

액정 폴리에스테르의 구조와 성질

Structure-Property Relationship in Liquid Crystalline Polyesters

진 정 일*

머 리 말

근년에 들어와 액정중합체에 대한 관심이 국내 외에 급증하고 있는데, 그 가장 큰 까닭은 자발적인 규칙 구조형성에 관한 과학적 이해의 중요성과 액정중합체가 보여주는 기계적, rheological 특성을 이용한 새로운 재료의 개발에 있다고 본다. 미국의 duPont사가 Kevlar를 시판하기 시작한지도 벌써 20여년이 되었으며, 1972년에 Carborundum사가 Ekkcel(1984년부터는 Dartco Manufacturing이 Xydar라는 상품명으로 시판하고 있음)이라는 방향족 폴리에스테르를 소규모로 생산하기 시작한 이래 작년에는 Celanese사가 Vectra라는 이름의 방향족 폴리에스테르를 시판하기에 이르렀다. 이웃 일본에서도 2~3개 회사가 액정고분자에 기초를 둔 제품을 곧 시판하기 시작할 것 같다.

이처럼 새로운 재료의 개발이 활발함과 동시에 이들의 구조-성질간의 상관관계, 특성 연구방법 개발 및 특성 자체에 관한 과학적 이해등 기초적 연구도 폭발적으로 증가하여 많은 학술논문이 발표되고 있다. 1984년에는 Gordon Research Conference에서 액정고분자에 관한 독립된 Conference를 개최하기에 이르렀고, 미국화학회에서도 종종 이 분야의 Symposium을 열게 되었다. 이태리, 영국, 일본에서도 이 분야의 국제회의를 개최한 바 있으며 내년 7월에는 불란서에 국제회

의를 개최할 예정이다.

국내에서는 처음으로 본인의 연구진에 의하여 1980년대에 들어서면서 부터 액정고분자에 관한 본격적인 연구를 진행시켜 왔으며, 현재는 몇 개의 대학 및 기업체 연구실에서 열방성(thermotropic) 및 유방성(lyotropic) 액정고분자에 관한 연구를 진행하고 있다.

이 논고에서는 지난 수년간 본인의 연구진에 의하여 연구된 내용을 중심으로하여 액정고분자의 구조와 액정성간의 관계를 다루고자 한다. 액정고분자의 종류도 매우 다양하므로 여기서는 유연격자를 갖는 열방성 주사슬 액정 폴리에스테르의 열전이 행동과 액정성에 관한 내용을 주로 다루기로 하겠다. 고찰상의 필요에 의하여 다른 연구진의 결과도 일부 포함시켰으며, 참고문헌에 그 대로 표시하였다. 실험방법은 일체 포함시키지 않았으므로 그에 관하여는 참고문헌을 참조하기 바란다.

격자를 갖는 열방성 폴리에스테르

벤젠고리가 파라 위치로 연속하여 최소 2~3개 결합되어 있거나, 혹은 에스테르, 비닐렌, 아조, 아족시, 아세틸렌기등에 의하여 연결되어 있는 구조는 비교적 강직한 구조단위로 분자의 모양을 견고한 막대형으로 만드는 메소겐이며, 이들 메소겐이 폴리메틸렌, $(CH_2)_n$, 폴리옥시에틸렌,

* 고려대학교 화학과 (Jung-Il Jin, Dept. of Chemistry, College of Sciences, Korea University, 1-Anam Dong, Seoul 132, Korea)

$(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$, 폴리실록실, $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_n$ 등과 같

은 유연격자에 의하여 연결되어 있으면 열방성을 보여준다. 이들 중합체의 열적성질 및 이들이 만드는 메소상의 종류는 여러가지 구조적 요인에 의하여 좌우되며 이중 몇가지 가장 중요한 구조적 변수를 살펴보겠다.

