

液晶 重合体 5. 주사슬에 멘소젠기와 Flexible Spacer를 갖고 있는 Thermotropic Liquid Crystal 重合體

(Thermotropic Liquid Crystal Polymers with Mesogens and Flexible Spacers in the Main Chain)

陳 政 一*

1. 머리말

앞의 글에서 말한 바 있듯이 방향족 폴리에스테르 구조에 유연한 사슬 부분을 주사슬에 포함시킴으로서(Figure 1), 중합체의 녹는 점 및 등방성 액체화 온도(isotropic transition temperature, T_i)를 낮추어 그 액정상에 관한 정보를 더 자세히 얻을 수 있다¹. 이와 같은 구조적 특성을 갖고 있는 thermotropic 액정 중합체는 1975년에 Italy의 Roviello와 Sirigu가 발표한 *p,p'*-disydroxy- α,α' -dimethyl benzalazine의 polyalkanoates가 처음이었으며², 그 후 미국, 일본, 로마, 이태리 및 프랑스의 여러 연구진에 의하여 이 분야에의 연구가 활발히 진행되고 있다.

미국에서는 필자가 한국과학재단의 보조를 받아 한·미 공동연구 프로그램하에서 함께 연구하고 있는 마사츠키세츠대학교의 Lenz교수의 연구진, 같은 주에 있는 Lowell대학교의 Blumstein교수의 연구진이 이 분야에 많은 연구를 행하고 있다. Southern Mississippi대학교의 Griffin교수팀도 이 분야에 관여하고 있다. 유유럽에서는 Roviello와 Sirigu(Napoli, Italy), Strzelecki등 (Orsay, France), Monnerie등 (Paris, France), Ringsdorf등 (Mainz, W. Germany), Finkelmann과 Rehage (Clausthal, W. Germany), Chiellini(Pisa, Italy) 등을 들 수 있다. 물론 여러 기업체들도 이 분야에 관심을 갖고 있음은 특허를 통하여 알 수 있다.

지금까지 발표된 중합체의 구조가 매우 다양하여, 본고에서 편의상 1) poly(ethylene terephth-

alate) (PET) 공중합체, 2) 폴리에스테르, 3) 기타 중합체로 대별하여 다루기로 한다.

2. Poly(ethylene terephthalate)의 공중합체

2.1 *p*-Hydroxybenzoic acid와 PET의 공중합체

Tennessee Eastman사의 Jackson과 Kuhfuss는 PET 주사슬의 견고성을 높이고, 따라서 Tg를 증가시키고 동시에 방향족성을 높혀 난연성을 개선시키려는 의도에서 이미 만든 PET를 *p*-acetoxybenzoic acid와 반응시켜 일련의 공중합체를 합성하였다³. 이와 같이 에스테르 교환반응에 의하여 공중합체를 합성하는 방법은 Hamb이 이전에 발표한바 있다⁴.

p-Oxybenzoate(POB) 단위를 30~80mole% 함유하고 있는 공중합체는 몇가지 특이한 성질을 보여 주며, 이 특성들은 thermotropic liquid crystal을 형성하기 때문에 나타난다. Eastman Kodak사는 T 2/60라는 이름으로 60mole% POB 공중합체의 시판을 시도해 오고 있다⁵. POB 단위의 함량이 35mole% 이상일 때에는 필름이 opaque하며, 80% 이상에서는 용해도가 급격히 감소하였다. X-선 분석에 의하면 POB의 함량이 증가함에 따라 PET의 결정성이 줄어들어 60mole%에서는 PET의 결정성을 거의 볼 수 없었고, 그 이상에서는 POB homopolymer의 결정성이 증가되었다.

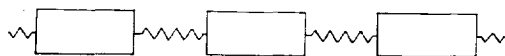


Figure 1. General structure of liquid crystal polymers with mesogens and flexible spacers in the main chain

* 고려대학교, 화학과(Jin, Jung-II, Chemistry Department, Korea University, Seoul 132, Korea)

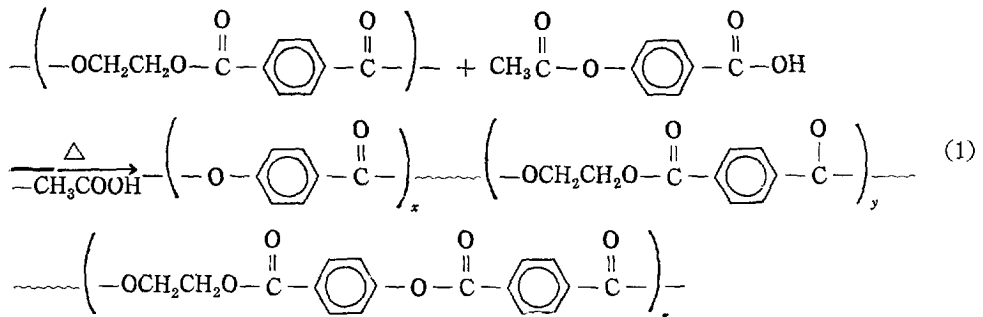


Figure 2에 보여주고 있듯이 이 공중합체들은 매우 특이한 용융점성 행동을 나타낸다. 즉, PET에 POB 단위를 포함시킴에 따라 처음에는 용융점성도가 증가하나, 30mole% 이상에서는 급격한 감소를 보여주며, 60mole%에서는 최소값을 갖는다. 또한 PET보다 공중합체의 용융 점성도가 훨씬 shear-sensitive하다. Shear rate가 1000sec^{-1} 일 때 60/40 POB/PET 공중합체의 용융 점성도가 PET의 5%밖에 되지 않는다는 점에 주목하여야 한다. 여기서 우리는 thermotropic liquid crystal과 lyotropic liquid crystal의 행동에 평행성이 있음을 알 수 있다. Lyotropic liquid crystal 용액의 점성도가 isotropic solution의 점성도보다 훨씬 낮음은 앞에서 말한 바 있다⁶.

Injection molding한 공중합체의 인장강도(Fig-

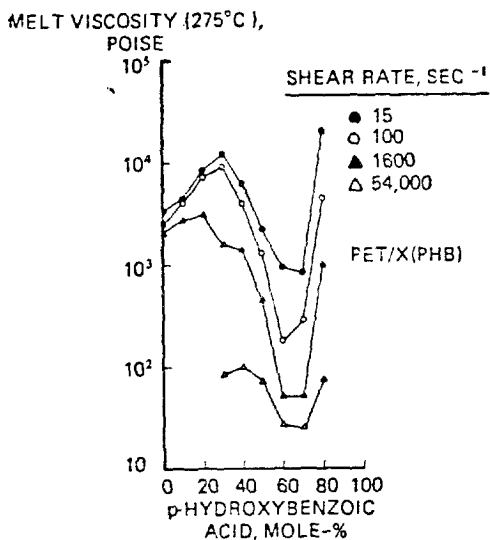


Figure 2. Melt viscosity of PET modified with *p*-hydroxybenzoic acid

ure 3), flexural modulus(Figure 4) 및 notched Izod impact strength(Figure 5)를 관찰해 보면, 모두 POB가 약 30mole%일 때 이들 성질이 증가하기 시작하여 60mole%에서 최대가 되며 그 이상에서는 다시 감소함을 알 수 있다. 바로 이 까닭에 Estman Kodak사는 60/40 POB/PET 공중합체의 시판을 시도하고 있다. POB를 30~80

