

## 나프탈렌기를 갖는 새로운 액정폴리우레탄의 합성 및 특성

이 종 백<sup>†</sup> · 이 광 현

동의대학교 화학공학과

(2004년 10월 18일 접수, 2005년 1월 25일 수정 및 채택)

### Synthesis and Characterization of New Thermotropic Liquid Crystalline Polyurethanes with Naphthalene Moiety

Jong-Baek Lee<sup>†</sup>, Kwang-Hyun Lee

Department of Chemical Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea

(Received October 18, 2004, Revised and Accepted January 25, 2005)

요약 : 새로운 형태의 액정성 폴리우레탄을 2,6-bis( $\omega$ -hydroxyalkoxy)naphthalene (BHN $m$ ;  $m$  = 5, 6, 8, 11)과 2,5-tolylene diisocyanate 또는 1,4-phenylene diisocyanate의 중부가 반응에 의해 합성하였다. 폴리우레탄의 고유 점성도는 0.28-0.43 dL/g 였다. 열적 성질은 DSC 및 편광현미경에 의해 측정되었다. 단량체 BHN $m$ 과 메틸치환기를 가진 2,5-tolylene diisocyanate에 의해 합성된 폴리우레탄은 모두 단방성 액정성을 나타내었다. 그러나 BHN $m$ 와 1,4-phenylene diisocyanate를 합성한 폴리우레탄에서는 DSC와 편광현미경으로 조사 결과 전혀 액정성을 나타내지 않았다.

**ABSTRACT** : Novel polyurethanes containing no mesogenic unit were synthesized by the polyaddition reaction of para-type diisocyanates such as 2,5-tolylene diisocyanate (2,5-TDI) or 1,4-phenylene diisocyanate (1,4-PDI) with 2,6-bis( $\omega$ -hydroxyalkoxy)naphthalene (BHN $m$ ;  $m$  = 5, 6, 8, 11). Intrinsic viscosities of the polymers were in the range of 0.28-0.43 dL/g. The thermal properties of these polymers were studied by differential scanning calorimetry and polarizing microscopy. Polyurethanes prepared from BHN $m$  and 2,5-TDI having methyl substituent on the phenylene unit exhibited monotropic liquid crystallinity. However, in the series of polyurethanes prepared from 1,4-PDI and BHN $m$ , no explicit mesomorphic behavior was observed by differential scanning calorimetry and polarizing microscopy.

*Keywords* : polyurethane, liquid crystallinity, BHN, para-type diisocyanate

### I. 서 론

현재 폴리우레탄은 경량성, 단열성, 우수한 전기 절연성 및 방수성의 특징을 가지고 있기 때문에 자동차, 선박, 전기재료, 탄성섬유, 도료 그리고 접착제 등에 많이 사용되고 있다. 폴리우레탄은 폴리이소시아네이트와 폴리올의 구조 등에 의해서 유연성 및 경질과 더불어 고무 탄성체의 성질도 가

지고 있는 다양한 소재이다. 일반적으로 폴리우레탄은 폴리이소시아네이트의 중부가반응 또는 중합 반응에 의해 합성된 고분자 물질로 이소시아네이트와 반응하는 화합물은 하이드록시기를 가진 물질 이외에 아민노기 등의 활성수소를 가진 물질도 이용되고 있다.<sup>1</sup> 이러한 특성을 가진 것을 액정의 성질에 응용하면 새로운 형태의 기능성 소재를 개발하는데 극대화 할 수 있다고 본다.

고분자 액정은 1970년도 초반에 미국의 듀폰사가 방향족 폴리아미드를 액정용액상태에서 방사하

<sup>†</sup>대표저자(e-mail : jblee@deu.ac.kr)

여 철보다도 강한 꿈의 고분자로서 초강력 섬유인 Kevlar를 개발하였으며, 지금까지 많은 고분자 액정이 실용화 되어 전자, 자동차 및 광학기기에 고기능성 재료로서 사용되고 있다. 그러나 이러한 방향족 폴리아미드류를 용해 할 수 있는 용매는 매우 제한적이며 용융 가공이 매우 어려워 용접을 낮추려는 다양한 시도가 이루어 졌으며, 특히, 방향족 폴리에스테르가 집중적으로 연구되어 왔다.<sup>2-6</sup> Mormann 등에 의하여 메소겐을 함유한 여러 종류의 디올과 다이소시아네이트를 증부가 반응에 의해서 새로운 구조의 액정폴리우레탄을 합성 하였으며, 그에 관한 열적성질 및 물성에 관한 연구가 보고되었다.<sup>7</sup> 이러한 것들은 크게 다이소시아네이트 부분에 메소겐을 도입한 방법과 유연사슬 부분에 메소겐을 도입하는 방법으로 구분된다. 일반적으로 액정폴리우레탄은 대부분 액정성을 가진 메소겐기를 함유한 구조를 가지고 있으며, 이러한 분자구조는 액정성을 형성하는데 많은 영향을 준다는 것이 확인 되었다.<sup>8-15</sup> 최근에 본 저자는 구조적으로 액정성을 나타내는 biphenyl 메소겐과 액정성을 가지고 있지 않는 phenyl가 포함된 폴리우레탄을 합성하여 액정성의 열적성질에 대하여 보고하였다.<sup>13-19</sup>

