

4,4'-Bis(3-hydroxypropoxy)Biphenyl와 Diisocyanate 에 의한 열방성 액정폴리우레탄 합성

이 종 백[†]

동의대학교 화학공학과
614-714, 부산시 진구 엄광로 995
(2010년 4월 12일 접수, 2010년 6월 1일 채택)

Thermotropic Polyurethanes Prepared from Diisocyanates and 4,4'-Bis(3-hydroxypropoxy)Biphenyl Containing Mesogenic Unit

Jong Baek Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Donggeui University, 995 Eomgwangno, Jin-Ku, Busan 614-714, Korea
(Received 12 April 2010; accepted 1 June 2010)

요 약

본 실험은 다섯 종류의 새로운 형태의 액정성 폴리우레탄을 4,4'-Bis(3-hydroxypropoxy)biphenyl (BP3)와 2,6-tolylene diisocyanate(2,6-TDI), 2,5-tolylene diisocyanate(2,5-TDI), 2,4-tolylene diisocyanate(2,4-TDI), 1,4-phenylene diisocyanate (1,4-PDI) 및 hexamethylene diisocyanate(HDI)의 중부가 반응에 의해 합성하였다. 단량체 BP3은 스멕틱상을 형성하였으며 HDI/BP3을 제외한 나머지 폴리우레탄에서는 모두 단방성 액정성을 나타내었다. 그러나 메틸 치환기를 가지고 있지 않는 1,4-PDI/BP3에서는 DSC 및 편광현미경에서도 액정상을 전혀 관찰할 수 없었다. 합성된 화합물의 구조는 FT-IR 및 ¹H-NMR에 의해 확인하였으며, 그들의 열적 상전이온도 및 안정성들은 DSC, 편광현미경 및 x-선 회절에 의해 조사하였다.

Abstract – In this study, five series of novel polyurethanes was synthesized by the polyaddition reaction of diisocyanates such as 2,6-tolylene diisocyanate(2,6-TDI), 2,5-tolylene diisocyanate(2,5-TDI), 2,4-tolylene diisocyanate(2,4-TDI), and 1,4-phenylene diisocyanate(1,4-PDI), hexamethylene diisocyanate(HDI) with 4,4'-Bis(3-hydroxypropoxy)biphenyl (BP3). 4,4'-bis(3-hydroxypropoxy)biphenyl exhibited a smectic type mesophase. Monotropic mesophase was found for all synthesized liquid crystalline polyurethanes except HDI/BP3. In contrast, 1,4-PDI/BP3 without a methyl substituent in the phenylene unit exhibited no explicit mesomorphic behavior, which was confirmed by DSC and polarizing microscopy experiments. Structures of the compound were identified by FT-IR and ¹H-NMR spectroscopies. Their phase transition temperatures and thermal stability were also investigated by differential scanning calorimetry(DSC), polarized optical microscopy(POM) and x-ray diffraction analysis.

Key words: 4,4'-Bis(3-hydroxypropoxy)biphenyl (BP3), Liquid Crystalline Polyurethane, POM, Smectic, Mesophase

1. 서 론

Carborundum의 Economy는 1972년도에 폴리에스테르를 합성하여 배향성을 지닌 고강도 액정섬유를 개발하였다. 특히 방향족 폴리아미드류는 용해할 수 있는 용매는 매우 제한적이며 용융 가공이 매우 어려워 용점을 낮추려는 시도가 이루어 졌다. 대부분 액정 고분자의 응용개발은 방향족 폴리에스테르가 집중적으로 연구되고 있다[1-4].

최근에 이르러 여러 종류의 열방성 액정 중합체에 대한 연구가 지

속적으로 이루어지고 있으며 그 대표적인 예로는 폴리카보네이트계 [5-6]와 액정폴리우레탄[7-20] 등이 있다. 액정폴리우레탄은 Iimura 등이 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenyldiyl diisocyanate와 α,ω -alkanediol의 중부가 반응에 의해서 최초로 합성하였으며 일정한 영역에서 액정성을 확인하였다[9]. 이후 새로운 구조의 액정폴리우레탄이 합성되었고 열적성질 및 물성에 관한 연구가 보고되어 왔는데 크게 diisocyanate 부분에 메소젠을 도입한 방법과 유연사슬 부분에 메소젠을 도입하는 방법으로 구분된다. Mormann 등은 isocyanate에 메소젠을 도입한 여러 종류의 diesterisocyanate를 이용하여 열방성 액정 폴리우레탄을 합성하였다. Nakaya, MacKnight, 및 Lee 등은 유연사슬 부분에 메소젠을 도입한 여러 종류의 단량체를 합성하고, 이를 다양한 diisocyanate와 반응시켜 액정폴리우레탄을 합성하였다[10-15]. Lee

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jblee@deu.ac.kr

[‡]이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

는 biphenyl 메소겐이 포함되고 유연 사슬을 3~12개를 가진 4,4'-bis-(hydroxyalkoxy)biphenyls(BPm)를 합성하여 열적 성질 및 액정성에 대하여 보고하였다[12]. 그러나 유연 사슬을 3개 가진 4,4'-Bis(3-hydroxypropoxy)biphenyl을 사용하여 방향족에 치환기를 도입하였을 때 이들 치환기가 액정성에 어떤 영향을 미치는지에 대하여 보고된 적이 없다.