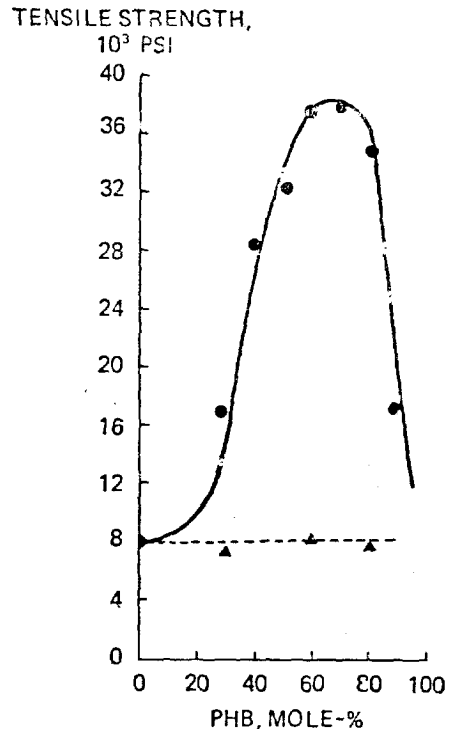


Figure 3. Tensile strength of PET modified with *p*-hydroxybenzoic acid : (—) injection-molded copolyesters shown by equation(1); (---) injection molded copolyesters containing segments of PET and *p*-ethylglutonybenzoate

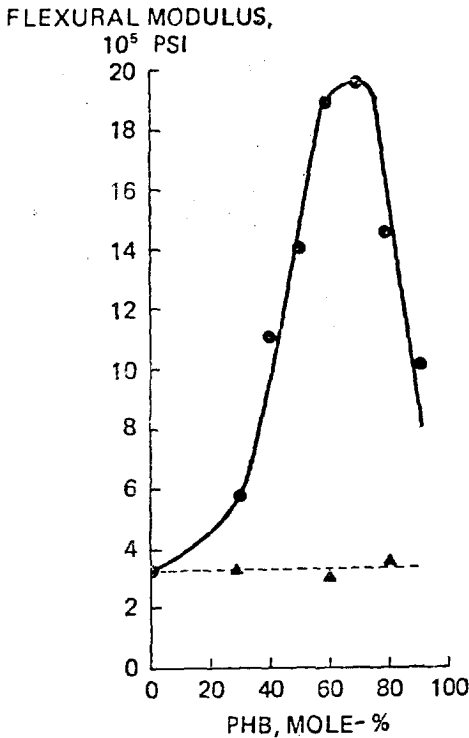


Figure 4. Flexural modulus of PET modified with *p*-hydroxybenzoic acid. Curves as in Fig. 3.

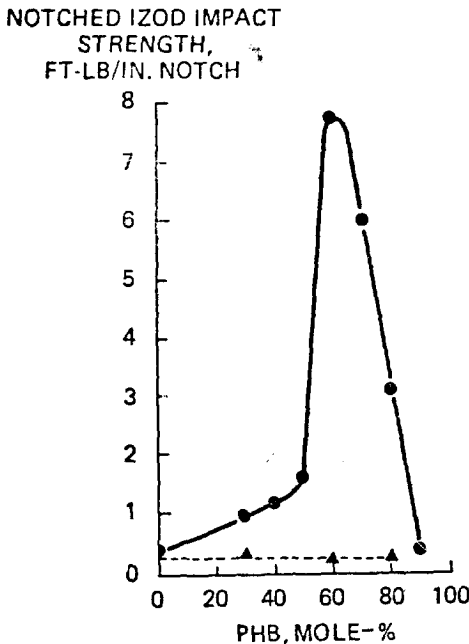


Figure 5. Notched Izod impact strength of PET modified with *p*-hydroxybenzoic acid. Curves as in Fig. 3.

mole% 함유하고있는 공중합체가 액정성이나 비등방성을 갖고 있음은 광학적 관찰 뿐만 아니라, 기계적 성질으로도 뚜렷이 알 수 있다. 즉, flexural modulus(Figure 6)와 flexural strength(Figure 7)가 시편의 방향에 따라 다른 이방성을 보여 준다. 예상할 수 있는 바와 같이 가공 방향으로 분자 사슬이 배열될 것이므로 가공 방향의 물성이 훨씬 더 좋으며, 이 현상은 시편의 두께가 어느 이상이 되면 없어진다.

참고삼아 PET와 60/40 POB/PET의 물성을 비교하여 Table I에 실었다⁸. 공중합체의 물성이 훨씬 우수함을 쉽게 알 수 있다. 특히 위에서 말한 바와 같이 매우 낮은 용융 점성도에 더하여 mold shrinkage가 없음은 정밀 부품 제조에의 응용성을 암시해 준다. 유리 섬유로 보강하면 flow 방향으로의 물성은 별로 변화시키지 못하나, 수직 방향의 물성은 많이 개선시킬 수 있다. 이 공중합체의 열적 행동⁷⁻⁹, 용융 상태에서의 electrodynamic instability¹⁰ 및 rheological and morphological property^{11,12}등이 보고 된 바 있으나 이들은 본고에서 다루지 않겠으니 문헌을 참조하기 바란다.

2.2 히드로퀴논이나 비페놀의 PET 공중합체

위에서 말한 POB/PET 액정 중합체는 주로 플

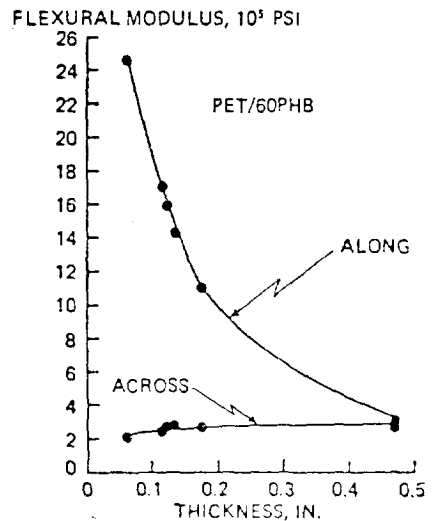


Figure 6. Effect of thickness on along-the-flow flexural modulus of PET modified with 60mole-% *p*-hydroxybenzoic acid.

