

## 새로운 형태의 액정 중합체인 가공성 전방향족 폴리에스테르의 합성과 물성

이 광 섭 · 이 병 운 · 정 진 철 · 이 수 민\*  
한국화학연구소 고분자제2 연구실 · \*한남대학교 화학과  
(1988년 9월 22일 접수)

### Synthesis and Properties of Processible Wholly Aromatic Polyesters : New Types of Liquid Crystalline Polymers

**Kwang-Sup Lee, Byung-Woon Lee, Jin-Chul Jung, and Soo-Min Lee\***

*Polymer Lab. 2, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 9, Taejeon 302-343, Korea*  
*\*Dept. of Chemistry, Han-Nam university, Taejeon 300-210, Korea*

(Received September 22, 1988)

요 약 : 유연성 측사슬을 갖는 전방향족 폴리에스테르는 여러가지 방향족 디올과 2,5-dialkoxy-terephthalic acid chloride를 용액 및 용융중합반응에 의하여 합성하였다. 이들 중합체의 가공성을 알아보기 위해 용해도를 조사한 결과 p-chlorophenol, THF, DMF, CHCl<sub>3</sub> 등에 비교적 쉽게 녹았으며 용점도 측사슬 길이에 따라 상당히 낮출 수 있음을 알았다. P-HQ와 P-BP은 가열에 의해 어느온도 이상에서 네마틱 액정상을 나타냈으나 P-ND, P-DBP 및 P-DDPSO는 액정상을 보여주지 않았다. 중합체의 용액점도 ( $\eta_{inh}$ )는 0.15~2.51dl/g이었고 TGA에 의해 275~326°C에서 분해가 시작됨을 알았다. 한편 X-선 분석결과 P-HQ와 P-BP는 높은 결정도를 보였으며, 가장 낮은 각도에서 관찰되는 예리한 회절곡선을 분석한 결과 중합체 골격의 직경이 각각 5.20Å과 7.58Å이었고 층구조로 결정화함을 확인하였다.

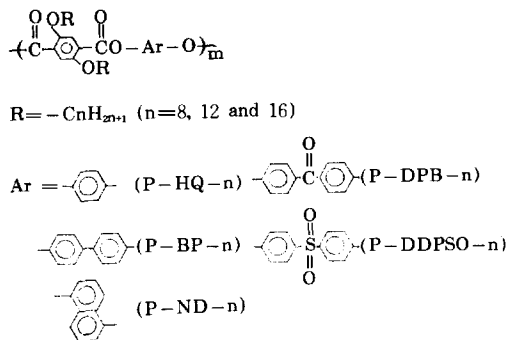
**Abstract :** A series of wholly aromatic polyesters with flexible side chains was synthesized by solution and melt polycondensation from several aromatic diols with 2,5-dialkoxyterephthalic acid chloride. The majority of these polymers were soluble in p-chlorophenol, THF, DMF and CHCl<sub>3</sub> at elevated temperatures and melting temperatures could be systematically reduced increasing the length of the side chains. P-HQ and P-BP showed marble and schlieren textures which is indicative of a nematic phase. However, P-ND, P-DBP and P-DDPSO did not exhibit any texture related to liquid crystals. The inherent viscosity ( $\eta_{inh}$ ) measured at 45°C in p-chlorophenol was 0.15-2.51dl/g and initial decomposition ( $T_{id}$ ) in TGA occurred at 275~326°C in N<sub>2</sub>-gas. WAXS-diffractograms showed that P-HQ and P-BP were highly crystalline at room temperature. Especially, by analysis of sharp reflex at the lowest angle, it was suggested that this type polymers crystallized to layered structures and that diameter of rigid polymer backbones containing oxygen atom were about 5.20Å and 7.58Å, respectively.

서 론

열방성 액정(thermotropic liquid crystal)의 전 방향족 폴리에스테르는 액정상태에서 방사나 성형에 의해 고강도 및 고탄성율을 갖는 섬유나 플라스틱을 만들 수 있어 이들에 대한 합성 및 물성 연구는 물론 가공기술 개발에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 방향족 폴리에스테르 중에서 간단한 구조를 가지면서도 가장 큰 강도를 기대할 수 있는 poly(*p*-phenyleneterephthalic acid)는  $T_g(267^\circ\text{C})$ 와  $T_m(467^\circ\text{C})$ 이 너무 높아<sup>1</sup> 이로부터 섬유나 플라스틱 제품을 만들지 못하고 있다. 또한 poly(*p*-hydroxybenzoic acid)도  $500^\circ\text{C}$  근처에서 분해와 함께 용융되며  $325\sim 360^\circ\text{C}$ 에서 고체간 상전이(solid-solid phase transition)만을 보여줄 뿐이므로<sup>2,3</sup> 보통의 가공조건에서는 성형이 불가능하며 고온 압축법이나 소결법(sintering method)과 같이 특수한 가공기술을 이용하여야만 한다.