본 연구에서는 biphenyl 메소겐을 보유하고 3개의 메틸렌 유연사슬을 가진 4,4'-bis(3-hydroxypropoxy)biphenyl(BP3)와 2,6-tolylene diisocyanate(2,6-TDI), 2,5-tolylene diisocyanate(2,5-TDI), 2,4-tolylene diisocyanate(2,4-TDI), 1,4-phenylene diisocyanate(1,4-PDI) 및 hexamethylene diisocyanate(HDI)를 반응시켜 새로운 형태의 폴리우레탄을 합성하고 분자구조가 열적 성질 및 액정성의 안정성에 어떠한 영향을 주는지에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 기기

2-1-1. 시약

합성에 사용한 2,6-TDI, 2,4-TDI, HDI, 4,4'-biphenol은 Tokyo Kasei Chemical Co.의 시약을 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. 2,5-TDI, 1,4-PDI는 Mitsui Toatsu Co.의 시약을 사용하였다. 나머지 시약들은 모두 Aldrich Chemical Co.의 특급시약을 사용하였다.

2-1-2. 기기

^1H NMR 측정은 DMSO- d_6 및 3-(trimethylsilyl)propanesulfonic acid sodium salt(DSS)를 용매 및 내부 표준용액으로 사용하였으며, 일본전자 JNM-GX270 spectrometer을 이용하였다. FT-IR은 Perkin Elmer 1600을 사용하여 KBr pellet 형태로 측정하였다. GPC로 분자량을 측정할 수 없어서 점도계로 측정하였다. 고유점도($[\eta]$) 측정은 Ubbelohde 점도계를 사용하였으며, 30 °C 항온조에 1,1,2,2-tetrachloroethane/phenol(1:1, v/v)을 용매로 사용하여 0.2 g/dL의 원용액으로부터 농도를 변화시켜 측정하였다. 생성물의 액정전이온도를 측정하기 위하여 Mettler 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 변화등을 관찰하여 조사한 광학조직에 의하여 판별하였다.

X-ray Diffractometer(RigakuRINT 4037)에서 Cu K α 의 X-ray를 이용하여 2 θ 에 대한 산란강도의 형태로 시료를 T_i 이상에서 녹인 후, 온도를 달리하여 측정하였다.

열적 안정성을 확인하기 위하여 열무게측정(TG)을 공기 중에서 10 °C/min으로 조사하였다.

2-2. 4,4'-Bis(3-hydroxypropoxy)biphenyl(BP3)의 합성

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 30 mL 및 NaOH 2.12 g(0.053 mol)을 300 mL 삼구플라스크에 넣고 완전히 녹인후 질소 기류 하에서 4,4'-biphenol 3.35 g(0.018 mol)을 넣은 후 80 °C에서 1시간 동안 교반시켰다. 교반이 끝난 후 3-chloro-1-propanol 5 g(0.053 mol)을 천천히 적가하였다. 적가가 끝난 후 반응물을 80 °C에서 20 h 환류시킨 후, 실온까지 냉각시키고 차가운 증류수에 침전시켰다. 침전물을 여과하고 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ /DMF=3/1(v/v)로 재결정하여 얻은 생성물을 60 °C에서 12 h 진공 건조 하였다. 수득률은 4.9 g(90%)이었으며, 녹는점은 201~203 °C였다.

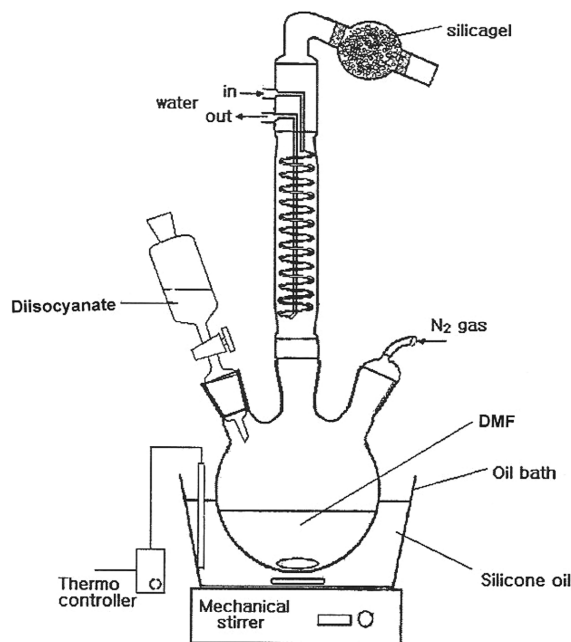


Fig. 1. Schematic diagram of the reactor used for polyurethane synthesis.

