61	4.71

The values in parentheses are those calculate from the chemical formulars.

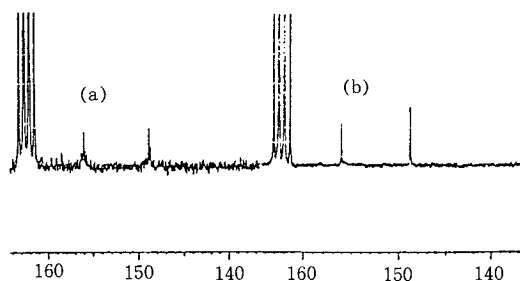


Fig. 5. o-Phenylene ^{13}C -NMR spectra of (a) 2,6-naphthalene random copolyester (b) 2,6-naphthalene ordered copolyester.

Table 3. Properties of Copolyesters

Polymer	η_{inh}^a	T_g °C	T_m °C	ΔH_m J/g	T_i °C	ΔH_i J/g	Δ °C	DC ^b %	LC ^c phase
1, 4	0.38 (0.27)	82	201 (194)	3.4 (3.3)	255	3.5	54	26 (21)	N (N)
1, 5	0.33 (0.35)	78 (68)	232 (205)	15.6 (1.5)	262	11.3	30	16 (13)	N (N)
2, 6	0.38 (0.42)	73 (69)	210 (195)	2.6 (2.8)	274 (223)	3.4 (2.3)	64 (28)	17 (12)	N (N)
2, 7	0.36 (0.35)	93 (82)						9 (16)	No (N)

^a Inherent viscosities of the polymers were measured at 40°C at a concentration of 0.1g/100ml in p-chlorophenol/phenol/TCE=40:25:35(w/w/w) mixture solvent. ^b Degree of crystallinity. ^c Liquid crystal phase; N stands for a nematic phase and No for a no liquid crystal phase. The value in parentheses are those obtained for the random polymers.

구조를 유지하여 naphthalene 단위를 중심으로 회전장애를 받지 않는 것으로 생각된다. 반면에 2,7 copolyester의 T_g 값이 가장 높은 이유는 중합체 사슬의 전체적인 선형성 파괴로 인하여 분자 segment의 회전 방해로 인해 높은 에너지를 필요로 하기 때문인 것으로 생각된다(Fig. 6). 또한 T_m 및 결정화도[12]의 경우 2,7-copolyester를 제외하고 ordered copoly-ester가 random copolyester보다 더 높은 값을 보였다.

즉 T_g 및 T_m 이 이처럼 높은 값을 보이는 것은 monomer서열이 규칙적인 ordered copolyester가 random copolyester보다 분자 구조의 쌓임 혹은 배열이 훨씬 용이하기 때문으로 생각된다. 2, 7 copolyester의 경우 다른(1, 4-, 1, 5-, 2, 6-) 중합체하고는 달리 2, 7 ordered copolyester는 액정상을 형성하지 않으며, 2, 7 random copolyester가 액정상을 형성하는데 이는 random copolyester에서 강직한 부분인 p-oxybenzoyl unit가 feed ratio보다 더 많은 portion이 연결되어 소위 p-oxybenzoyl block 을 형성하여 규칙적으로 선형성을 파괴하는 2, 7 ordered copolyester보다 더욱 더 선형성을 증대시켜 액정상을 형성하는 것으로 생각된다.

또한 액정형성온도 범위(ΔT)값을 비교할 때 ordered copolyester가 random copolyester보다 더 넓은 값을 갖는 것도 random monomer sequence와 ordered monomer sequence의 구조적 차이로 인한 액정 안정성의 뚜렷한 변화를 보여주는 것으로 생각된다. Jin 등[13]은 terephthalic acid, naphthalene diol 그리고 hydroxybenzoic acid를 1:1:2의 mol비로 용융 중합하여 그들의 열적 성질을 보고하였는데 2, 6 random copolyester인 경우 259°C로 본 연구에서 중합한 2, 6 random copolyester의 경우는 64°C

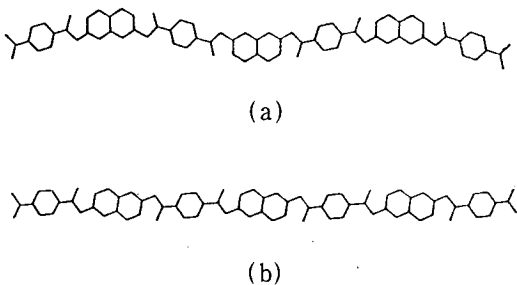


Fig. 6. Molecular structure of (a) 2,7-naphthalene and (b) 2,6-naphthalene polymers.