최근들어 경질 중합체(rigid polymer)들의 가공성을 증진시키기 위해 용점을 낮추고 용해도를 높이는 방법으로 중합체 사슬속에 유연성 spacer 나 사슬의 직선형을 파괴시키는 비선형 구조의 삽입 또는 중합체의 반복 단위들의 규칙성을 깨뜨리는 공중합 방법을 비롯하여 벤젠고리에 치환기를 도입시키는 등의 폭넓은 중합체 설계 개념이 창출되어 집중적으로 연구되고 있다.<sup>4-7</sup> 특히 1980년대 중반에 들어 Lenz<sup>8</sup> 및 Ballauff<sup>9</sup>는 막대형 전방향족 폴리에스테르의 측면으로 유연성 사슬을 결합시켜 중합체의 용점을 효과적으로 낮추는 방법을 연구하였으며 후자는 Flory<sup>10</sup>의 격자 모델을 기초로하여 액정상의 출현을 이론적으로 합리화 시켰다.<sup>11</sup>

본 연구에서는 Scheme 1에서 보는 바와 같이 여러 종류의 디옥시 2,5-dialkoxyterephthalate를 중합시켜 새로운 폴리에스테르를 합성하였으며 이들의 기본적인 물성과 그 구조를 분석하였다.



Scheme 1

실 험

시 약 : Hydroquinone(Kokusan Co.)은 일급시약을 감압하에서 승화시켜 정제하였고 thionyl chloride (Tokyo Kasei Co.)와 1,1,2,2-tetrachloroethane (Fluka Co.)은 진공 증류하여 사용하였다. Diethyl-2,5-dihydroxyterephthalate (Riedel de Haën Co.), 1,5-naphthalene diol(Sigma Co.), 4,4'-biphenol(Tokyo Kasei Co.)과 alkyl bromide(Al-drich Co.)는 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

기기 및 측정 : 단량체 및 중합체의 구조분석은 Shimadzu IR-435 IR spectrophotometer와 Varian FT-80A(80MHz) NMR spectrometer을 이용하여 실시하였다. 중합체의 열적성질과 열안정성은 각각 DSC Du pont 9900 differential scanning calorimeter와 TGA Du pont 9900 thermogravimetric analyzer에 의해 측정하였고 결정 구조 확인은 Rigaka Geiger Flex D-Max X-ray diffractometer ( $\text{CuK}\alpha=1.5406\text{\AA}$ )을 이용하였다. 또한 액정상의 출현은 가열판이 부착된 Nikon AFX-II polarized microscope을 이용하여 확인하였으며, 이때 온도는  $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 오차범위내에서 조절할 수 있었다. 중합체의 용액점도는  $45^\circ\text{C}$ 로 유지된 항온조 속에서 *p*-chlorophenol을 사용하여 0.5g/dl 농도에서 Cannon-Fenske형 점도계로 측정하였다.

단량체 합성 : 단량체인 2,5-dialkoxyterephthalic acid chloride는 diethyl-2,5-dihydroxytereph-

thalate 의 히드록시기에 alkyl bromide을 결합시켜 2,5-dialkoxyterephthalate을 합성하고 이것을 검화(saponification)하여 2,5-dialkoxyterephthalic acid을 만든 후 thionyl chloride로 염소화하여 얻었다.<sup>9</sup>

**중합체의 합성 : 용액중합(방법 A) :** 열음물의 용기안에서 냉각시킨 thionyl chloride 1.3g(0.11mole)에 pyridine 10ml를 낮은 온도로 유지하면서 천천히 부가한 후 30분 동안 교반하였다. 이 혼합물에 2,5-dialkoxyterephthalic acid 2.1g(0.005 mole)을 pyridine 10ml에 녹인 용액을 20분간 걸쳐 첨가하고 상온에서 20분 동안 유지하였다. 이어서 pyridine 10ml에 녹인 당량의 디올을 일시에 첨가하고 혼합물을 80℃에서 4시간 동안 반응시켰다. 점도를 띤 반응생성물 용액에 메탄올을 과량부여 침전을 잡고 거른 다음 따뜻한 메탄올로 씻어 100℃의 진공 건조기에서 말려 중합체를 얻었다.

**용액중합(방법 B) :** 알콕시 치환기를 갖는 terephthalic acid chloride 2g(0.0035 mole)과 같은 당량의 디올들을 tetrachloroethane 11 ml에 녹이

고 격렬한 교반과 함께 질소 기류하에 pyridine 1.1g을 상온에서 천천히 부가하였다. 이 혼합물을 100℃로 온도를 높이고 4시간 동안 교반한 다음 사용된 용매의 부피가 2배 되도록 묽힌 뒤 과량의 메탄올로 침전을 잡았다. 이것을 여과하여 메탄올로 씻은 다음 100℃의 진공건조기 속에서 24시간 말려 원하는 중합체를 얻었다.

