



방향족 고리를 갖는 액정폴리우레탄의 합성 및 특성

이 종 백

동의대학교 화학공학과

접수일(2013년 2월 25일), 수정일(1차: 2013년 3월 19일, 2차: 3월 25일), 게재확정일(2013년 4월 2일)

Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Polyurethanes Containing Aromatic Ring Moiety

Jong-Baek Lee

Department of Chemical Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea
(Received February 25, 2013, Revised March 19, 2013, March 25, Accepted April 2, 2013)

요약 : 메소겐(Mesogen) 단위가 포함되어 있지 않는 para- 형태의 1,4-phenylene diisocyanate (1,4-PDI)와 2,6-bis(ω -hydroxypentoxy)naphthalene (BHN5) 또는 1,4-bis(ω -hydroxypentoxy)benzene (BHB5)을 단일과 공중합폴리우레탄을 부가중합에 의해 합성하였다. 모든 공중합폴리우레탄에서는 전단변형의 측정에서 단방성 액정상을 나타내었다. 예를 들면, 고유점도가 $[\eta]=0.32$ dL/g인 폴리우레탄 Poly(50/50, mol%)은 223 °C ~ 211 °C에서 냉각 시 액정성을 나타내었다. 그러나 두 개의 단일폴리우레탄에서는 DSC (Differential Scanning calorimeter) 측정 및 편광현미경 관찰에서도 액정상을 전혀 관찰 할 수 없었다. 합성된 폴리우레탄의 액정성은 시차주사열량분석기, 편광현미경과 X-ray에 의해 확인하였다.

ABSTRACT : Polyurethanes containing no mesogenic unit were prepared by polyaddition reaction of homo- and copolyurethanes based on para-type 1,4-phenylene diisocyanate (1,4-PDI), 2,6-bis(ω -hydroxypentoxy)naphthalene (BHN5) with 1,4-bis(ω -hydroxypentoxy)benzene (BHB5). All copolyurethanes showed monotropic liquid crystallinity, when measurements were performed under shearing. For example, a polyurethane Poly(50/50, mol%) with $[\eta]=0.32$ dL/g exhibited liquid crystallinity in the temperature range from 223 °C to 211 °C in the cooling stage. In contrast, two homopolyurethanes exhibited no explicit mesomorphic behavior, which was observed by DSC (Differential Scanning calorimeter) and measurement and polarized microscopic observation. The mesomorphic behavior of synthesized polyurethane was identified and characterized by differential scanning calorimetry, polarized optical microscope and X-ray.

Keywords : polyurethane, liquid crystallinity, mesogenic unit, para-type diisocyanate

I. 서론

고분자 액정은 사슬구조의 강직성과 가공시의 우수한 배향성 때문에 우수한 기계적 강도 및 내열성으로 다양한 방면으로 응용 가능성을 가지고 있다. 1970년도 초반에 미국의 듀폰사가 방향족 폴리아미드를 액정용액상태에서 방사하여 첼보다도 강한 끈의 고분자로서 초강력 섬유인 Kevlar의 개발이 알려진 이후, 액정고분자에 대한 관심이 급속히 높아졌으며 1980년대에 들어와서는 열방성 액정고분자의 구조-성질간의 상호 관계에 대한 연구가 활발히 진행되었다.^{1,2} 지금까지 많은 고분자 액정이 실용화 되어 전자, 자동차 및 광학기기에 고기능성 재료로서 다양하게 사용되고 있지만, 대부분 방향족 폴리에스테르 연구 위주로 진행되어 왔다.^{4,5} 특히 이들을 녹일 수 있는

용매는 매우 제한적이어서 구조-성질간의 상관관계를 규명하는데 많은 어려움이 있었다. 최근 들어 용매가 존재하는 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리우레탄 등의 열방성 액정고분자에 대한 연구가 진행되고 있다.^{1,6}

특히, Mormann 등에 의하여 메소겐을 함유한 여러 종류의 디올과 디이소시아네이트를 중부가 반응에 의해서 새로운 구조의 액정폴리우레탄으로 합성하는 연구가 수행 되었으며, 그에 관한 열적성질 및 물성에 관한 연구가 보고된 바 있다.⁷ 이들 합성법은 크게 디이소시아네이트 부분에 메소겐을 도입한 방법과 유연사슬 부분에 메소겐기를 도입하는 방법으로 구분된다. 일반적으로 액정폴리우레탄은 대부분 액정성을 가진 메소겐기를 함유한 구조를 가지고 있으며, 이러한 분자구조는 액정성을 형성하는데 많은 영향을 준다.⁷⁻¹³ 최근에 Lee 등은 구조적으로 메소겐기가 포함된 단일 및 공중합폴리우레탄을 합성하여 단량체의 조성비에 따라 액정성에 미치는 열적 성질