나 더 낮은 195°C로서 이는 disiloxyl spacer의 영향 때문으로 Si-O bond 주위의 낮은 회전에너지 장벽과 이에 따른 siloxane unit의 유연성, bulky한 성질 그리고 견고한 mesogenic group사이에서 siloxane spacer의 불규칙적인 conformation때문으로 생각된다[14-16].

Fig. 7에 1, 5 및 2, 6 ordered copolyester와 random copolyester의 DSC thermograms을 비교하였다. 1, 5 및 2, 6-중합체들의 DSC thermogram을 보면 ordered copolyester가 random copolyester보다 더욱 더 뚜렷한 T_m 및 T_i 의 흡열곡선을 보이는데 이처럼 ordered polymer의 T_m 및 T_i 의 전이가 random copolyester보다 더욱 더 뚜렷함을 보이는 것은 일반적인 현상이다[17-18].

Table 4, 5에서 2, 6 random copolyester 및 ordered copolyester를 특정 온도에서 열처리한 후 열처리 전과 후의 중합체들의 성질을 보였다. 2, 6 random copolyester인 경우 175°C에서, 2, 6 ordered copolyester인 경우 185°C에서 각각 3, 7, 15 시간 동안 열처리 하였다. 2, 6 ordered copolyester인 경우 열처리 후 η_{inh} 는 0.38에서 0.52로 T_g 는 73°C로 T_m 은 210°C에서 215°C로 증가함을 보였으며, 결정화도(DC) 또한 17%에서 31%로 증가함을 보였다. 이처럼 특정 온도에서의 열처리는 분자량 및 열

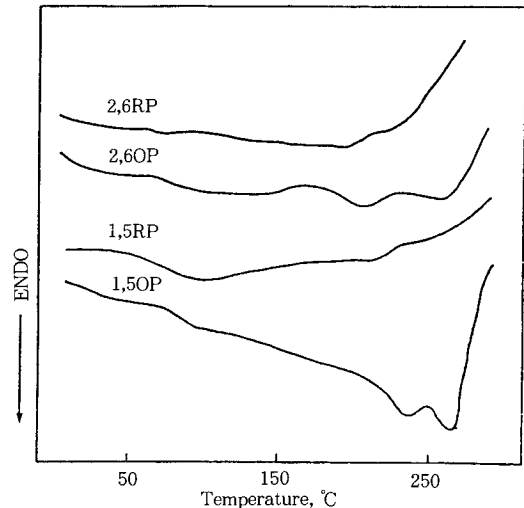


Fig. 7. Comparison of DSC thermograms for the ordered copolyester(2,6-OP, 1,5-OP) and the corresponding random copolyester(2,6-RP, 1,5-RP).

Table 4. Dependence of Annealing Time on Transition Temperature and Degree of Crystallinity

Annealing time, hr	2,6 Random copolyester ^a				
	η_{inh}	$T_g, ^\circ C$	$T_m, ^\circ C$	$\Delta H_m, J/g$	DC, %
0	0.32	69	195	2.8	12
3		72	208	3.1	16
7		72	210	3.6	20
15	0.48	73	214	4.7	22

^a Annealed at 175°C

Table 5. Dependence of Annealing Time on Transition Temperature and Degree of Crystallinity

Annealing time, hr	2,6 Random copolyester ^a				
	η_{inh}	$T_g, ^\circ C$	$T_m, ^\circ C$	$\Delta H_m, J/g$	DC, %
0	0.38	73	210	2.6	17
3		77	211	3.9	23
7		77	213	5.3	27
15	0.52	77	215	5.8	31

^b Annealed at 185°C

전이 온도와 결정화도를 증가시켰는데 이는 열처리 동안 고상중합으로 인하여 분자량이 증가되었거나, 열처리 동안 분자쇄들이 열처리 전보다 나은 분자 배열을 하게 함으로써 시간에 따라 더욱 더 높은 결정화도를 갖는 것으로 생각된다.

