

Decamethylene Spacer를 가지는 Thermotropic Copoly (ester amide)s의 합성과 構造解析

宋鎮哲 · 金景煥 · 爪生敏之*

釜山大學校 工科學 纖維工學科
*東京大學 工學部 合成化學科
(1991. 3. 15 접수)

Syntheses of Thermotropic Liquid-Crystalline Copoly (ester amide)s Containing a Decamethylene Spacer in the Main Chain and Their Properties

Jin Cherl Song, Kyung Hwan Kim and Toshiyuki Uryu*

Department of Textile Eng., College of Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
*Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi, Minato-Ku, 106, Japan
(Received March 15, 1991)

Abstract—Thermotropic behavior was observed in a number of aromatic copoly (ester amide)s containing a flexible spacer based on 4,4'-dicarboxy- α,ω -diphenoxy alkanes as an A component, di-acetylated p-aminophenol as a B, di-acetylated hydroquinone as a C gave the thermotropic copoly (ester amide)s containing a flexible spacer in the polymer backbone. 4,4'-diamino-3,3'-dimethoxybiphenyl as an amino group containing monomer as a D components.

In the last case, up to 60 mol% of amide group was allowed to afford thermotropic liquid-crystallinity. The polymer structure and thermotropic nature were examined by solid-state and solution ^{13}C NMR spectroscopy, differential scanning calorimeter, polarizing microscopy, and IR spectroscopy.

1. 序 論

Thermotropic polyester, polyamide는 高強度 高
彈性率의 機能性 高분자로서 새로운 分野를 開拓하
였다.¹⁻¹²⁾

一般的으로, 芳香族 polyamide는 lyotropic li-
quid-crystalline이고, 芳香族 polyester는 thermo-
tropic liquid-crystalline 고분자로서 알려져 있다.
{COC₆H₄O(CH₂)₁₀OC₆H₄CONHC₆H₃(X)NH} 라고 하
는 構造를 가진 thermotropic polyamide는 1,10-bis
[(4,4'-dichloroformyl) phenoxy]decane과 3,3' 位에
置換基를 가진 4,4'-diaminobiphenyl의 溶液重合法
에 의해 Griffin의 研究者들에 의해 合成되었다.¹³⁾
嚴密히 말하면, 이것은 polyether amide이고, polye-

ster amide에 있어서의 spacer部分의 dialkoxy部分
이 相轉移溫度를 減少시키는 役割을 하고 있다.
amie成分으로서의 p-aminophenol을 利用한 全芳香
族poly(ester amide)의 液晶性과 合成의 研究는
Aharoni의 研究者들에 의해서 報告되어 있다.^{14,15)}
그들의 copoly(ester amide)s 中에 包含되어 있는
amide 結合의 比率는 많지 않으며, 한편 最近, thermo-
tropic 液晶性을 나타내는 脂肪族-芳香族poly(ester
amide)s의 合成이 報告되고 있다.¹⁶⁻²¹⁾ Machuse-
tts 大學의 Lenz研究者들은 融點을 낮게하기 위한
屈曲鎖(flexible spacer)를 利用한 여러 가지의 thermo-
tropic copoly(ester amide)s를 合成하여, 그
液晶性과 物性を 調査하였으며,^{22,23)} 最近 저희 研究
에서는 dialkoxy spacer를 利用한 thermotropic pol-

yester의 고체 ^{13}C NMR spectra이 고체구조분석에 정확한 정보가 얻어지는 것을 확인하였다.²⁴⁻²⁶⁾ Dialkoxy spacer는 용점을 낮추기 위한 목적으로 고분자주쇄 중에 도입하면, 액상상의 관찰은 편광현미경과 고체 ^{13}C NMR spectra 등에 의해서 가능하게 된다. 이번 연구에서는 이들의 문헌이나 최근의 결과를 참고로 하여, amide 결합을 많이 함유하는 3 성분, 혹은 4 성분의 thermotropic copoly(ester amide)s를 합성하였다. 합성한 고분자는 액체, 고체(solution, solid) ^{13}C NMR spectroscopy, differential scanning calorimetry, polarizing microscopy 그리고 IR spectroscopy에 의하여 구조를 분석하였다.

2. 실험

2.1 Monomer의 합성과 중합

4,4'-dicarboxy-1,10-diphenoxydecane, 4,4'-dicarboxy-1,10-diphenoxydecane은 Griffin과 Havens의 방법에 의해서 합성하였다.²⁷⁾

4,4'-dicarboxy-1,10-diphenoxydecane; 1l의三口 flask에窒素氣流下에서 p-hydroquinone benzoic acid ethyl ester(東京化成)(33.2 g, 0.20 mol)을 N, N'-dimethylformamide(DMF)에 용해시켜 無水炭酸나트륨(26.5 g, 0.12 mol)과 1,10-dibromodecane(30.0 g, 0.10 mol)을添加했다. 丸 flask 中の suspension液을攪拌하면서 140°C를 유지하면서 5時間反應시켰다. 冷却後 5l의 蒸溜水中에 부어서, 冷藏庫에서 24時間 保存했다. 그後 自動물을 濾過했다. 處理한 沈澱物을 3l의 蒸溜水中에서 3回 洗淨하고, 自然乾燥後 60°C에서 48時間 眞空乾燥시켰다.