* Corresponding Author. E-mail: jblee@deu.ac.kr

및 광학적 관찰에 대하여 제시한바 있으나,¹³⁻²⁰ 아직까지 비메소젠기가 포함된 단일 및 공중합폴리우레탄을 합성하여 이들의 구조와 액정성간의 상관관계에 대하여 보고 된 바 없다.

본 연구에서는 crank shaft한 naphthalene 형태(화학구조상 분자간 결합력을 약화시켜 메소젠 단위를 가지고 있지 않는 비선형 구조)의 2,6-bis(ω -hydroxypentoxy)naphthalene (BHN5)와 para- 형태의 구조를 가진 1,4-bis(ω -hydroxypentoxy)benzene (BHB5)의 조성을 변화시켜 1,4-phenylene diisocyanate (1,4-PDI)를 합성하여, 구조적으로 메소젠기를 포함하지 않는 단일 및 공중합폴리우레탄에 대한 열적성질과 액정 안정성에 미치는 효과에 대하여 조사하였다.

II. 실험

1. 재료

본 연구에서 사용된 isopropyl alcohol, ethyl alcohol, *N,N*-dimethylformamide (DMF)는 Aldrich Chemical 사의 특급시약을 바로 사용하였으며, 2,6-bis(ω -hydroxypentoxy)naphthalene (BHN5), 1,4-bis(ω -hydroxypentoxy)benzene (BHB5)은 Tokyo Kasei Chemical 사 1,4-PDI는 Mitsui Toatsu Co.의 시약을 정제 과정 없이 그대로 사용하였다.

2. 분석

¹H-Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR) 측정을 위해 dimethyl sulfoxide-*d*₆ (DMSO-*d*₆)와 3-(trimethylsilyl)propanesulfonic acid sodium salt (DSS)를 용매 및 내부 표준용액으로 사용하였으며, 일본전자 JNM-GX270 spectrometer을 이용하였다. Fourier Transform Infrared (FT-IR)은 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 260 °C에서 2분간 유지한 후 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 (RigakuRINT 2000)에서 Cu K α 의 X-ray를 이용하여 2 θ 에 대한 산란 강도의 형태로 시료를 T_g 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(ω -hydroxypentoxy)naphthalene (BHN5)은 Williamson

ether 합성법을 이용하여 2,6-dihydroxynaphthalene과 유연사슬의 탄소수가 5인 할로젠화 알콜과의 반응에 의해서 합성하였으며,^{14,15} BHN5의 합성법은 다음과 같다. 우선, 상온에서 냉각기가 부착된 500 mL 삼구 둥근플라스크에 C₂H₅OH 80 mL 및 NaOH 2.87 g (0.072 mol)을 넣고 교반시킨 후, 반응온도를 서서히 올리면서 질소 기류 하에서 2,6-dihydroxynaphthalene 2.87 g (0.018 mol)을 넣어 80 °C에서 1시간 동안 환류 시킨다. 이후, 5-bromo-1-pentanol 12.02 g (0.072 mol)을 적하깔때기를 통하여 가하고 반응물을 80 °C에서 24시간 동안 환류 시킨 후, 용액부피 보다 10배의 차가운 증류수에 가하여 흰색 침전물을 얻었다. 얻어진 생성물은 isopropyl alcohol로 2회 이상 재결정하여 50 °C에서 12시간 동안 진공 건조하였다. 수득률은 81, 녹는점은 129~130 °C이었다.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ 1.82-1.37 (12H, m), 3.39 (4H, m), 4.0(4H, t), 4.32 (2H, t), 7.71-7.00 (6H, m) ; IR(KBr) 3341(OH), 2912, 2843(CH₂), 1238 (C-O) cm⁻¹.

