

폴리스티렌이 그래프트된 액정 공중합체의 합성

안 태 완[†] · 오 명 환 · 이 상 원^{*} · 하 영 철^{**}

서울대 공업화학과, ^{*}숭실대 화학공학과, ^{**}동부화학(주) 연구소

(1995년 2월 6일 접수)

Synthesis of Liquid Crystalline Copolyester Grafted with Polystyrene

Tae Oan Ahn[†], Myung-Hwan Oh, Sang Won Lee^{*}, and Young Chul Ha^{**}

Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

^{*}Department of Chemical Engineering, Soong Sil University, Seoul 156-743, Korea

^{**}R & D Dep., DongBu Chemistry Co., Ltd., Ulsan 680-110, Korea

(Received February 6, 1995)

요 약 : 폴리스티렌 (PS)과 액정 중합체의 블렌드시 상용화제로의 용용을 목적으로, 한쪽 말단에 두개의 hydroxy기를 갖는 polystyrene macromonomer (PSM)와 terephthaloyl chloride (TPC), 4,4'-dihydroxy- α,ω -diphenoxydecane (DHDP)을 반응시켜 PS가 그래프트된 폴리에스테르 액정 중합체 (LCP-*g*-PS)를 합성하였다. 수평균분자량이 6,000인 PSM을 사용하여 PS의 함량을 0, 25, 50, 75, 85, 그리고 100 wt%인 그래프트 공중합체들을 합성하였으며, 이들의 열적 성질을 시차 열분석과 열중량 분석으로 조사하고 편광 현미경을 이용하여 이들의 광학적 성질을 관찰하였다. PSM이 도입된 그래프트 공중합체의 대부분에서 액정성이 관찰되었으나 PSM함량이 85 wt%에 이르면 메소상을 형성하지 못하였다. 용융 온도와 등방성화 온도는 PSM의 함량이 증가할수록 저하되었으며, 열안정성도 감소하였다.

Abstract : Thermotropic liquid crystalline copolyesters (LCP-*g*-PS) were synthesized by solution polycondensation of diol-terminated polystyrene macromonomer (PSM) and 4,4'-dihydroxy- α,ω -diphenoxydecane (DHDP) with terephthaloyl chloride (TPC). The molecular weight of PSM was 6,000 and the content of styrene grafts in graft copolyester was varied. These liquid crystalline polymers were prepared to be used as a fiber-reinforcing material for flexible chain thermoplastics like polystyrene. The thermal properties of the polymers were investigated by differential scanning calorimetry and thermogravimetry. A polarizing microscope equipped with a hot stage was used for the determination of the LC texture. The thermal behaviors indicated that the majority of the prepared graft copolyesters exhibited LC originated from LC main chain. The melting temperature decreased with increasing styrene macromonomer content. The clearing temperature were not observed for the graft copolymer with the grafts content of over 75 wt%. Thermal stability of the polymers decreased with increase of polystyrene grafts content.

Keywords : thermotropic LCP, polystyrene macromonomer, graft copolymer.

서 론

액정 중합체를 이용한 *in-situ* 고분자 복합재료가 뛰어난 물성을 갖기 위해서는 액정 중합체가 열가소성 매트릭스 수지 안에서 섬유상을 이루며 고르게 분산되는 모폴로지를 형성하도록 해야 한다. 섬유상이 매트릭스 수지에 고르게 분산되기 위해서는 두 고분자 사이의 계면 접착력이 필요하며 이의 향상을 위해서 액정 중합체에 유연쇄를 도입하거나 매트릭스 수지와 같은 관능성기를 도입하는 방법, 반응성 압출 방법, 제 3의 성분을 첨가하는 방법 등이 제시되고 있다.^{1,2}

일반적으로 서로 다른 구조의 세그먼트로 구성되어 있는 블록이나 그래프트 공중합체는 미세상으로 분리된 이중상 구조로 되어 있어 독특한 기계적 특성과 물리적 특성을 나타낸다. 액정 중합체에 이러한 그래프트 기술을 응용하게 될 경우 액정 중합체와 그래프트 폴리머의 양 특성을 모두 갖는 소재가 개발될 수 있으리라 예측할 수 있다.^{3,4} 매트릭스의 성분과 같은 고분자 사슬을 그래프트 시킨 액정 공중합체를 매트릭스 수지와 블렌드할 경우 액정 중합체에 의한 섬유 보강제적 효과와 그래프트 폴리머에 의해 분산이 향상되는 효과를 통해 분자 수준의 복합재료를 제조할 수 있다. Heitz 등은 방향족 액정 폴리에스테르에 폴리스티렌을 그래프트시켜 중합체의 액정성을 관찰하였고, 이의 분자 복합체 (molecular composite)에 대한 응용을 시도하였다.³