^1H NMR 스펙트럼(DMSO- d_6): δ 1.72~1.93(m, 4H, $-(\text{CH}_2)_2-$), 3.54(t, 4H, CH_2OH), 4.01(t, 4H, $-\text{CH}_2\text{OAr}$), 4.05(t, 2H, OH), 6.95(d, 4H, o-phenoxy), 7.48(d, 4H, m-phenoxy). IR 스펙트럼(KBr, cm^{-1}): 3260(OH), 2940 and 2960(CH_2), 1600 and 1490(aromatics), 1240(C-O).

다른 화합물의 ^1H NMR 스펙트럼 결과는 아래에 기술하였다. ^1H NMR(DMSO- d_6): 2,4-TDI/BP3, δ 2.9-3.05(m, 8H), 3.15(m, 3H), 3.24(s, 3H), 5.46-5.82(m, 4H), 6.96(m, 4H), 7.25(m, 3H), 7.47(m, 5H), 8.75(s, 1H), 9.51(s, 1H). 2,6-TDI/BP3, δ 2.5-2.95(m, 8H), 3.12(s, 3H), 5.12-5.26(m, 4H), 6.96(d, 4H), 7.24(s, 3H), 7.48(d, 4H), 8.89(s, 2H). 1,4-PDI/BP3, δ 1.84-2.14(m, 8H), 4.00-4.30(m, 4H), 7.01(d, 4H), 7.35(s, 4H), 7.62(d, 4H), 8.96(s, 2H). HDI/BP3, δ 1.32-1.43(m, 14H), 3.20(m, 4H), 6.88(d, 4H), 7.41(d, 4H), 9.49(s, 2H).

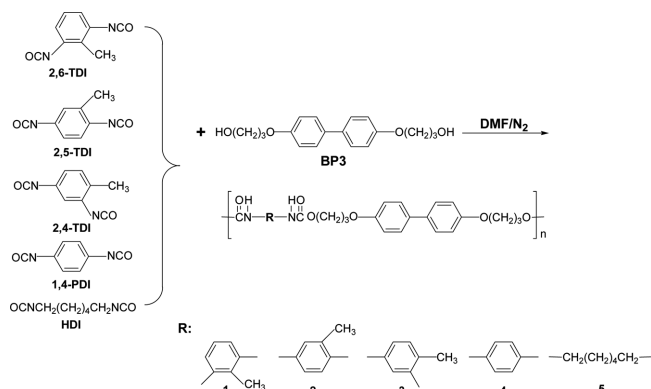
2-3. 폴리우레탄의 합성

폴리우레탄의 대표적인 예로써 2,5-TDI/BP3 합성법은 다음과 같다. Fig. 1과 같은 장치에서 삼구 플라스크에 건조된 DMF 10 mL와 BP3 500 mg(1.66 mmol)을 넣고 질소 기류 하에서 이 용액을 60 °C까지 온도를 올린 후, 2,5-TDI 289 mg(1.66 mmol)을 5 mL의 DMF에 녹여 서서히 주입하고 반응물을 다시 80 °C에서 12 h 동안 반응시켰다. 반응물을 상온으로 냉각시킨 후 과량의 메탄올에 침전시켜 부 반응물을 제거하였다. 생성된 침전물을 여과하여 생성물인 흰색 분말을 얻었으며 이것을 60 °C에서 12 h 동안 진공 건조시켰다. 수득률은 93%였다. ^1H NMR 스펙트럼(DMSO- d_6): δ 1.82-2.11(m, 8H), 2.16(s, 3H), 4.01-4.32(m, 4H), 6.97(d, 4H), 7.28(m, 3H), 7.49(d, 4H), 8.51(s, 1H), 9.52(s, 1H). IR 스펙트럼(KBr, cm^{-1}): 3,287(NH), 1708(C=O).

3. 결과 및 고찰

3-1. 폴리우레탄의 합성 및 구조 확인

폴리우레탄은 다음 Scheme 1에서와 같이 합성하였다. 최종 생성



Scheme 1.