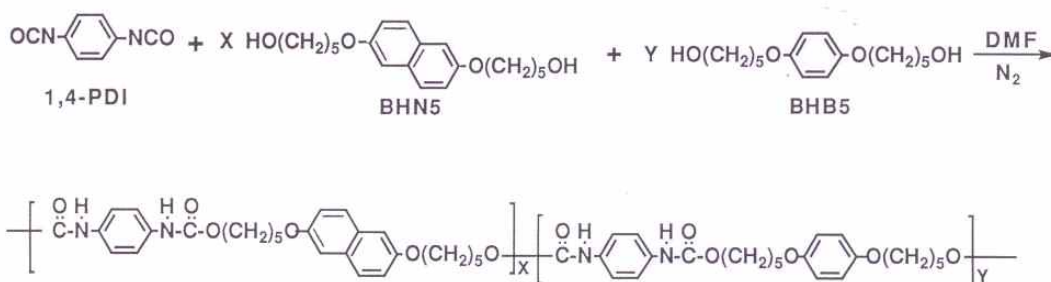
1,4-bis(ω -hydroxypentoxy)benzene (BHB5) 합성법은 BHN5과 같은 방법으로 합성 하였다.

¹H-NMR(DMSO-*d*₆) δ 1.37 (8H, m), 3.39 (4H,m), 1.62 (4H, t), 3.36 (4H, m), 3.81 (4H,t), 4.29 (2H,t), 6.79 (4H,s) ; IR(KBr) 3300(OH), 2938, 2873(CH₂), 1240(C-O) cm⁻¹.

4. 단일 및 공중합폴리우레탄의 합성

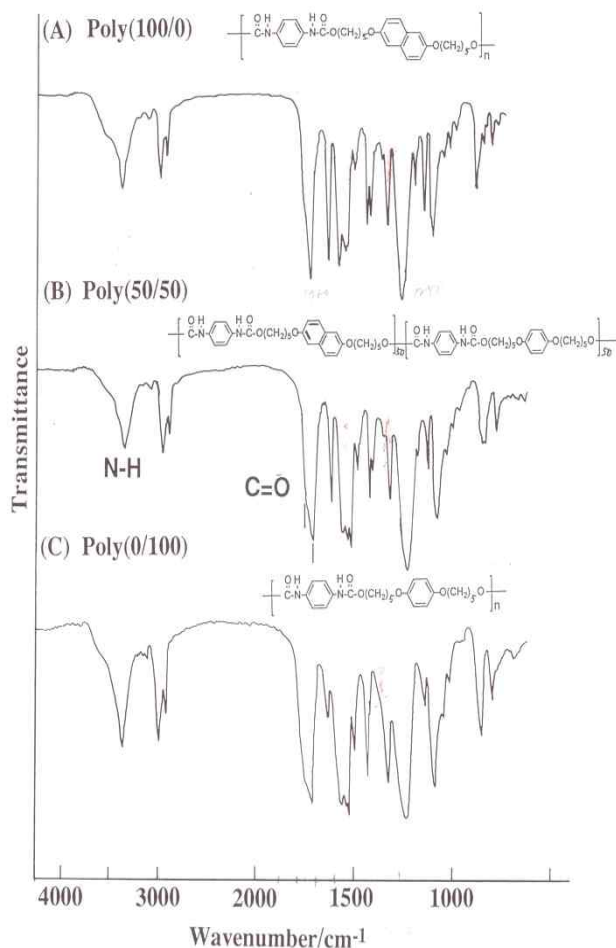
단일 및 공중합폴리우레탄 합성은 Uryu 등의 방법에 따라 합성하였다.^{14,15} 단일폴리우레탄의 예로서 1,4-PDI/BHN5 합성법은, 상온에서 냉각기가 부착된 삼구 둥근 플라스크에 BHN5 1.038 g (0.003 mol)과 건조된 DMF 20 mL를 넣고 질소분위기 하에서 교반하였다. 이 용액의 온도를 60 °C까지 온도를 올린 후, 1,4-PDI 0.500 g (0.003 mol)을 DMF 20 mL에 녹인 용액을 서서히 적하 투여하여 80 °C에서 20시간 동안 반응시켰다. 이것을 10배의 차가운 메탄올에 가하여 흰색 침전물을 얻었다. 생성된 침전물을 여과한 다음 50 °C에서 12시간 동안 진공 건조하여 90%의 수득률을 얻었다.

공중합폴리우레탄인 Poly(50/50)의 합성은 상온에서 냉각기가 부착된 삼구 둥근 플라스크를 이용하여 조성을 BHN5 0.519 g (0.0015 mol), BHB5 0.441 g (0.0015 mol), isocyanate인 1,4-PDI 0.500 g (0.003 mol)로 변화시켜 넣고, 건조된 DMF 20 mL에 녹인 후 질소분위기 하에서 교반하였다. 이 용액을 60 °C까지 온도를 서서히 올린 후, DMF 20 mL를 적하 투여하여 80 °C에서 20시간 동안 반응시킨 다음, 10배의 과량의 메탄올에 부어 폴리우레탄의 흰색 침전물을 얻었다. 생성된 침전물을 여과한 다음 50 °C에서 12시간 동안 진공 건조하여, 수득률 93%의 최종 물질을 얻었다.