粗生成物을 95% ethanol에서 再結晶한 後 生成物의 收率은 28.5 g(61%)였다. 融點은 105°C(文獻值²⁸⁾ 108.5-110°C)였다.

4,4'-dicarboxy-1,10-diphenoxydecane; 4,4'-dicarboxy-1,10-diphenoxydecane(23.5 g, 0.05 mol)을 10%(w/v)의 水酸化칼륨 ethanol溶液 500 ml에 添加하였다. 生成된 suspension液은 6時間 加熱還流시킨 後, 5l의 蒸溜水에 부어서, hot plate上에서 mechanical stirrer를 使用하여, 攪拌하면서 60°C까지 溫度를 올려서, 칼륨(K)을 溶解시켰다. 그리고 나서 濃鹽酸을 液性的 pH가 酸性이 될 때까지 pipet으로 천천히 넣었다. 冷藏庫에 24時間 放置한 後

白沈을 濾別했다. 蒸溜水에서 濾液이 中性이 될 때까지 洗淨한 後 60°C에서 眞空乾燥시켰다.

粗生成物은 DMF와 95%의 ethanol에서 再結晶하여 精製物을 얻었다. 收率은 14.3 g(69%), 融點은 277°C(文獻值²⁹⁾ 273-274°C)였다.

2.2 Diacetyl monomer의 합성

p-aminophenol(東京化成)(融點, 155°C), p-phenylenediamine(東京化成)은 市販品을 使用하였다.

4,4'-diaminobiphenylmethane(25 g)에 45 ml의 pyridine과 50 ml의 無水醋酸을 加하여, 室溫에서 12時間 攪拌했다. 結晶을 濾過後, 40°C에서 眞空乾燥시켜 95%의 ethanol에서 再結晶했다. 生成物인 4,4'-diacetoamidobiphenylmethane(34.4 g, 收率 97%)의 融點은 233°C(文獻值³⁰⁾ 236-237°C)였다.

3,3'-dimethoxy-4,4'-diaminobiphenyl(5 g)도 같은 方法으로 acetyl化 했다. 生成物인 3,3'-dimethoxy-4,4'-diacetoamidobiphenyl은 4.3 g(64%), 融點은 242°C(文獻值³²⁾ 242-243°C)이었다.

2.3 중합

중합裝置를 Fig. 1에 나타내었다.

A 성분으로서 decarboxylic acid, B 성분으로서 diacetyl한 p-aminophenol, C 성분으로서 diacetylhydroquinone, 그리고 D 성분으로서 芳香族 diamine monomer를 利用해서 醋酸亞鉛($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 觸媒로하여 窒素氣流下에서 脫醋酸에 의한 熔融重縮合法를 利用하여 高분자를 合成했다. Fig. 1에 나타낸 것과 같이 乾燥窒素 gas를 重合質에 흘러보내면서, 名名의 monomer의 融點이 다르기 때문에 加熱에 의한 昇華, 혹은 蒸發을 막기 위하여 100°C에서 1時間, 150°C에서 1時間, 240°C에서 1時間 加熱하여, 徐徐히 溫度를 올려갔다.

ample管의 monomer가 全部 熔融하여 系全體가 透明하게 되고, 한편 流動性을 나타내기 시작한 곳으로부터 攪拌을 開始했다. 溫度를 올려가는 途中에 醋酸이 溜出하기 시작하여 많은 경우에는 系內가 褐色透明한 粘稠液體가 되었다. oil bath의 溫度를 260-300°C로 하여, 反應物의 粘度가 높게 되고, 醋酸의 溜出이 멈추었을 때, 圖의 glass ample의 點線으로 表示한 部分을 封했다. oil bath의 溫度가 260-300°C 中에서, 眞空 pump로서 3-6 mmHg의 減

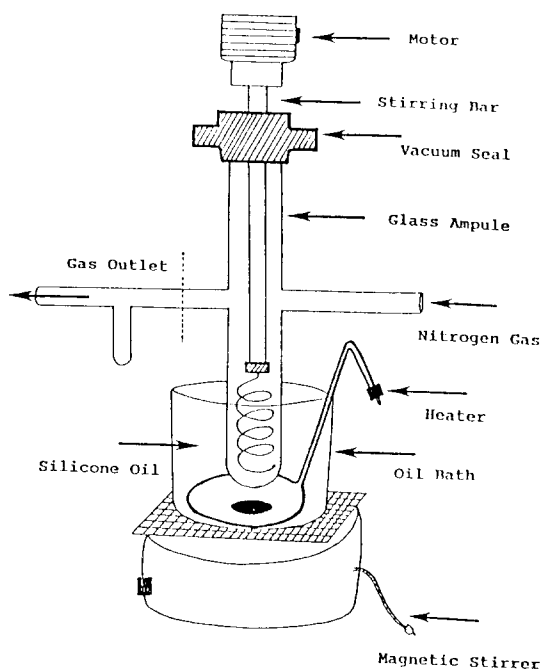


Fig. 1. Apparatus for melt polycondensation.

歷으로 하여攪拌하면서重合을繼續하여 나머지의醋酸의溜出을促進시켰다. 이때의反應을本重合으로 하여 3-7時間行하였다.

本重合 때의糸內는褐色透明의粘調한液體로부터徐徐히不透明의 덩어리狀態가 되었다.流動性이 없어졌을 때本重合을中止시켰다.生成된 고분자의收率は 2.0 g(85%)이었다.