**용융중합(방법 C) :** 2,5-dialkoxyterephthalic acid chloride와 디올을 100℃에서 교반하면서 반응시켰다. 이때 발생하는 HCl은 반응용기 내에 건조 질소를 연속적으로 흘려 보내어 제거하였다. 반응이 진행되면서 점도가 높아져 교반이 어려워지면 중합체에 따라 온도를 250℃에서 270℃까지 점차적으로 높여가면서 반응시켰다. 교반이 더 이상 어려울때 반응을 중지시켜 중합체를 얻었다.

### 결과 및 고찰

**합 성 :** 방향족 디올의 단위와 측사슬 길이가 서로 다른 여러 종류의 전방향족 폴리에스테르는 용액 및 용융중합에 의해 합성하였다. 중합체의

Table 1. Polymerization Conditions, Yields and Elemental Analysis Data of Aromatic Polyesters with Flexible Side Chains

Polymers	Polym. Method	Rxn. Temp. (°C)	Rxn. Time (hr)	Yield (%)	C in %		H in %	
					Calc.	Found	Calc.	Found
P-HQ-8	A	80	4	79	72.46	72.36	8.05	8.11
P-BP-8	A	80	4	77	75.52	75.57	7.69	7.63
P-ND-8	A	80	4	71	74.73	74.78	7.69	7.62
P-HQ-12	C	250	5	85	74.98	74.26	9.21	9.58
P-BP-12	B	100	4	96	77.16	-	8.79	-
P-BP-12	C	270	5	87	77.16	77.15	8.79	8.96
P-ND-12	B	100	4	87	76.40	-	8.80	-
P-ND-12	C	260	5	87	76.40	75.96	8.80	9.03
P-DBP-12	B	100	4	81	75.80	75.64	8.42	8.74
P-DDPSO-12	B	100	4	80	70.55	70.32	8.02	8.14
P-BP-16	B	100	4	89	78.36	78.02	9.54	9.72
P-ND-16	B	100	4	88	77.90	77.83	9.62	9.86

- A : Terephthalic acid-diol polycondensation in solution  
(Used thionyl chloride in pyridine as catalyst)
- B : Terephthalic acid chloride-diol polycondensation in solution
- C : Terephthalic acid chloride-diol polycondensation in the melt

합성조건, 수득율 및 원소분석 결과를 Table 1에 수록하였다. 용액 중합은 80-100°C에서 4시간, 용융중합은 250-270°C에서 5시간 실시한 결과 71~96%의 비교적 높은 수득율로 중합체를 얻었다. 생성된 중합체를 원소분석에 의해 조사한 결과 실험값은 계산된 이론값에 유사하게 근접하므로 중합체의 생성을 확인할 수 있었다.

Fig. 1에는 폴리에스테르중 대표적으로 dodecyloxy기로 치환된 중합체에 대한 IR-스펙트럼이 실려 있는데 중합반응에 의한 카르보닐기의 흡수띠를 1750cm<sup>-1</sup>와 1720cm<sup>-1</sup>에서, C-O 신축진동을 1000-1300cm<sup>-1</sup>에서, 그리고 벤젠고리에 붙어있는 알콕시기에 기인한 아릴에테르 진동의 흡수띠를 1040cm<sup>-1</sup>와 1250cm<sup>-1</sup>에서 볼 수 있다. 또한 Fig. 2에서 중

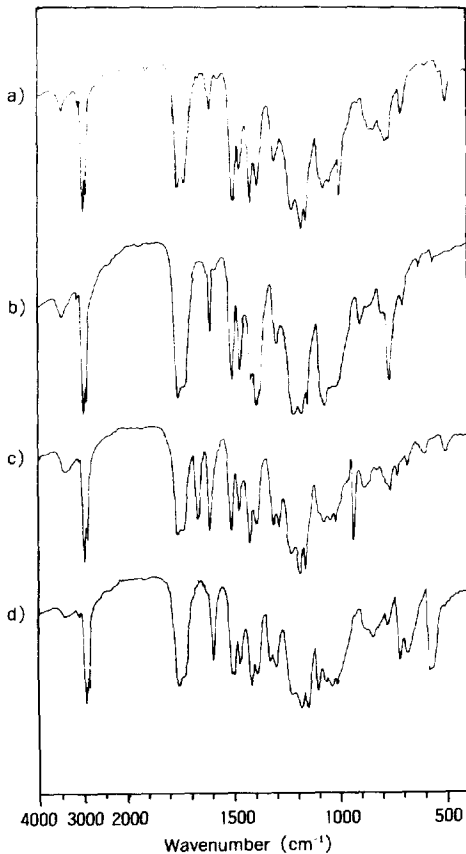


Fig. 1. IR-spectra of aromatic polyesters with flexible side chains : a) P-BP-12, b) P-ND-12, c) P-DBP-12 and d) P-DDPSO-12.

