

초청논문

액정성 전방향족 폴리에스테르

권영완 · 최동훈 · 진정일[†]

고려대학교 화학과 전자광감응분자센터

Liquid Crystalline Aromatic Polyesters

Young-Wan Kwon, Dong Hoon Choi, and Jung-Il Jin[†]

Department of Chemistry and Center for Electro- and Photo-Responsive Molecules, Seoul 136-701, Korea

초록: 선형 방향족 폴리에스테르는 열방성 액정중합체의 대표적 예로 지금까지 그 구조-액정성 관계가 많이 연구되었다. 본 논문에서는 지난 4반세기 동안 본 연구진이 행한 연구결과를 중심으로 액정성 전방향족 폴리에스테르의 열적특성 및 액정성을 그 화학구조와 관련지어 논의한다. 특히 미세화학구조의 변화가 어떻게 액정성에 영향을 주는가에 논의의 초점을 두었다. 특히 선형구조에서 크게 벗어나는 복합형 액정성 폴리에스테르 및 액정성 고차가지구조 폴리에스테르도 조감하였다. 고차가지구조 고분자는 덴드리머와 관련하여 많은 관심을 끌고 있다. 이 고분자들의 합성법도 말미에 소개하고 있다.

Abstract: Linear aromatic polyesters are representative examples of thermotropic liquid crystalline polymers (TLCPs), which have been the subject of many researches. This article reviews the structure-LC properties relationship in wholly aromatic TLCPs mostly based on the results obtained for the past quarter of a century. Especially, this review deals with the structural details of aromatic polyester TLCPs that influence the liquid crystalline and thermal properties. In the last part of this article the liquid crystalline properties of combined type and hyperbranched polyester also are discussed. Introduction to various synthetic methods are included in the last section.

Keywords: liquid crystal, aromatic polyester, combined type, hyperbranched, synthetic method.

목차

1. 서론	523
2. 치환기의 영향	524
2.1 비대칭으로 치환된 치환기의 영향	
2.2 치환기의 위치 규칙성의 영향	
3. 공중합	527
3.1 임의 서열 공중합체	
3.2 규칙 서열 공중합체	
4. 비선형 메소겐구조를 지니는 액정성 폴리에스테르	529
5. 에스테르기의 연결순서가 미치는 영향	530
6. 복합형 액정고분자	531
7. 고차가지구조 액정고분자	532
8. 액정성 전방향족 폴리에스테르의 합성법	532
9. 결론	534

1. 서론

이 논문은 본 연구진이 주축이 되어 수행한 연구내용 및 결과를 중심으로 액정고분자에 관한 연구의 진전을 조감한다. 고분자액정은¹⁶ 그 구조에 따라 대별하여 주사슬 액정고분자, 결사슬 혹은 결원자단 액정고분자 및 복합형 액정고분자로 나뉜다. 편의상 액정상을 만들게 하는 주 구조 요인인 메소겐 구조가 고분자 주사슬, 결가지, 또는 양쪽에 있는지에 따른 분류며 이 중 주사슬 액정구조의 다양성을 도식화하여 Figure 1에 보여주고 있다. 이 밖에도 주사슬 액정고분자와 결원자단 액정고분자 중 어디에도 포함시키기 어려운 hyperbranched 액정고분자와 dendritic 액정고분자도 일부 보고된 바 있다. Figure 1에서 기다란 직사각형으로 나타난 구조는 강직 막대구조를 표시하여 mesophase를 만드는 원동력이 되는 구조라하여 mesogen 또는 mesogenic group이라 칭한다. 또한 용매에 임계농도 이상으로 용해되었을 때 액정상을 만드는 lyotropic 액정 고분자(LLCP) 및 결정녹는점 또는 유리전이온도 이상에서 액정성을 보여주는 thermotropic 액정고분자(TLCP)로 나뉜다.

주사슬에 유연격자를 지닌 TLCP에 관해서는 좀 시간이 오래 흐르는 했으나 저자가 쓴 총설을⁷ 참고하기 바란다.

본고에서는 TLCP만을 다루며 그 중에서 주사슬에 유연격자(flexible spacer)를 포함하지 않은 TLCP에 초점을 맞추며, 특히 방향족 폴리에스테르가 주내용이 된다.

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

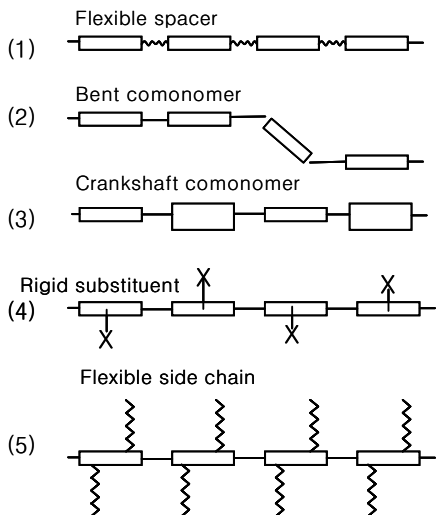
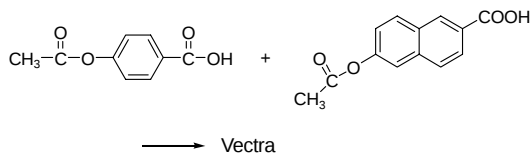
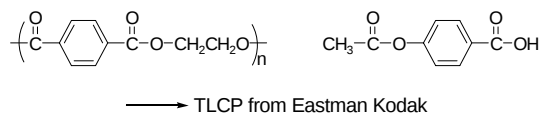
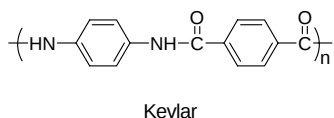


Figure 1. Molecular architecture of main chain LC polymers.

