

NOTE

액정 중합체. 9. 브로모 또는 메틸-*p*-페닐렌-비스-테레프탈레이트 메소젠기와 헥사메틸렌 격자를 갖고 있는 주사슬 액정 폴리에스테르의 합성 및 성질

진정일 · 조병욱* · C. Ober** · R.W. Lenz**

고려대학교 화학과

*조선대학교 화학공학과

**미국 마사추세츠대학교 화학공학과

(1982년 2월 25일 접수)

Liquid Crystal Polymers. 9. Synthesis and Properties of Main Chain Thermotropic Polyesters with Bromo- or Methyl-*p*-phenylene-bis-terephthalate Mesogenic Units and Hexamethylene Spacers

J.-I. Jin, B. W. Jo*, C. Ober** and R.W. Lenz**

Chemistry Department, Korea University, 1-Aam Dong, Seoul 132, Korea

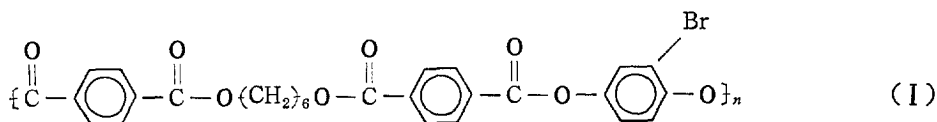
**Chemical Engineering Department, Cho-Sun University, Kwang-Ju City, Jeon-Nam, Korea*

***Chemical Engineering Department, Materials Research Laboratory, University of Massachusetts, Amherst, Mass. 01003, U.S.A.*

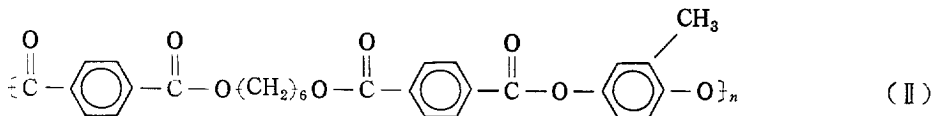
(Received February 25, 1982)

Thermotropic, liquid crystalline behavior of several different series of main chain polyesters was earlier reported by us¹⁻⁵. These polymers consisted of aromatic ester type mesogenic units with either rigid or flexible spacers. As a part of our continued effort to establish structure-liquid crystal property relationships of polyesters

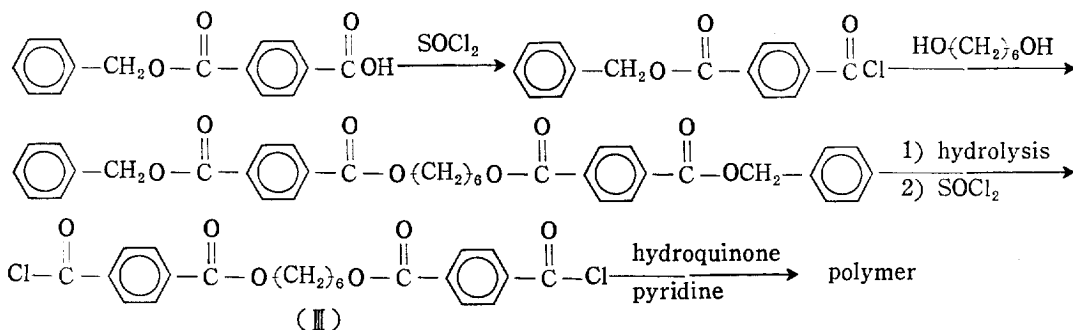
with such structural features, two new polyesters (I) and (II) were prepared and their thermal properties and liquid crystal behavior were investigated by differential scanning calorimetry (Perkin-Elmer DSC-1B) and on a hot-stage(Mettler FP-2) of a polarizing microscope(Leitz, Ortholux).