Table I. Properties of Injection-Molded Poly (ethylene Terephthate) Modified with *p*-Hydroxybenzoic Acid(PHB)

property	PHB content,							
	0	30 mole-%	40 mole-%	50 mole-%	60 mole-%	70 mole-%	80 mole-%	90 mole-%
Cylinder temperature, °C	275	250	250	260	260	280	340	400
Inherent viscosity								
Before molding	0.76	0.59	0.54	0.60	0.67	0.65	Insol	Insol
After molding	0.62	0.54	0.54	0.57	0.62	0.62	Insol ^a	Insol ^b
Tensile strength, 10 ³ psi ^c	8.0	17.0	28.6	32.5	33.7	26.1	34.8	17.3
Elongation to break, %	240	12	10	25	20	10	24	18
Flexural modulus, 10 ⁵ psi	3.3	5.8	11.1	14.1	18.1	14.5	14.0	10.3
Izod impact strength								
Notched, ft-lb/in.	0.3	1.0	1.2	1.6	7.8	2.3	2.2	0.4
Unnotched, ft-lb/in.	9.5	18.0	31.9	27.5	27.7	14.7	14.1	3.7
Rockwell hardness, L	73	82	65	51	42	53	65	78
Heat-deflection temperature, °C	66	73	71	65	64	74	154	221
Mold shrinkage, %	0.6	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Oxygen index	21 ^d	—	27	29	30	33	39	40

^a Melt flow 28g/10 min at 325°C (0.04-in. capillary).

^b Melt flow 45g/10 min at 380°C (0.04-in. capillary).

^c Except for PET (break strength 720 psi), none of the polymers exhibited a definite yield point.

^d Determined on bar reinforced with 20 wt-% glass fibers to avoid abnormally high value because of dripping.

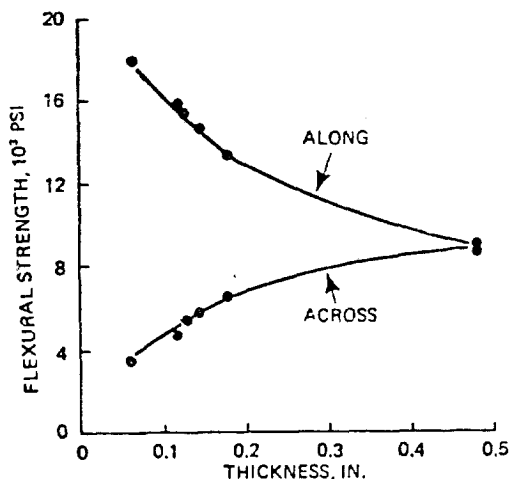


Figure 7. Effect of thickness on along-and across-the-flow flexural strength of PET modified with 60mole-% *p*-hydroxybenzoic acid.

라스틱 용도에 추천되고 있으나 du Pont사가 많이 연구해 온 히드로퀴논(HQ)류나 비페놀(BP)류와

PET의 공중합체는 섬유로의 용도에 더 관심이 큰 것 같다. 이들 공중합체도 POB/PET배와 같이 합성할 수 있다. 물론 stoichiometry가 맞도록 히드로퀴논이나 비스페놀의 사용량에 상당하는 테레프탈산을 함께 넣어 중합시켜야 한다. du Pont사의 한 특허 내용을 정리하여 몇가지 중합체로 만든 섬유의 성질을 Table II에 실었다¹⁸. Table에서 볼 수 있듯이, 고체상태에서 열처리한 섬유의 물성이 그렇지 않은 섬유의 물성보다 훨씬 좋다. 이와 같은 현상은 앞글에서 말한 방향족 폴리에스테르의 경우에도 관찰되며¹, 열처리 중 분자량이 커지기 때문으로 설명하고 있다. 이처럼(때에 따라서는 20여시간) 열처리하여야 물성이 좋아지는 점이 에너지나 생산성의 관점에서 보면 문제가 될 수 있다. 물론 보통 섬유와는 달리 spinning-wind-up 과정만 거치면 되며 추후 연신이 필요없다.

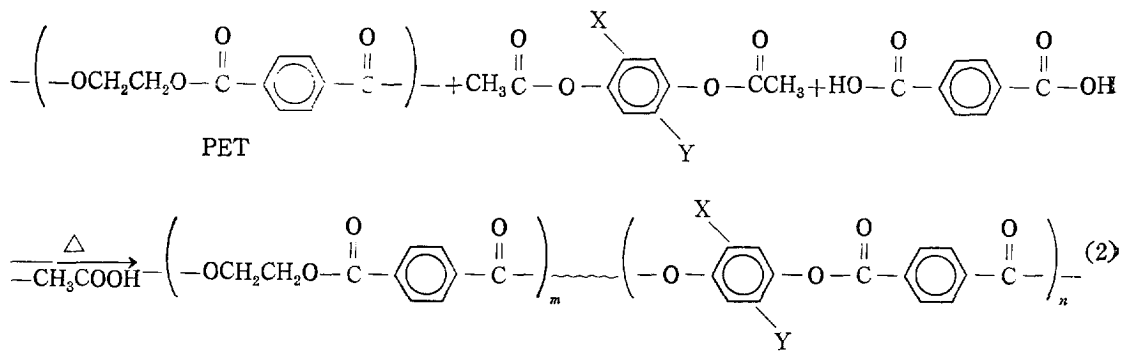


Table II. Composition and Properties of PET/HQ and PET/BP Copolyesters

Composition	η_{inh}	Flow Temp. °C	Spinning Temp. °C	T/E/ M_i^a	Denier/Filament	
Comonomer Structure Wt. %						
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	59	0.78	232	252	4.2/2.4/283	17
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	57	1.16	238	276-280	2.4/1.0/239	6.4
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	84	—	338	349	2.5/0.7/387	3.6
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	85	—	333	370	2.1/0.7/342	7.8
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{CH}_3)-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	72	—	371	346	11.1/3.4/378 ^b	6.3 ^b
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{CH}_3)-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	81	—	298	360	3.7/0.8/525	5.6

a. Tenacity/Elongation to break/Initial modulus.

b. Values obtained after heat-treatment.

3. 유연한 구조를 주사슬에 갖고 있는 액정 폴리에스테르

불란서의 de Gennes은 1975년에 이론적으로 rigid block이 flexible spacer에 의하여 연결된 중합체는 nematic 액정을 이루리라고 예측하였으며¹⁴, 그 후 이와 같은 구조를 갖고 있는 중합체의 액정성에 관한 관심이 커졌다. 같은 해에 이탈리아의 Roviello와 Sirigu가 발견한 내용은 “머리발”에서 언급한 바 있으며², 이들의 연구 보고도 또한 이와 같은 중합체에 관한 연구를 촉진시켰다. 그러나 불행히도 최근까지는 주로 이런 구조적 특징을 갖고 있는 새로운 중합체를 합성하고, 액정성을 갖고 있음을 밝히는 식의 연구가 발표되어 왔다.

1979년에 Griffin과 Havens는 아래 (3)의 구조를 갖고 있는 일련의 폴리에스테르를 합성하여 이들의 열적성질을 검토하였다¹⁵. 이들 중합체는 모두 네마틱 액정상을 보여주었으며, polymethylene flexible spacer의 길이와 nematic→isotropic phase 전이 온도(T_i)와 밀접한 관계가 있음을 발표하였다. Flexible spacer의 길어짐에 따라 T_i 가 감소할 뿐 아니라, 메틸렌기의 수가 짝수·홀수인가에 따라 흔히 보는 점에서 관찰되는 지그-재그형의 감소 꼴을 보여 주었다(Figure 8). 최근에 이들은 이 중합체에 관한 연구 결과를 상세히 보고하고 있다¹⁶. 이들이 합성한 폴리에스테르는 모두 solid↔liquid crystal↔isotropic liquid 전이가 가역적인 enantiotropic 액정상을 보여 주었다.