Scheme 1. Synthetic scheme of the Copolyurethanes.

III. 결과 및 고찰

단일 및 공중합폴리우레탄은 Scheme 1의 경로에 따라 합성되었다. 이들 화합물의 구조를 FT-IR 및 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다. 대표적으로 유연 사슬의 길이가 5개 가진 단일 및 공중합폴리우레탄의 FT-IR 분석 결과를 Figure 1에 제시하였다.


Figure 1. FT-IR spectra of the copolyurethanes.

분석 결과 3300~3400 cm⁻¹의 N-H의 신축, 3000 cm⁻¹부근의 방향족 C-H 신축, 2900 cm⁻¹부근의 지방족 C-H 신축, 16900~17400 cm⁻¹의 C=O에 기인하는 신축진동의 흡수 피크를 확인하였으며, 2270 cm⁻¹에서 나타날 수 있는 NCO 말단기 피크는 관찰되지 않았다.

보다 정확한 구조는 Figure 2의 ¹H NMR 스펙트럼으로부터 확인 하였다. Chemical shift (δ) 9.60 ppm 혹은 8.91 ppm에서 우레탄기에 해당하는 N-H 수소피크, 7.61 ppm, 7.02 ppm, 6.94 ppm에서 나프탈렌기에 해당되는 수소 피크와 페닐 링에 해당되는 7.32 ppm과 6.81 ppm에서의 수소피크, 4.02 ppm~3.79 ppm에서 양쪽에 페닐렌 링과 나프탈렌 링을 둔 메틸렌 수소 피크, 그리고 1.92 ppm~1.32 ppm에서 유연 사슬에 해당되는 수소의 적분 비로부터 최종 생성물인 폴리우레탄의 구조를 확인하였다. 또한 다른 생성물도 FT-IR 및 ¹H NMR 스펙트럼 분석을 통하여 확인하였다. 폴리우레탄의 반응조건은, Table 1에 나타내었으며, 분석결과 고유점성도는 0.28-0.39 dL/g 이었고 수득률은 90-95%를 나타내었다.

Figure 3 (a~g)에는 합성된 단일과 공중합폴리우레탄에 대하여 10 °C/min으로 냉각하면서 관찰한 DSC thermogram 결과를 나타내었다. Poly(60/40)는 냉각 시에는 229 °C와 216 °C에서 두 개의 발열 피크가 나타났으며, 이들은 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 피크 (T_{1-LC}) 및 액정에서 고체전이에 해

Table 1. Synthesis of homo- and copolyurethanes based on the 1,4-PDI, BHN5 and BHB5 by polyaddition reaction^a

Poly(x/y)	mol ratio			Yield $[\eta]^b$	
	1,4-PDI(g)	BHN5(g)	BHB5(g)	(%)	dL/g
Poly(100/0)	100c	100(1.038)	0	90	0.39
Poly(80/20)	100	80(0.830)	20(0.176)	90	0.30
Poly(60/40)	100	60(0.623)	40(0.353)	95	0.28
Poly(50/50)	100	50(0.519)	50(0.441)	93	0.32
Poly(40/60)	100	40(0.415)	60(0.529)	91	0.31
Poly(20/80)	100	20(0.208)	80(0.705)	90	0.34
Poly(0/100)	100	0	100(0.881)	93	0.37

^a Conditions: 80 °C; 20 h. Solvent: DMF.

^b Intrinsic viscosity measured in a dichloromethane-trifluoroacetic acid (4 : 1, v/v) solution at 25 °C.

^c Monomer weight (0.500 g).