2.4 相轉移舉動과 光學組織

고분자는 Mettler FP-84 hot stage가附着된偏光顯微鏡에 의해서相轉移舉動的의結晶과光學組織을觀察하였다.測定限界溫度는 360°C이다.

2.5 示差走査熱量分析

고분자의 T_m , T_i 를決定하기 위해, sample 8-10 mg을取하여, Perkin Elmer DSC-II를利用하여,窒素氣流下,昇溫溫度 20 deg/min의速度로서 100-450°C의溫度範圍에서 측정하였다.

2.6 IR spectra

고분자의 IR spectra는, Hitachi 赤外分光光度計

260-10을利用하여測定했다. IR spectra의 NH, CO伸縮振動的의吸收에 의해 thermotropic copoly(ester amide)s結合인 CONH, COO를確認하였다.

2.7 CP/MAS 固體 ^{13}C NMR

CP/MAS 固體 ^{13}C NMR은 CP/MAS unit가附着된日本電子製 JNM-GX 270 spectrometer(6.34 Telsa, 67.8 MHz frequency)을利用하여室溫에서測定했다.外部標準으로서 Adamantan(29.5 ppm)을利用했다. Daibron製(Bullet-type Kel F)의彈丸形試料管에 고분자粉末을 넣어서測定하였다.

2.8 溶液 ^{13}C NMR spectra

고분자의溶液 ^{13}C NMR spectra는 1,1,2,2-Tetrachloroethane과 pentafluorophenol- d_2 의混合溶液(6:4)을利用하여 67.8 MHz에서測定했다. TMS로부터 74.5 ppm의位置에 나타나는 Tetrachloroethane의吸收를內部標準으로했다.

3. 結果 및 考察

3.1 Spacer를 가지는 芳香族 copoly(ester amide)s의 液晶性

Table 1에 나타낸 copoly(ester amide)s는 4,4'-dicarboxy-1,10-bis(phenoxy)decane, O, N-diacetyl-p-aminophenol 및 hydroquinone diacetate를 (1)식에 따라서 X의比率을 0-60 mol%까지變化시켜서 여러가지의比率이 다른 3成分系의 thermotropic copoly(ester amide)s를 溶融重縮合法에 의해서合成했다.

고분자의還元粘度는 $\eta_{red}=0.22-0.31$ 의範圍였다. p-aminophenol을 20 mol%導入한 경우(10P50H)는 232°C(T_m)에서融解하여 nematic 液晶이 되었으며, 324°C(T_i)에서 isotropic 相이 되었다. B 成分을導入하지 않은 polyester(10HQ)보다相轉移溫度 T_m 이 7°C 높고, T_i 는 2°C 낮았다. B 成分인 p-aminophenol의比率이增加함에 따라서 T_m 은 높아지고, T_i 는 낮은傾向을 나타내었다. p-aminophenol의成分을 60 mol%로增加한即, thermotropic 液晶性은 나타나지 않았다. B 成分인 p-Aminophenol을 20 mol%含有한 고분자(10P20H)의 液晶溫度範圍는 92°C로

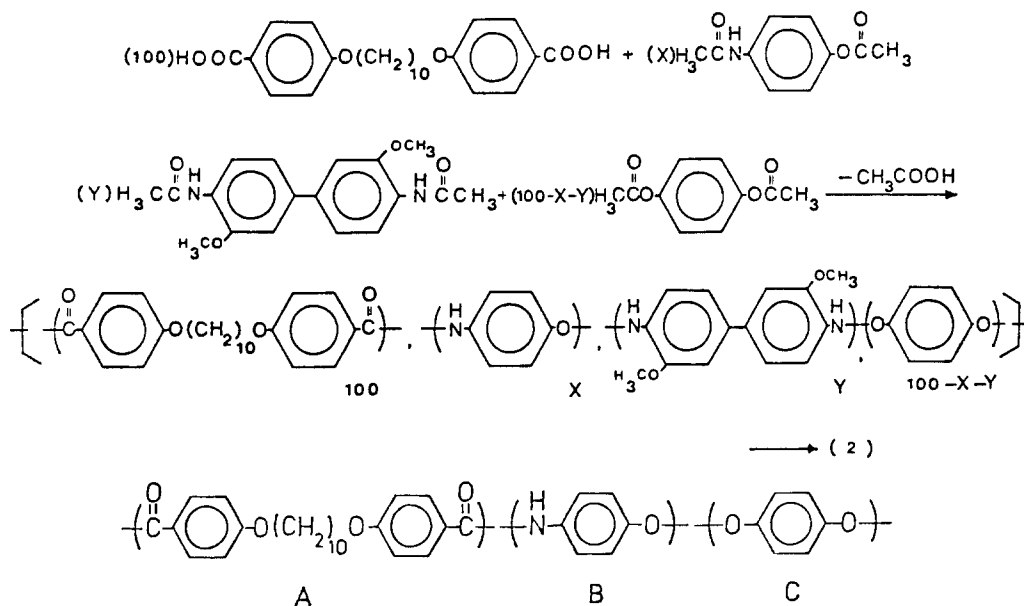
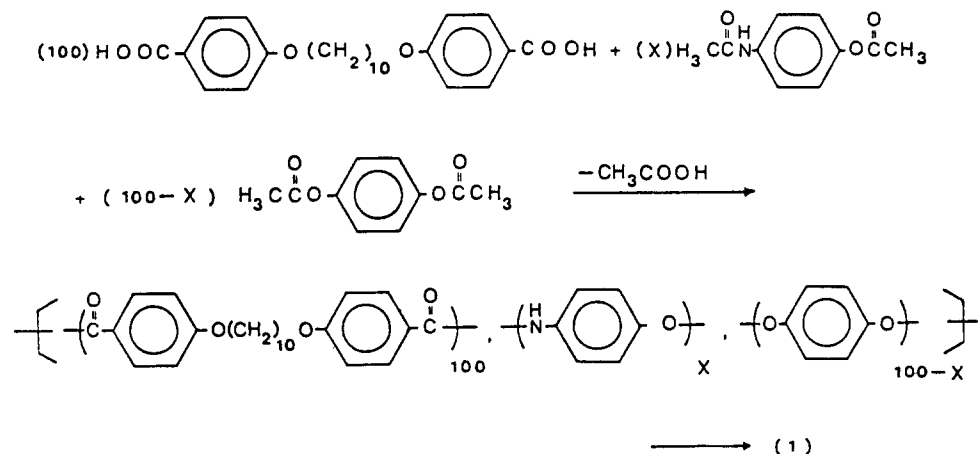