합체들의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에 의하면 -OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>의 신호를 δ0.75-0.99ppm에서, -OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>의 신호를 δ1.00-2.50ppm에서, -OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>의 신호를 δ3.80-4.20ppm에서 그리고 Ar-H의 신호를 δ7.00-8.50ppm에서 나타내 주고 있어 원하는 중합체의 구조임이 확인되었다.

용해도 : 합성된 중합체들의 용해도 실험결과를 Table 2에 수록하였다. 막대형의 전방향족 폴리에스테르는 일반적인 유기용매에 잘 녹지 않고 황산과 같은 강산에만 용해되는 것으로 알려져 있다. 그러나 측사슬을 도입시킨 P-HQ와 P-BP

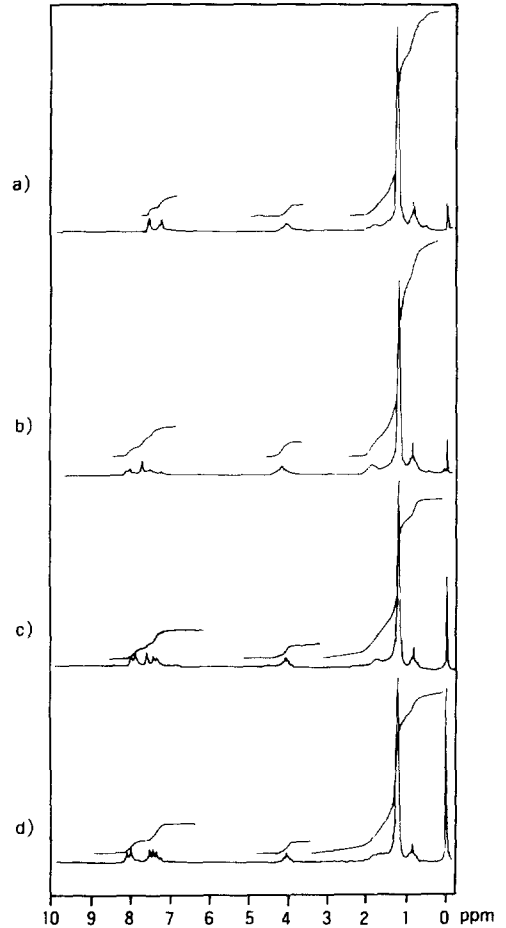


Fig. 2. <sup>1</sup>H-NMR spectra of aromatic polyesters with flexible side chains : a) P-BP-12, b) P-ND-12, c) P-DBP-12 and d) P-DDPSO-12.

Table 2. Solubility<sup>1</sup> of Aromatic Polyesters with Flexible Side Chains

Polymers	Polym. Method	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p-Chloro phenol	Acetone	THF	DMF	CHCl <sub>3</sub>	AcOH
P-HQ-8	A	O	O	X	O	O	O	X
P-BP-8	A	O	O	X	O	O	O	X
P-ND-8	A	O	O	X	O	O	O	X
P-HQ-12	C	O	O	X	△	△	△	X
P-BP-12	B	O	O	X	△	O	△	X
P-BP-12	C	O	O	X	△	△	△	X
P-ND-12	B	O	O	X	O	O	O	X
P-ND-12	C	O	O	X	△	△	△	X
P-DBP-12	B	O	O	X	O	O	O	X
P-DDPSO-12	B	O	O	X	O	O	O	X
P-BP-16	B	O	O	X	O	O	O	X
P-ND-16	B	O	O	X	O	O	O	X

<sup>1</sup> O : Soluble on heating  
 △ : Partially soluble on heating  
 X : Insoluble

는 THF, DMF, CHCl<sub>3</sub>등과 같은 용매에 부분적으로 혹은 완전히 용해되었다. 여기서 부분적으로 용해되는 중합체는 용융중합에 의해 얻어진 막대형의 폴리에스테르로서 높은 분자량의 부분들이 있기 때문에 여겨진다. 디올의 벤젠고리 사이에 CO나 SO<sub>2</sub>가 삽입되면 중합체들은 더 쉽게 용해되었다. 이와같이 전방향족 중합체 사슬에 유연성 측사슬의 도입으로 인해 이들의 용해도가 급격히 증가하는 경향을 보여 용매주형(solvent casting)에 의해 필름을 쉽게 만들 수 있었다.