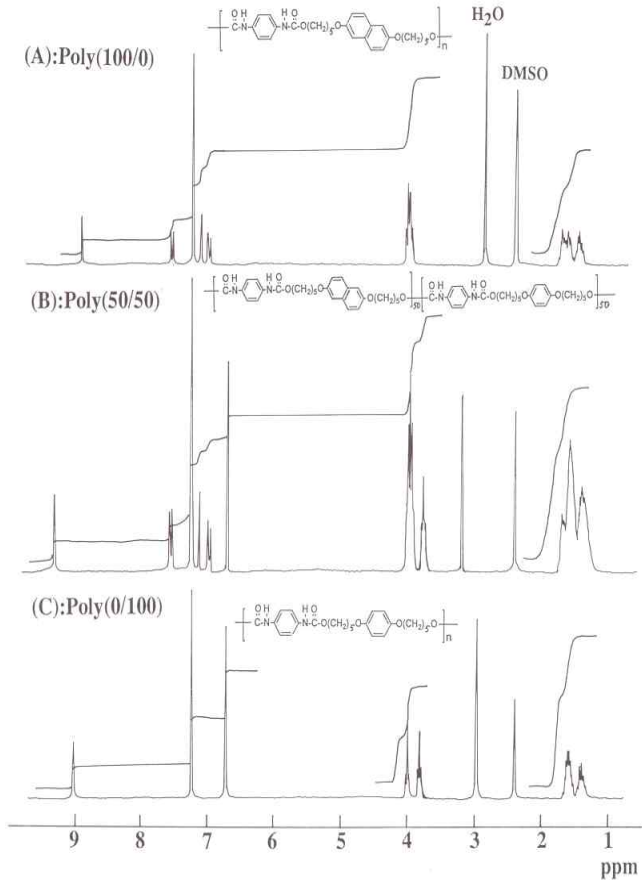


Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ spectra of the copolyurethanes.

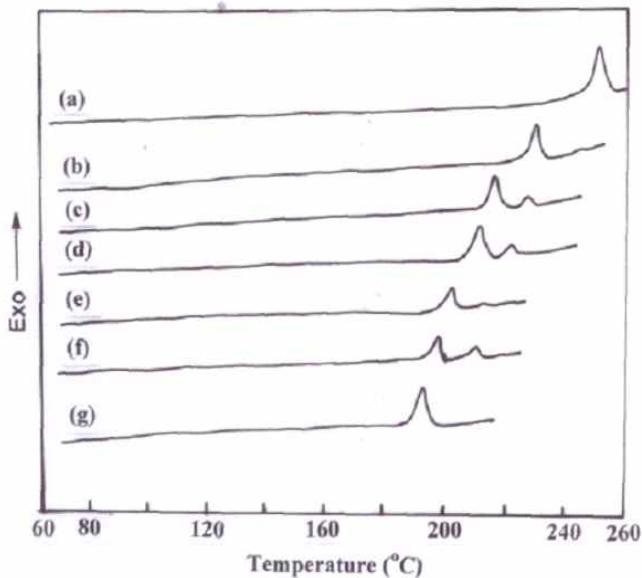


Figure 3. DSC thermograms of the polyurethanes on cooling scan: (a) Poly(100/0), (b) Poly(80/20), (c) Poly(60/40), (d) Poly(50/50), (e) Poly(40/60), (f) Poly(20/80), (g) Poly(0/100). The cooling rate was $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

당하는 피크(T_{LC-K})로 확인되었다 (Figure 3c). Poly(40/60)는 냉각 시에는 $203\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 액정에서 고체전이에 해당하는 피크(T_{LC-K})에 해당하는 한 개의 발열 피크가 나타났지만 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 피크(T_{LC})는 나타나지 않았지만 편광현미경 관찰에서 $214\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 액정상이 형성됨을 알 수 있었다. 이들은 모두 가열 시에는 DSC 및 편광현미경 관찰에서도 액정상을 전혀 관찰 할 수 없었지만 냉각 시 액정상을 나타내는 단방성 액정성 임을 확인 할 수 있었다 (Figure 3e).

합성된 단일과 공중합폴리우레탄의 열적 성질은 DSC와 편광현미경을 사용하여 조사하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