본 연구에서는 유연쇄가 있는 폴리에스테르 액정 주사슬에 폴리스티렌 사슬을 그래프트 길이와 수의 조절이 가능한 마크로모노머 방법을 이용해서 조성을 달리하여 그래프트 액정 공중합체를 합성하고 이들의 액정상 형성 여부와 폴리스티렌의 함량이 열적 성질에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

시 약. Hydroquinone (HQ)(Hayashi, EP)은 아세톤에 재결정하여 정제한 후 사용하였으며, 1,10-

-dibromodecane (DBD)(Fluka, GR), terephthaloyl chloride (TPC)(Fluka, GR) 및 polystyrene macromonomer (PSM)로 사용한 일본 동경화성의 HS-6 ($\bar{M}_n=6,000$)은 특급시약을 그대로 사용하였다.

1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE)(Fluka, EP)은 molecular sieve를 사용하여 수분을 제거한 후 사용하였으며, pyridine (Junsei, EP)은 barium oxide 존재하에서 분별증류하여 사용하였고 메탄올은 공업용을 증류하여 사용하였다. 아세톤, 에탄올, petroleum ether, sodium dithionite, sodium hydroxide, 및 황산 등은 일급 또는 특급시약을 그대로 사용하였다.

4, 4'-Dihydroxy- α, ω -diphenoxydecane 합성.⁵ 95% 에탄올 300 mL에 sodium dithionite 0.3 g을 1L 3구 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소로 치환하였다. 여기에 HQ 1.54 mol을 용해시킨 다음, DBD 0.154 mol을 격렬히 저어주면서 첨가하였다. 3구 플라스크에 환류용축기를 부착하고, 반응 용액을 환류시키면서 95% 에탄올 150 mL에 KOH 25.6 g을 녹인 용액을 천천히 첨가하였다. 다시 반응물을 5시간 동안 환류시키고 20℃로 냉각시킨 다음 30% 황산 300 mL를 첨가하였다. 여기에 95% 에탄올 600 mL을 혼합물에 첨가하고 부반응물을 제거하기 위해 뜨거운 상태에서 거른 다음, 여과지 위에 남은 고체 잔존물에 다시 뜨거운 에탄올을 부어 여과하였다. 최종적으로 걸러진 고체 잔존물은 버리고, 투과한 여과액을 500 mL 플라스크에 옮긴 후 감압 하에서 용액의 90% 이상을 증발시켜 결정체를 얻었다.

여기에 과량의 증류수를 부어 세척하고 여과한 후 50℃에서 24시간 진공 건조시켰다. 이 물질을 다시 petroleum ether로 세척하고 80% 에탄올에 재결정시킨 후 50℃에서 3일 동안 진공 건조하여 순수한 4,4'-dihydroxy- α, ω -diphenoxydecane (DHDD)를 얻었다.

중합체의 합성. 폴리스티렌이 그래프트된 폴리에스테르 액정공중합체 (LCP-*g*-PS)는 다음과 같이

합성하였다. 300 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 용매인 TCE를 넣고서 TPC ($p+q$) mol을 칭량하여 투입한 후, 질소로 치환시키고 천천히 교반하면서 고루 현탁시켰다. 다른 삼각 플라스크에 용매인 TCE를 넣고 PSM p mol과 pyridine ($3 \times p$) mol을 완전히 녹이고, 이 용액을 앞의 플라스크에 적하 깔대기를 사용하여 서서히 20여분 동안 적하시킨 다음, 혼합 용액을 상온에서 1시간 반응시킨 후 서서히 온도를 올려 60°C를 유지하면서 질소 분위기하에서 12시간 동안 반응시켰다. 그리고 TCE 용매에 DHDD q mol과 pyridine ($q \times 3$) mol을 60°C 정도에서 완전히 용해시킨 용액을 준비하고, 이를 적하깔대기를 사용하여 앞의 반응조에 20여분만에 걸쳐 적하시킨 다음 온도를 60°C로 올려 48시간 동안 축중합시켰다. 생성된 중합체를 과량의 메탄올에 침전시켜 여과하고 이를 다시 아세톤과 뜨거운 증류수로 수차례 세척한 후 60°C의 진공 오븐에서 72시간 동안 건조하였다. 단일 액정 중합체 (LCP)는 중간체의 합성 단계를 제외하고 위 방법과 동일하게 합성하였다.

분석.

적외선 분광분석: 시료를 0.1 mm 두께의 KBr 펠렛으로 제조하여 측정하였다. 기기는 Perkin Elmer사의 FT-IR 1780을 사용하여 측정하였다.

핵자기공명 분석: 시료를 가루로 만들어 0.1 g/mL의 농도로 170°C에서 DMSO- d_6 에 녹인 후 NMR chamber를 170°C로 유지하면서 측정하였다. 기기는 Jeol사의 JNM-EX90 FT-NMR을 사용하였다.