Table 1. Polyaddition Reaction of Five Different Diisocyanates with 4,4'-bis(3-hydroxypropoxy)biphenyl (BP3)^{a)}

Polyurethanes	BP3 mg (mmol)	Diisocyanates mg (mmol)	Yield (%)	[η] ^{b)} dL/g
2,6-TDI/BP3	500(1.66)	289(1.66)	89	0.32
2,5-TDI/BP3	500(1.66)	289(1.66)	93	0.25
2,4-TDI/BP3	500(1.66)	289(1.66)	89	0.27
1,4-PDI/BP3	500(1.66)	266(1.66)	92	0.38
HDI/BP3	500(1.66)	279(1.66)	85	0.14

^{a)}Solvent: DMF; Reaction time: 12hr^{b)}Measured in 1,1,2,2-tetrachloroethane-phenol(1:1 v/v) solution at 30 °C

물 폴리우레탄은 스멕틱 액정성을 가지고 있는 단량체 BP3과 2,6-TDI, 2,5-TDI, 2,4-TDI, 1,4-PDI, 및 HDI의 중부가 반응을 통하여 합성하였다. 생성물의 구조는 FT-IR 및 ¹H NMR 스펙트럼으로 확인하였다. 반응조건, 수득률 및 고유점도는 Table 1에 나타내었다.

최종 생성물들은 FT-IR 및 ¹H NMR에 의해 구조를 확인하였다. FT-IR 스펙트럼에서는, 3,287 cm⁻¹에서 우레탄의 아미드기의 생성에 의한 NH로 인한 신축진동의 흡수 피이크가 나타났다. 2,921 및 2,843 cm⁻¹에서 -CH₂-의 굽힘진동 그리고 1,708 cm⁻¹에서는 아미드의 C=O에 기인하는 신축진동의 흡수 피이크가 나타났다. 보다 정확한 구조는 Fig. 2의 ¹H NMR 스펙트럼으로부터 구조를 확인할 수 있었는데, δ 8.51과 9.52 ppm에서는 우레탄 결합에 해당하는 두개의 N-H에 관한 흡수 피이크가 나타났으며, δ 6.97, 7.28과 7.49 ppm에서 비페닐기 및 페닐기에 해당하는 피이크가 관찰되었으며, δ 4.01과 4.32 ppm에서 -O-에 붙어있는 메틸렌에 해당되는 피이크가,

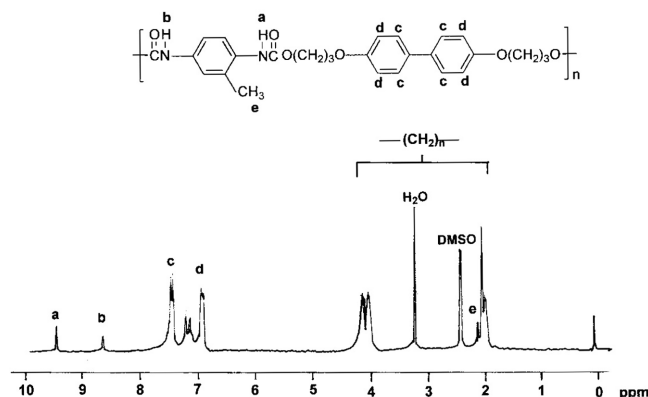
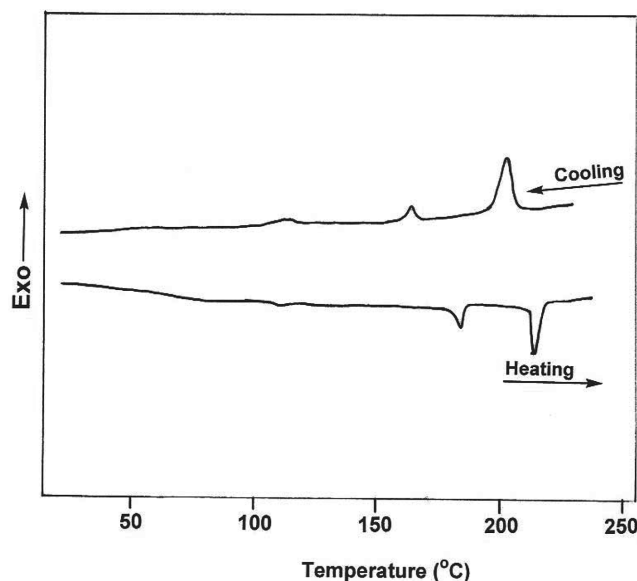
Fig. 2. ¹H NMR spectrum of polyurethane 2,5-TDI/BP3.

Fig. 3. DSC thermogram of BP3 on heating and cooling.

1.82~2.11 ppm에서 나머지 메틸렌 사슬에 해당되는 피이크가 관찰되었으며, δ 2.16 ppm에서는 페닐고리에 붙어 있는 메틸기에 해당하는 흡수 피이크와 수소의 적분비로부터 최종 생성물인 폴리우레탄의 구조를 확인하였으며, 다른 생성물도 이와 같은 방법으로 구조를 확인하였다.