**열분석 및 용액점도 :** 합성된 중합체들 중에서 대표적으로 측사슬의 탄소수가 12개인 폴리에스테르의 DSC와 TGA에 의한 열적성질 및 열안정성에 대한 조사 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 수록하였다. Fig. 3의 DSC곡선을 보면 측사슬을 갖는 전방향족 경질중합체들 중 P-HQ-12와 P-BP-12는 서로 다른 온도영역에서 세개의 흡열봉우리를 보여주고 있다. 가장 낮은 온도에서 나타나는 봉우리는 측사슬의 용점(T<sub>s</sub>)이고 가장 높은 온도에서의 봉우리는 등방성 액체로 전이되는 온도(T<sub>i</sub>)에 해당하며 중간범위의 온도에서 관찰되는 봉우리는 메소상(mesophase)으로의 전이 온도(T<sub>t</sub>)로 볼 수 있다. 다음 항에서 언급하겠지

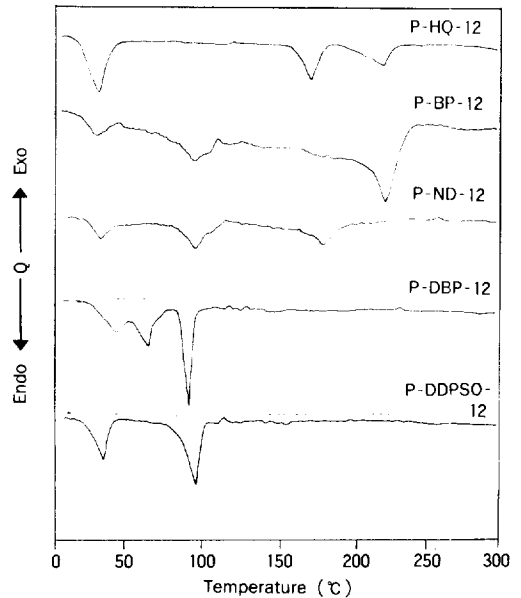


Fig. 3. DSC-thermograms of aromatic polyesters with dodecyloxy side chains.

만 편광현미경에 의한 광학적 구조를 조사한 결과 액정상을 보였으며 DSC상에서 T<sub>t</sub>는 가열 및 냉각시 가역적으로 나타나서 양방성(enantiotropic) 액정임이 확인되었다. P-ND-12는 T<sub>s</sub>와 T<sub>i</sub> 사이에서 전이온도를 보여 액정상의 출현을 기대하였으나 이에 해당하는 어떠한 광학구조도 발견할

수 없었다. 이러한 이유는 1,5-naphthalene 단위가 중합체의 직선형 구조를 파괴시킴으로써 액정 상 형성에 방해를 주었기 때문으로 판단된다.

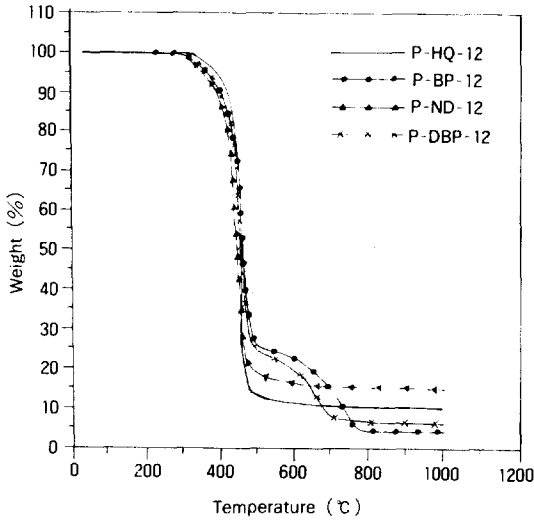


Fig. 4. TGA-thermograms of aromatic polyesters with dodecyloxy side chains.

P-DBP-12와 P-DPPSO-12의 DSC 곡선에서도 1차 가열시  $T_g$ 와 고체간 상전이로 추측되는 흡열 봉우리를 보여주었다. 그러나 이들 중합체에서는  $T_i$ 가 관찰되지 않아 결정화하는 측사슬을 제외하고는 중합체 자체 골격에 의해 결정성을 띄지 않은 것으로 생각된다. 특히 DSC 곡선상에서 냉각시나 이차 가열시 어떠한 상전이 현상도 관찰할 수 없었는데 이러한 열적거동으로부터 일차 가열시 용융된 측사슬이 무질서한 분자배열을 유지함으로써 중합체 전체가 무정형(amorphous)으로 변화하였음을 추측할 수 있다. 이 결과를 뒷받침해 주는 간단한 증거로서는 일차 가열후 냉각시켜 얻은 중합체가 투명한 상태임을 보아도 알 수 있었다.

Table 3에는 합성된 모든 중합체들의 분석결과와 용액점도가 수록되어 있다. 여기서 보면 측사슬이 없는 전방향족 폴리에스테르는 융점이 500°C 근처로 알려졌으나 측사슬의 도입으로 사슬길이에 따라 149-292°C로 융점을 상당히 낮출 수 있

Table 3. Thermal Properties of Aromatic Polyesters with Flexible Side Chains<sup>1</sup>