시차 주사 열분석: 분말 상태의 시료 9 ± 0.5 mg을 알루미늄 팬에 넣어 Perkin Elmer사의 DSC-4를 사용하여 질소 분위기하에서 측정하였다. 300°C에서 2분간 열처리하여 열이력을 동일하게 한 다음, 30°C까지 최대 강온속도로 내린 후 다시 20°C/min으로 300°C까지 가열하여 승온곡선을 얻었다. 그 다음 20°C/min의 강온속도로 20°C까지 냉각하면서 강온곡선을 얻었다.

열중량 분석: 분말 상태의 시료 10 ± 1 mg을 알루미늄 crucible에 넣어 질소 분위기하에서 승온속

도 20°C/min로 30°C에서 700°C까지 측정하였다. 기기는 Perkin Elmer사의 TGS-2를 사용하여 측정하였다.

편광 현미경 관찰: 분말 상태의 소량의 시료를 슬라이드 글라스와 커버 글라스 사이에 놓은 후 heating stage 위에서 온도를 올리면서 편광 현미경 (Leitz, Laborlux 12 pol)을 이용하여 중합체의 광학적 구조를 관찰하였다.

결과 및 고찰

4,4'-Dihydroxy- α, ω -diphenoxydecane의 합성. 생성된 DHDD의 특성을 시차 열분석 (DSC), 핵자기 공명분석 (NMR), 적외선 분광분석 (IR)으로 확인하였다. DSC 열분석에 의한 화합물의 융점은 153-154°C로 문헌치와 일치하였다.⁵ IR의 특성 피크인 O-H기와 C-O기의 신축진동이 각각 3350과 1230 cm^{-1} 에서 나타났으며, NMR 분석에서는 O-H기의 H가 8.9 ppm, 방향족 H가 6.6 ppm, $-\text{OCH}_2-$ 의 H가 3.8 ppm 그리고 나머지 $-\text{CH}_2-$ 의 H가 1.1-1.9 ppm에서 관찰된 것으로 보아 원하는 화합물임을 알 수 있었다.

그래프트 공중합체의 합성. 일반적으로 그래프트 공중합체는 각 구성 성분의 양 특성을 모두 나타낼 수 있는 독특한 구조로 되어있다. 그래프트 공중합체를 제조하는 방법으로는 선형 고분자 사슬에 자유 라디칼을 부여해 부분적으로 활성을 시킨 후 비닐 모노머를 반응시키는 방법 등이 있으나, 이와 같은 방법으로 제조할 경우, 조성의 불균일 정도가 비교적 크며, 호모폴리머의 부생을 억제하기가 어려운 단점이 있다. 축합제 그래프트 공중합체 합성 방법으로는 말단에 관능기를 갖는 마크로모노머를 이용해 그래프트시키는 방법이 있다. 이와 같은 방법을 이용하면 그래프트 효율을 높일 수 있으며, 호모폴리머의 부생을 억제할 수 있다. 또한 보다 명확한 구조와 조성의 그래프트 공중합체를 합성할 수 있다.⁶

그래프트 공중합체의 합성 반응은 다음 Fig. 1과 같다.

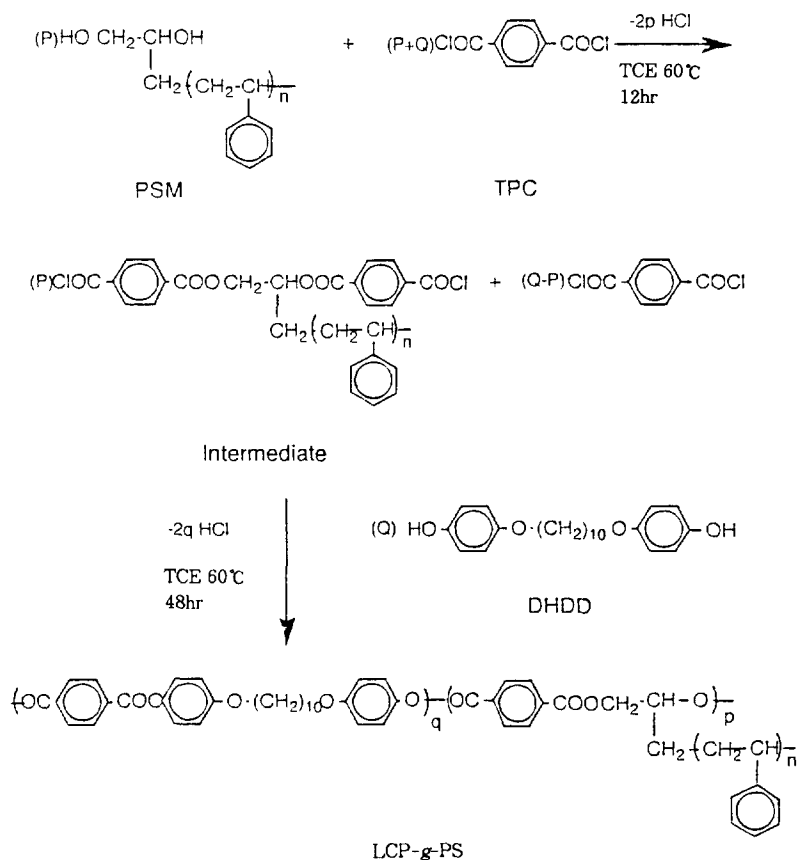


Fig. 1. Synthesis of LCP-*g*-PS.