3-2. 폴리우레탄의 액정성 및 열적 특성

합성된 단량체 BP3과 폴리우레탄의 열적 거동은 differential scanning calorimetry(DSC)에 의하여 조사되었고, 광학구조는 편광 현미경으로 관찰하였다. BP3의 열적 거동에 관한 DSC 열분석도에서 가열과 냉각시 유리전이온도(T_g)와 각각 두 개의 피이크를 보여 주었다(Fig. 3). 가열시 113 °C에서 T_g에 해당하는 피이크가 관찰되었으며 182 °C에서는 고체결정에서 액정전이에 해당하는 피이크를 보여주었고 211 °C에서는 액정에서 등방성액체 전이온도에 해당하는 하는 흡열 피이크를 보여 주었다. 냉각시에도 115 °C에서는 T_g에 해당하는 피이크가 관찰되었으며 두 개의 발열 피이크를 보여 주고 있는데, 201 °C에서 나타난 피이크는 등방성 액체에서 액정 전이에 해당하는 피이크이고, 164 °C에서 나타난 피이크는 액정에서 고체결정 전이에 해당하는 피이크이다. 즉, BP3은 가열 및 냉각시에 액정상을 형성하는 쌍방성 액정이었다. 이러한 현상은 편광현미경으로 관찰 할 수 있었으며, 스멕틱 구조를 갖는 열방성 액정임을 확인 할 수 있었다.

합성한 폴리우레탄의 냉각시 DSC 열분석 결과를 Fig. 4(a-e)에 나타내었다. 2,4-TDI/BP3은 냉각 시에 237 °C와 223 °C에서 두 개의 발열 피이크가 나타났으며, 이들은 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 피이크 및 액정에서 고체전이에 해당하는 피이크로 확인되었다(Fig. 4a). 2,5-TDI/BP3(Fig. 4b)에서는 253 °C에서 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 피이크와 237 °C에서 액정에서 고체전이에 해당하는 피이크를 확인할 수 있었다. 2,6-TDI/BP3에서는 등방성액체에서 액정전이에 해당하는 것과 액정에서 고체전이에 해당하는 피이크가 260 °C, 251 °C에서 관찰되었으며, 120 °C에서는 잘 알 수 없는 작은 피이크가 확인되었다(Fig. 4c). 그리고 HDI/BP3에서는 냉각시

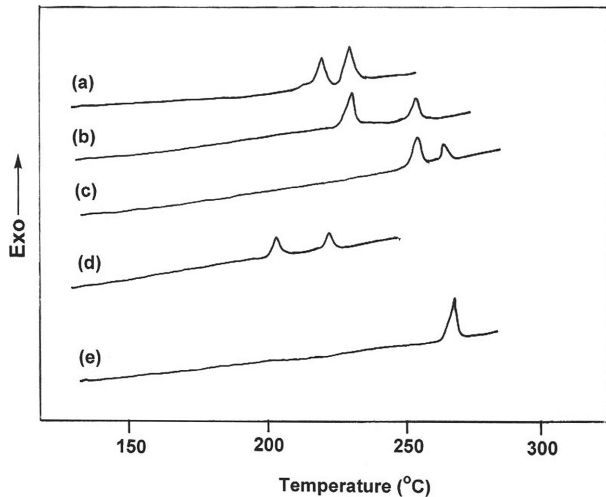


Fig. 4. DSC thermograms of polyurethanes on cooling scan: (a) 2,4-TDI/BP3, (b) 2,5-TDI/BP3, (c) 2,6-TDI/BP3, (d) HDI/BP3, (e) 1,4-PDI/BP3. The cooling rate was 10 °C/min.

227 °C에서 등방성 액체에서 액정전이에 해당하는 피이크와 211 °C에서 액정에서 고체결정에 해당하는 피이크를 보여 주었다(Fig. 4d). 그러나 1,4-PDI/BP3(Fig. 4e)에서는 냉각 시에 264 °C에서는 등방성 액체에서 고체결정에 해당하는 피이크만 보여 주는 것으로 봐서 액정이 아님을 알 수 있었고, 편광현미경상에서도 액정상을 전혀 관찰할 수 없었다. 폴리우레탄의 열적거동에 대하여 DSC와 편광현미경을 사용하여 조사한 결과를 Table 2에 나타내었다.