본 연구는 화학구조상 분자간 결합력을 약화시켜 메소겐 단위를 가지고 있지 않는 비선형 구조로 알려진 crank shaft한 naphthalene 형태의 분자구조를 가진 2,6-bis( $\omega$ -hydroxyalkoxy)naphthalene (BHN $m$ )를 새롭게 합성하여 para형의 2,5-tolylene diisocyanate (2,5-TDI) 및 1,4-phenylene diisocyanate (1,4-PDI)를 증부가 반응으로 합성하여, 폴리우레탄의 열적성질과 액정성의 상관관계를 규명하고자 하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

본 연구에서 사용된 isopropyl alcohol, ethyl alcohol, *N,N*-dimethylformamide (DMF)는 Aldrich Chemical Co.의 특급시약을 그대로 사용 하였으며, 4,4'-biphenol,  $\omega$ -halogenated alkanol은 Tokyo Kasei Chemical Co.의 시약을 2,5-TDI, 1,4-PDI는 Mitsui Toatsu Co.의 시

약을 정제 과정 없이 그대로 사용하였다.

### 2. 분 석

<sup>1</sup>H-Nuclear Magnetic Resonance (<sup>1</sup>H-NMR) 측정은 Dimethyl Sulfoxide-*d*<sub>6</sub> (DMSO-*d*<sub>6</sub>) 와 3-(trimethylsilyl)propanesulfonic acid sodium salt (DSS)를 용매 및 내부 표준용액으로 사용하였으며, 일본전자 JNM-GX270 spectrometer을 이용하였다. Fourier Transform Infrared (FT-IR)는 Perkin Elmer 1600을 사용하여 KBr pellet 형태로 측정하였다. 고유점도( $[\eta]$ ) 측정은 Ubbelohde 점도계를 사용하였으며, 30 °C 항온조에 dichloromethane-trifluoroacetic acid (4:1), v/v)를 용매로 사용하여 0.2 g/dL의 원 용액으로부터 농도를 변화시켜 측정하였다. 생성물의 액정전이온도를 측정하기 위하여 Mettler Toledo사의 DSC30을 사용하여 질소 분위기 하에서 10 °C/min의 속도로 가열 및 냉각하였다. 메소상의 종류는 Linkam TMS93 hot stage가 장착된 Zeiss의 편광 현미경을 사용하여 대기 중에서 가열 및 냉각을 하면서 시료의 상전이 변화 등을 관찰하여 조사한 광학조직에 의하여 판별하였다. X-ray Diffractometer (Rigaku-RINT 2000)에서 Cu K $\alpha$ 의 X-ray를 이용하여 2 $\theta$ 에 대한 산란 강도의 형태로 시료를 T; 이상에서 녹인 후, 온도를 달리하여 측정하였다. 열적 안정성을 확인하기 위하여 Shimadzu (DT-40)의 TGA를 이용하여 공기 중에서 10 °C/min로 측정하였다.

### 3. 단량체 합성

2,6-bis( $\omega$ -hydroxyalkoxy)naphthalene (BHN $m$ ;  $m = 5, 6, 8, 11$ )은 2,6-dihydroxynaphthalene과 할로젠화 알콜과의 반응에 의해서 합성되었다.

대표적인 예로서 BHN8을 이용한 합성법은 다음과 같다. 500 ml 삼구플라스크에 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 80 ml 및 NaOH 2.87 g (0.072 mol)을 넣고 완전히 녹인 후 질소 기류 하에서 2,6-dihydroxynaphthalene 2.87 g (0.018 mol)을 넣은 후 80 °C에서 1시간 동안 교반시켰다. 교반이 끝난 후 8-bromo-1-octanol 2.86 g (0.072 mol)을 천천히 첨가 하였다. 첨가가 끝난 후 반응물을 80 °C에서 24 h 환류 시킨 후, 실온까지 냉각시키고 차가운 증류수에 침전시켰다. 침전물을

여과하고 isopropyl alcohol로 재결정하여 얻은 생성물을 60 °C에서 12 h 진공 건조 하였다. 수득률은 83%이었으며, 녹는점은 117-119 °C였다.