메소겐 구조 및 길이의 영향

유연격자의 구조와 길이는 같더라도 메소겐 구조에 조금의 차이만 있어도 형성되는 액정상의 종류 및 액정상의 열안정성에 커다란 차이가 관찰된다. 한 예로 Table 1 은 메소겐 단위를 이루는 방향족 에스테르의 결합 순서를 바꿀 때 관찰되는 차이를 보여주고 있다.^{1~3}

첫번 세중합체의 열적 성질 및 액정상을 비교하여 보면, 메소겐 중앙에 히드록퀴논(H) 단위가 있을 때가, 에스테르 결합순서가 바뀐 즉 테레프탈로일(T) 구조가 중앙에 있을 때 보다 액정상의

열안정성이 훨씬 좋아 액정온도 구간이 넓음을 알 수 있다. 이에 대한 설명은 아직도 만족치 못한 점은 있으나, 일반적으로 H가 중앙에 있을 때는 전체 메소겐 구조가 동일평면성을 갖는데 반하여 T가 중앙에 있을 때는 카르보닐기와 오르토 수소간의 반발을 피하기 위하여 T가 인접한 두 벤젠고리에 비하여 뒤틀려 즉, 각을 이룬 형태를 갖고 있어 메소겐 구조의 동일 평면성을 파괴하기 때문으로 믿고 있다.⁴

세번째 중합체는 메소겐기가 격자와 $-\text{COO}-$ 로 연결되어 있는(첫 두 중합체는 에테르 즉 $-\text{O}-$ 로 연결되어 있다) 차이점 밖에 없으나 네마틱 대신 스멕틱상을 형성한다.⁵ 아마도 메소겐 양단의 카르보닐기가 메소겐 길이를 증가시키는 결과를 초래하기 때문인 것 같다.

나프탈렌 유도체를 메소겐기로 갖고 있는 중합체의 성질은 메소겐기내의 벤젠고리의 연결 순서가 얼마나 중요한가를 극단적으로 보여주는 예이다.³ 나프탈렌디올 잔기가 중앙에 있을 때는 액정성인데 반하여 에스테르결합 순서가 바뀌어 나프탈렌

Table 1. Comparison of Properties of Liquid Crystalline Polyesters with Similar Mesogenic Units^a

Structure of mesogenic unit	η_{inh}	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_i, ^\circ\text{C}^b$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	L.C.phase	Ref
	0.18	237	294	57	nematic	1
	0.22	236	265	29	nematic	1
	0.45	220	267	47	smectic	2
	0.88	225	>314	>89	nematic	3
	0.63	194.5	-	-	none	3
	0.62	120	183	63	nematic	3

a; The spacer was fixed to be a decamethylene group, $(\text{CH}_2)_{10}$.

b; Mesophase $\rightarrow$ isotropic phase transition (isotropization) temperature.

디카르복시산 잔기가 중앙에 있을 때는 비액정성이다. 현재로는 위에서 언급한 까닭으로 이 차이를 설명하고 있다.

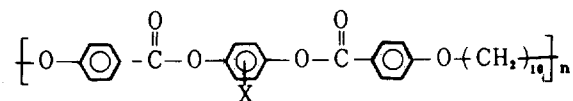
또한 나프탈렌 구조를 갖는 중합체의 액정상의 열안정성이 벤젠고리를 중앙에 갖는 중합체보다 훨씬 나쁜 것은 메소젠 구조의 폭을 증가시켜 결과적으로 메소젠의 축비를 감소시키기 때문이다. 일반적으로 메소젠의 축비를 감소시키면 액정 형성 능력 및 액정상의 열안정성이 감소한다. 메소젠 길이를 짧게 하여도 같은 결과를 초래한다. 즉 Table 1의 메소젠은 벤젠고리 셋이 결합하고 있으나, 만약 두개만 결합하고 있는 구조(예를 들

면 $-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$)를 포함하는 중합체를 만들면 등방성화 온도, T_i 가 훨씬 낮아진다.⁶

Table 1의 마지막 중합체는 메소젠 단위 중앙에 트랜스-1,4-시클로헥실렌기를 갖고 있다. 시클로헥실렌기는 p-페닐렌기보다 강직성이 적으므로 메소젠 전체의 강직성을 감소시키며, 따라서 비교적 낮은 온도에서 네마틱→등방성 액체 전이가 관찰된다.³ 물론 위의 중합체에서 H가 레소르시놀, T가 이소프탈산 구조로 바뀌어 있으면 액정성을 갖지 못한다. 즉 메소젠 단위의 길이(축비), 메소젠 구조내의 결합서열, 메소젠 구조의 강직성, 직선성 및 동일평면성등이 액정 형성 능력 및 액정상의 안정성을 좌우한다.