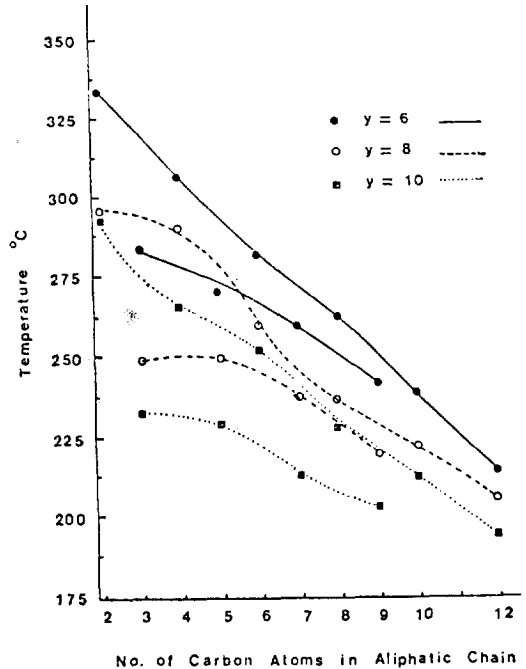
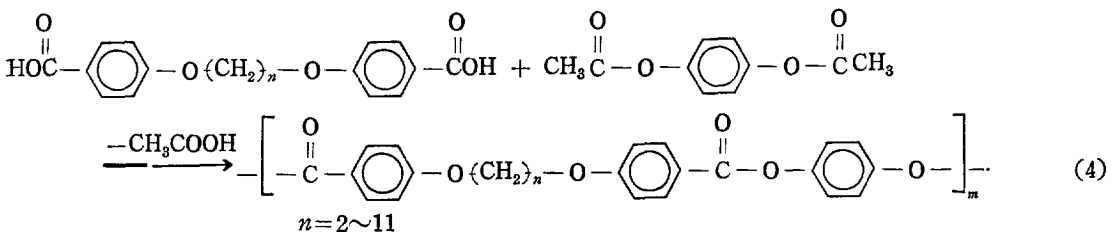
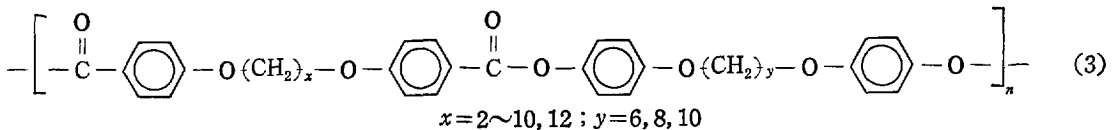


Figure 8. Nematic-isotropic transition temperatures versus increasing chain length (x).

Griffin과 Havens의 보고가 있는 직후 불란서의 Strzelecki와 Luyen은 같은 합성법을 사용하여 triad aromatic ester 단위를 메소젠으로 갖고 있고, 폴리메틸렌기를 spacer로 갖고 있는 중합체 (4)를 합성하여 열적 행동 및 mesophase를 DSC와 polarizing microscopy로 조사하였다¹⁷. 이들의 결과를 Figure 9에 보여 주고 있다. 놀랄만한 것은 메틸렌기의 수가 6에서부터는 네마틱상에 스멕틱상도 생긴다는 점이다. 후에 다시 언급하겠으나 필자 등이 $n=10$ 인 중합체를 만들어 조



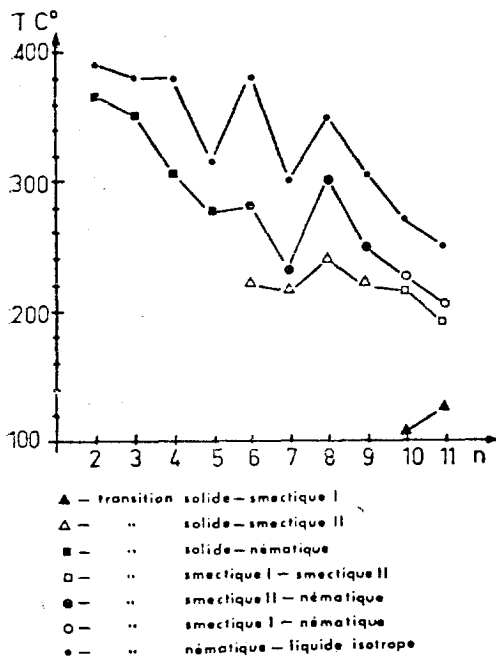
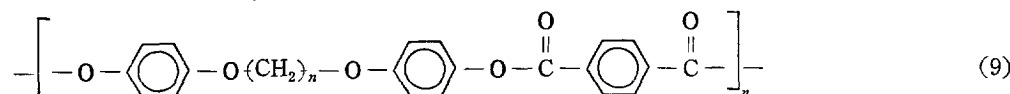
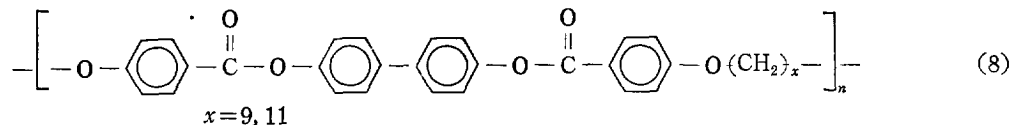
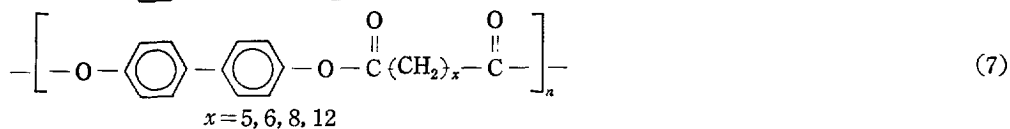
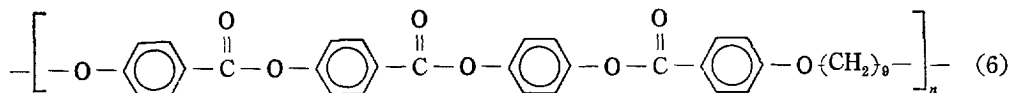
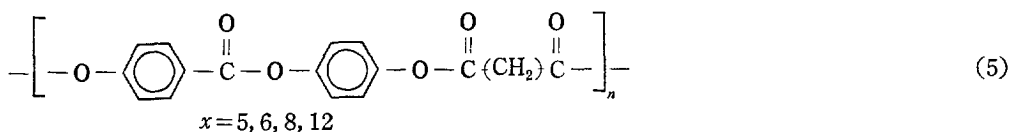


Figure 9. Thermal behavior of the liquid crystal polymers having the structure shown by the equation (4).

사해 본 결과 비마틱 액정상 이외의 단액정상이 관찰되지 않았으며 이들이 말한 solid→smectic I 및 smectic I→smectic II 전이는 solid→solid 전이에 해당하는 것 같으며¹⁸, 확실한 결론을 내리기 전에 더 연구가 필요한 것 같다. Noël 등도

동일한 폴리에스테르의 액정성을 발표하였으나 확실한 결론을 내리고 있지 못하다¹⁹.