액정 중합체. 9 브로모 또는 메틸-*p*-페닐렌-비스-테레프탈레이트 메소겐기와
헥사메틸렌 격자를 갖고 있는 주사슬 액정 폴리에스테르의 합성 및 성질



The synthetic route for the polymers was as follows:



The preparation method of dichloride(III) and of the polymers were earlier described^{1,4-7}. Polymers(I) and (II) were prepared by the similar method at room temperature in 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE)-pyridine mixture.

General properties and thermal behavior of the polymers are shown in Table I and Figure 1. Thermodynamic data in the table were obtained from the thermograms of heating runs shown in the figure. Bromopolymer(I) had lower melting temperature(T_m) than methylpolymer(II), as expected from difference in size of the two lateral substituents on mesogenic units. We earlier observed the same phenomenon in the melting points of another series of liquid crystal polymers whose mesogenic groups contained middle mono-substituted hydroquinone moiety with two flanking *p*-oxybenzoate units².

Polymer(I) exhibited a strong exothermic crystallization followed by two endotherms corresponding to melting and liquid crystal \rightarrow isotropic phase transitions, respectively. Upon cooling this polymer clearly showed reversible isotropic \rightarrow mesophase transition, but not an exotherm for a mesophase \rightarrow solid transition, probably due to very slow crystallization kinetics.

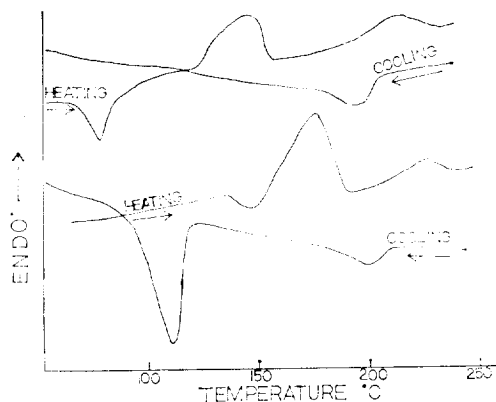
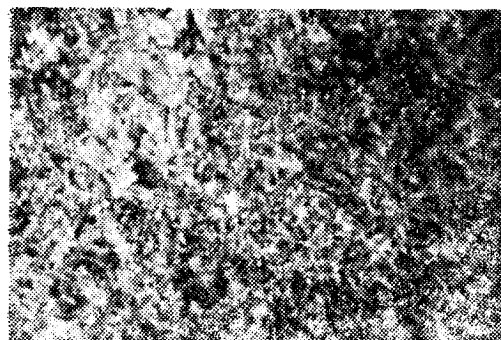


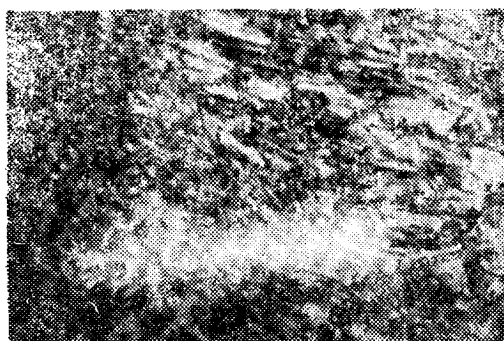
Figure. 1. DSC Thermograms of Polymer(I) and (II) (Upper two curves are for Polymer(I) and bottom two for Polymer(II). All of the runs were made under a nitrogen atmosphere with the heating and cooling rate of 20°C/min).

Polymer(II), however, showed both transitions on heating as well as on cooling, see Figure 1. Both polymers produced turbid and stir-palescent melts. The melts possessed optical textures characteristic to nematics(see Figure 2) on a polarizing microscope. DSC data of T_m and T_i agreed very well with microscopic observations.

As one can see from Table I, T_i of polymer



(a)



(b)

Figure 2. Photomicrographs of Melts of Polymers (I) and (II) (The photographs span a sample length of $440\mu\text{m}$): (a) Photomicrograph of Polymer(I) taken at 160°C (magnification 320x); (b) Photomicrograph of Polymer(II) taken at 200°C (magnification 320x).