그래프트 공중합체의 합성은 저온 용액 중합법으로 반응시켰으며 반응은 두 단계로 진행된다. 본 실험에서는 먼저 TPC와 PSM을 충분히 반응시켜 양 말단에 $-COCl$ 기가 확보된 중간체를 합성한 다음 이를 TPC와 DHDD와 함께 반응시킴으로써 랜덤 공중합체를 합성하였다. 여기서 생성되는 HCl 은 $pyridine$ 을 사용하여 염의 형태로 제거하였다.

그라프트 공중합체는 Table 1에서 보는 바와 같이 중합체 내의 PSM의 함량을 0, 25, 50, 75, 85, 및 100 wt% 로 변화시킨 6종류를 합성하였다. 합성한 그라프트 공중합체의 수율은 85% 이상이었으며 소량의 저분자량은 아세톤을 사용하여 추출 제거하였다. 일반적으로 폴리에스테르와 같은 강직쇄 액정 중합체의 경우 용매의 선택에 많은 제약을 받는다. 한

성한 그래프트 공중합체는 상온에서 여러 종류의 탄화수소 용매에 용해되지 않았으며, TCE/phenol

Table 1. Characteristics of LCP-*g*-PS

Designation	Polystyrene Macromonomer Content				Yield (%)	[η] ^b (dL/g)
	Feed wt %	Feed mol %	Observed ^a wt %	Observed mol %		
LCP	—	—	—	—	95	0.25
LS-6-25	25	3.1	23	2.7	89	0.30
LS-6-50	50	8.8	48	8.2	87	0.23
LS-6-75	75	23.8	72	20.9	85	0.20
LS-6-85	85	40.0	80	30.2	87	0.19
LS-6-100	100	100.0	—	—	85	0.16

* Data obtained from FT-IR calibration curve.

^b Intrinsic viscosity measured at a concentration of 0.2g/dL in TCE/phenol (6/4) cosolvent at 50°C.

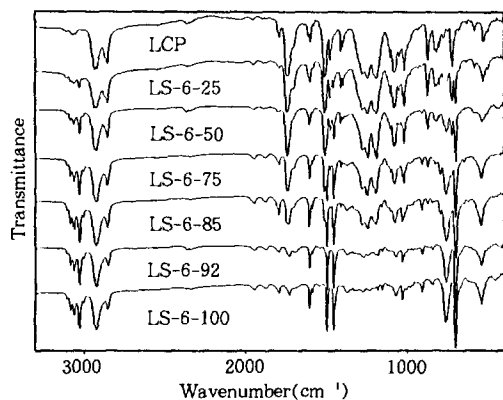


Fig. 2. FT-IR spectra of LCP-g-PS.

(60/40 wt%)의 혼합 용매 중에서 50℃ 이상의 온도에서 장시간 가열할 경우 용해되었다. TCE/phenol을 용매로 측정한 중합체의 고유점도는 0.16 dL/g에서 0.3 dL/g 범위였으며 중합체 내의 PSM 함량 증가에 따라 감소하는 경향을 보인다.⁴

합성한 중합체의 구조 분석을 위해 IR 분석과 NMR 분석을 행했으며 이의 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2의 IR 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 LS-6-50의 흡수 스펙트럼상에서 C=O의 신축진동에 해당하는 피이크가 1742 cm⁻¹에서 관찰되었고 C-O의 신축진동에 해당하는 피이크가 1190-1274 cm⁻¹에서, 폴리스티렌의 페닐 고리의 C-H 굽힘 진동에 의한 특성 피이크가 700 cm⁻¹에서 나타남으로써 그래프트 공중합체의 합성을 확인할 수 있었다.

Fig. 3의 NMR 스펙트럼을 보면 그래프트 공중합체 중 액정 중합체의 페닐렌 고리에 해당하는 수소핵의 피이크가 8.0과 8.2 ppm 부근에서 관찰되며, PS의 중의 페닐 고리에 존재하는 6.9-7.2 ppm 사이의 meta, para 수소 피이크, 6.6 ppm 부근의 ortho 수소 피이크, 액정 주사슬내 메틸렌기의 피이크가 3.7-4.0 ppm 부근에서 나타남으로써 그래프트 공중합체의 특성 피이크를 알 수 있었다.