이어 Luyen과 Strzelecki는 유사한 폴리에스테르 (5)~(8)도 액정 중합체임을 발표하였다²⁰. 이들 중 중합체 (7)은 Blumstein 등이 이전에 서술한 바 있다. 필자 등은 1980년 7월에 영국의 Leeds 대학에서 개최되었던 "Liquid Crystal Polymer" Symposium에서 몇가지 새로운 액정 중합체에 관한 연구 결과를 보고한 바 있으며 일부는 이미 논문으로 발행되었다^{18,21}. 식 (9)으로 표시한 중합체는 triad aromatic ester 구조가 메소젠이며 메소젠 중심부에 테레프탈산단위가 위치하고 있는데 비하여, 후에 서술할 중합체 (10)에는 메소젠 중앙에 히드록시하는 단위가 있다. 이들 중합체는 모두 녹는점 이상에서 비마틱 액정상을 형성한다(Figure 10). Griffin과 Havens 및 Strzelecki와 Luyen이 관찰하였듯이, 여기서도 녹는 점이나 T_i 는 flexible spacer가 길어질수록, 환원하면 메틸렌기의 수가 증가할수록 낮아지며, 이로부터 flexible spacer가 길어짐에 따라 액정상의 열안정성이 감소함을 알 수 있다. 그러나 ΔS_i (액정상태에서 isotropic melt로 전이할 때의 엔트로피 증가) 값을 비교하면¹⁸ 긴 flexible spacer를 갖고 있는 중합체의 액정상이 더 정돈된 분자 배열을 하고 있음을 암시한다. flexible spacer가 길



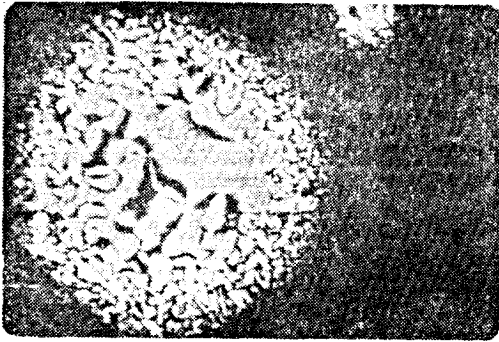
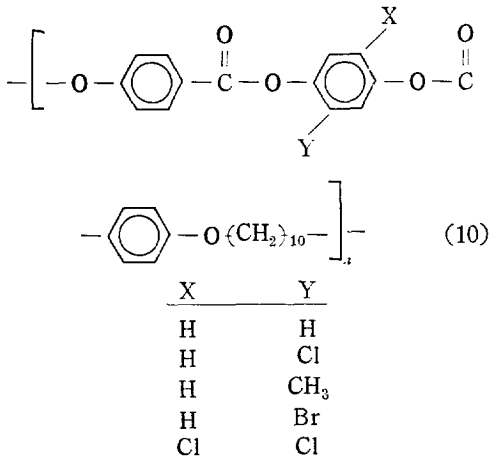


Figure 10. Photomicrograph of the polymer(9) with $n=10$. The picture was taken at 255°C (magnification $\times 320$).

어짐에 따라 용융 상태에서 메소젠에게 더 큰 mobility를 주어 이들이 더 잘 정돈되게 함을 알 수 있다.

메소젠 단위에 결합하고 있는 치환기의 영향은 아래 중합체의 열적 행동에서 잘 볼 수 있다.



이 중합체들의 녹는점과 T_i 를 보면, 1) 대칭적으로 치환되었거나 치환기가 없는 중합체의 녹는점이 비대칭적으로 치환된 중합체의 녹는점보다 높으며, 2) T_i 는 치환기가 클수록 감소하여(Figure 11), 3) T_i 가 additivity rule을 따라 감소하는 점 등이 눈에 띈다. 또한가져 흥미로운 일은 mesophase \rightarrow isotropic phase 전이에 수반되는 ΔS_i 값이 비치환 혹은 대칭적으로 치환된 중합체의 경우는 $\sim 1.7 \text{ cal M}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$ 인데 비하여, 비대칭치환기를 갖고 있는 중합체는 $2.9 \sim 5.2 \text{ cal M}^{-1}$

$^{\circ}\text{K}^{-1}$ 의 매우 큰 값을 보여 준다(Table III). De-war와 공동 연구자들은 작은 액정 화합물에서도 이와 유사한 현상을 관찰한 바 있으며, 이들은 이웃 분자에 있는 치환기 사이의 "톱니물기 효과(interlocking effect)"가 분자들의 mobility를 감소시켜 mesophase에서의 분자 배열이 더 정돈되기 때문이라고 설명하였다²²⁻²⁴. Order parameter S 가 현 중합체 경우에 아직 연구된 바 없어 더 이상 자세히는 말할 수 없다.

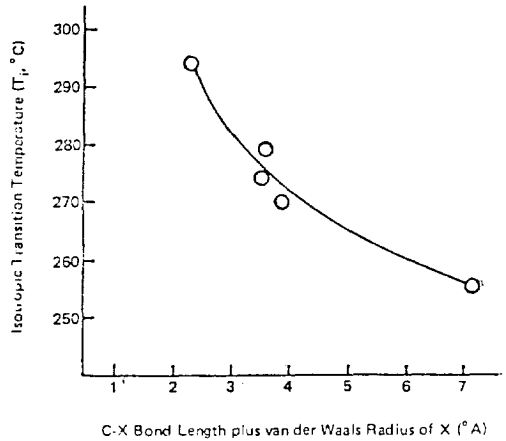


Figure 11. Effect of size of substituent on the isotropic transition temperature(T_i)

Table III. Thermodynamic Properties for Isotropic Transition of Series 10 Polymers

X	Y	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_i kcalM ⁻¹	ΔS_i calM ⁻¹ K ⁻¹
H	H	294	58	0.97	1.7
H	Cl	279	122	1.6	2.9
H	CH ₃	274	112	2.5	4.6
H	Br	270	124	2.8	5.2
Cl	Cl	255	55	0.94	1.8

중합체 (9)중 $n=10$ 인 것과 중합체 (10)중 $X=Y=H$ 인 두 경우의 T_i 를 비교해 보면, 메소젠의 구조의 조그만 차이로 T_i 에 큰 차이가 생길 수 있다. 즉 메소젠기의 중간에 히드록시 단위가 있는 후자의 경우가 테레프탈로일 단위를 가운 데 갖고 있는 전자보다 훨씬 높다. 이 현상은 두 메소젠 단위의 입체화학으로 잘 설명된다^{18,23,25}. 전자의 경우는 ortho 위치에 있는 H와 카르보닐기 간의 반발력으로 테레프탈로일 단위의 페닐가

가 약간 회전되어 인접 두 페닐기와 의 coplanarity 를 잃게 되고, 또 결합각의 영향으로 메소젠기 전체가 colinearity에서 벗어나게 되지만, 후자의 경우는 그렇지 않으므로 메소젠기간의 인접 배열이 훨씬 쉬어진다. 이와 같은 관찰은 저분자량 유기 액정 화합물에서 이미 보고된 바 있다^{23,25}.