역사적으로 보면 1970~80년대에 미국, 일본, 유럽의 몇 회사들이 방향족 폴리에스테르형 TLCP 연구개발에 열을 올리면서 학계에서도 액정성 방향족 폴리에스테르 연구에 불이 붙기 시작하였다. 액정 고분자는 특히 네마틱상에서 shear thinning 현상에 의해 용융점성도가 매우 낮게 되어 가공이 쉽고, 분자배열에 의해-이방성이 문제가 될 수도 있으나-좋은 물성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 mold shrinkage가 매우 낮아 정밀성형물 가공에 적합한 등 여러 가지 장점이 있어 이들에 관한 관심이 증가되었다. Eastman Kodak사는 PET와 *p*-acetoxybenzoic acid간의 에스테르 교환반응을 통해 새로운 TLCP를 개발하려 하였으나(상품화되지 못했다), Celanese사(후에 Hoechst사에 흡수)는 방향족 폴리에스테르 공중합체(Vectra)를 시판하기 시작했다.

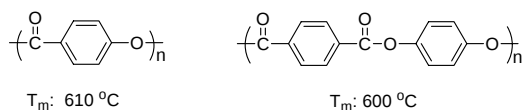


미국 duPont사는 치환기를 지니는 방향족 폴리에스테르에 더 관심을 둔 듯하나 개발연구를 중단하였는데 자사제품 중 LLC인 Kevlar 사업에 줄 영향을 고려한 까닭이 아닐까 생각이 든다.



전방향족 폴리에스테르의 대표적인 예는 아래의 두 폴리에스테르를 들 수 있겠으나, 이 고분자들의 녹는점이 너무 높아 용융가공이

불가능하기 때문에 여러 가지 방법을 동원해 그 화학구조를 변경하면서 특성변화를 연구하게 되었다.



물론 메소겐으로 직선형 방향족에스테르 이외에도 다양한 구조(schiff base, 아조벤젠, 스티벤, 방향족 아미드, 방향족 이미드, *p*-페닐렌 공중합체 등)가 가능하지만, 학리적으로나 산업적 응용성을 고려하여 방향족 폴리에스테르의 구조-특성관계 연구가 가장 많이 진행되었다. 지금까지 연구된 구조적 변화는 다음 7가지로 요약된다.

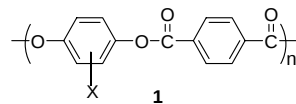
- 1) 메소겐의 구조와 길이
- 2) 메소겐 단위에 있는 치환기의 종류, 수 및 위치
- 3) 유연격자의 종류 및 길이
- 4) 유연격자나 치환기에 키랄중심의 존재유무
- 5) 분자량 및 분자량 분포
- 6) 열처리 등 열적 역사
- 7) 공중합

이 중에서 치환기의 영향, 공중합 및 공중합체의 단위체서열 및 굽은구조 영향 등을 중심으로 해서 구조-성질간의 관계를 살펴본다. 끝 부분에서는 복합형 및 고차가지구조 TLCP와 액정폴리에스테르 합성법을 다루고 있다.

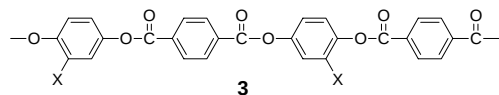
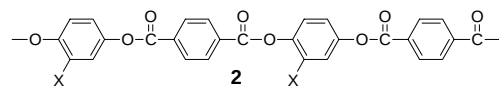
2. 치환기의 영향

2.1 비대칭으로 치환된 치환기의 영향

비대칭으로 치환기를 도입하거나 공중합법을 사용하여 가공 가능한 TLCP를 얻으려는 노력이 가장 많이 눈에 띈다. 듀폰사의 Schaeffgen 등이⁸⁹ 처음으로 치환기를 지닌 히드로퀴논을 사용하여 용융가공이 가능한 액정성 방향족 폴리에스테르(1)를 합성하였으며, 후에 Eastman Kodak사의 Jackson과 Kuhfuss도^{10,11} 메틸, *t*-부틸 및 1,1-디메틸헥실기를 지니는 방향족 폴리에스테르를 보고하였다.