Table 1. Polycondensation and Thermal Properties of Thermotropic three-Components Copoly (ester amides) with 1,10-dioxydecamethylene spacer

Polymer	Molar Ratio			Total monomers(g)	T_m^a °C	T_i^a °C	$T_i - T_m^b$ deg	Yield % (g)	η_{red} dL/g
	A(g)	B(g)	C(g)						
10HQ	100 ^c	0	100(0.47)	1.47	225	326	101	83(0.97)	0.59
10P20H	100	20(0.09)	80(0.38)	1.47	232	324	92	85(1.12)	0.25
10P30H	100	0(0.14)	70(0.33)	1.47	234	317	83	86(1.08)	0.22
10P40H	100	40(0.19)	60(0.28)	1.47	244	309	65	83(1.05)	0.22
10P50H	100	50(0.23)	50(0.24)	1.47	244	290	46	86(1.08)	0.23
10P60H	100	60(0.09)	40(0.19)	1.47	248	—	0	89(1.12)	0.31

a) Measured by a polarizing microscope equipped with a Mettler FP 84 hot stage.

b) Mesophase temperature range.

c) Monomer weight (1.00 g).

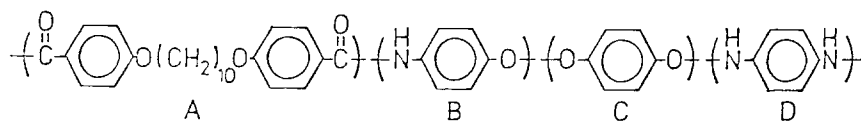


Table 2. Polycondensation and Thermal Properties of Thermotropic Four-Components Copoly (ester amides) Containing p-Phenylenediamine units

Polymer	Molar Ratio				Total monomers(g)	$T_m^{a)}$ °C	$T_i^{a)}$ °C	$T_i - T_m^{b)}$ deg	Yield %(g)
	A(g)	B(g)	C(g)	D(G)					
10PHD-1	100 ^{c)}	5(0.02)	90(0.42)	5(0.02)	1.46	196	306	110	91(1.07)
10PHD-2	100	10(0.05)	80(0.37)	10(0.05)	1.47	233	308	75	89(1.04)
10PHD-3	100	15(0.05)	70(0.33)	15(0.07)	1.45	260	323	63	92(1.08)
10PHD-4	100	20(0.09)	60(0.28)	20(0.09)	1.46	298	—	0	91(1.07)

a) Measured by a polarizing microscope equipped with a Mettler FP 84 hot stage.

b) Mesophase temperature.

c) Monomer weight (1.00 g).

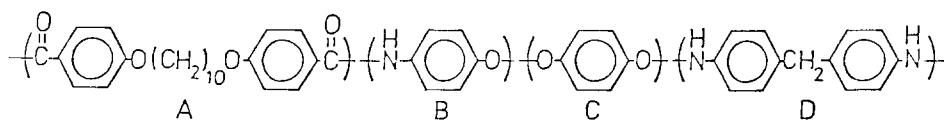


Table 3. Polycondensation and Thermal Properties of Thermotropic Four-Components Copoly (ester amides) Containing Bis (p-aminophenyl) methane units

Polymer	Molar Ratio				Total monomers(g)	$T_m^{a)}$ °C	$T_i^{a)}$ °C	$T_i - T_m^{b)}$ deg	Yield %(g)
	A(g)	B(g)	C(g)	D(G)					
10PHMT-1	100 ^{c)}	10(0.07)	80(0.56)	10(0.10)	2.23	225	297	72	92(1.66)
10PHMT-2	100	15(0.10)	70(0.49)	15(0.15)	2.24	180	250	70	92(1.72)
10PHMT-3	100	20(0.14)	60(0.42)	20(0.20)	2.26	270	—	0	90(1.64)

a) Measured by a polarizing microscope equipped with a Mettler FP 84 hot stage.

b) Mesophase temperature range.

c) Monomer weight (1.50 g).