치환기의 영향

주사슬 액정중합체의 메소젠 단위에 치환기를 도입하여 치환기가 미치는 영향을 조사한 첫 예는 몇해 전에 처음으로 발표되었으며, 그 중합체 구조는 아래와 같다.^{1,7}



이 중합체의 X를 H, CH₃, Cl, Br 및 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 로 바꾸었을 때 치환기가 중합체의 열전이에 미치는

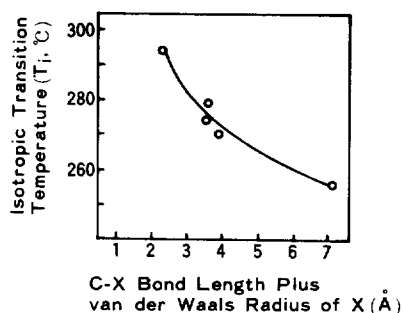
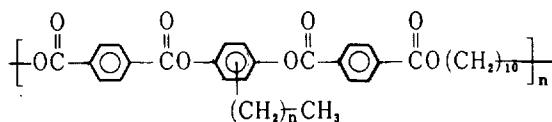


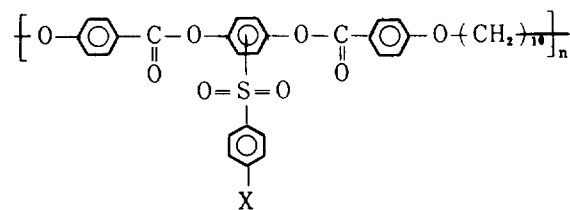
Fig. 1. Effect of size of substituent on the isotropic transition temperature (T_i).

영향을 Fig. 1에 보여주고 있다. 대체로 X의 크기가 커짐에 따라 T_i 가 감소하며, 뚜렷한 극성 효과는 관찰되지 않는다. 즉 X의 영향은 주로 입체 효과로 설명된다. 치환기의 크기가 클수록 액정상에서 분자 사슬간의 거리를 멀게하며, 동시에 메소젠의 축비를 감소시켜 액정상의 열안정성을 감소시킨다. 그러나, T_i 보다는 T_m 의 감소가 더 크기 때문에 액정온도 구간은 증가한다. 물론 페닐기와 같이 매우 큰 치환기를 가질 때는 T_i 도 많이 감소한다. 페닐기가 치환기로 있을 때는 위에서 말한 영향이외에도 케닐기가 뒤틀려 있는데서 오는 메소젠의 기하학적 변형이 고려되어야 한다.

X가 알킬기일 때도 T_m 및 T_i 의 많은 감소를 초래하며, 아래 중합체의 경우 n-헥실기까지는 액정(네마틱)을 형성하나, 그 이상은 비액정성이다.⁸



최근에 발표된 새로운 예에서는 치환기의 극성 효과도 관찰할 수 있었으며, 그 중합체의 구조는 아래와 같다.⁹



X를 H, CH₃, F, Cl, Br, I, NO₂ 및 OCH₃로 바꾸었을 때, T_i가 H, F 및 CH₃의 크기에 비례하여 감소하는 한 직선과 Cl, NO₂, Br, OCH₃ 및 I를 연결하는 또 하나의 직선관계를 보여준다. 극성기나 편극성이 큰 치환기가 그렇지 못한 치환기보다 메소상을 안정화시켜 T_i를 증가시키는 경향이 있다. 즉 극성기에 의한 분자사슬간의 인력이 증가하여 T_i가 증가되는 예를 여기서 볼 수 있다.^{9,10}

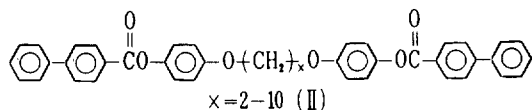
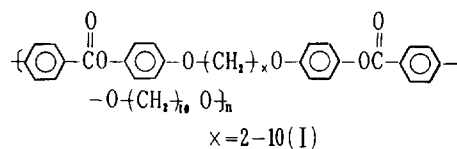
앞에서 말한 중합체의 경우에는 치환기에 극성 효과가 관찰되지 않았는데 비하여 이 중합체에서는 극성 효과가 관찰되는 까닭은 분명치 않으나, 치환기의 위치에 그 주 원인이 있는 것 같다. 앞의 중합체에서는 치환기가 강직한 메소겐기에 직접 결합하고 있어 액정분자의 기하학적인 모양(입체효과)에 더 영향을 미치고 극성효과는 숨겨지는데 반하여, 이 중합체에서는 치환기가 메소겐 사슬에서 멀리 떨어져 있어 입체 및 극성효과가 모두 발현되는 것 같다. 저 분자량 화합물에서도 같은 현상이 관찰된다.