Polymers	Polym. method	$T_s^2$ (°C)	$T_i^3$ (°C)	$T_i^4$ (°C)	$T_{id}^5$ (°C)	5% weight loss (°C)	$\eta$ inh <sup>6</sup> (dL/g)
P-HQ-8	A	-	80,150(N)	?	300	375	0.26
P-BP-8	A	-	117,180(N)	250	302	380	0.28
P-ND-8	A	-	115,185	232	290	380	0.15
P-HQ-12	C	39	172(N)	221	309	390	0.49
P-BP-12	B	43	103,202(N)	263	300	392	1.09
P-BP-12	C	47	106,219(N)	292	305	385	2.51
P-ND-12	B	45	110	212	293	390	0.53
P-DBP-12	B	49	64,91.7	-	300	390	0.33
		(-) <sup>7</sup>	(-)	(-)			
P-DDPSO-12	B	46	96	-	326	390	0.32
		(-)	(-)	(-)			
P-BP-16	B	69	97,132(N)	155	285	380	0.30
P-ND-16	B	50	70,91	149	275	350	0.39

<sup>1</sup> Observed in TGA and DSC under  $N_2(10^\circ C/min)$

<sup>2</sup> Melting temperature of side chains

<sup>3</sup> Mesophase transition temperature(N : Nematic)

<sup>4</sup> Isotropic melting temperature

<sup>5</sup> Initial decomposition temperature

<sup>6</sup> Measured at a concentration of 0.5g/dL in p-chlorophenol at 45°C

<sup>7</sup> Parenthesis indicates the data obtained by 2nd heating in DSC

음을 확인할 수 있었다. 측사슬의 탄소수가 12와 16인 중합체들은 이들이 용융되는 현상에 기인한 흡열 봉우리를 70℃ 이하에서 보여 주는데 측사슬의 탄소수가 증가할수록 융점이 증가하였다. 고체간 상전이는 중합체에 따라 몇개씩 나타났으며 P-HQ와 P-BP인 경우에 액정상이 출현하는 온도는 측사슬의 길이와 분자량에 큰 영향을 받았다. TGA 분석에 따르면 중합체에 따라 열분해는 275~326℃의 영역에서 시작되었고, 5%의 무게감량은 350-392℃에서 발생하여 비교적 높은 열안정성을 나타냈다. 중합체들의 용액점도를 측정해 보면 용융중합에 의해 합성된 것이 대체로 큰 값을 갖는데 특히 P-BP-12는 용액중합체인 경우 1.09dl/g인데 비하여 용융중합체는 2.51dl/g으로 두배 이상의 큰 점도값을 보였다.

편광현미경 : Fig. 5는 P-HQ-12를 190℃에서, Fig. 6은 P-BP-12를 200℃에서 얻은 편광현미경 사진이다. 여기서 보면 모두 네마틱상으로 간주할 수 있는 대리석 혹은 schlieren 구조를 나타내는데 특히 P-BP-12를 200℃에서 45분동안 열처리(annealing)하면 더욱 뚜렷한 무늬를 볼 수 있다. 그러나 P-ND-n, P-DBP-n과 P-DDPSO-n은 액정에 관련되는 어떠한 광학구조도 관찰되지 않았다. 이러한 이유는 메소젠 단위(mesogenic unit)로 역할하는 중합체 골격이 P-ND-n인 경우에는 1,5-naphthalene diol을 사용함으로써 중

합체 사슬의 직선형의 파괴되었기 때문으로 여겨지고 또한 다른 두 중합체인 경우는 메소젠 단위에 CO, SO<sub>2</sub>가 있어 인접사슬의 정돈을 방해하여 액정성을 띄지 못하는 것으로 사료된다.

X-선 분석 : 고체상태에서 중합체의 구조를 알아보기 위하여 광각 X-선 산란(wide angle X-ray scattering) 실험을 실시하였다. Fig. 7에는 P-HQ-12, P-BP-12과 P-ND-12의 X-선 회절곡선이 실려있다. 개괄적인 회절곡선의 양상을 보면 상기의 세 중합체는 높은 결정도를 갖고 있음을 알 수 있다. 이 곡선에서 가장 저각도 영역에서 나타나는 비교적 예리한 회절곡선은 Fig. 8에서 보는 바와 같이 측사슬로 인한 경질 중합체의 골격간 거리( $l$ )로 판단된다. 이 중합체에서 zig-zag 형태(conformation)을 갖는 알록시 측사슬의

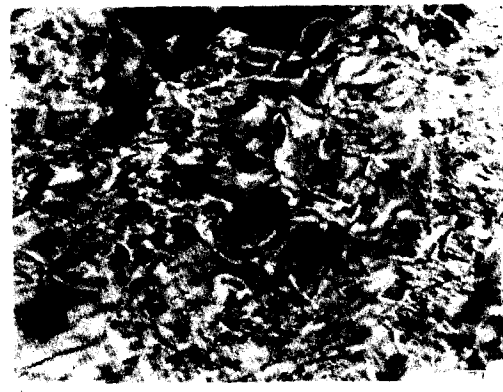
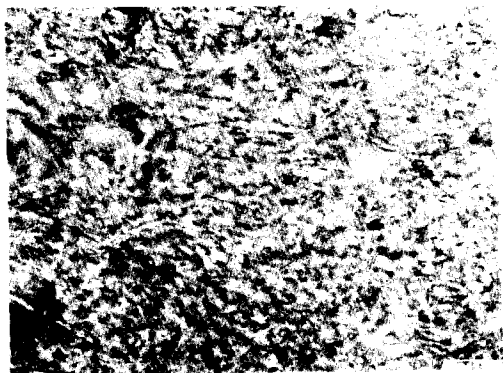


Fig. 6. Microphotographs of the P-BP-12 taken at (top) 200℃ and (bottom) annealed at 200℃ for 45min. (magnification 100X).