서 50 mol% 함유한 고분자(10P50H)에서는 46°C까지 좁아지며, amide 成分의 증가와 함께 相轉移範圍는 작아지는 것을 알 수 있었다. Table 1에서는 amide 結合으로서 25 mol%이하의 B 成分을 導入할 수 없었으므로, D 成分으로서, N, N'-diacetyl-p-phenylenediamine, 4,4'-diaminobiphenylmethane 및 3, 3'-dimethoxy-4,4'-diaminobiphenyl을 導入한 4成分系의 重合結果를 Tabel 2-4에 나타내었다.

Table 2에서는 A, B, C 成分은 Table 1과 같이 즉, 4,4'-dicarboxy-1,10-bis-(phenoxy)decane, O, N-diacetyl-p-aminophenol 및 hydroquinone diacetate에 D 成分으로서 N, N'-diacetyl-p-phenylenediamine을 重合한 4成分으로부터 만들어진 thermo-

tropic copoly(ester amide)s의 液晶成을 나타내고 있다. p-aminophenol unit 5 mol%와 p-phenylenediamine unit 5 mol% 함유한 thermotropic copoly (ester amide)(10PHD-1)은 thermotropic 液晶性を 나타내고, T_m 과 T_i 는 각각 196°C와 306°C를 나타내었다. 4成分系의 copoly(ester amide)s는 amide 成分의 증가에 따라서 T_m 과 T_i 는 높은 傾向을 나타내고, 液晶溫度範圍($T_i - T_m$)도 減少했다. p-aminophenol과 p-phenylenediamine unit의 成分을 15 mol%, 即, amide 成分이 22.5 mol% 導入된 고분자에서는 thermotropic 液晶性は 나타나지 않았다. 그 理由로서는 copoly(ester amide)s 中에 p-aminophenol unit만을 導入하면 液晶性を 나타내지만,

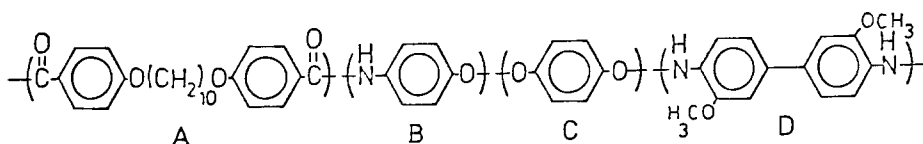


Table 4. Polycondensation and Thermal Properties of Thermotropic Four-Components Copoly (ester amides) Containing 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenyldiamine units

Polymer	Molar Ratio				Total monomers(g)	$T_m^{a)}$ °C	$T_i^{a)}$ °C	$T_i - T_m^{b)}$ deg	Yield %(g)
	A(g)	B(g)	C(g)	D(G)					
10PHMD-1	100 ^{c)}	10(0.05)	80(0.38)	10(0.08)	1.50	215	308	93	92(1.12)
10PHMD-2	100	15(0.07)	70(0.32)	15(0.12)	1.52	203	300	97	92(1.13)
10PHMD-3	100	20(0.09)	60(0.28)	20(0.16)	1.53	193	295	100	92(1.15)
10PHMD-4	100	25(0.12)	50(0.23)	25(0.20)	1.55	170	280	110	95(1.20)
10PHMD-5	100	30(0.14)	40(0.19)	30(0.24)	1.57	160	273	118	93(1.18)
10PHMD-6	100	35(0.16)	30(0.14)	35(0.28)	1.58	155	277	122	92(1.18)
10PHMD-7	100	40(0.19)	20(0.09)	40(0.32)	1.60	145	270	125	94(1.23)

a) Measured by a polarizing microscope equipped with a Mettler FP 84 hot stage.

b) Mesophase temperature range.

c) Monomer weight (1.00 g).

고분자鎖 中에 p-aminophenol unit의 $-NHC_6H_4CO-$ 와 phenylenediamine에 의한 $-OCC_6H_4NH-$ 의 非對稱인 2個의 結合이 생기기 때문이라고 생각된다. 그리고, 이 amide 結合이 amide 基間의 水素結合을 增加시키기 때문에 液晶性이 減少되었다고 推定했다. Amide 結合構成 成分으로서 p-phenylenediamine만의 高분자에서는 thermotropic 液晶性은 나타나지 않았으므로, p-aminophenol과 4,4'-diaminobiphenylmethane의 成分을 各 15 mol% 導入한 境遇는 thermotropic 液晶性을 나타내었지만, 各 20 mol% 導入한 경우에서는 高분자의 相轉移가 觀察되지 않았다. 여기서 分子間의 amide 結合에 의한 水素結合의 影響을 작게하기 위하여 D 成分에 置換基를 가진 amine 成分을 利用해서 4成分系의 高분자를 合成했다.