합성한 LCP-g-PS의 조성은 호모 LCP와 PSM의 물리적 혼합물을 제조하여 이들의 카르보닐 특성 피이크와 페닐기의 특성피이크의 흡광도 비를 구하여 얻은 검량곡선과 비교하여 분석하였다 (Table 2).

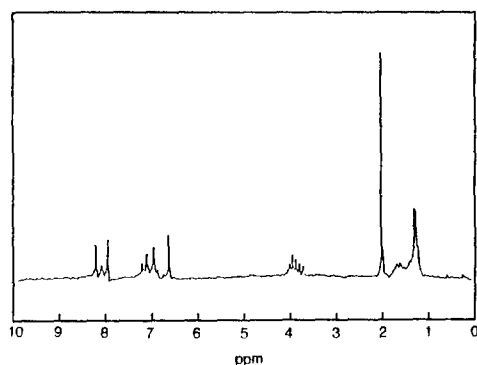


Fig. 3. FT-NMR spectrum of LS-6-25.

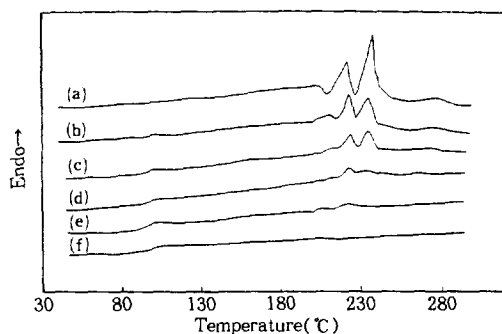


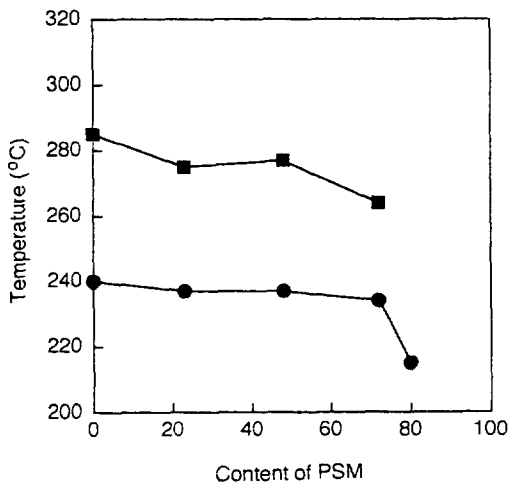
Fig. 4. DSC thermograms obtained on heating of LCP-g-PS; (a) LCP, (b) LS-6-25, (c) LS-6-50, (d) LS-6-75, (e) LS-6-85, and (f) LS-6-92.

열적 전이 거동. 합성한 중합체의 열적 성질을 알아보기 위해 시차 열분석을 행하였으며 승온시의 thermogram을 Fig. 4에 나타내었다.

대부분의 중합체의 승온 곡선에서 메소젠 단위가 유연 격자를 통해 연결된 폴리에스테르 액정의 거동에서 나타나는 전형적인 다중 흡열 피이크를 관찰할 수 있다. 이러한 다중 피이크가 생기는 현상은 중합체가 근본적으로 다른 여러가지의 결정형태를 가질 때 나타나는 결정상-결정상 전이, 메소상-메소상 전이 또는 결정의 크기와 완전함의 차이가 DSC 주사시에 변화하여 나타나는 결정상-결정상 전이 등에 기인한다고 보고되고 있다.⁷⁻¹¹ 본 실험에서는 여러 흡열 피이크 중 가장 높은 온도를 나타내는 전이점을 결정 상태에서 액정 상태로 전이하는 온

Table 2 Thermal Properties of LCP-*g*-PS

Designation (PS phase)	T_g	T_m	T_{n-i}	T_{mc}	T_{i-n}	ΔT^n
LCP	—	240	285	223	280	45
LS-6-25	95	237	275	219	274	38
LS-6-50	95	237	277	216	273	40
LS-6-75	93	234	264	200	257	30
LS-6-85	93	215	—	175	—	—
LS-6-100	93	—	—	—	—	—

^a $\Delta T = T_{n-i} - T_m$ (LC range).

Fig. 5. Effect of PSM content on T_m (●) and T_{n-i} (■).

도인 녹는점 (T_m)으로 취하였으며 비등방성 액정이 등방성화 액체로 변하는 온도 (T_{n-i}), 유리 전이 온도 (T_g) 등의 열적 거동의 결과를 Table 2와 Fig. 5에 나타내었다.