가열 시 열적 성질을 조사한 결과 poly(80/20)에서 $231\text{ }^\circ\text{C}$ 와 $248\text{ }^\circ\text{C}$, poly(60/40)에서는 $215\text{ }^\circ\text{C}$ 와 $235\text{ }^\circ\text{C}$ 에서, poly(40/60)에서는 $201\text{ }^\circ\text{C}$ 및 $219\text{ }^\circ\text{C}$ 그리고, poly(20/80)는 $198\text{ }^\circ\text{C}$ 와 $215\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 용점에 해당되는 두 개의 흡열 피크를 보여주었다. 이것은 고체에서 등방성 액체로의 전이에 해당하는 피크로서, 고체에서 액정전이에 해당하는 전이 피크는 관찰되지 않았다. 그러나 냉각 시 열적 성질을 DSC 및 편광현미경을 통하여 관찰한 결과 poly(80/20)에서 $243\text{ }^\circ\text{C}$ 및 $232\text{ }^\circ\text{C}$, poly(60/40)에서는 $229\text{ }^\circ\text{C}$ 및 $216\text{ }^\circ\text{C}$ 에서, poly(40/60)에서는 $214\text{ }^\circ\text{C}$ 및 $203\text{ }^\circ\text{C}$ 그리고, poly(20/80)는 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 와 $198\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 피크(T_{LC}) 및 액정에서 고체전이에 해당하는 피크(T_{LC-K})로 확인하였다. 이는 이들 공중합폴리우레탄들이 가열 시에 액정상을 형성치 못하다가 냉각 시에 액정상을 형성하는 단방성 액정으로 확인되었다.

공중합폴리우레탄의 가열시 BHN5의 함량비가 감소함에 따라 일반적으로 용점이 감소하는 거동을 나타내었다. 그리고 냉각 시에도 BHN5의 함량비가 감소함에 따라 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 피크 및 액정에서 고체전이에 해당하는 피크의 열전이 거동이 감소함을 나타내었다. 이것은 방향족의 함량비에 따라서 상전이 온도에 영향을 주었기 때문으로 생각된다. 그러나 1,4-PDI/BHN5 및 1,4-PDI/BHB5의 단일폴리우레탄을 가열 및 냉각 시 DSC thermogram를 측정할 결과 각각 용점 및 결정에 해당되는 한개 및 두개의 흡열 및 발열 피크가 나타났다. 이것은 고체에서 등방성 액체로의 전이에 해당하는 피크(T_{K-L})와 등방성 액체에서 고체의 전이에 해당하는 피크(T_{K})로 확인되었으며, 고체에서 액정전이에 해당하는 피크 및 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 피크 및 액정에서 고체전이에 해당하는 피크는 관찰되지 않았다. 이는 구조적 대칭성이 좋은 1,4-PDI와 BHN5, BHB5를 사용하여 합성된 단일폴리우레탄의 경우 분자간의 강력한 수소결합 때문에 결정성이 잘 형성되었음을 의미한다. 그러나 공중합폴리우레탄의 경우 BHN5 및 BHB5의 방향족의 함량비에 따라 구조적으로 약한 수소결합 형성이 존재 할 수 있어, 이로 인한 결정화 속도가 상대적으로 늦추어 오히려 액정성형성에 중요한 영향을 미친 것으로 판단된다.

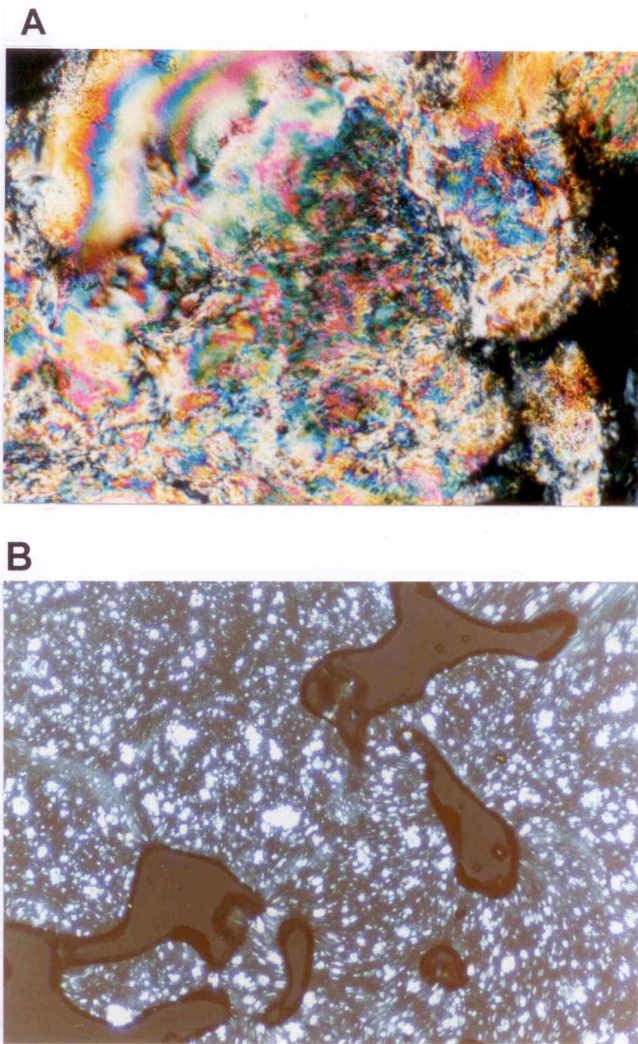


Figure 4. Optical microscopic textures of the (A) Poly(80/20) at 240 °C, and (B) Poly(50/50) at 218 °C on cooling.