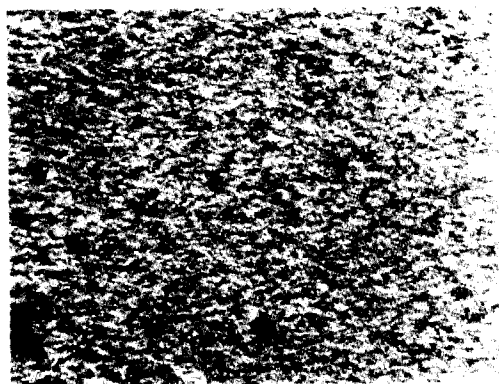


Fig. 5. Microphotographs of the P-HQ-12 taken at 190℃ (magnification 100X).

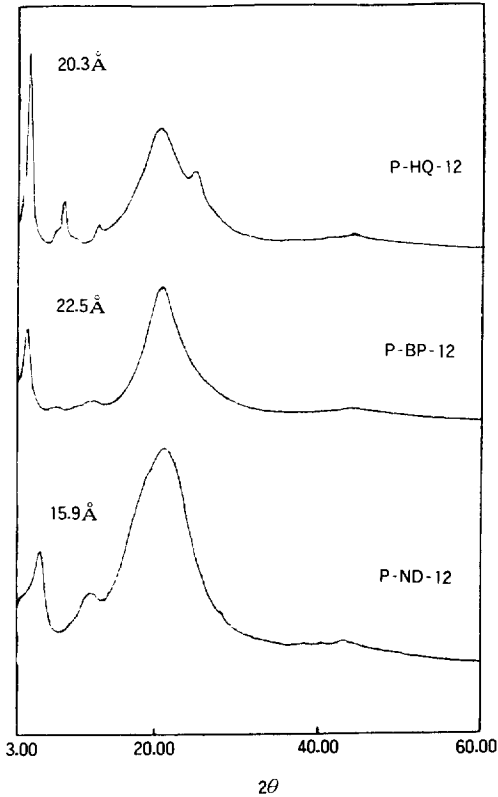


Fig. 7. WAXS-diffractograms of aromatic polyesters with dodecyloxy side chains as polymerized by method B.

탄소수가 12이므로 CH<sub>2</sub> 단위당 길이가 1.27Å인 것을 고려하면 총길이는 15.24Å이 된다. 그러나 중합체 골격간의 실제 측정거리는 P-HQ-12는 20.33Å이고 P-BP-12는 22.53Å이므로 산소원자

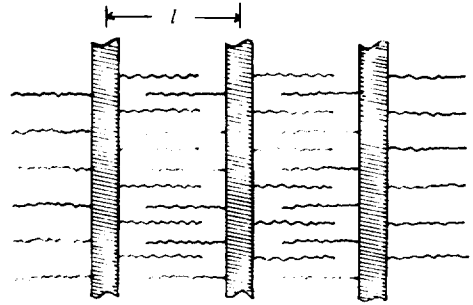


Fig. 8. Model of molecular packing in the wholly aromatic polyesters with flexible side chains ( $l$  : layer spacing).

를 포함하는 폴리에스테르 골격의 직경은 각각 5.09Å과 7.29Å이 됨을 예측할 수 있다. 따라서 dodecyloxy 치환기를 갖는 중합체를 기준으로 하여 octyloxy와 hexadecyloxy 치환기를 갖는 중합체의 골격간의 거리를 예상할 수 있고 실제 X-선 회절분석으로 부터 확인할 수 있다. Table 4는 P-HQ-n과 P-BP-n(n=8, 12, 16)의 측정된  $2\theta$ 값과 이로부터 Bragg 법칙을 이용하여 계산된 d값이 수록되어 있다. Fig. 9에서 보면 측사슬의 길이가 감소 또는 증가할 수록 중합체 골격간의 거리가 비례적으로 증감하는 경향을 보여 중합체가 직선형이며 층구조로 결정화함을 알 수 있다. 여기서 n=0일때 접점이 골격의 평균 직경으로서 P-HQ-n은 5.20Å, P-BP-n은 7.58Å이었다.