Fig. 8, 9, 10, 11에 이들 polymer(2, 6 random 및 ordered copolyester)들의 열처리 시간에 따른 DSC thermograms 및 X-ray diffractograms을 보였다. 위에서 설명한 것처럼 시간에 따라 흡열곡선이 점점 커지면서, 높은 온도로 이동함을 볼 수 있으며, X-ray 회절곡선 역시 시간에 따라서 diffraction intensity가 증가함을 보여주고 있다. 특히 이들 diffraction pattern의 형태와 위치가 변하지 않는 것은 결정구조의 변화는 보이지 않고 단지 결정화도만 증가되는 것을 의미한다.

3. 3. 중합체의 액정성 및 열안정성

중합체의 액정상은 분자배열 양상에 따라 nematic상과 smectic상으로 구분되며 nematic의 변환꼴로 cholesteric상이 있다. 특히 막대형 고분자인 경우에는 한 방향으로만 배열도를 갖는 즉, 위치질서는 없

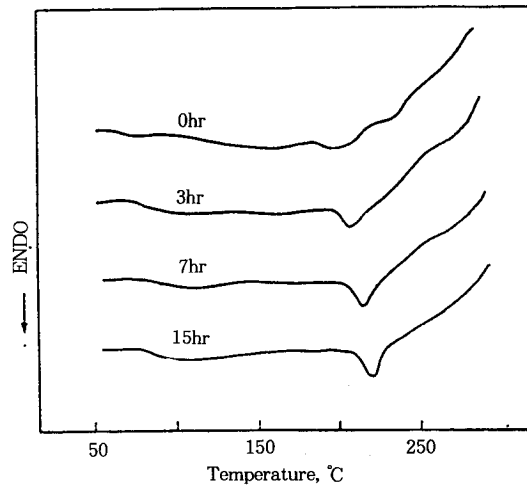


Fig. 8. DSC thermograms of the 2,6 naphthalene random copolyester before and after annealing. The annealing temperature was 175°C.

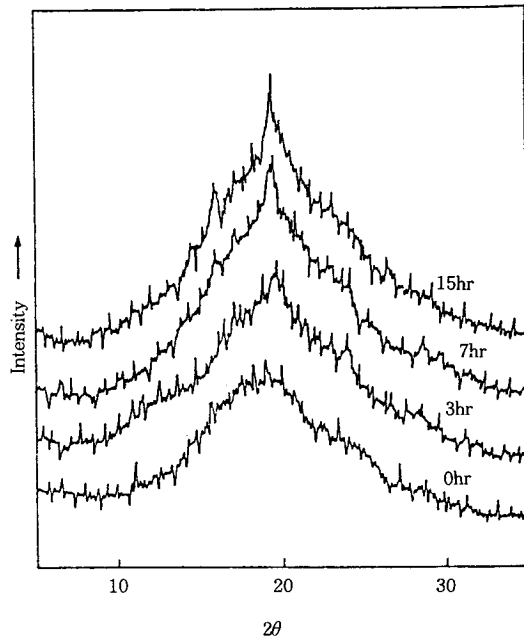


Fig. 9. X-ray diffractograms of the 2,6 naphthalene random copolyester before and after annealing. The annealing temperature was 175°C.

고 방향질서만 갖는 nematic상을 쉽게 형성한다. 따라서 불규칙한 공중합체나 주사슬의 선형성을 파괴하는 kink 구조를 갖는 중합체, 짧은 유연격자를 갖는

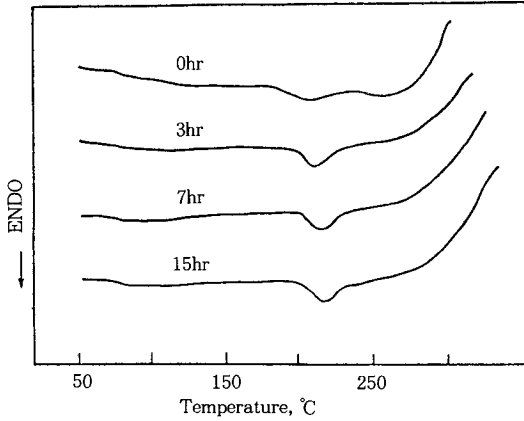


Fig. 10. DSC thermograms of the 2,6 naphthalene ordered copolyester before and after annealing. The annealing temperature was 185 °C.