폴리우레탄을 가열 시 열적 성질을 조사한 결과 2,4-TDI/BP3에서 225 °C와 244 °C, 2,6-TDI/BP3에서는 236 °C 및 255 °C에서 그리고, 2,5-TDI/BP3는 225 °C와 246 °C에서 용점에 해당하는 두 개의 흡열 피이크를 보여 주었다. 이것은 고체에서 등방성 액체로의 전이에 해당하는 피이크로서, 고체에서 액정전이에 해당하는 전이 피이크는 관찰되지 않았다. 즉, 이들 폴리우레탄들은 가열 시에 액정상을 형성치 못하다가 냉각 시에 액정상을 형성하는 단방성 액정으로 확인되었다. 그러나 HDI/BP3에서는 210 °C 및 228 °C에서 고체결정에서 액정으로 전이에 해당하는 피이크와 액정에서 등방성 액체로의 전이에 해당하는 두 개의 흡열 피이크를 보여 쌍방성 액정임이 확인되었다. 최근에, MacKnight 및 Lee는 2,4-TDI, 2,5-TDI, 2,6-TDI와 여러 종류의 디올을 공중합 할 경우 혼합비에 따라서 단방성 및 쌍방성 액정을 나타냄을 보고하였다[11,15]. 이것은 구조적으로 치환된 메틸기 및 유연 격자가 액정성의 안정성에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 편광현미경으로도 확인할 수 있었으며, 또한, 이들의 액정상은 모두 네마틱상임을 확인할 수 있었다. 그러나 1,4-

PDI/BP3은 253 °C 및 273 °C에서 흡열에 관한 두 개의 피이크를 보여주는데 이는 가열 시에 고체결정에서 등방성액체로의 전이만 보여주었으며, 냉각 시에 264 °C 등방성 액체에서 고체결정으로의 전이에 해당하는 하나의 발열 피이크만을 보여 주는 것으로 봐서 액정이 아님을 알 수 있었고, 편광현미경에서도 액정상을 전혀 확인할 수 없었다.

폴리우레탄이 형성하는 액정상의 종류 및 열전이 과정은 가열만이 부착된 편광현미경을 사용하여 광학구조로부터 판별하였다. 가열 시 2,4-TDI/BP3, 2,5-TDI/BP3, 2,6-TDI/BP3, 1,4-PDI/BP3에서는 어떠한 종류의 액정상도 형성하지 않았다. 그러나 1,4-PDI/BP3를 제외한 나머지 폴리우레탄에서는 냉각 시에는 액정 영역에서 시료를 살짝 문질러주어 외부 응력을 가하면 네마틱상 액정상이 나타났으며, HDI/BP3에서는 가열 및 냉각시 모두 액정상을 나타내는 쌍방성 액정이 관찰되었다. 따라서 이들의 구조와 액정성간의 상관관계를 살펴본 결과 1,4-PDI/BP3을 제외한 나머지 폴리우레탄에서는 쌍방성 혹은 단방성 액정이었다. 즉, 페닐에 메틸 치환기가 도입되지 않은 1,4-PDI/BP3에서는 액정을 형성하지 못하였다. 그러나 메틸 치환기가 도입된 나머지 폴리우레탄에서는 rigid core에 대한 유연성을 부가하므로 녹는점을 낮추고, 안정된 분자 배열을 유지시켜 액정형성에 도움을 주는 것으로 생각되며, 단방성 액정 형성을 가능케 하였고 구조적으로 유연격자를 도입시킨 HDI/BP3에서는 쌍방성 액정이 관찰되었다.

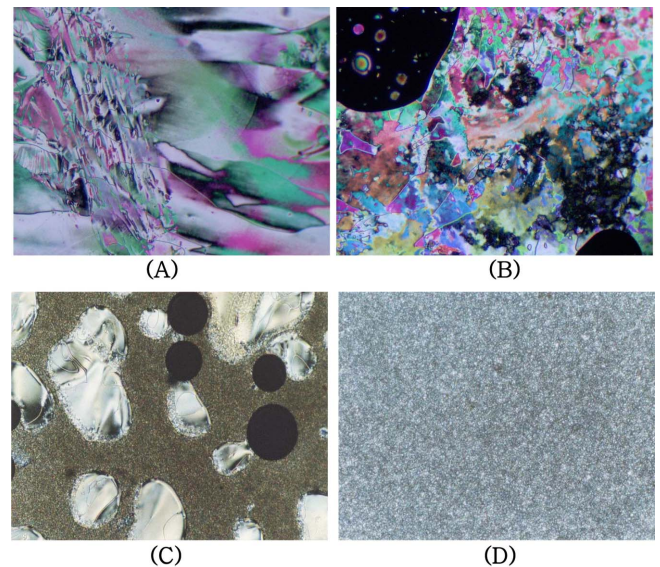


Fig. 5. Optical microscopic textures of (A) BP3 at 190 °C, (B) HDI/BP3 at 218 °C, (C) 2,4-TDI/BP3 at 230 °C, and 2,6-TDI/BP3 255 °C on cooling.