식 (2)에 따라서 X와 Y의 比率를 여러 가지로 變化시켜서 液晶性을 調査한 結果를 Table 4에 나타내었다. amide 構成成分으로서 p-aminophenol (B)와 3,3'-dimethoxy-4,4'-aminobiphenyl(D)를 各 10-40 mol%까지 導入했다. 이 4成分系의 高분자에서는 amide기의 最大含有量은 60 mol%까지 導入 가능한 것을 알았다. B와 D의 monomer 成分이 10 mol% 들어간 高분자(10PHMD-1)은 215°C에서 融解하여 nematic 液晶이 되었으며, 308°C에서 isot-

ropic 相이 되었다. amide 成分의 增加에 따라서 T_m , T_i 는 함께 낮아지는 傾向을 나타내고, 液晶溫度範圍도 93 deg로부터 125 deg까지 점점 넓어졌다. 이것은 D 成分으로서 導入한 3,3'-dimethoxy-4,4'-diaminobiphenyl unit 中の dimethoxy 置換基에 의한 對稱性이 增加하여, 液晶性을 減少하는 原因이라고 생각되는 分子間의 水素結合이 減少했기 때문에 넓은 液晶範圍가 얻어졌다고 생각된다. 한편, biphenyl C-C結合周圍의 回轉이 高분자鎖의 로드部位에 있어서의 methoxy基의 幾何學的位置가 變化했기 때문이다.

한편, Griffin研究者들은 4,4'-dichloroformyl-1,10-bis(phenoxy)decane과 3,3'-dimethoxy-4,4'-diaminobiphenyl로부터 重合한 thermotropic polyamide를 溶液重合法에 의해서 이미 合成한 적이 있다. 그러나, polyamide의 T_m 이 256°C이고, T_i 는 276°C라고 하는 높은 T_m 을 나타내고 液晶溫度範圍도 20°C로 좁은 것이었지만, 今回研究에서 合成한 thermotropic copoly(ester amide)s에서는 넓은 液晶溫度範圍를 나타내었다.

3.2 Copoly(ester amide)s의 固體 CP/MAS ^{13}C NMR測定

Thermotropic copoly(ester amide)s(10P20H)의

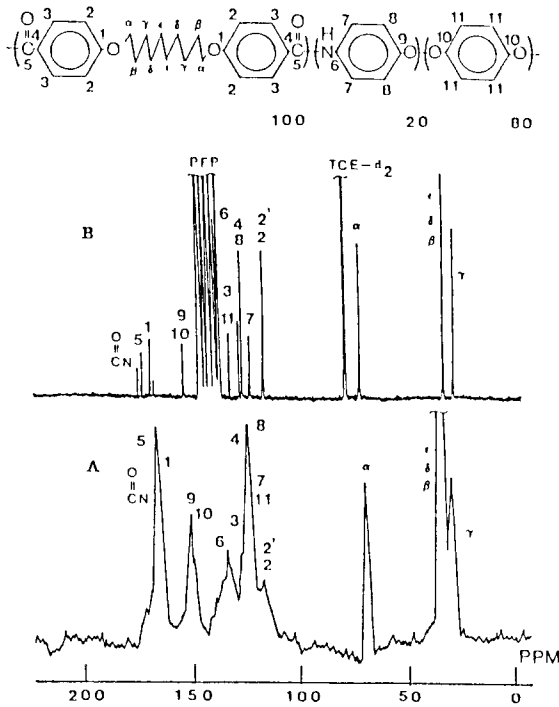


Fig. 2. 67.8 MHz ¹³C NMR spectra of thermotropic copoly (ester amide)(10P20H in Table 1). A) CP/MAS solid state spectra (SSB free), B) Solution spectra in TCE-d₂ and PFP as solvents at 27°C.

고체 ¹³C NMR spectra를 Fig. 2에 나타내었다. 고체 spectra에 있어서는 dialkoxy 部分의 alkylene carbon은 20과 70 ppm 附近에 銳利하게 나타났으며, C_γ은 27.7 ppm, 그리고 C_β, C_δ, C_ε는 32.5 ppm에 重複되어 나타났다. 酸素와 인접한 C_α의 carbon은 68.5 ppm에 名名 나타났다. Benzene環의 carbon은 110-170 ppm에서 觀察되어, 名 signal의 歸屬은 benzene環의 置換基効果에 의한 加成則 및 文獻^{32,33)}을 參考했다. 最近의 當研究室에서 報告한 高분자 1:鎖에 hexamethylene spacer를 가진 thermotropic polyester 中에 spacer α-carbon에 非等價의 ortho carbon을 觀察하고, hexamethylene單位의 all-trans conformation으로부터 생긴다고 結論내렸다. 그러나, Fig. 2에 나타낸 (10P20G)에서는 낮은 溫度에서 溶液重合한 thermotropic polyester와 比較하여 보면, 2,2' 位의 carbon 즉, ortho carbon은 固體 NMR에서는 分離되지 않고 1本の 吸收로서 나타났다. 이

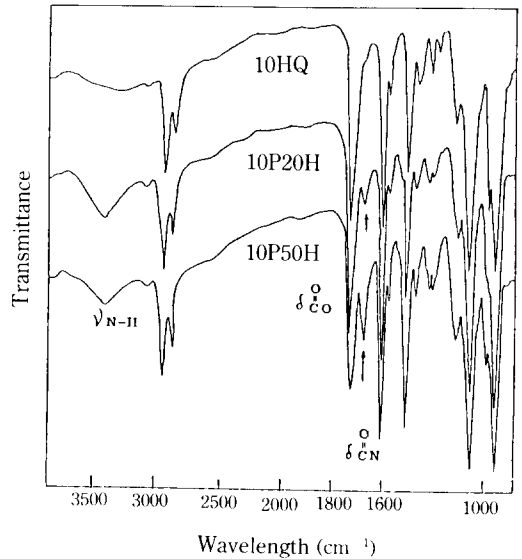


Fig. 3. IR spectra of thermotropic copoly (ester amide)s, 10HQ, 10P20H, and 10P50H (Table 1).