치환기 효과를 요약하면, 치환기가 직접 메소겐 구조에 결합하고 있을 때는 입체효과가 가장 중요하나, 메소겐 사슬에서 거리를 두고 있을 때는 입체 효과에 겹쳐 극성효과도 보여준다. 커다란 치환기는 액정상의 열안정성을 감소시키고 극성 원자단은 열안정성을 증가시킬 수 있다.

유연격자의 구조 및 길이의 영향

폴리메틸렌 격자가 소위 짝수-홀수 영향을 보여주는 실험 결과와 이론적 설명에서 이제는 이론이 없다.^{6,11,12}

우리는 최근에 중합체에서 뿐만 아니라 격자를 중앙에 갖고 있으며 그 격자 양단에 메소겐기를 갖고 있는 모형화합물에서도 똑 같은 경향이 관찰됨을 보여 주었다. Fig.2 및 Fig.3은 아래 중합체 및 모형 화합물의 T_i 및 ΔS_i(액정상에서 등방성 액체로 전이할 때의 엔트로피 변화)가 폴리메틸렌 길이 및 메틸렌기의 갯수(짝수 및 홀수)에 어떻게 의존하는가를 보여준다.



이 그림들을 보면 T_i 및 ΔS_i에서 모두 짝수-홀수 관계가 관찰된다. 즉 격자 메틸렌기의 수가 짝수인 경우가 홀수인 경우보다 전이온도 및 전이엔트로피 변화가 높다는 것이다. 또한 전이온도는 격자의 길이가 길어짐에 따라 지그-재그형으로 감소한다. 격자의 메틸렌기의 수가 우수일 때 T_i가 더 높은 것은 액정상태에서 폴리메틸렌기가 에너지가 낮은 트랜스 형태를 갖기 때문이다. 기수일 때는 액정상태에서 고우쉬 형태를 가짐이 NMR실험¹³과 이론적인 형태분석^{11,12}으로 밝혀진 바 있다.

격자의 메틸렌기 수가 우수일 때 ΔS_i가 기수일 때보다 더 큰 것은 우수일 때가 액정상에서 더 질서도가 큼을 암시한다. 일부 중합체의 질서파라미터가 보고된 바 있으며, 같은 결론에 도달하였다. 지금까지 설명한 우수-기수 효과는 다른 여러 중합체와 모형화합물에서도 거듭 관찰된 바

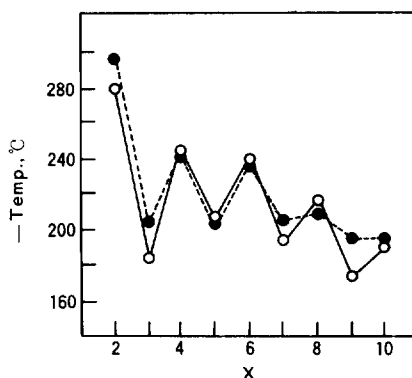


Fig.2. The dependence of isotropic transition temperatures(T_i) of Polymers I (○) and Compounds II (●) on the length of the polymethylene spacer.

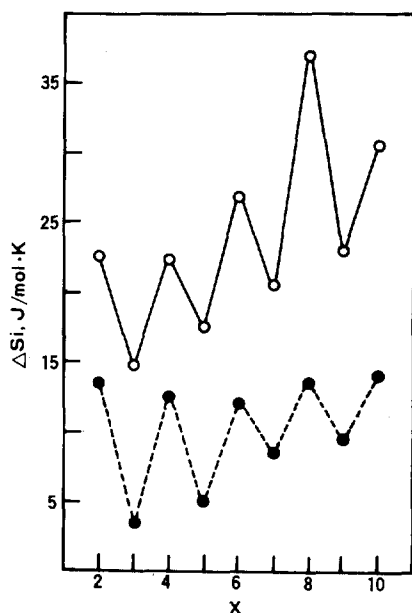


Fig. 3. The dependence of the values of ΔS_i of Polymers I (○) and Compounds II (●) on the length of the polymethylene spacer.

있다^{14,15}.