Table. I. Properties of Polymers (I) and (II)

Polymers	η_{inh}^*	$T_m, ^\circ\text{C}$	ΔH_m Kcal/mole	$T_i, ^\circ\text{C}$	ΔH_i Kcal/mole	ΔS_i cal/mole \cdot K
(I)	0.197	142	1.2	227	0.56	0.11
(II)	0.166	183	2.4	235	0.48	0.10

*Measured on a 0.5g/100ml solution of the sample in TCE at 30°C

(I) was lower than that of polymer(II), suggesting that the larger substituent more efficiently hinders for one polymer chain from approaching to another, which would give rise to the destabilization of the mesophase^{1,8}. The values of ΔH_i and ΔS_i of polymer(I) were

slightly higher than those of polymer(II). The similar phenomenon was earlier observed by us for the polymers with the same structural features. We are presently investigating, in detail, the liquid crystal properties of a polymer which has the same mesogenic unit as polymer(I), but interconnected through decamethylene spacer in place of hexamethylene group.

Acknowledgement: : We are grateful to the Korea Science and Engineering Foundation and to the NSF-sponsored Materials Research Laboratory of the University of Massachusetts for the support of this cooperative research.

References

1. J.-I. Jin, S. Antoun, C. Ober, and R. W. Lenz, *Brit. Polym. J.*, **132**(1980).
2. S. Antoun, R. W. Lenz, and J.-I. Jin, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1901 (1981).
3. R.W. Lenz and J.-I. Jin, *Macromolecules*, **14**, 1405(1981).
4. C. Ober, J.-I. Jin, and R. W. Lenz, *Polym. J. (Japan)*, **14**(1), 9(1982).
5. B.W. Jo, R.W. Lenz, and J.-I. Jin, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 23(1982).
6. H.-W. Hässlin, M. Droesher, and G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **181**, 301(1980).
7. H. Zahn and B. Seidell, *Makromol. Chem.*, **29**, 70(1959).
8. G. W. Gray, J. B. Hartely, and B. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1412(1955); G.W. Gray and B.M. Worrall, *ibid*, 1545 (1959); G.W. Gray and F. Marson, *ibid*, 393(1957).

◇定期總會 및 研究論文發表會 日程表◇

總 會 順 序			
1.	開		會
2.	國	民	儀 禮
3.	開	會	辭
4.	會	務	報 告
5.	其	他	討 議
6.	閉		會

일 정 표

4月 23日(金)

시 간	행 사	장 소
9:30~10:00	등 록	학생회관
10:00~10:30	특별강연 (1), Development in Functional Polymers and Polymer Reactions Res. Lab of Resources Utilization, Mokoto Okawara.	학생회관
10:30~11:00	특별강연 (2), Biomedical Polymers President Soc. of Polym, Sei, Japan Teiji Tsuruta	"
11:00~11:30	특별강연 (3), Graft Copolymerization of Vinyl Chloride onto Rubber Backbones American Can Co. 김 동 석	"
11:40~12:30	총 회	"
12:30~14:00	점 심	"
14:00~14:30	특별강연 (4), Synthesis and Solution Properties of Poly (Trans-5-Ethylproline), A Slow Mutarotating Substituted Polyproline 한국과학기술원 안 광 덕	"
14:40~18:00	학 술 연 구 논 문 발 표	제 1,2 발표장
18:10~20:00	간 친 회	학생회관 식당

4月 23日(금)

※ 제 1 발표회장(콘서트룸)

시 간	학 술 연 구 논 문 제 목	과 장
14:40~15:00	Homo and Copolymerization of 8,9-Benzo-2-Methylene-1,4,6-Trioxaspiro-(4.4) Nonane 과학기술원 ○한양규, 최삼권	최 규 석