것은 300°C에서 熔融重合한 copoly(ester amide)s는 重合時 熱處理되어, 平均화된 構造를 가지므로 固體 NMR에서는 1本の 吸收로서 觀察되었다고 생각되어진다.

溶液 ¹³C NMR spectra에서는 ester와 amide의 carbon은 168.7과 171.3 ppm에 名名 分離해서 나타났지만, 固體 spectra에서는 重複되어 나타났다. copoly(ester amide)10P20H(Table 1)과 10P50H (Table 1)의 名名의 赤外 spectra를 Fig. 3에 나타내었다. 兩 高분자는 CONH 伸縮振動에 基盤으로 한 吸收인 NH에서는 3400 cm⁻¹, CO는 1680 cm⁻¹에 나타나고 있으며, 水素結合에 의한 강한 分子間相互作用을 形成하고 있는 것을 나타내고 있다. 한편, amide 成分의 增加와 함께, 3400, 1680 cm⁻¹의 吸收強度가 強하게 나타나고 있는 것을 確認하였다.

3.3 Thermotropic copoly(ester amide)s의 偏光顯微鏡 觀察

今회 合成한 3成分系 혹은 4成分系의 高분자는 hot stage附着의 偏光顯微鏡觀察에 의하여 nematic 液晶性を 나타내는 것을 알 수 있었다.

4,4'-dicarboxy-1,10-bis(phenoxy)decane과 diacetylhydroquinone으로부터 만들어진 高분자는 250°C

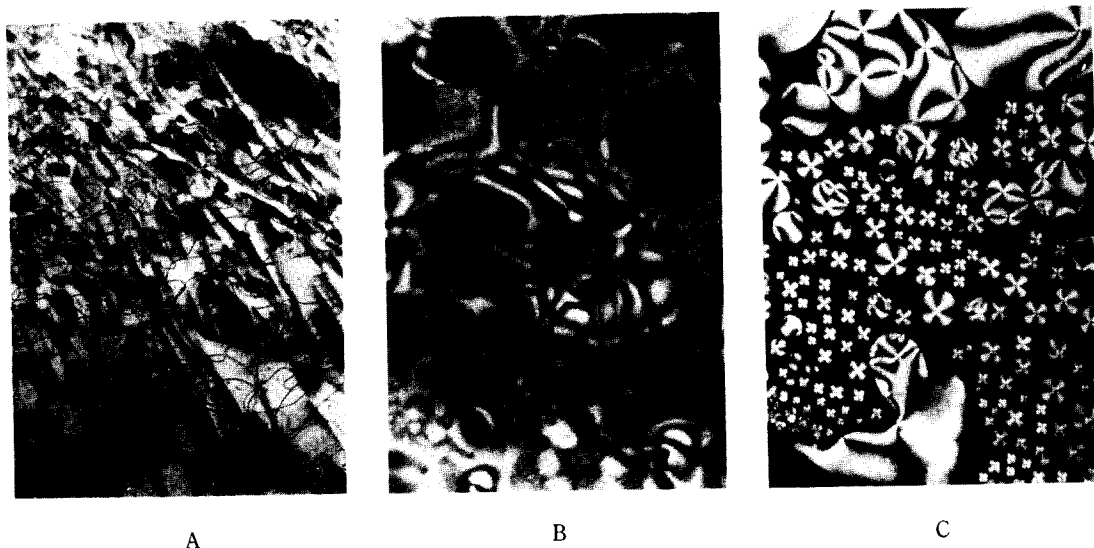


Fig. 4. Photomicrographs of nematic phase from copoly (ester amide)s.

A) Threaded Schlieren texture of 10P20H (Table 1) taken at 250°C, B) Schlieren texture of 10PHD (Table 1) taken at 250°C, C) Droplets texture of 10P50H (Table 1) taken near T_i , (magnification $\times 150$)

에서 nematic 相의 Schlieren 組織을 나타내고 있는 것이 報告³⁵⁻³⁸⁾ 되고 있지만, p-aminophenol成分을 20 mol% 導入한 copoly(ester amide)s(10P20H, Table 1)에서는 238-256°C 사이에서 Threaded Schlieren 組織의 模樣을 나타내고, Fig. 4A는 250°C에서 撮映한 寫眞을 나타내고 있다. 이 模樣은 고분자를 融解할 때에 나타나는 模樣이다.

amine 成分의 monomer로서 O, N-diacetyl-p-aminophenol 10 mol%, N, N'-diacetyl-p-phenylenediamine 10 mol%를 導入한 4成分系의 고분자(10PHD-2, Table 2)의 250°C에서 觀察한 schlieren 組織을 Fig. 4B에 나타내었다. 이 組織은 270°C로부터 290°C까지 나타났으며, 대단히 맑고 鮮명한 液晶模樣이었다.

p-aminophenol의 成分을 50 mol% 導入한 고분자(10P50H, Table 1)의 isotropic相으로부터 溫度를 낮추어 갈때 나타나는 droplet相의 模樣을 Fig. 4C에 나타내었다. 이 組織은 290°C에서 265°C까지 계속해서 나타났다.