폴리메틸렌 대신 폴리산화에틸렌도 격자로 사용된 바 있으며, 폴리메틸렌 격자를 포함하는 중합체와 비교할 때 스멕틱상을 형성하려는 경향이

크다. 올리고실록산, $\left(\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ | \quad | \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} \\ | \quad | \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array} \right)_n$, 구조

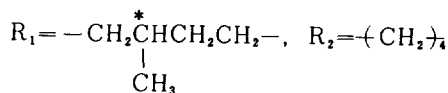
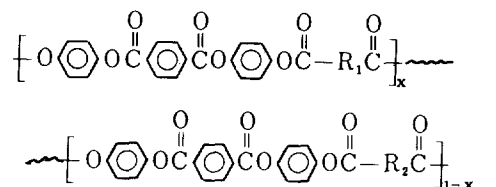
를 격자로 사용하면 매우 낮은 전이온도를 갖는 중합체를 만들 수 있다.^{17,18} 일반적으로 격자의 길이가 길면 스멕틱상을 형성하는 경향이 커진다.

이렇듯 격자의 구조 및 길이는 전이온도, 액정상의 종류 및 액정상의 질서도를 좌우하는 등 액정 중합체 성질에 메소겐 단위 못지않게 중요한 영향을 미친다.

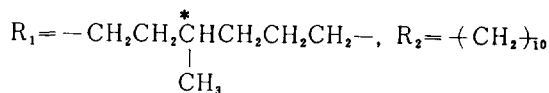
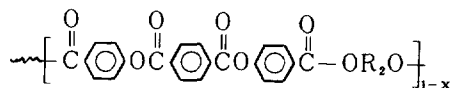
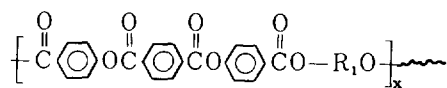
키랄 중심을 포함하는 콜레스테릭 중합체

네마틱 중합체에 키랄화합물을 가소제로 첨가하면 콜레스테릭 액정상을 얻는다. 이 같은 현상은 저분자량 화합물에서도 잘 알려져 있다. 동시

에 주사슬 액정중합체가 키랄 중심을 소유할 때는 콜레스테릭이 된다. 그 대표적인 예를 아래에 보여주고 있다.¹⁹



$$x = 1.0, 0.5, 0.2, 0.1, 0$$



$$x = 1.0, 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1, 0$$

이들 공중합체는 격자에 키랄 중심을 갖고 있으며, 용융상태에서 콜레스테릭상을 보여준다. 또한 키랄 중심의 농도가 낮을 때는 콜레스테릭 피치가 가시광선 영역의 빛의 파장과 비슷하여, 용융상태에서 가시광선을 반사하는 성질을 보여준다. 즉 특정 파장의 빛을 선택적으로 반사한다.

위의 공중합체의 전이온도는 비교적 높으나, 격자에 올리고실록산을 포함시키고 더 짧은 메소겐기를 사용함으로써 녹는점을 50여도까지 낮출 수 있으며, 용융과 동시에 색깔을 띠는 즉 가시광선을 반사하는 조성을 만들 수 있다.²⁰ 반사색은 온도가 높아짐에 따라 파장이 증가한다. 콜레스테릭 조성의 반사빛의 파장과 피치는 다음 관계를 갖는다.

$$\lambda = \bar{n} \cdot P$$

$\bar{n}$ 은 평균 굴절율이며 P는 피치이다. 따라서 우리는 적당한 키랄중심을 알맞은 농도로 포함하는

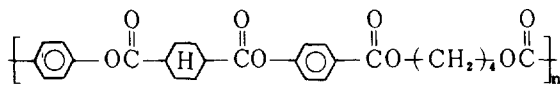
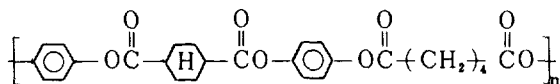
폴리에스테릭 중합체를 만듦으로서 비교적 낮은 온도에서도 선택된 빛을 반사하는 광학적 성질을 얻을 수 있다.

기타 구조적 변수

앞에서 메소겐기 내의 연결기 결합 순서의 영향을 다룬 바 있다. 이에 덧붙여 우리는 최근에 메소겐기와 격자간의 연결기-에스테르기-가 어떤 순서로 결합되어 있는가가 또한 중요함을 발견하였다.²¹ 즉 아래의 두 중합체를 비교할 때 메

소겐이 $-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ 순서로 격자와 결합할 때가 그

반대 즉 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$ 순서로 연결되어 있을 때보다 액정상의 열안정성 즉 T_i 가 더 높다.