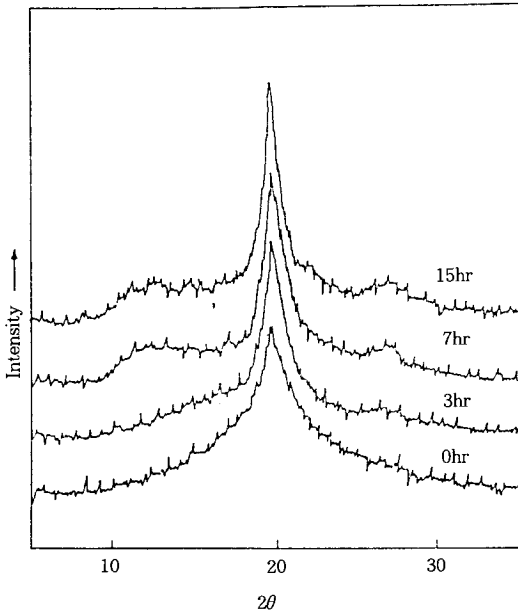
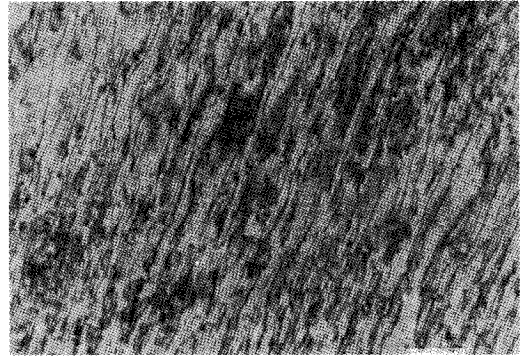
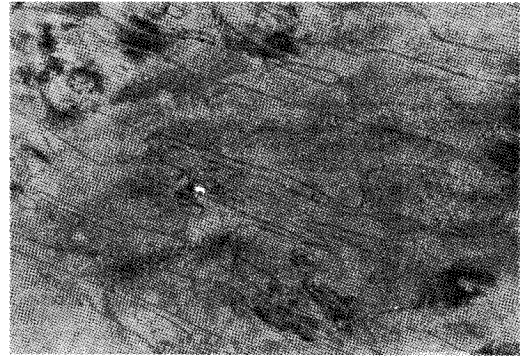


Fig. 11. X-ray diffractograms of the 2,6 naphthalene ordered copolyester before and after annealing. The annealing temperature was 185 °C.

중합체, 결사슬에 치환체가 함유된 경우 우선적으로 nematic 액정상을 형성한다. 본 연구에서 합성한 공중합체의 메소상 구조는 hot-stage가 부착된 편광 현미경을 통하여 관찰하였는데 이들 중합체들 중 앞에서 언급 하였듯이 2, 7 ordered copolyester를 제외



(a)



(b)

Fig. 12. Photomicrographs for (a) 2,6 random copolyester (b) 2,6 ordered copolyester taken at 215 °C and 265 °C, respectively (magnification: 200 ×).

하고는 모든 polymer들의 광학구조는 nematic상에서 잘 나타내는 threaded schlieren texture를 관찰할 수 있었다(Fig. 12).

중합체의 열안정성을 알아 보기 위해서 TGA를 이용하여 random 및 ordered copolyester들의 thermogram을 얻었는데 Table 6, 7에 그 결과를 나타내었다. Random copolyester의 경우 초기분해온도(T_D^1)는 308~368 °C이고, 50% 중량손실온도(T_D^{50})의 경우는 486~580 °C이며, ordered copolyester의 경우 T_D^{50} 은 516~560 °C를 보였다.

또한 DTG(differential thermogravimetry) curve에서 구한 중량손실의 최고속도 온도 (T_D^{max})는 random copolyester가 395~462 °C, ordered copolyester가 430~460 °C,를 보였다. 이들 결과를 볼 때

Table 6. Thermogravimetric Analyses of the Random Copolyesters

Polymers	T_D^i , °C	T_D^{max} , °C	T_D^{50} , °C	W_t^R , %
1, 4	308	395	486	36
1, 5	342	425	528	44
2, 6	368	462	576	48
2, 7	344	428	580	50

T_D^i , T_D^{50} are the temperatures at which initial and 50 % weight loss, respectively, were observed. T_D^{max} is the temperature at which the maximum rate of weight loss was observed. W_t^R stands for weight percent of residue remaining after the sample was heated to 600°C.