PS의 함량이 증가할수록 T_m 과 T_{n-i} 는 완만하게 감소하는 경향을 보였으며, 흡열 피크의 모양이 완만해지며 그 면적도 감소하는 경향을 알 수 있다. 이러한 현상은 그래프트된 PSM이 폴리에스테르 액정 주쇄의 규칙성을 파괴하여 결정 형성을 방해하는 것에 기인한다. 그래프트 함량이 85% 이상인 LCP-*g*-PS은 다른 중합체에서 보이는 235°C 부근의 용융 흡열 피크와 T_{n-i} 가 사라진 것을 관찰할 수 있다. PSM의 함량이 85%인 LS-6-85는

SM에 의하여 주쇄의 이차원적 배열이 제한받아 메소상의 형성이 어려워지며 주로 불완전한 3차원 결정이 형성되는 것으로 보인다.

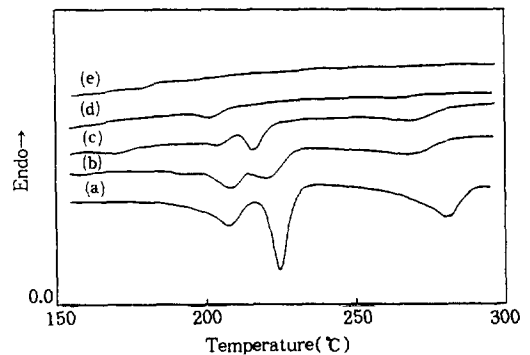
대부분의 중합체가 T_{n-i} 에 해당되는 흡열 피크의 모양이 넓게 나타나는데, 이러한 전이 현상을 보여주는 원인으로 중합체의 다분산성과 전이 현상에 영향을 미치는 동력학적 요인등이 지적되고 있다.⁷

LCP 주사슬의 T_g 는 LCP의 빠른 결정화 거동으로 인해 DSC로는 확인하기 어려웠지만 그래프트 공중합체 내의 PS상의 T_g 는 순수한 PSM의 T_g 보다 20°C 정도 높은 95°C 부근에서 관찰되며 이는 PSM이 LCP 사슬에 고정되어 PSM 사슬의 운동이 자유롭지 못하기 때문이다. PS상의 T_g 가 거의 일정하게 유지되는 것으로 보아 합성한 LCP-*g*-PS가 미세 상분리 구조를 가지는 것으로 생각된다.⁴

Fig. 6에 합성한 중합체의 강온시의 DSC thermogram을 나타내었다.

이들의 거동을 Table 2와 Fig. 7에 정리하여 나타내었다.

액정상을 보여주는 중합체는 강온시에 등방상에서 메소상으로의 전이가 관찰되므로 쌍방성 액정 (reversible LCP)임을 확인할 수 있었다. 등방상-메소상 전이의 과냉각 정도가 결정화의 과냉각 정도보다 작은 결과를 얻었다. 강온시에 나타나는


Fig. 6. DSC thermograms obtained on cooling of LCP-*g*-PS; (a) LCP, (b) LS-6-25, (c) LS-6-50, (d) LS-6-75, and (e) LS-6-85.

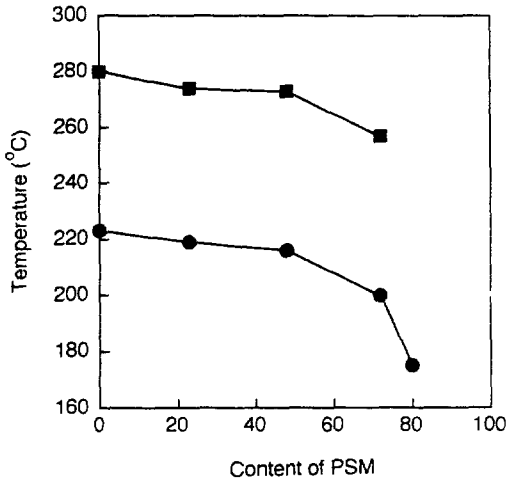


Fig. 7. Effect of PSM content on T_{mc} (●) and T_{ln} (■).

등방상에서 메소상으로의 전이온도 (T_{ln})와 메소상에서 결정상으로의 전이온도 (T_{mc})는 PS의 함량 변화에 따라 감소하는 경향을 보이며 이는 승온시의 열적 거동과 유사하다. PSM 함량이 85 wt %인 LS-6-85에서부터 T_{ln} , T_{mc} 를 관찰할 수 없는 것으로 보아 PSM 사슬이 주사슬의 결정화를 크게 방해하는 것으로 판단된다.

열안정성. 중합체의 열안정성을 고찰하기 위해 열중량분석 (TGA)을 행하였으며 이의 결과를 Fig. 8에 도시하였다.