Table 2. Thermal Properties of Polyurethane^{a)}

Polyurethane	Phase Transition temperature 2nd cooling						Phase transition temperature 2nd heating					
	T_{L-LC} °C	T_{L-C-K} °C	T_{L-K} °C	ΔH_{L-LC} J/g	ΔH_{L-C-K} J/g	T_g^b °C	T_{m1} °C	T_{m2} °C	T_{L-C} °C	ΔH_{m1} J/g	ΔH_{m2} J/g	ΔH_L J/g
2,6-TDI/BP3	260	251	-	9.2	19.8	93	236	255	-	4.5	23.3	-
2,5-TDI/BP3	253	237	-	10.4	22.3	96	225	246	-	23.1	20.4	-
2,4-TDI/BP3	237	223	-	19.0	12.1	95	225	244	-	13.6	34.0	-
1,4-PDI/BP3	-	-	264	-	-	99	253	273	-	5.0	40.8	-
HDI/BP3	227	211	-	7.5	8.2	76	210	-	228	9.0	-	10.4

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

^{b)}Determined in the first heating scan of DSC

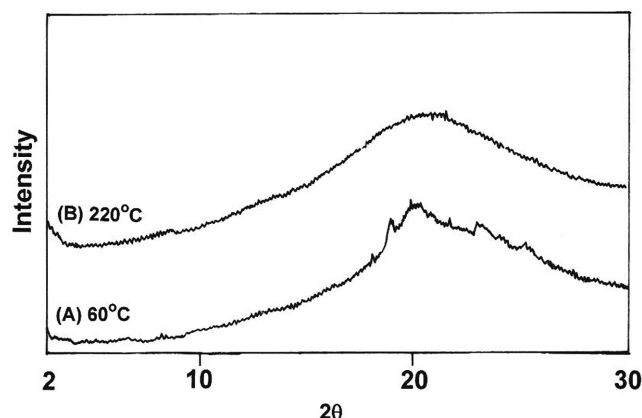


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of HDI/BP3 taken at different temperatures on the cooling scan.

Fig. 5는 4 및 Table 2에 나타나는 액정상의 전이온도 구간에서 편광현미경으로 관찰한 단량체 BP3(A)과 중합체 HDI/BP3(B) 2,4-TDI/BP3(C) 2,6-TDI/BP3(D)의 액정 사진을 나타내고 있다. BP3는 냉각 시 관찰한 결과 focal-conic 구조를 갖는 스멕틱 구조를 보였으며, HDI/BP3, 2,4-TDI/BP3, 2,6-TDI/BP3의 경우 냉각 시 액정 영역에서 시료를 살짝 문질러주어 외부 응력을 약간 가했을때 모두 네마틱 상을 형성하였다[15,18,19]. 즉 페닐에 메틸기 및 유연격자를 도입시킨 폴리우레탄에서는 강직 부분에 유연성을 부가하므로 안정한 분자배열을 유지시켜 액정형성에 도움을 주는 것으로 판단된다.

Fig. 6는 냉각 과정에서의 HDI/BP3에 대한 X-ray 회절 곡선을 보여주고 있다. 60 °C(A)에서는 결정영역에 해당하는 날카로운 회절 패턴이 관찰 되었다. 그리고 220 °C(B)에서의 회절 곡선의 결과를 보면 $2\theta=20^\circ$ 부근에서 네마틱에 관련된 회절 패턴이 관찰되었고, 소각 부분에서는 아무런 패턴이 보이지 않았다. 이상의 결과로부터 네마틱 구조의 액정상이 형성됨을 알 수 있었다.

폴리우레탄의 열적 안정성을 조사하기 위하여 중량 감소 5%에 관한 것을 TG로 측정하였다. 페닐에 메틸 치환기가 도입된 2,4-TDI/BP3, 2,5-TDI/BP3와 2,6-TDI/BP3는 300 °C, 321 °C와 329 °C에서 열분해가 일어났으며, 페닐에 메틸 치환기가 도입되지 않은 1,4-PDI/BP3에서는 분해온도가 348 °C로서 열적 안정성이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 치환기가 없고 유연 격자만 가지고 있는 HDI/BP3에서는 열분해 온도가 288 °C로서 오히려 다른 폴리우레탄보다 낮은 열적 안정성을 보였다. 이러한 것은 구조적으로 메틸 치환기 및 유연격자가 열적 안정성에 기여하는 것이 확인되었다.

4. 결 론

새로운 형태의 액정폴리우레탄을 합성하여 구조 확인 및 액정상의 열안정성에 관하여 조사한 결과 단량체 BP3는 가열 및 냉각 시 액정상을 형성하는 쌍방성 액정이었다. 폴리우레탄은 페닐에 메틸 치환기가 도입되지 않은 1,4-PDI/BP3의 경우 액정상을 형성하지 못하였지만 치환기로서 메틸기가 도입된 것은 냉각 시에만 액정상을 형성하는 단방성 액정을 관찰할 수 있었다. 그리고 구조적으로 유연 격자를 도입시킨 HDI/BP3에서는 쌍방성 액정이 관찰되었다. 이와 같은 현상은 치환기를 가진 분자 형태가 액정의 열안정성 형성에 관여하기 때문이라고 판단된다.