15:00~15:20	AgClO ₄ -BPO계 개시재를 사용한 APP와 MMA의 Graft 공중합 인하大 정기현, 김광수, ○박명환, 김영준	최 규 석
15:20~15:40	다공성이온 교환수지의 합성과 그의 이온교환능 충남大 맹기석, 송해영, 김환영 ○백중현	박 천 욱
15:40~16:00	Engineering Plastics에 관한 연구(1), 전방향족 Polyamide의 합성에 관하여 서울大 ○김병철, 홍성일	"
16:00~16:20	Anionic Polymerization of 2,6-dialkoxy-5-cyano-3,4-dihydro-2H-pyran: A Novel Route to Head-to-Head Alternating Copolymers 과학기술원 조의환 ○이주연	"
16:20~16:40	Syntheses and Polymerization of 4,5- Disubstituted Cyclic Ketene, Acetals 과학기술원 조의환, ○공명진	이 단 희
16:40~17:00	Ring-Opening Polymerization of Para-Substituted, 2-Phenylcyclopropane- 1,1-dicarbonitriles by Nucleophiles 과학기술원 조의환, ○김진봉	"
17:00~17:20	방향족 Azide에 의한 PVA의 광가교 서울大 홍성일 ○오경남	"
17:20~17:40	Acrylonitrile의 난연화에 대한 연구 서울大 ○전병철, 홍성일	조 의 환
17:40~18:00	A Study on the Synthesis and Properties of PU-PBMA-PMMA IPN'S 과학기술원 김성철 ○이재홍	"

※ 제 2 발표회장(제 2 회의실)

시 간	학 술 연 구 논 문 제 목	과 장
14:40~15:00	Properties and Permeability of Block Copoly-L-Leucine-L-Glutamic Acid Membranes 한양大 김제용, 이영무 ○인교진	김 봉 식
15:00~15:20	고과당분리용 양이온 교환수지의 제조 및 분리실험, 한국과학기술원 김은영 ○김정안, 조명호	"
15:20~15:40	연신 및 열처리한 나일론 6섬유의 이중용융현상 서울大 조원호 ○홍철재	"
15:40~16:00	Nuclear Magnetic Relaxation Study on the Interaction of Water with Hydrophilic Polymers I. Hydrophilic Crosslinked Poly (2-Hydroxy Ethyl Methacrylate) Systems 동국大 성 용 길	김 은 영
16:00~16:20	Effect of Heat Treatment on the Compatibility of PVC/NBR Blends 인하大 윤진산 ○김광수, 정기현	"
16:20~16:40	Poly (L-Lysine)과 Poly(Vinyl Sulfate)와의 사이에 형성되는 고분자 전해질 복합체의 구조와 성질 전남大 ○조종수, 김재문	김 점 식

16:40~17:00	Composition Image를 이용한 새로운 Polymer Morphology 연구 력기중앙연구소 ○오종만, 여종기	김 점 식
17:00~17:20	Solubility Parameter와 접착제의 용매 선정 과학기술원 ○박태석, 이기창, 김광용	"
17:20~17:40	ICP-AES를 이용한 Poly(acrylamidoxime) Chelate 수지의 금속 흡착 특성(I) 전북대 ○김완영, 충남대 맹기석	임 승 순
17:40~18:00	폴리스티렌 유도체제 킬레이트 수지의 합성 및 그 흡착특성에 관한 연구(I) 한양대 최규석, ○정택상, 박기동, 한승욱	"

4月 24日(土)

시 간	행 사	장 소
9:30~10:00	특별강연(5), 수퍼옥사이드이온의 화학반응에 관한 연구 단국대 정 평 진	학생회관
10:10~11:30	학 술 연 구 논 문 발 표	제 1 발표장

4月 24日(土)