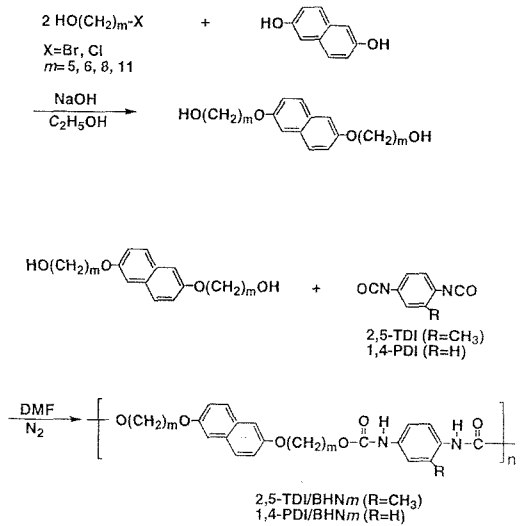
4. 폴리우레탄의 합성

폴리우레탄의 합성은 Uryu등의 방법을 따라 합성하였다.<sup>14</sup> 대표적인 예로서 2,5-TDI/BHN8 합성을 위하여, 삼구 플라스크에 건조된 DMF 20 ml와 합성한 BHN8을 1.21 g 넣고 질소 기류 하에서 이 용액을 60 °C까지 온도를 올린 후, 2,5-TDI 506 mg (2.91 mmol)을 20 ml의 DMF에 녹여 서서히 주입하고 반응물을 다시 80 °C에서 20 h 동안 반응시킨 후, 10배의 과량의 메탄올에 침전시켜 부반응물을 제거하였다. 생성된 침전물을 여과하여 생성물인 흰색 분말을 얻었으며 이것을 60 °C에서 12 h 동안 진공 건조시켰다. 수득률은 89%였다.

III. 결과 및 고찰

1. 폴리우레탄의 합성 및 구조분석

합성된 단량체(BHN8)의 FT-IR 및 <sup>1</sup>H-NMR의 분석 결과는 다음과 같다. <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 (DMSO-*d*<sub>6</sub>): chemical shift (δ)가 1.79~1.20 (m, 28H), 3.37 (t, 4H), 4.02 (t, 4H), 4.16 (t, 2H), 7.06 (d, 2H), 7.64 (d, 2H)에 나타나 있음을 보이고, FT-IR 스펙트럼 (KBr, cm<sup>-1</sup>)에서는 3343 (OH), 2912, 2845 (CH<sub>2</sub>), 1615, 1509 (aromatics), 1238 (C-O)에 흡수띠가 관찰됨으로써 합성이 이루어졌음을 알 수 있었다. 폴리우레탄의 합성 경로는 Scheme 1과 같다. 합성된 구조를 확인하기 위해서 FT-IR 및 <sup>1</sup>H-NMR을 사용하였다. Figure 1에서 유연 사슬의 길이가 8개 가진 폴리우레탄의 FT-IR 분석의 결과를 나타내었다. 3377 cm<sup>-1</sup>에서 우레탄의 아마이드기의 생성에 의한 N-H로 인한 신축진동의 흡수 피이크가 나타났다. 3000 및 2890 cm<sup>-1</sup>에서 -CH<sub>2</sub>-의 굽힘진동 그리고 1690 cm<sup>-1</sup>에서는 아마이드의 C=O에 기인하는 신축진동의 흡수 피이크가 나타났다. 보다 정확한 구조는 Figure 2의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼으로부터 구조를 확인 할 수 있었다. chemical shift (δ) 8.61과 9.43 ppm 에서는 우레탄 결합에 해당하는 두개의 N-H



Scheme 1. Synthetic route of polyurethanes.

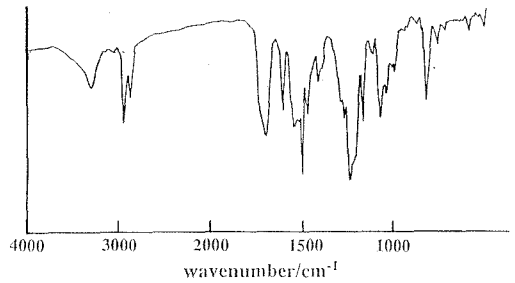


Figure 1. FT-IR spectrum of polyurethane 2,5-TDI/BHN8.