LCP의 경우 382°C 부근에서 무게 감량이 시작되며 LS-6-100은 354°C에서 무게 감량이 시작된다. LCP-*g*-PS의 분해 거동은 LCP와 LS-6-100의 분해 거동의 중간 영역에서 나타나고 있으며 대체로 2단계 분해 반응을 보인다. 이러한 현상은 그라프트 공중합체가 상분리 구조를 이루고 있는 것을 간접적으로 뒷받침하고 있다.¹² Table 3은 중합체의 TGA 결과를 나타낸 것으로서, 이를 보면 초기 분해온도가 중합체 모두 중합체에 그라프트된 PS의 함량이 증가함에 따라 약간씩 감소하는 경향을 알 수 있으며, 600°C에서의 잔류량도 조성에 따라 약간씩 감소하는 경향을 알 수 있다. 즉, 그라프트된 PS의 함량이 증가함에 따라서 공중합체의 열안정

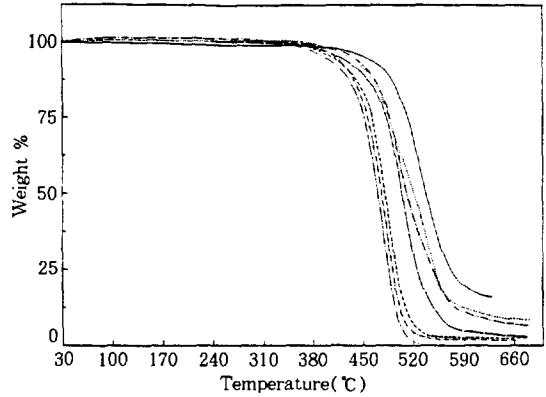


Fig. 8. Thermogravimetric curves of LCP-*g*-PS; (—) LCP, (.....) LS-6-25, (- - - -) LS-6-50, (- - - -) LS-6-75, (----) LS-6-85, (- - - -) LS-6-92, and (- - - -) LS-6-100.

Table 3. Thermogravimetric Analyses of LCP-*g*-PS

Designation	Thermal Stability (°C)			Wt* (%)
	0%	5%	10%	
LCP	382	452	480	17.0
LS-6-25	373	430	450	11.1
LS-6-50	382	432	457	9.6
LS-6-75	370	418	445	4.4
LS-6-85	356	403	431	2.1
LS-6-100	339	407	440	1.3

*Residual weight at 600°C.

성이 감소함을 알 수 있다.

중합체의 메소상 구조. 합성한 중합체의 액정상의 구조를 확인하기 위해서 분말 형태의 시료를 온도를 올리면서 편광 현미경으로 관찰하였으며 이 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

합성한 호모 LCP는 네마틱상을 나타내었으며 이는 Lenz등이 실험한 결과와 일치한다.⁷ Fatou등은 이 중합체가 스멕틱상을 보이며 네마틱상으로의 전이의 관찰 결과를 보고 하였다.¹³ 하지만 스멕틱상-네마틱상 전이 온도에서의 엔탈피의 변화가 극히 적어 본 실험에서 관찰한 방법으로는 메소상의 상변화는 확인할 수 없었고 메소상의 최종 단계인 네마틱상만 관찰할 수 있었다.