Jo 등²⁶은 중합체 (10)의 메소젠 중간 단위인 히드로퀴논 대신 phenylhydroquinone, 4,4'-biphenol 및 4,4'-dinaphthol-1,1'을 갖고 있는 액정 중합체를 보고하였다. 4,4'-biphenol 경우 메소젠 길이가 길어졌고 rigidity도 증가시키게 되므로, 액정상의 열안정성을 높여 T_i 가 374°C이었으며, phenylhydroquinone($T_i=168^\circ\text{C}$)과 4,4'-dinaphthol-1,1'($T_i=248^\circ\text{C}$)는 커다란 치환기 때문에 오히려 액정의 열안정성을 감소시켰다. 그러나 후자의 경우 ΔS_i 가 3.6e.u.나 되는 큰 값을 보여 주어 앞에서 말한 치환기 효과를 여기서도 관찰할 수 있다.

폴리에스테르 (11)은 위의 (9)과 (10)식으로 보여준 중합체와는 달리 에테르 결합이 없는 완전한 폴리에스테르의 구조를 갖고 있다²⁷. 이 중합체들은 (9)의 폴리에스테르와 두가지 점에서 다른 열적 거동을 보여 준다. 첫째 (9)에서 T_i 은 일반적으로 관찰되는 기수·우수간의 저그-저그형 감소 추이를 갖고 있는데 T_i 는 메틸렌기가 기수일 때 오히려 우수일 때보다 높으나, (11)에서는 T_m 과 T_i 가 메틸렌기의 수 n 에 같은 꼴로 의존하며, 둘째 (9)에서는 $n=10$ 일 때까지 T_m 과 T_i 가 계속 감소하나 (11)에서는 $n=9$ 이상에서 T_m 과 T_i 가 다시 상승하기 시작한다.

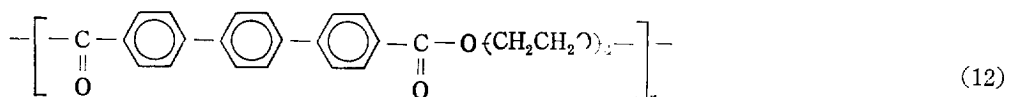
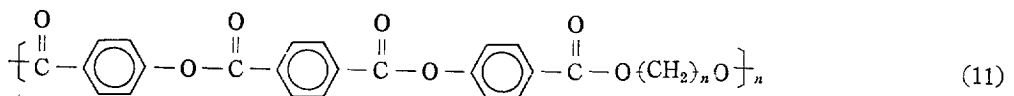
중합체 (9)는 $n=10$ 까지 모두 네마틱 액정을 만드나 중합체 (11)은 $n=10$ 일 때 스멕틱 액정을 형성하는 것 같으며, 이 폴리에스테르와 함께 $n=12$ 인 중합체의 액정상의 구멍이 현재 진행 중에 있다. Table 3에서 볼 수 있듯이 $n=10$ 일 때 ΔH_i 와 ΔS_i 의 값이 갑자기 증가하였으며 이는 액정상 자체의 구조 변화를 암시한다. $n=9$ 이하의 중합체는 모두 네마틱 액정을 만든다.

Fayolle 등은 매우 견고한 메소젠이 긴 flexible spacer에 의하여 연결되어 있는 아래 (12)와 같은 폴리에스테르가 스멕틱 액정을 이룬다고 보고한 바 있다²⁸. 소련의 Skorokhodov 등은 최근에 일련의 폴리에스테르 (13)가 네마틱 액정상을 이룬다고 보고하였다²⁹.

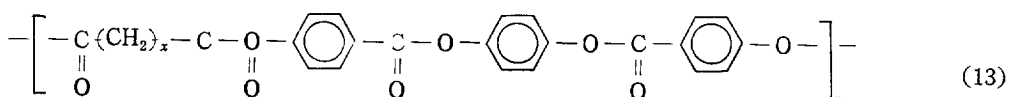
이상의 결과를 토대로 하여 폴리에스테르의 구조와 액정성간의 관계를 분석하여 보면, 1) 메소젠에 큰 치환기가 있고, flexible spacer가 길어짐에 따라 액정상의 열안정성은⁸ 감소하며, 2) flexible spacer의 길이가 짧으면 네마틱 액정을 만들고, 길어지면 스멕틱 액정상을 만든다. 3) flexible spacer가 어느 정도 길어야 스멕틱상을 이룰지는 메소젠 및 flexible spacer의 화학 구조에 크게 의존하기 때문에 일반적으로 말하기 힘들다.

4. 기타 액정 중합체

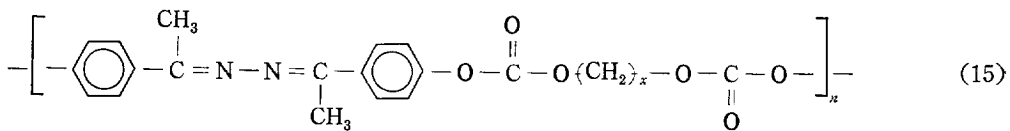
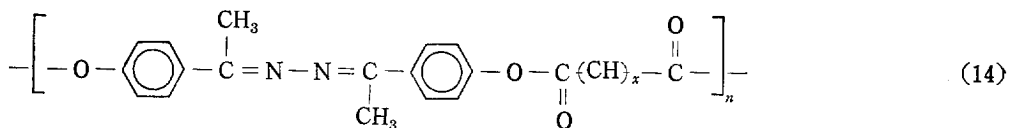
위에서 이미 말하였듯이 Roviello와 Sirigu는 아래 (14)의 구조를 갖고 있는 중합체가 네마틱형의 mesophase를 형성한다고 1975년에 발표하여 이 분야의 연구를 촉진시켰다². 그후 이들은



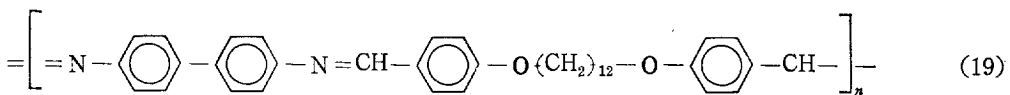
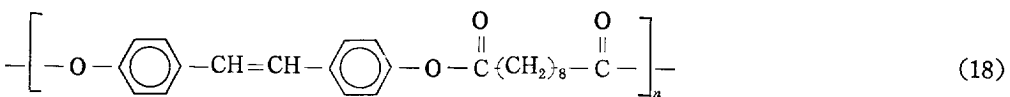
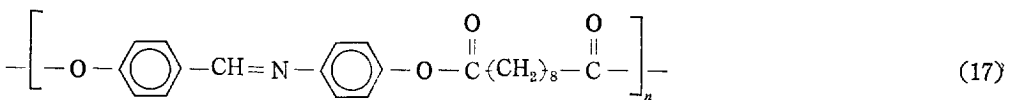
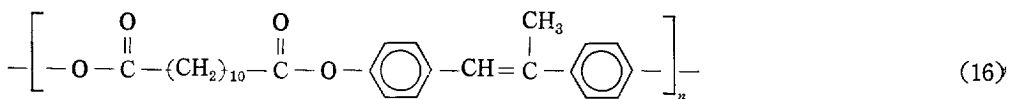
고체 \longleftrightarrow 스멕틱 C \longleftrightarrow 무정형 액체
112°C 247°C



$x=6\sim 8$



$n=6, 8, 10, 12$



중합체 (15) 및 (16)도 네마틱 액정을 형성함을 X-선 회절 분석법으로 밝혔다^{30,31}. 중합체 (15)는 중합체 (14)의 polycarbonate에 해당함을 알 수 있다. 중합체 (17)과 (18)이 smectic lamellar 구조를 갖고 있다고 주장된 바 있으나 분명치 못한 점이 있으며³², 더욱 놀라운 일은 중합체 (19)가 smectic B 액정상을 이룬다는 보고이다³³. 중합체가 스멕틱 액정을 이룰 때는 거의 다 smectic C임이 보고되어 있으며 스멕틱 B는 이 보고가 유일하다.