에 관한 흡수 피이크가 나타났으며, δ=7.02, 7.17, 7.22과 7.61 ppm에서 나프탈렌기 및 페닐기에 해당하는 피이크가 관찰되었으며, δ=3.98 ppm에서 -O-에 붙어있는 메틸렌에 해당되는 피이크가, 1.12-1.79 ppm에서 나머지 메틸렌 사슬에 해당되는 피이크가 관찰되었으며, δ=2.09 ppm에서는 페닐고리에 붙어 있는 메틸기에 해당하는 흡수 피이크와 수소의 적분비로부터 최종 생성물인 폴리우레탄의 구조를 확인하였으며, 다른 생성물도 FT-IR 및 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼으로 확인하였다. 폴리우레탄의 반응조건, 수득률 및 고유 점성도는 Table 1에 나타내었다. 고유점성도는 0.28-0.43 dL/g 이었고 수득률은 87-93%를 나타내었다.

**Table 1. Polyaddition Reaction of Two Different Diisocyanates with 2,6-Bis( $\omega$ -hydroxyalkoxy)naphthalenes (BHN $m$ )<sup>a</sup>**

Polyurethane	Diisocyanates mg (mmol)	BHN $m$ mg (mmol)	Yield (%)	$[\eta]$ <sup>b</sup> dL/g
2,5-TDI/BHN5	508 (2.92)	968 (2.92)	87	0.32
2,5-TDI/BHN6	500 (2.87)	1033 (2.87)	92	0.31
2,5-TDI/BHN8	506 (2.91)	1209 (2.91)	89	0.28
2,5-TDI/BHN11	500 (2.87)	1435 (2.87)	90	0.43
1,4-PDI/BHN5	505 (3.16)	1048 (3.16)	91	0.36
1,4-PDI/BHN6	508 (3.18)	1143 (3.18)	90	0.32
1,4-PDI/BHN8	500 (3.13)	1300 (3.13)	93	0.36
1,4-PDI/BHN11	500 (3.13)	1563 (3.13)	91	0.39

a) Conditions: 80°C; 20 h. Solvent: DMF.  
 b) Intrinsic viscosity measured in a dichloromethane-trifluoroacetic acid (4:1, v/v) solution at 30°C.

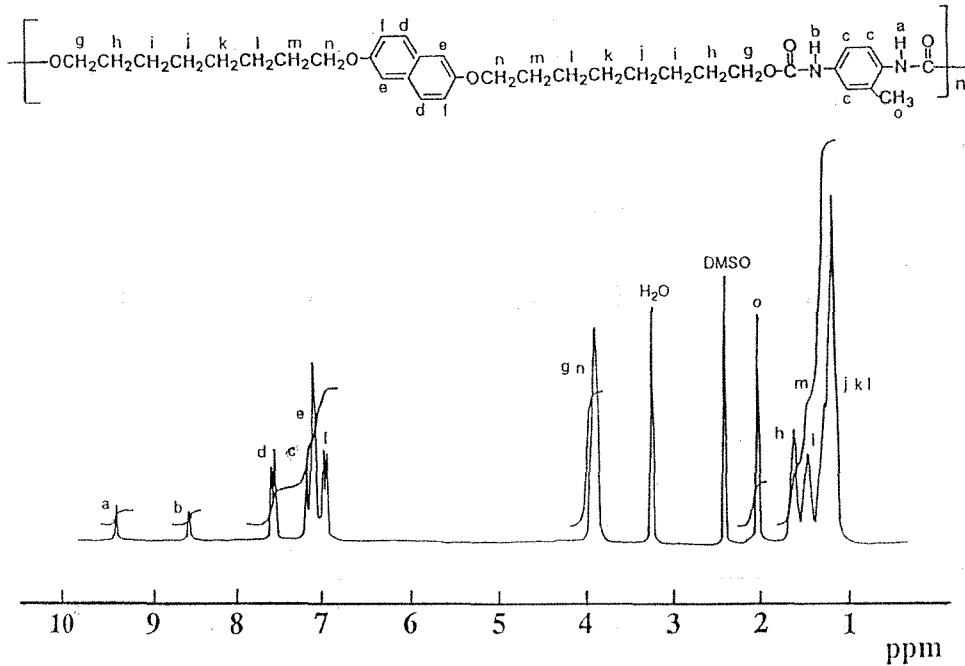
**2. 폴리우레탄의 액정성 및 열적 특성**

합성된 폴리우레탄의 열적 거동은 DSC를 이용하여 조사하고, 광학구조는 편광현미경으로 관찰하

였다

가열 및 냉각시의 폴리우레탄 2,5-TDI/BHN $m$ 의 DSC 열분석 결과를 Figure 3과 Table 2에 나타내었다.