합성한 그라프트 액정 중합체의 대부분이 네마틱

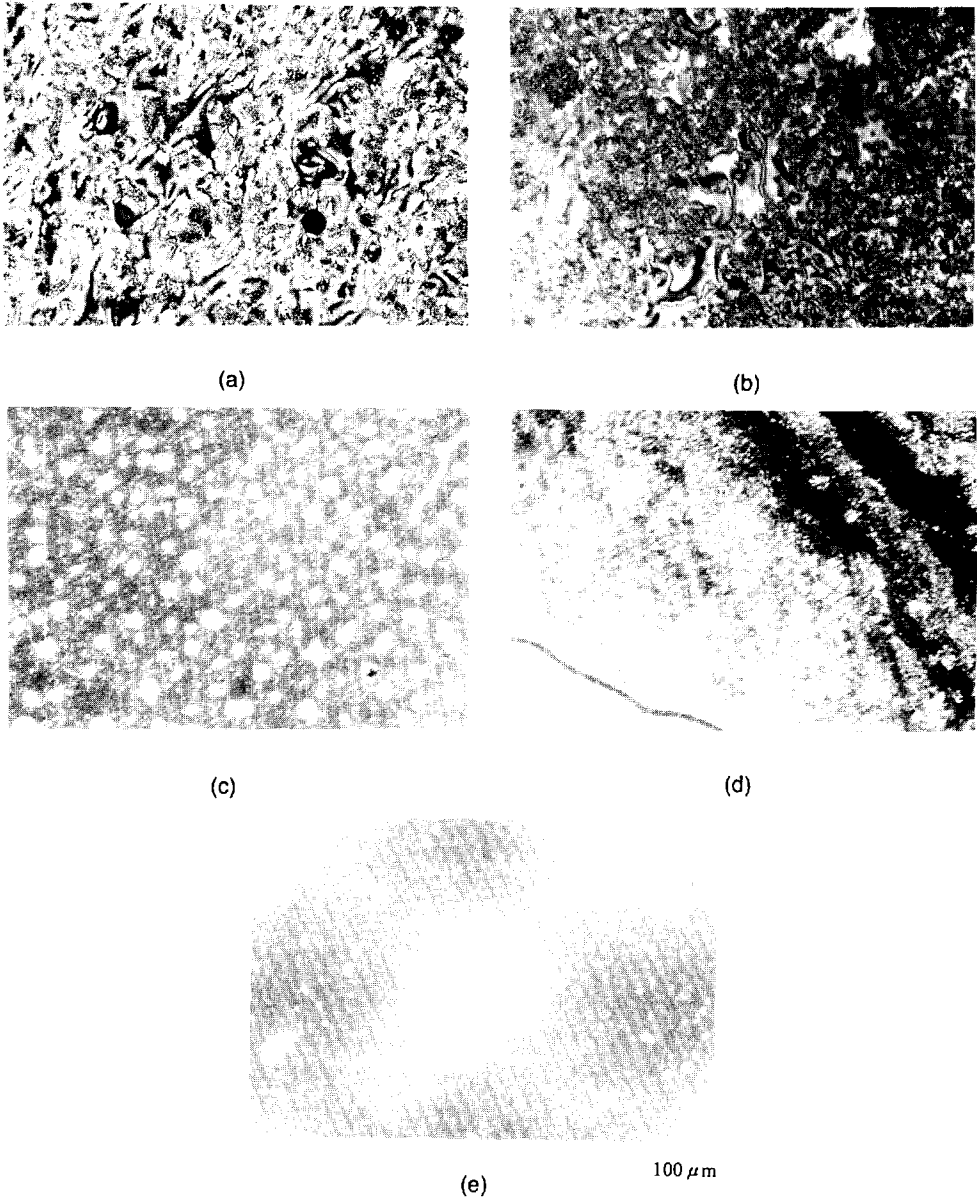


Fig. 9. Polarized photomicrographs of LCP-*g*-PS; (a) LCP, (b) LS-6-25, (c) LS-6-50, (d) LS-6-75, and (e) LS-6-85.

상을 이루고 있으며 PSM 함량이 증가할수록 메소상의 파괴가 증가하였으며 함량이 85 wt%인 LS-6-85에 이르면 메소상을 관찰하기 어려웠다. 이러한 현상은 PSM 사슬의 함량 증가에 따라 주쇄의 정돈(ordering)이 어려워져 메소상의 형성이 억제되는 것으로 보이며 이는 DSC 결과와도 일치된다.

결 론

열방성 액정 중합체의 주사슬에 마크로모노머 방법을 이용하여 폴리스티렌 사슬의 도입을 통해 그라프트 액정 공중합체를 합성하였다. 그라프트된 PSM의 함량이 증가함에 따라 열안정성은 감소하

였으며 T_m , T_n 등이 감소하였다. 그래프트 함량이 85 wt%에 이르면 메소상에서 등방성으로의 전이가 관찰되지 않았으며 이는 광학적 구조 관찰 결과와 일치하였다. 이러한 현상은 PSM의 도입이 주사슬의 결정화 거동을 방해하여 T_m 등의 열적 성질이 변화하고 일정 함량에 이르면 주사슬의 메소상 형성이 극히 제한받는 것으로 이해할 수 있다.

감사의 글 : 본 연구는 교육부 신소재분야 학술연구 조성비의 지원에 의해 수행된 연구 결과의 일부이며 지원기관에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Y. Shin and I. J. Chung, *Polym. Eng. Sci.*, **30** (1), 13 (1990).
2. S. M. Hong, B. C. Kim, S. S. Hwang, and K. U. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **33**(10), 630 (1993).
3. T. Heitz, P. Rohrbach, and R. Hockner, *Makromol. Chem.*, **190**, 3293 (1989).
4. M. Sato, T. Kobayashi, F. Komatsu, and N. Takeno, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **13**, 269 (1991).
5. A. C. Griffine and S. J. Havens, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **19**, 951 (1981).
6. 前田佳治, 東貴四限, 高分子加工, **40**, 182 (1991).
7. S. Antoun, R. W. Lenz, and J.-I. Jin, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **19**, 1901 (1981).
8. J. -I. Jin, S. Antoun, C. Ober, and R. W. Lenz, *Brit. Polym. J.*, **12**, 132 (1980).
9. J. Babar, F. Navarro, L. Oriol, M. Pi ol, and J. L. Serrano, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **28**, 703 (1990).
10. S. W. Kantor, T. -C. Sung, and E. D. T. Atkins, *Macromolecules*, **25**, 2789 (1992).
11. P. Meurisse, C. Noel, L. Monnerie, and B. Fayolle, *Brit. Polym. J.*, **13**, 55 (1981).
12. M. Baer, *J. Polym. Sci. Part A*, **2**, 417 (1964).
13. I. Campoy, C. Margo, M. A. Gómez, and J. G. Fatou, *Polym. Bull.*, **27**, 81 (1991).