Ringsdorf 등은 액정 중합체의 녹는점을 낮추어

실온에서 이미 액정 상태로 존재하는 구조를 합성하는 한가지 방법으로 polysiloxane 사슬을 flexible spacer로 사용하는 방법을 취하였다(20)³⁴. R이 페닐이나 비시클로헥실 단위이면 $x=3$ 일 때 T_g 가 각기 15° 및 10°C로 실온에서 이미 액정으로 존재한다(Table IV). 이 액정이 네마틱인지 스멕틱인지는 분명치 않으며, 이 중합체가 실온에서 액정으로 존재한다는 점을 이용하여 display 용으로의 가능성이 실험되고 있다.

이 글에서 다루고 있는 구조적 특징을 소유하고 있는 중합체가 콜레스테릭 액정상을 가질 수

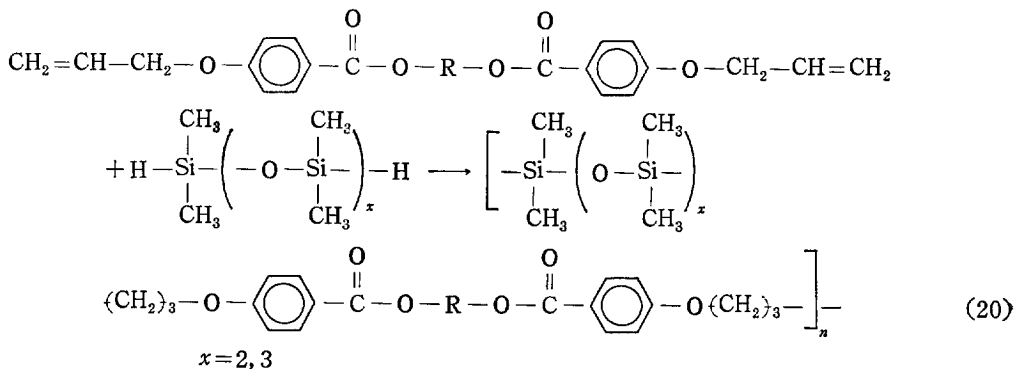
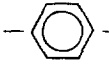
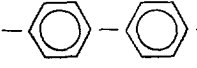


Table IV Thermal Properties of Polymers(20)

R	X	Phase	Transitioic Temp., °C
	2	g	35 lc 130i
	3	g	15 lc 105i
	2	g	95 lc 280i
	3	g	71 lc 228i
	2	g	22 lc 213i
	3	g	10 lc 155i

있는가 하는 문제는 Vilasagar와 Blumstein이 flexible spacer에 chiral 중심을 포함시켜 실제로 콜레스테릭 액정 중합체를 합성하므로써 해결된 셈이다³⁵. cholesteric구조가 보여주는 가장 큰 특징은 알맞게 배향되어 있을 때, 그 피치에 직접 관련된 파장의 빛을 반사한다는 점이다³⁶.

$$\lambda_R = \bar{n}P \quad (21)$$

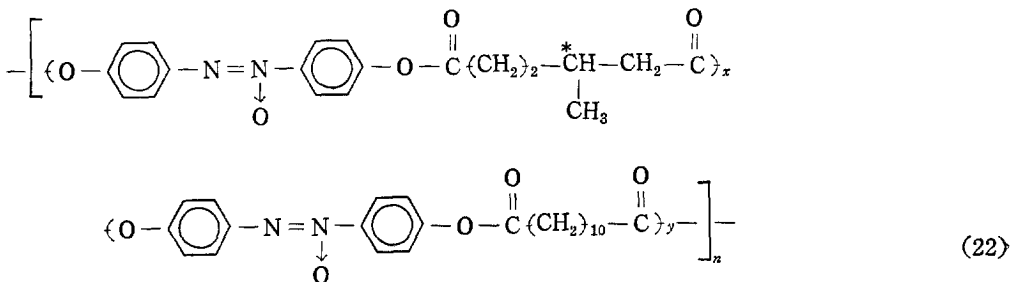
여기서 P 는 피치, \bar{n} 은 평균 굴절율, λ_R 은 반사 빛의 파장이다. 나선선 구조의 피치는 온도, 압력, 전장 및 가장, 화학적 영향에 매우 민감하다. 따라서 이와 같은 성질을 transducer, sensor 공업 및 의학 분야에서의 memory device 등에 이용 가능하다. Vilasagar와 Blumstein이 합성한 중합체는 chiral center로 (+)-3-methyladipic acid 단위를 포함하고 있다. 중합체 (a)는 네마틱 액정상(K 216 N 265 I)을 형성하였으나, chiral center를 포함하고 있는 (b)(K 221 Ch 294, 5 I)와 (c)(K 162 Ch 278, 5 I)는 콜레스테릭상의 특징인 Grandjean texture를 보여 주었다. 그러나 중합체 (b)는 가시광선의 iridescence를 전혀 보여 주지 않는데 반하여, 중합체 (c)는 룩황색

광채($\lambda_R \sim 5,000 \sim 5,600 \text{ \AA}$)를 나타냈다. 이와 같은 관찰은 (+)-3-methyladipic acid만을 사용한 중합체 (b)는 피치가 선택적 반사광이 가시 영역에 있기에는 너무 작으나, 공중합체 (c)에서는 나선선 구조의 피치가 증가했음을 말해 준다. 피치가 여러 조건에 따라 변하는 성질을 이용한 특수 coating 분야에 이와 같은 중합체의 응용이 관심을 끌고 있다.

5. 맺음말

메소젠기가 flexible spacer에 연결되어 있는 선형 중합체는 그 구조에 따라 nematic, smectic 및 cholesteric 액정을 형성할 수 있음은 이상에서 이미 밝힌 바 있다. 그러나 아직도 화학 구조-액정상 사이의 관계가 충분히 알려져 있지 못하여, 중합체의 구조만 보고서 그것이 특히 네마틱 또는 스멕틱중 어떤 형의 액정상을 보여 줄지 예측하기 힘들다. 현재까지 발표된 연구 결과에 따르면, flexible spacer의 길이가 길어지면 smectic 상을 이룰 가능성이 커짐에는 틀림없으나, 그것도 flexible spacer 및 mesogen의 화학 구조에 크게 의존하고 있어 일반적으로 말하기 힘들다. 또한 flexible spacer의 길이를 너무 길게하면 액정성을 잃게 되므로 어느 정도까지 길게 할 수 있는가에도 제한성이 있다.