가열 시 열적 성질을 조사한 결과 2,5-TDI/BHN5에서 179 °C (Figure 3e), 2,5-TDI/BHN6에서는 183 °C (Figure 3f)에서, 2,5-TDI/BHN8에서는 130 °C 및 142 °C (Figure 3g) 그리고 2,5-TDI/BHN11는 122 °C와 137 °C (Figure 3h)에서 용점에 해당되는 한 개 또는 두 개의 흡열 피크를 보여 주었다. 이것은 고체에서 등방성 액체로의 전이에 해당하는 피크로서, 고체에서 액정전이에 해당하는 전이 피크는 관찰되지 않았다. 그러나 냉각시 열적 성질을 조사한 결과 2,5-TDI/BHN5에서 152 °C 및 133 °C (Figure 3a), 2,5-TDI/BHN6에서는 153 °C 및 142 °C (Figure 3b)에서, 2,5-TDI/BHN8에서는 139 °C 및 111 °C (Figure 3c) 그리고 2,5-TDI/BHN11는 125 °C와 111 °C (Figure 3d)에서 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 피크 및 액정에서 고체전이에 해



**Figure 2.** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of polyurethane 2,5-TDI/BHN8.

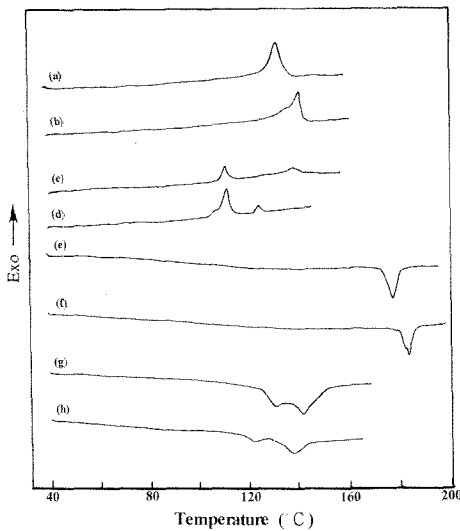
**Table 2. Thermal Properties of Polyurethanes<sup>a)</sup>**

Polyurethane	Phase transition temperature						Phase transition temperature			
	1st cooling						2nd heating			
	T <sub>I-LC</sub> °C	T <sub>LC-K</sub> °C	T <sub>I-K</sub> °C	ΔH <sub>I-LC</sub> J/g	ΔH <sub>LC-K</sub> J/g	T <sub>g</sub> <sup>c)</sup> °C	T <sub>m1</sub> °C	T <sub>m2</sub> °C	ΔH <sub>m1</sub> J/g	ΔH <sub>m2</sub> J/g
2,5-TDI/BHN5	152 <sup>b)</sup>	133	-	-	32.6	65	179	-	33.1	-
2,5-TDI/BHN6	153 <sup>b)</sup>	142	-	-	39.8	71	183	-	37.9	-
2,5-TDI/BHN8	139	111	-	3.1	17.3	55	130	142	17.1	16.9
2,5-TDI/BHN11	125	111	-	5.9	40.4	46	122	137	13.9	29.1
1,4-PDI/BHN5	-	-	254	-	-	76	241	253	25.1	35.9
1,4-PDI/BHN6	-	-	198	-	-	71	225	-	41.5	-
1,4-PDI/BHN8	-	-	173	-	-	59	192	-	36.4	-
1,4-PDI/BHN11	-	-	152	-	-	46	142	178	6.2	34.2

a) Determined by DSC at heating or cooling of rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.

b) Determined by polarized microscopic observation.

c) Determined in the first heating scan of DSC.



**Figure 3.** The typical 20 °C/min first cooling: (a) 2,5-TDI/BHN5, (b) 2,5-TDI/BHN6, (c) 2,5-TDI/BHN8, (d) 2,5-TDI/BHN11 and second heating, (e) 2,5-TDI/BHN5, (f) 2,5-TDI/BHN6, (g) 2,5-TDI/BHN8, (h) 2,5-TDI/BHN11 DSC thermograms.