단일과 공중합폴리우레탄의 액정상의 종류 및 열전이 과정은 가열판이 부착된 편광현미경을 사용하여 광학구조로부터 판별하였다. 가열 시 단일과 공중합폴리우레탄에서는 어떠한 종류의 액정상도 형성되지 않았다. 그러나 공중합폴리우레탄의 경우 냉각 시에는 액정 영역에서 커버글라스를 한쪽방향으로 살짝 문질러주어 외부 응력을 가하면 네마틱상 액정상이 관찰되었다. 따라서 이들의 구조와 액정성간의 상관관계를 살펴본 결과 단방성 액정이었다. 그러나 단일폴리우레탄에서는 가열 및 냉각 시 모두 액정을 형성하지 못 하였다.¹⁴

Figure 4(A)는 Table 2에 나타나는 액정상의 전이온도 구간에서 편광현미경으로 관찰한 Poly(80/20)의 액정 사진을 나타내고 있다. DSC thermogram에서 냉각 시 T_{LC} 가 관찰되지 않았지만, 편광현미경을 통하여 240 °C에서 시료를 살짝 문질러주어 외부 응력을 가할 경우 네마틱 액정상이 잘 형성됨이 관찰되었다. Figure 4(B)는 Poly(50/50)를 앞에서 제시한 것과

같이 냉각 시 218 °C에서 네마틱상을 형성한 편광현미경 사진을 나타낸 것이다. 그러나 단일폴리우레탄에서는 냉각 시 같은 조건으로 편광현미경을 관찰하였지만 모두 액정성이 관찰되지 않았다. 결국 BHNS과 BHBS의 조성에 따라 구조적으로 강직 부분에 유연성을 부가하여 분자 배열이 불규칙적으로 존재하므로 결정화 속도가 상대적으로 늦추어 오히려 액정성에 기인함을 알 수 있었다.

이와 같은 사실을 확인하기 위해 냉각 과정에서의 X-ray 분석 결과인 회절곡선을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 Poly(80/20)의 회절 패턴을 보면 253 °C에서는 등방성에 해당하는 회절의 패턴을 보여주었고, 239 °C에서는 $2\theta=20^\circ$ 부근에서 네마틱과 관련된 피크만 관찰되었고 소각 부분에서 아무런 피크도 보이지 않았다. 그리고 90 °C에서는 결정영역에 해당하는 날카로운 회절 패턴이 관찰되었다. 이상의 결과로부터 Poly(80/20)가 네마틱 구조의 액정상을 형성함을 알 수 있었다.

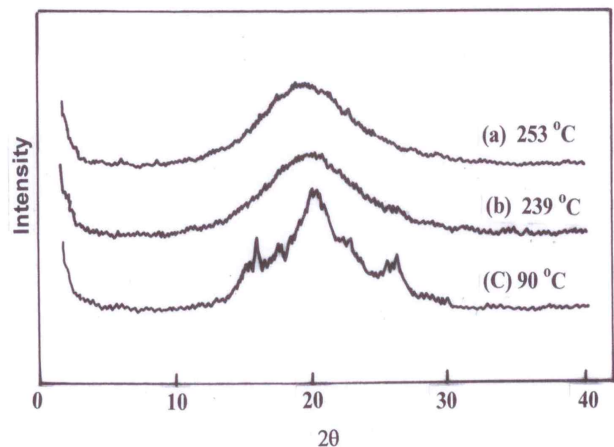


Figure 5. X-ray diffraction patterns of the Poly(80/20) at different temperatures on the cooling scan.