이 글에서 다루고 있는 구조적 특징을 갖고 있는 중합체의 mesogen 및 flexible spacer의 구조를 체계적으로 바꾸어 가면서 그 액정성을 검토하고 있는 연구가 현재 몇 연구진에 의하여 진행



- (a) $x=0 ; y=1$
- (b) $x=1 ; y=0$
- (c) $x=0,5 ; y=0,5$

되고 있으며, 이들의 연구 결과가 머지않아 중합체의 구조와 액정성의 관계를 밝히는데 큰 공헌을 하리라 믿고 있다. 다행스러운 일은 이미 저분자량 유기화합물의 액정에 관한 연구가 많이 진척되어 있으므로, 바탕이 되는 기초지식은 현재 쉽게 찾을 수 있다는 점이다. 이들 중합체는 앞 부분에서 지적한 바와 같이 플라스틱, 섬유, 특수 코우팅, 전자제품에의 응용 등을 생각할 수 있다. 그러나 지금까지 보고된 중합체들의 분자량이 그리 높지 못하며, 아직도 화학구조-액정성 사이의 상관관계를 밝히는데 더 많은 관심이 쏠리고 있다. 앞으로는 특수 용도에 적합한 구조를 선택하여 분자량이 특수 용도에 미치는 영향을 깊이 연구하게 될 것이 분명하다.

고분자물을 다룰 때 항상 그렇듯이 이 분야에서도 중합체의 polydisperty가 액정성에 미치는 영향을 신중히 고려하여야 하나, 아직까지 monodisperse한 액정 중합체를 합성하거나 혹은 fractionation하여 그 액정성을 조사한 예는 눈에 띄이지 않는다. 생체막과 액정의 유사성이 큰 것에 착안하여 액정 중합체의 막으로의 이용에 대한 관심도도 높은 것 같으나 아직 연구 결과를 기다려야 하는 형편이다. 기타 이와 같은 중합체의 액정상이 보여 주는 전장 및 자장내에서의 행동¹⁰, 저 분자량 화합물과의 혼합성에 관한 연구^{37,38}도 극소수 발표된 바 있으나 더욱 많은 연구를 필요로 하고 있다. 짧게 말해, 액정이라는 개념은 오래 되었으나 합성 액정성 중합체의 역사는 비교적 짧고, 따라서 기초 지식에서나 응용성의 개발에서 똑같이 많은 연구를 요구하고 있으며, 이에 호응하여 이 분야의 연구의 내용과 양에 있어서 급속히 늘고 있다.

첫번 글에서도 언급한 바 있으나 생고분자 특히 생체막이 보여 주는 액정성, 블록 공중합체의 액정성등 중요한 분야는 후로 미루기로 하고 피상적이거나 합성 액정 중합체의 연구 현황을 소개하려는 의도가 조금이라도 이루어졌다면 만족하게 생각하며 이 글을 끝맺겠다.

REFERENCES

1. J-I. Jin, *Polymer(Korea)*, **5**(5), 349(1981).

2. A. Roviello and Sirigu, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **13**, 455 (1975).

3. J.R. Jackson, Jr. and H.F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci. -Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043(1976)

4. F.L. Hamb, *J. Polym. Sci. A-1*, **10**, 3217 (1972).

5. H.G. Elias, *Polym. News*, **6**, 15 (1979).

6. J-I. Jin, *Polym(Korea)*, **5**(3), 158 (1981).

7. W.R. Krigbaum and F. Salaries, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 883 (1978).

8. H.J. Lader and W.R. Krigbaum, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1661 (1979).

9. J. Menczel and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1433 (1980).

10. W.R. Krigbaum, H.J. Lader, and A. Ciferri, *Macromolecules*, **13**, 554 (1980).

11. R.E. Jermn and D. Baird, *J. Rheology*, **25**(2), 275 (1981).

12. E. Joseph, G.L. Wilkes. and D.G. Baird, *Polym. Preprints*, **22**(2), 359 (1981).

13. J.R. Schaeffgen(to du Pont), *U. S. Pat.* 4075262 (Feb 21, 1978)

14. P.G. deGennes, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **B281**, 101 (1975).

15. A.C. Griffin and S.J. Havens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **49**, 239 (1974).

16. A.C. Griffin and S.J. Havens, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 951 (1981).

17. L. Strzelecki and D. van Luyer, *Europ. Polym. J.*, **16**, 299 (1980).

18. S. Antoun, R.W. Lenz and J-I Jin, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1901 (1981)

19. C. Noël, J. Billard and B. Fayolle, *IUPAC MACRO FLORENEC, Preprints*, **3**, 286 (1980).

20. D. van Luyen and Strzelecki, *Europ. Polym. J.*, **16**, 303(1980)

21. J-I Jin, S. Antoun, C. Ober and R.W. Lenz, *Brit. Polym. J.*, **12**(4), 132 (1980).

22. M.J.S. Dewar, A.C. Griffin, and R.M. Riddle, in *Liquid Crystals and Ordered Fluid-*

- ds, Vol.2, J.F. Johnson and R.S. Porter, Eds., Plenum, New York. 1973, p.733.
23. M.J.S. Dewar and R.M. Riddle, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6658 (1975).
 24. M.J.S. Dewar and A.C. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6662 (1975).
 25. M.J.S. Dewar and R.S. Goldberg, *J. Org. Chem.*, **35**(8), 1970.
 26. B.-Y. Jo, J.-I. Jin and R.W. Lenz, *Makromol. Chem.-Rapid Commun.*, in press.
 27. C. Ober, J.-I. Jin and R.W. Lenz, *Polym. J. (Japan)*, in press.
 28. B. Fayolle, C. Noël and J. Billard, *J. Physique, C-3*, **40**, 485 (1979).
 29. S.S. Skorokhodov et al., *IUPAC, MACRO FLORENCE, Preprints*, **2**, 232 (1980).
 30. A. Roviello and A. Sirigu, *Europ. Polym. J.*, **15**, 423 (1979).
 31. A. Roviello and A. Sirigu, *Makromol. Chem.*, **181**, 1799 (1980).
 32. A. Blumstein, K.N. Sivaramakrishnan, S. B. Clough and R.B. Blumstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **49**, 255 (1979).
 33. D. Guillon and A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **49**, 116 (1978).
 34. H. Ringsdorf, C. Aguilera and A. Schneller, *IUPAC MACRO FLORENCE, Preprints*, **3**, 307 (1980).
 35. S. Vilasagar and A. Blumstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **56**, 263 (1980).
 36. H. Devries, *Acta Crystallogr.* **4**, 219(1951)
 37. A.C. Griffin and S.J. Havens, *J. Polym. Sci. Lett. Ed.*, **18**, 259 (1980).
 38. F. Cser et al., *J. Polym. Sci. Polym. Symposium*, **69**, 91 (1981).