당하는 피이크로 확인되었다. 즉, 이들 폴리우레탄들은 가열 시에 액정상을 형성치 못하다가 냉각 시에 액정상을 형성하는 단방성 액정으로 확인되었다. 냉각시 2,5-TDI/BHN5 와 2,5-TDI/BHN6의 경

우 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 피이크는 열분석도에서는 나타나지 않았지만 152 °C와 153 °C에서 편광현미경상에서 관찰되었다. 이에 관한 설명으로 결정 형태의 결합 등의 존재 가능성으로 설명 할 수 있지만 아직은 그 이유를 명확히 알 수 없으며 이를 위하여 좀더 많은 연구가 필요하다. 폴리우레탄의 가열시 유연격자의 길이( $m=5, 6, 8, 11$ )를 조사한 결과 유연격자가 감소함에 따라 일반적으로 용점이 증가하는 거동을 나타내었다. 그리고 냉각시에도 유연격자의 길이가 감소함에 따라 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 피이크 및 액정에서 고체전이에 해당하는 피이크의 열전이 거동이 증가함을 나타내었다. 가열 및 냉각 시에 메틸의 치환기가 없는 1,4PDI/BHN $m$  ( $m=5, 6, 8, 11$ )을 측정된 결과 각각 용점 및 결정에 해당되는 한 개 및 두 개의 흡열 및 발열 피이크를 보여 주었다. 이것은 고체에서 등방성 액체로의 전이에 해당하는 피이크와 등방성 액체에서 고체전이에 해당하는 피이크로 확인 되었으며, 고체에서 액정 전이에 해당하는 피이크 및 등방성 액체에서 액정 전이에 해당하는 피이크 및 액정에서 고체전이에 해당하는 피이크는 관찰되지 않았다. 이러한 것은 앞에서 보고한 1,4-bis(*o*-hydroxyalkoxy)benzene 구조

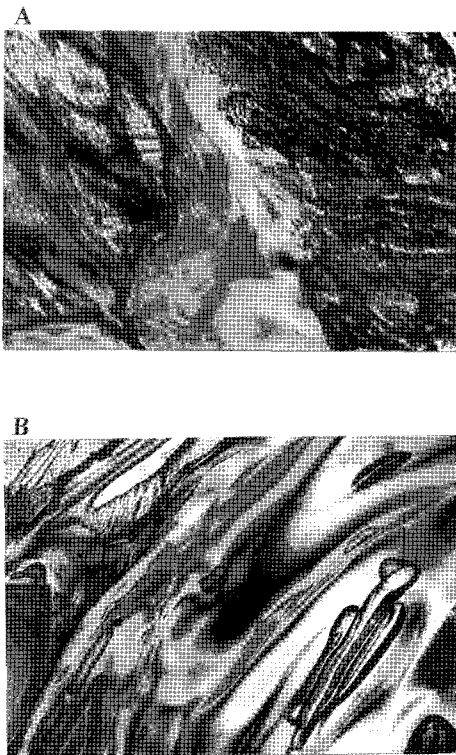
를 가진 폴리우레탄의 합성에서 액정성질에 미치는 영향에 대하여 상세히 기술 하였다.<sup>14</sup> 본 연구에서도 비슷한 결과가 나타났다. 즉, 1,4-PDI/BHN $m$ 는 구조상 대칭성을 가지고 있으므로 분자간의 강력한 수소결합 때문에 결정성이 잘 형성 되어 오히려 액정성이 형성되지 않았고 반대로 메틸치환기를 가진 2,5-TDI/BHN $m$ 는 치환된 메틸기에 의한 수소결합을 어느 정도 약하게 할 때 액정성 형성에 영향을 줌이 관찰 되었다.

폴리우레탄 액정상의 종류 및 열전이 과정은 가열판이 부착된 편광현미경을 사용하여 광학구조로부터 판별하였다. 가열시 2,5-TDI/BHN5, 2,5-TDI/BHN6, 2,5-TDI/BHN8 및 2,5-TDI/BHN11에서는 어떠한 종류의 액정상도 형성하지 않았다. 그러나 냉각시에는 액정 영역에서 커버글라스를 한쪽방향으로 살짝 문질러주어 외부 응력을 가하면 네마틱

상 액정상이 관찰되었다. 따라서 이들의 구조와 액정성간의 상관관계를 살펴본 결과 단방성 액정이었다. 그러나 메틸 치환기가 없는 1,4-PDI/BHN $m$ 에서는 가열 및 냉각시 모두 액정을 형성하지 못하였다.

Figure 4는 Table 2에 나타나는 액정상의 전이 온도 구간에서 편광현미경으로 관찰한 폴리우레탄 2,5-TDI/BHN8와 2,5-TDI/BHN11의 액정 사진을 나타내고 있다. 냉각시 130 °C와 123 °C 에서 시료를 살짝 문질러주어 외부 응력을 가했을때 보다 명확한 액정상을 나타내었다. 치환기로 메틸기를 도입하지 않은 구조에는 페닐에 메틸기를 도입한 구조보다 강직하기 때문에 오히려 액정성의 열안정성을 감소시키는 경향을 보여 주었다. 또한, 페닐에 메틸기 및 유연격자를 도입시킨 폴리우레탄에서는 강직 부분에 유연성을 부가하므로 안정한 분자배열을 유지시켜 액정형성에 도움을 주는 것으로 판단된다.