※ 제 1 발표회장

시 간	학 술 연 구 논 문 제 목	과 장
10:10~10:30	N-비닐-N'-에틸카르바메이트와 초산비닐의 공중합 경북대 김우식, 이동호, 강인규 ○조을룡	조 준 수
10:30~10:50	Synthesis and Properties of Main Chain Thermotropic Polyesters with Di-siloxane Spacers 고려대 진정일, 조선대 ○조병욱	"
10:50~11:10	Thermotropic Polyesters with Main Chain Phenylhydroquinone, Biphenyl, and Dinaphthyl 고려대 진정일, 조선대 ○조병욱	성 용 길
11:10~11:30	Hydrophobic and Ionic Interactions in Ester Hydrolysis by Imidazole-Containing Polymer 과학기술원 조의환 ○신재섭	"

운 영 위 원 회

제 6 회

일 시 : 1982. 3. 4

참석자 : 김원택, 진정일, 김정엽, 김성철, 김광웅, 강두환, 홍성일

○ 토의 내용

1. 중소기업진흥공단, 고분자 가공기술 및 분석에 관한 세미나 회의에 참석예정(4월 8일)—김광웅, 김정엽, 강두환 박사
2. 춘계 총회를 4월 23일~24일 한양대에서 개최함.
3. 특별 강연자(쓰루다 회장 및 외국인 초청—과학재단 초청) 초청건을 총무이사가 전담하기로 함.
4. 동경 농공대의 미야다 교수 특별 강연을 과학원 학사부에서 3월 23일 오후 4시에 개최함.
5. 이도익, 현전섭 박사와 재미과학자 세미나 관계협의(김성철 박사)

○ 여름 심포지엄 폴리머 섹션, 미국에서 4편 추후 통고하여 주기로 함.

○ 국내 포맷에 관하여 4월까지 정하여야 함.

6. 한미 과학자 고분자 국제 심포지엄 7월22일~24일

참가 범위—연구소 이사 및 학회 운영위원(김정엽, 김광웅 박사가 기획하기로 함)

7. 학회지를 재미 과학자 이도익 박사에게 1982년 1월호부터 1부씩 발송하기로 함.
8. 하계 대학에 기기분석 섹션 설정(1일)
9. 중소기업 진흥공단 성공사례 선정—김정식, 노시태, 김정엽 박사의 지도한 것으로 결정
10. 6권 1호저부터 권두사를 생략하기로 함.
11. 학회지 끝에 문공부 등록허가(비-984호)로 허가되었음을 표시하기도 함.

제 7 회

일 시 : 1982. 3. 11

참석자 : 김원택, 김정엽, 강두환, 김성철, 김광웅, 진정일, 홍성일

○ 토의 내용

1. 과학기술진흥 유공자 추천—학계 8명, 업계 6명 추천기로 함.
2. 춘계 총회 및 학술 발표회 준비 건
3. 중소기업 진흥공단 관계 “플라스틱 가공”에 관한 세미나 준비

제 8 회

일 시 : 1982. 3. 25

참석자 : 김원택, 김정엽, 강두환, 홍성일

○ 토의 내용

1. 춘계 총회 및 학술 발표회 준비 건—명패, 스크린 준비, 리셉션 참가비 협조
2. 발표 논문 권장의 건
3. 정회비 및 특별회비 징수에 관한 건
4. 평의원 구성 총회 인준문제—조직이사(김성철 박사)가 안을 만들기로 함.

제 9 회

일 시 : 1982. 4. 1

참석자 : 김원택, 김정엽, 김성철, 김광웅, 강두환, 홍성일

○ 토의 내용

1. 중소기업 진흥공단 기술지도 관계 홍보 추진
2. 총회에 관한 건—장소를 한양대 학생회관으로 결정
3. 발표 논문 25건 스케줄 작성(김광웅 박사)
4. 고분자 분석 세미나 준비—열분석, IR, 플라스틱 시험법(김광웅 박사)

제10회

일 시 : 1982. 4. 8

참석자 : 김원택, 김정엽, 진정일, 김광웅, 김성철, 강두환, 홍성일

○ 토의 내용

1. 총회준비 관계

○ Abstract는 200부 인쇄