Table 7. Thermogravimetric Analyses of the Ordered Copolyesters

Polymers	T_D^i , °C	T_D^{max} , °C	T_D^{50} , °C	W_t^R , %
1, 4	353	430	561	45
1, 5	365	438	550	47
2, 6	380	460	560	42
2, 7	358	450	540	45

T_D^i , T_D^{50} are the temperatures at which initial and 50 % weight loss, respectively, were observed. T_D^{max} is the temperature at which the maximum rate of weight loss was observed. W_t^R stands for weight percent of residue remaining after the sample was heated to 600°C.

ordered copolyester가 random copolyester보다 더욱 더 높은 열안정성을 보이고 있음을 알 수 있으며, 특히 random 및 ordered copolyester들 중 2, 6-copolyester가 다른 중합체들에 비해 더욱 더 높은 T_D^i , T_D^{50} , T_D^{max} 값을 보임에 따라 각 중합체들 중 가장 열적으로 안정함을 보였다.

4. 결 론

옥시벤조일, 나프탈렌, 디실록실 그룹으로 구성된 random(monomer sequence) copolyester 및 ordered(monomer sequence) copolyester를 합성하여 그 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 2,7 ordered copolyester를 제외한 모든 중합체들은 양방향성 네마틱상을 형성하였다.
2. 일정한 온도에서의 열처리는 중합체의 분자량과

결정화도를 증가시켰다.

3. 중합체들의 상전이 온도 및 결정성은 ordered copolyester가 random copolyester보다 더 높은 값을 보였다.

4. Random monomer sequence와 ordered sequence의 구조적 차이로 인한 액정 안정성의 뚜렷한 변화를 관찰할 수 있다.

5. 각 중합체들 중 2,6 copolyester가 가장 넓은 액정구간을 보여주었다.

6. 중합체의 분해 온도는 random copolyester가 308~368°C, ordered copolyester가 353~380°C로서 ordered copolyester가 더 높은 열안정성을 보였다.

감 사

본 연구는 교육부 및 조선대학교 학술 연구비의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. W. R. Krigbau, H. Hakemi, and R. Koteck, *Macromolecules*, **18**, 965(1985).
2. J.-I. Jin, J.-H. Chang, and B.-W. Jo, *Macromolecules*, **20**, 934(1987).
3. W. J. Jackson, Jr., *Brit. Polym. J.*, **12**, 154(1980).
4. J.-I. Jin, J.-H. Chang, and B.-W. Jo, *Polym. Bull.*, **20**, 525(1988).
5. C. Aguilera and H. Ringsdorf, *Polym. Bull.*, **12**, 93(1984).
6. C. Aguilera and L. Bernal, *Polym. Bull.*, **12**, 93(1984).
7. E. G. Rochow and F. S. Model, *Plaste Kaat*, **15**, 466(1968).
8. J. S. Moore and S. I. Stupp, *Macromolecules*, **21**, 1217(1988).
9. J.-I. Jin and J.-H. Chang, *Macromolecules*, **22**, 4402(1989).
10. F. Higashi, T. Mashimo, and I. Takahashi, *J. of Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 97(1986).
11. F. Higashi and T. Mashimo, *J. of Polym. Sci., Polym. Chem.*, **24**, 1697(1989).
12. Z. W. Wilchinsky, *J. Appl. Phys.*, **30**, 792(1959).

13. J.-I. Jin, J.-H. Chang, and H.-K. Shim, *Macromolecules*, **22**, 93(1989).
14. B.-W. Jo, J.-I. Jin, and R. W. Lenz, *Europ. Polym. J.*, **18**, 233(1982).
15. B.-W. Jo, J.-I. Jin, and R. W. Lenz, *Polymer (Korea)*, **9**, 230(1985).
16. C. Aguilera, J. Bartulin, B. Hisgen, and Ringsdorf, *Macromol. Chem.*, **184**, 253(1983).
17. R. Kotek and W. R. Krigbaum, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 173(1988).
18. D. G. Martin and S. I. Stupp, *Macromolecules*, **21**, 1222(1988).