아마도 전자에서는 페닐- $O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ 까지 강력한 메

소겐기 노릇을 하는데 반하여 후자에서는 페닐- $\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ 까지만 메소겐 노릇을 하여 이와 같은 차이가 관찰되는 것 같다. 후자에서 에스테르 산소 ($-O-$) 주위로의 회전이 훨씬 용이하기 때문이다. 위에서 보여준 구조뿐만 아니라 여러다른 구조에서도 같은 경향이 관찰된다. 액정중합체의 성질도 비액정성 중합체와 같이 분자량에 크게 의존하므로 특성 비교에는 이점을 항상 염두에 두어야 한다.

끝으로 액정공중합체의 성질은 다른 종류의 공중합체에서와 같이 각 구조단위만의 단독중합체의 중간 성질을 갖는다.^{16,22}

끝맺음말

지금까지 격자를 갖는 열방성 주사슬 액정 폴

리에스테르의 열적성질 및 액정성이 여러가지 구조적 변수에 어떻게 의존하는가를 조감하였다. 지금까지의 연구 결과로 이제는 원하는 전이온도와 액정상을 갖는 중합체를 합성할 수 있기에 이르렀다. 그러나 이들이 용융상태에서 자발적으로 규칙적 구조를 이루는 물리적 현상을 이해하기 위하여는 분자수준의 더 많은 연구를 필요로 하고 있다. 격자를 포함하는 중합체 보다 더 응용성이 많은 방향족 폴리에스테르의 구조 설계에도 이상에서 논한 구조-성질간의 관계에 관한 지식이 많은 도움을 줄 수 있으리라 믿는다. 본인의 연구실에서는 전방향족 폴리에스테르에 관한 연구도 많이 행하였으나 지면상의 제한때문에 이 글에 포함시키지 못하였다. 또한 이들 중합체의 점탄성 및 기계적 성질도 논의에서 제외시켰으나 이들에 관해서는 후에 다시 다룰 기회가 있으리라 믿는다.

참 고 문 헌

1. S. Antoun, R. W. Lenz, and J.-I. Jin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1901 (1981).
2. C. Ober, J.-I. Jin, and R.W. Lenz, *Polym. J.*, **14**, 9 (1982).
3. J.-I. Jin, E.-J. Choi, and S.-C. Ryu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, (1986). in press.
4. M. J. S. Dewar and R. M. Riddle, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6658 (1975).
5. C. Ober, J.-I. Jin, and R. W. Lenz, *J. Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 49 (1983).
6. J.-I. Jin, E.-J. Choi, and S.-C. Ryu, *Polym. J. (Japan)*, **10**, 63 (1986).
7. J.-I. Jin, S. Antoun, C. Ober, and R. W. Lenz, *Br. Polym. J.*, **21**, 132 (1980).
8. Q. Zhou and R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3313 (1983).
9. A. Furukawa and R. W. Lenz, *J. Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **2**, 3 (1986).
10. Q. Zhou, R. W. Lenz, and J.-I. Jin, in 'Polymeric Liquid Crystals', ed. by A. Blumstein, Plenum Press, N. Y., 1985, pp. 257-264.
11. A. Abe, *Macromolecules*, **17**, 2280 (1984).

12. D. Y. Yoon and S. Bruckner, *Macromolecules*, **18**, 651 (1985).
13. A. Abe, K. Tasaki, and J. E. Mark, *Polym. J. (Japan)*, **17**, 895 (1985).
14. J.-I. Jin and J.-H. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 293 (1984).
15. J.-I. Jin, Y.-S. Chung, C. Ober, and R. W. Lenz, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 143 (1983).
16. J.-I. Jin, IUPAC 28th Macromolecular Symp. Proceedings, Univ. of Mass., Amherst, U.S.A., July, 1982, p 809.
17. B.-W. Jo, J.-I. Jin, and R. W. Lenz, *Europ. Polym. J.*, **18**, 233 (1982).
18. B.-W. Jo, J.-I. Jin, and R. W. Lenz, *Polymer (Korea)*, **9**, 230 (1985).
19. H.-J. Park, J.-I. Jin, and R. W. Lenz, *Polymer*, **26**, 1301 (1985).
20. J.-I. Jin, S.-C. Lee, S.-D. Chi, and J.-H. Chang, *Polymer (Korea)*, **10**, 382 (1986).
21. J.-I. Jin and S.-C. Lee, *Polymer (Korea)*, **9**, 454 (1985).
22. J.-I. Jin, R. W. Lenz and S. Antoun, *J. Korean Chem. Soc.*, **26**, 188 (1982).