4. 결 론

1. alkylene spacer의 炭素數가 10인 4,4'-dicar-

boxy-1,10-bis(phenoxy)decane을 A成分, amide 結合生成을 위한 monomer로서 O, N-diacetyl-p-aminophenol을 B 成分, diol로서 diacetylhydroquinone을 C 成分으로한 3成分系의 thermotropic copoly(ester amide)s를 合成하는 것이 可能하였다.

2. D 成分으로서 N, N'-diacetyl-p-phenylenediamine, 4,4'-diacetamidobiphenylmethane, 3,3'-dimethoxy-4,4'-diacetamidobiphenyl을 導入한 4成分系의 thermotropic copoly(ester amide)s도 合成 可能하였으며, 3成分系의 thermotropic copoly(ester amide)s에서는 amide 結合을 (p-aminophenol monomer로서 50 mol%) 導入하여도 thermotropic 液晶性을 나타내는 것을 알 수 있다.

3. amide 成分을 大量 導入하기 위하여 amide 結合을 形成하는 monomer에 置換基가 들어 있는 3,3'-dimethoxy-4,4'-diacetamidobiphenyl을 利用한 即, 4成分系에서는 60 mol%까지 amide 結合을 導入하여도 thermotropic 液晶性을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이들의 고분자를 偏光顯微鏡에서는 nematic 液晶性을 阻害하는 것으로 생각되었으나, monomer의 結合을 잘 研究함으로써 thermotropic 液晶性 copoly(ester amide)s를 合成하는 것이 可能하였다.

참고문헌

1. P.W. Morgan, *Macromolecules*, **10**, 1381 (1977).
2. W.C. Jackson, Jr. and H.F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).
3. J. Economy, R.S. Storm, V.I. Matkovich, S.G. Goltis, and B.E. Nowak, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2207 (1976).
4. J.I. Jin, S. Antoun, C. Ober, and R.W. Lenz, *Br. Polym. J.*, **12**, 132 (1980).
5. A. Siegman, A. Dagan, and S. Kenig, *Polymer*, **26**, 1325(1985).
6. K. Yamada, M. Uchida, and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sic.*, **32**, 5231 (1986).
7. S.M. Aharoni, *Macromolecules*, **21**, 378 (1988).
8. P.J. Flory and G. Roinca, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **59**, 311 (1979).
9. G.R. Hatefield and S.M. Aharoni, *Macromolecules*, **22**, 3807 (1989).
10. T. Kato and M.J. Frechet, *Macromolecules*, **22**, 3819 (1989).
11. S.M. Aharoni, *Macromolecules*, **21**, 1941 (1988).
12. S.M. Aharoni, *Macromolecules*, **21**, 686 (1988).
13. W.R. Krigbaum, J. Watanabe, and T. Ishikawa, *Macromolecules*, **16**, 127 (1983).
14. J.E. McIntyre and A.H. Milburn, *Br. Polym. J.*, **13**, 5 (1981).
15. T. Watanabe, S. Tasaka, and S. Miyata, *Polym. Prepr. Jpn.*, **35**, 2862 (1987).
16. S.L. Kwolek, P.W. Morgan, J.R. Schaeffgen, and L.W. Gulrch, *Macromolecules*, **10**, 1380 (1977).
17. P.W. Morgan and S.L. Kwolek, *Macromolecules*, **8**, 111 (1975).
18. T.I. Bair, P.W. Morgan and F.L. Killan, *Macromolecules*, **10**, 1397 (1977).
19. S.M. Aharoni, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1303 (1980).
20. S.M. Aharoni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **56**, 237 (1980).
21. A.C. Griffin and S.J. Havens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **49**, 239 (1979).
22. H.R. Dicke and R.W. Lenz, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 258 (1983).
23. G. Chen and R.W. Lenz, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3289 (1984).
24. C.K. Ober, J.I. Jin, and R.E. Lenz, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 49 (1983).
25. J. Majnusz, J.M. Catala, and R.W. Lenz, *Eur. Polym. J.*, **19**, 1043 (1983).
26. T. Uryu and J.C. Song, *Polym. J.*, **21**, 977 (1989).
27. A.C. Griffin and S.J. Havens, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 951 (1981).
28. H.B. Donaboe, L.E. Benjamin, L.V. Fennoy, and D. Greff, *J. Org. Chem.*, **26**, 474 (1961).
29. C.L. Butler, Jr. and R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2610 (1925).
30. B. Pawlewski, *Ber.*, **35**, 112 (1982).
31. T. Uryu and T. Kato, *Chem. Lett.*, 211 (1987).
32. D.F. Ewing, *Org. Magn. Res.*, **12**, 499 (1978).
33. G.E. Macial, I-S Chuang, and G.E. Meyers, *Macromolecules*, **15**, 1219 (1982).
34. T. Uryu and T. Kato, *Macromolecules*, **21**, 378 (1988).
35. S. Antoun, R.W. Lenz, and J.I. Jin, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1901 (1981).
36. A. Blumstein, "Polymeric Liquid Crystals", Plenum Press, New York, N. Y., p. 22-32, (1983).
37. T.D. Shaffer, M. Jamaludin, and V. Perce, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2913 (1985).
38. T.D. Shaffer and V. Perce, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **24**, 451 (1986).