Figure 5는 냉각 과정에서의 2,5-TDI/BHN8 (A)와 2,5-TDI/BHN11 (B)에 대한 X-ray 회절곡선을 보여 주고 있다. 2,5-TDI/BHN8와 2,5-TDI/BHN11의 회절 패턴을 보면 155 °C와 145 °C에서는 등방성에 해당하는 회절의 패턴을 보여주었고, 123 °C에서의 X-ray 결과를 보면 Uryu와 Lin등이 보고한 결과와 비슷한  $2\theta = 20^\circ$  부근에서 액정성과 관련된 broad한 회절 패턴이 관찰되었다.<sup>9,15</sup> 이상의 결과부터 네마



**Figure 4.** Optical microscopic textures of (A) 2,5-TDI/BHN8 at 130°C and (B) 2,5-TDI/BHN11 at 123°C on cooling.

**Table 3. Thermal Stability Represented in Terms of Weight Loss of Polyurethanes Measured by TGA<sup>a)</sup>**

Polyurethane	Weight loss		
	5% (°C)	10% (°C)	50% (°C)
2,5-TDI/BHN5	310	329	385
2,5-TDI/BHN6	299	317	389
2,5-TDI/BHN8	303	315	372
2,5-TDI/BHN11	296	309	350
1,4-PDI/BHN5	330	339	398
1,4-PDI/BHN6	322	339	392
1,4-PDI/BHN8	305	320	388
1,4-PDI/BHN11	300	314	385

a) Measured with a heating rate of 10°C/min in an air atmosphere.

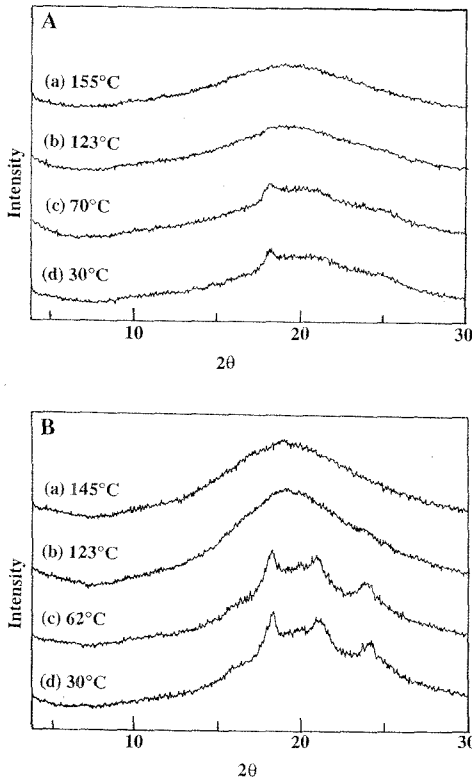


Figure 5. X-ray diffraction patterns of (A) 2,5-TDI/BHN8 and (B) 2,5-TDI/BHN11 at various temperatures.

틱 구조의 액정상을 형성함을 알 수 있었다. 그리고 70 °C와 62 °C 에서는 결정영역에 해당하는 날카로운 회절 패턴이 관찰되었다.

폴리우레탄의 열안정성을 확인 하기위하여 중량 감소 5%에 관한 것을 TGA로 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 구조적으로 치환기가 도입된 2,5-TDI/BHN $m$ 의 경우 296 °C에서 310 °C였으며, 메틸 치환기를 도입하지 않은 1,4-PDI/BHN $m$ 에서는 300 °C에서 330 °C까지 열적 안정성을 보였다.

이러한 것은 구조적으로 대칭인 것이 열적성질이 우수하여 분해온도를 증가시키는 것으로 생각 된다.

#### IV. 결 론

새로운 형태의 폴리우레탄을 naphthalene이 포함

된 디올 BHN $m$  ( $m= 5, 6, 8, 11$ )과 두 종류(2,5-TDI 및 1,4-PDI)의 디이소시아네이트와 합성하여 구조 확인 및 열적 성질의 상관관계를 규명하였다. 구조적으로 페닐에 메틸 치환기가 도입되지 않은 1,4-PDI/BHN $m$ 의 폴리우레탄은 액정상을 형성하지 못하였지만, 치환기로서 메틸기가 도입된 2,5-TDI/BHN $m$ 에서는 냉각 시에만 액정상을 형성하는 단방성 액정을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 1,4-PDI/BHN $m$ 는 구조상 대칭성을 가지고 있으므로 강력한 수소결합의 상호작용 때문에 액정성 보다는 오히려 결정성 형성에 도움을 주었으며, 구조적으로 메틸치환기가 첨가된 2,5-TDI/BHN $m$ 는 액정형성에 오히려 영향을 주는 것이 확인 할 수 있었다.