참고문헌

- Collings, P. J., "Liquid crystals, Princeton University Press," pp. 3-23(1990).
- Collings, P. J. and Hird, M., "Introduction to Liquid crystals, Taylor & Francis Ltd," pp. 3-23(1997).
- Jin, J. I., Antoun, S., Ober, C. and Lenz, R. W., "Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters with Rigid or Flexible Spacer Groups," *Polym. J.*, **12**, 132(1980).
- Uryu, T. and Kato, T., "Solid-State Cross polarization/Magic Angle Spinning ^{13}C NMR Study of Thermotropic Aromatic Polyester Containing a Flexible Spacer in The Main Chain," *Macromolecules*, **21**, 378(1988).
- Sun, S. J., Cheng, H. P., Chang, T. C. and Chang, C. H., "Studies on The Thermotropic Liquid Crystalline Polycarbonates," *Eur. Polym. J.* **31**, 825(1995).
- Lee, H. S., Jung, W. H., Kim, W. N. and Hyun, J. C., "Properties of Blends of Polycarbonate and Thermotropic Liquid Crystalline Polymer," *Polym(Korea)*, **29**, 813 (1996).
- Penczek, P. K. C., Szczepaniak, F. B. and Rudnik, E., "Synthesis and Properties of Liquid Crystalline Polyurethanes," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1211(1993).
- Kricheldorf, H. R. and Awe, J., "Nematic Polyurethanes derived from 4,4'-Dihydroxybiphenyl and 4,4'-Bipiperidine, Ethylene-4,4'-bipiperidine or Trimethylene-4,4'-bipiperidine," *Makromol. Chem.*, **190**, 2579(1989).
- Iimura, K. N., Koide, H. and Takeda, M., "Syntheses of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers," *Makromol. Chem.*, **182**, 2569 (1981).
- Tanaka, M. and Nakaya, T., "Liquid Crystalline Polyurethanes," *Makromol. Chem.*, **187**, 2345(1986).
- Stenhouse, P. J., Valles, E. M., Kantor, S. W. and MacKnight, W. J., "Thermal and Rheological Properties of a Liquid-Crystalline polyurethane," *Macromolecules*, **22**, 1467(1989).
- Lee, J. B., Kato, T., Yoshida, T. and Uryu, T., "Synthesis and Liquid Crystalline Properties of Thermotropic Polyurethanes Prepared from 1,4-Diisocyanates and 4,4'-Bis(ω -hydroxyalkoxy)biphenyls," *Macromolecules*, **26**, 4989(1993).
- Lee, J. B., Kato, T., Ujiie, S., Iimura, K. and Uryu, T., "Thermotropic Polyurethanes Prepared from 2,5-Tolylene Diisocyanates and 1,4-Bis-(hydroxyalkoxy)benzenes Containing No Mesogenic Unit," *Macromolecules*, **28**, 2165(1995).
- Lee, J. B., Kato, T. and Uryu, T., "Synthesis and Thermotropic Properties of polyurethanes Prepared from 2,5-Tolylene Diisocyanate and 2,6-Bis(ω -hydroxyalkoxy)naphthalenes," *Polymer. J.*, **27**, 664(1995).
- Lee, D. J., Lee, J. B., Koide, N., Akiyama, E. and Uryu, T., "Liquid Crystallinity of Thermotropic Para-Type Home- and Copolyurethanes containing Biphenylene Mesogen and Their Blends," *Macromolecules*, **31**, 975(1998).
- Lee, J. B. and Song, J. C., "Synthesis and Characterization of Main-Chain Liquid Crystalline Polymers Coining Amide Group," *J. Ind. Eng. Chem.*, **4**, 140(1998).
- Jeong, H. M., Lee, J. B., Lee, S. Y. and Kim, B. K., "Shape Memory Polyurethane Containing Mesogenic Moiety," *J. Materials Sci.*, **35**, 279(2000).
- Lee, J. B., "Thermal Properties of Liquid-Crystalline Polyure-

- thanes Containing Biphenylene Mesogenic Units," *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 338(2000).
19. Lee, J. B., "The Effect of Substituents on the Liquid Crystalline Behavior of Polyurethanes," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 649 (2001).
20. Lee, J. B., Lee, K. H., Kang, B. C. and Lee, D. J., "Synthesis and Characterization of Thermotropic Liquid Crystalline polymerization," *Elasto. and Comp.* **44**(3), 329-335(2009).
21. Lee, J. B., Kang, B. C., Lee G. C. and Lee, D. J., "Synthesis and Characterization of New Main Chain Liquid Crystalline Coumarin Compound with Ester Moiety," *Elasto. and Comp.* **44**(4), 416-422(2009).