Table 4. WAXS-Reflex Data of Aromatic Polyesters with Flexible Side Chains

P-HQ-8			P-BP-8			P-HQ-12			P-BP-12			P-BP-16		
$2\theta$	d(Å)	Intensity <sup>1</sup>	$2\theta$	d(Å)	Intensity	$2\theta$	d(Å)	Intensity	$2\theta$	d(Å)	Intensity	$2\theta$	d(Å)	Intensity
5.09	15.24	s	5.06	17.45	s	4.34	20.33	vw	3.92	22.53	s	3.19	27.61	s
7.33	12.05	s	6.08	14.53	w	7.53	11.73	vw	7.63	11.57	w	7.83	11.29	m
10.78	8.19	w	20.67	4.29	s,b	8.55	10.33	w	11.86	7.45	w	19.66	4.51	s,b
14.67	6.03	w,b	44.19	2.06	vw	12.75	6.94	vw	20.43	4.34	s,b	44.02	2.06	vw
18.84	4.71	w,b				20.17	4.40	s,b	43.33	2.09	w,b			
21.11	4.21	w,b				24.59	3.62	m						
24.48	3.63	w				43.84	2.06	vw,b						
43.53	2.08	vw												

<sup>1</sup> Reflex intensity : s : strong, m : medium, w : weak, vw : very weak, b : broad



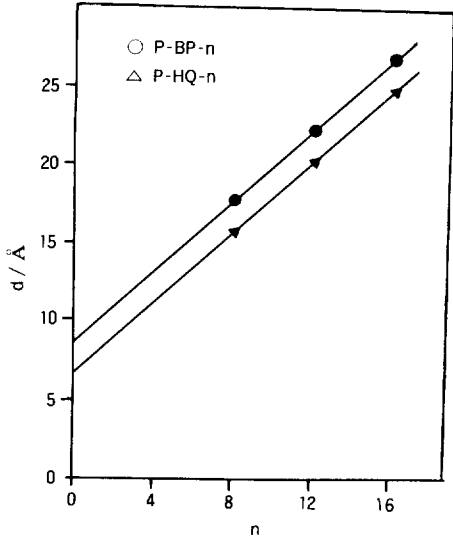


Fig. 9. Relationship between layer spacing(  $l$  ) obtained WAXS-diffractograms and C-atom number of alkoxy side chains of aromatic polyesters.

### 결 론

전방향족 폴리에스테르에 유연성 측사슬을 도입시킨 중합체들의 물성과 액정상 출현여부 및 구조등을 연구한 결과는 다음과 같다.

1) 유연성 측사슬로 치환된 전방향족 폴리에스테르는 치환기가 없는 중합체 자체와 비교할때 용해도가 상당히 증가하여 p-chlorophenol, THF, DMF,  $\text{CHCl}_3$  등과 같은 용매에 쉽게 용해되었다.

2) 중합체 측사슬의 용점( $T_s$ )은 알콕시기의 탄소수가 증가함에 따라 증가하였지만 매소상 전이온도( $T_i$ )와 등방성용점( $T_1$ )은 감소하였다. 중합체의 분해는 275-326°C에서 시작되었으며 5% 무게감량이 350-392°C에서 발생하여 비교적 열에 안정함을 보였다.

3) P-HQ-n과 P-BP-n(n=8, 12, 16)은 액정의 네마틱상으로 여겨지는 대리석 및 schlieren

구조를 보여 주었으나, P-ND-n(n=8, 12, 16), P-DBP-12 및 P-DDPSO-12는 액정상이 전혀 출현하지 않았고, 용융상태에서 냉각시켜 얻은 P-DBP-12와 P-DDPSO-12는 무정형이었다.

4) X-선 분석결과 P-HQ-n과 P-BP-n(n=8, 12, 16)은 층구조로 결정화 하였으며 중합체 골격의 직경은 각각 5.20Å 및 7.58Å이었다.

본 연구는 과학기술처(KRICT BS N88-0089)의 재정적인 지원에 의해 이루어진바 이에 심심한 사의를 표합니다.

### 참 고 문 헌

1. V. Frosini, G. Levita, J. Landis, and A. Woodward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **15**, 239(1977).
2. J. Economy, R. S. Storm, V. I. Matkovich, S. G. Cottis, and B. E. Nowak, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **14**, 2207(1976).
3. W. J. Jackson, Jr., *Br. Polym. J.* **12**, 154(1980).
4. H. F. Kuhfuss and W. J. Jackson, Jr.(Eastman Kodak), *US. Patent* 3,778,410(1973).
5. B. P. Griffin and M. K. Cox, *Brit. Polym. J.* **12**, 147(1980).
6. C. K. Ober, J.-I. Jin, and R. W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.* **59**, 104(1984).
7. M. G. Dobb and J. E. McIntyre, *Adv. Polym. Sci.* **60**, 63(1984).
8. J. Majnusz and R. W. Lenz, *Eur. Polym. J.* **21**, 565(1985).
9. M. Ballauff, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **7**, 407(1986).
10. P. J. Flory, *Adv. Polym. Sci.* **59**, 1(1984).
11. M. Ballauff, *Macromolecules* **19**, 1366(1986).