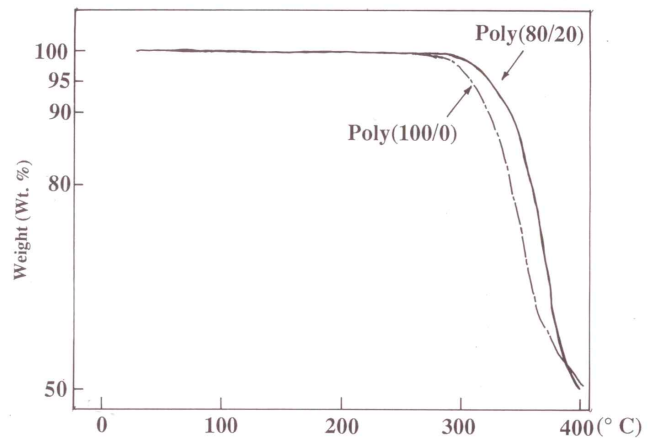


Figure 6. Thermogravimetry conducted at a heating rate of 10 °C/min in air atmosphere.

Table 2. Thermal Properties for homo- and copolyurethanes based on the 1,4-PDI, BHN5 and BHB5^a

Poly(x/y)	BHN5/BHB5 mol ratio X : Y	Phase transition temperature					Phase transition temperature				
		1st cooling					2nd heating				
		T _{I-LC} °C	T _{LC-K} °C	T _{I-K} °C	ΔH _{I-LC} J/g	ΔH _{LC-K} J/g	T _g ^c °C	T _{m1} °C	T _{m2} °C	ΔH _{m1} J/g	ΔH _{m2} J/g
Poly(100/0)	100 : 0	-	-	253	-	-	78	239	254	23.1	34.2
Poly(80/20)	80 : 20	243 ^b	232	-	-	21.6	75	231	248	20.2	30.4
Poly(60/40)	60 : 40	229	216	-	3.1	27.3	76	215	235	20	16.9
Poly(50/50)	50 : 50	223	211	-	4.9	30.4	73	208	226	4.8	24.3
Poly(40/60)	40 : 60	214 ^b	203	-	-	17.7	72	201	219	5.1	25.9
Poly(20/80)	20 : 80	210	198	-	3.7	13.2	68	198	215	3.5	28.2
Poly(0/100)	0 : 100	-	-	193	-	-	70	208	224	17.4	26.3

^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.

액정폴리우레탄의 열안정성을 확인하기 위하여 중량 감소 5%의 분해온도에 관한 것을 TGA로 분석한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 대표적으로 단일폴리우레탄인 Poly(100/0)에서는 315 °C에서, 그리고 공중합폴리우레탄인 Poly(80/20)에서는 327 °C까지 증가하는 결과를 보였다. 이는 공중합폴리우레탄이 단일폴리우레탄 보다 높은 열적 안정성을 이루고 있음을 의미한다.

IV. 결론

본 연구에서는 benzene의 para- 위치에 isocyanate기를 가지고 있는 1,4-PDI와 메소젠기를 가지고 있지 않는 두 개의 diol의 단량체의 양을 변화시켜 중부가 반응에 의해 열방성 액정 공중합폴리우레탄을 중합하였다. 이들의 열적 성질의 상관관계를 조사한 결과 단일폴리우레탄에서는 DSC 및 편광현미경 관찰에서 액정성이 나타나지 않았으나, 공중합폴리우레탄에서는 냉각 시에만 액정상을 형성하는 단방성 액정을 관찰할 수 있었다. 이는 단일폴리우레탄에서는 구조상 대칭성을 가지고 있어 강력한 수소결합의 상호작용 때문에 결정화가 촉진되는 것에 기인한다. 반면 결정화 할 수 있는 단량체가 사슬 내에 불규칙적으로 존재하고 있는 공중합폴리우레탄의 경우에는 결정화 할 수 있는 단량체가 사슬 내에 불규칙적으로 존재하고 있어 결정화가 상대적으로 늦추어져 구조적으로 강직 부분에 유연성을 형성하여 액정형성에 도움을 주는 것으로 판단된다. 따라서 단량체의 조성의 변화를 통하여 이들의 구조와 액정성간의 상관관계를 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 동의대학교 교내학술연구비(2012AA183)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

Reference

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 ¹³C 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(ω-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(ω -hydroxyalkoxy) biphenyls", *Macromolecules*, **26**, 4989 (1993).
 14. J. B. Lee, T. Kato, S. Ujiie, K. Iimura, and T. Uryu, "Thermotropic Polyurethanes Prepared from 2,5-Tolylene Diisocyanates and 1,4-Bis(ω -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(ω -hydroxyalkoxy)biphenyls", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 654 (2002).
 20. J. B. Lee, K. Y. Lee, B. C. Kang, and D. J. Lee, "Synthesis and Characterization of Thermotropic Liquid Crystalline polyurethanes", *Elast. Compos.*, **44**, 329 (2009).