#### 참고 문헌

1. J. Salamone, "Polymetric Materials", ed. by C. D. Eisenbach, p.6957, Boca Raton, New York, 1996.
2. P. J. Collings, "Liquid crystals", ed. by P. J. Collings, p.3, Princeton University Press, 1990.
3. P. J. Collings, M. Hird, "Introduction to Liquid Crystals", Taylor & Francis Ltd, London, 1997.
4. J. I. Jin, S. Antoun, C. Ober, and R. W. Lenz, "Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters with Rigid or Flexible Spacer Groups", *Polym. J.*, **12**, 132 (1980).
5. T. Uryu, and T. Kato, "Solid-State Cross polarization/Magic Angle Spinning  $^{13}\text{C}$  NMR Study of Thermotropic Aromatic Polyester Containing a Flexible Spacer in The Main Chain", *Macromolecules*, **21**, 378 (1988).
6. H. S. Lee, W. H. Jung, W. N. Kim, and J. C. Hyun, "Properties of Blends of Polycarbonate and Thermotropic Liquid Crystalline Polymer", *Polymer (Korea)*, **29**, 813 (1996).
7. W. Mormann and M. Brahm, "Polymers from Multifunctional Isocyanates", *Macromolecules*, **24**, 1096 (1991).
8. P. Penczek, K. C. Frisch, B. Szczepaniak, and E. Rudnik, "Synthesis and Properties of Liquid Crystalline Polyurethanes", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1211 (1993).

9. C. H. Lin, J. F. Kuo, and C. Y. Chen, "Synthesis and mesomorphism of thermotropic liquid crystalline polyurethanes based on meta-diisocyanates with 4,4'-bis( $\omega$ -hydroxyalkoxy)biphenyls", *European polymer journal*, **36**, 1183 (2000).
10. K. Iimura, N. Koide, H. Tanabe, and M. Takeda, "Syntheses of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers", *Makromol. Chem.*, **182**, 2569 (1981).
11. M. Tanaka, and T. Nakaya, "Liquid crystalline Polyurethanes", *Makromol. Chem.*, **187**, 2345 (1986).
12. P. J. Stenhouse, E. M. Valles, S. W. Kantor, and W. J. MacKnight, "Thermal and Rheological Properties of a Liquid-Crystalline polyurethane", *Macromolecules*, **22**, 1467 (1989).
13. J. B. Lee, T. Kato, T. Yoshida, and T. Uryu, "Synthesis and Liquid Crystalline Properties of Thermotropic Polyurethanes Prepared from 1,4-Diisocyanates and 4,4'-Bis( $\omega$ -hydroxyalkoxy)biphenyls", *Macromolecules*, **26**, 4989 (1993).
14. J. B. Lee, T. Kato, S. Ujji, K. Jimura, and T. Uryu, "Thermotropic Polyurethanes Prepared from 2,5-Tolylene Diisocyanates and 1,4-Bis( $\omega$ -hydroxyalkoxy)benzenes Containing No Mesogenic Unit", *Macromolecules*, **28**, 2165 (1995).
15. D. J. Lee, J. B. Lee, N. Koide, E. Akiyama, and T. Uryu, "Liquid Crystallinity of Thermotropic Para-Type Home- and Copolyurethanes containing Biphenylene Mesogen and Their Blends", *Macromolecules*, **31**, 975 (1998).
16. H. M. Jeong, J. B. Lee, S. Y. Lee, and B. K. Kim, "Shape Memory Polyurethane Containing Mesogenic Moiety", *J. of Materials Sci.*, **35**, 279 (2000).
17. J. B. Lee, "Thermal Properties of Liquid-Crystalline Polyurethanes Containing Biphenylene Mesogenic Unit", *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 338 (2000).
18. J. B. Lee, "The Effect of Substituents on the Liquid Crystalline Behavior of Polyurethanes", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 649 (2001).
19. J. B. Lee, "Synthesis and Properties of Biphenylene Mesogen Containing 4,4'-bis( $\omega$ -hydroxyalkoxy)biphenyls", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 654 (2002).