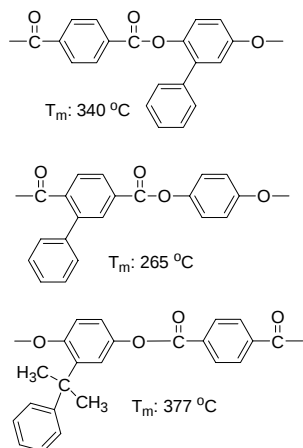


치환기 종류나 크기에 따라 차이는 나지만 이들 폴리에스테르의 녹는점은 350~400 °C로 치환기가 없는 중합체의 녹는점(T_m , 600 °C)보다 훨씬 낮다. 치환기가 분자사슬간의 간격을 멀게 하고 효과적으로 사슬의 패킹을 방해할 뿐 아니라 치환기 위치의 불규칙성도 또한 영향을 준다.



구조 2에서는 치환기 X 두 개가 같은 위치에 있으나 3에서는 그렇지 않은 것을 알 수 있다. 실제로는 구조 2와 3이 사슬에 불규칙하게 이어지게 된다.

페닐치환기는 액정성을 파괴하지 않으면서 쉽게 가공이 가능할 정도로 녹는점을 낮추며, 치환기가 히드로퀴논과 테레프탈산 벤젠고리 중 어느 쪽에 있는지에 따라 녹는점이 다르다. 테레프탈로일 구조에 페닐치환기가 있을 때¹² 에스테르기와 더 가깝게 되어 입체장애를 피하기 위하여 페닐치환기가 회전된 형태를 취하며 회전각도도 일정치 않기 때문에 매우 낮은 T_m 값을 보여준다. 위에 보여주고 있듯이 히드로퀴논 구조에서 페닐치환기가 직접 결합하지 않게 하면 T_m 값은 다시 올라간다.



폴리(*p*-페닐렌테레프탈레이트)의 두 벤젠고리에 치환기를 도입하면 녹는점은 더 떨어져 200~250 °C가 되며 예컨대 페닐히드로퀴논과 2-클로로테레프탈산의 폴리에스테르의 녹는점은 206 °C로 매우 낮다. 양쪽 벤젠고리에 페닐기를 도입하면 아예 무정형 고분자가 얻어진다.¹³ 그러나 유리전이온도(T_g) 이상에서 네마틱상을 보여준다. 이에 반해 페닐히드로퀴논과 2-니트로테레프탈산으로 만든 폴리에스테르는 액정성을 보여주지 않는다.¹⁴ Table 1은 고분자 4의 치환기 T_g 와 T_m 에 어떻게 영향을 주는지 보여준다. 등방성 액체화온도(T_i , isotropization temperature)도 함께 실었다.

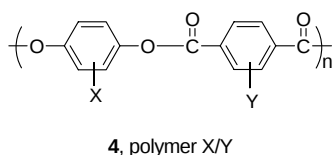


Table 1을 보면 Ph/NO_2 폴리에스테르는 무정형 고분자일 뿐만 아니라 액정성도 지니지 못한다. 니트로기나 트리플루오르메틸기를 갖는 고분자의 T_g 나 T_m , T_i 등이 다른 고분자에 비해 낮은 것을 보면, 강한 전자끌개인 이들이 사슬간 반발력을 증가시켜 입체장애와 더불어 극성효과도 미침을 알 수 있다.

이와 관련하여 폴리(*p*-페닐렌테레프탈레이트), 폴리(*p*-옥시벤조에이트) 및 폴리(*p*-페닐렌테레프탈아미드)에 긴 알킬, 가지 친 또는 시클로알킬 및 알콕시 치환기는 T_m 을 200 °C 이하로 까지 낮춘다.^{11,16-28} 알킬기나 알콕시기가 C_6 보다 더 길 때는 결사를 녹는점도 관찰된다. 이 폴리에스테르는 유기용매에 잘 녹는다. 특히 치환기가 양페닐렌에 동시에 있을 때 훨씬 용해도가 커진다. 그 이외에도 페닐알킬 퍼플루오르알킬, 페녹시, *t*-부틸, 2,2-디메틸비페닐, 1,1-비나프틸-4,4-일렌 등

다양한 치환기를 지닌 방향족 폴리에스테르가 보고된 바 있다.²⁹⁻³¹

저자 연구진은^{32,33} 3-페닐-4,4'-비페닐디카복시산(PBDA)과 1-페닐-2,6-나프탈렌디카복시산(PNDA)을 사용해 일련의 방향족 폴리에스테르를 합성하여, 열적성질 및 결정성과 액정성을 비교하였다. 비페닐 구조에서 두 페닐렌기가 동일 평면상에 있지 못하나, 나프탈렌에서는 두 fused ring이 동일 평면상에 있으므로 이 두 계열의 특성비교는 흥미로울 것으로 생각하였다.

Figure 2에 구조를 보여준 PBDA와 PNDA 폴리에스테르의 액정성을 포함한 열적특성을 Tables 2와 3에 요약하였다. 이 고분자들은 모두 액정성이다.

PBDA 폴리에스테르는 PBDA/BP를 제외하고 모두 무정형이며, PBDA의 두 페닐렌기가 같은 평면에 있지 못하고 회전되어 있으며 또한 PBDA의 큰 페닐기가 고분자 사슬에 불규칙하게 위치해 있는 것이 이들 고분자가 무정형이 되게 하는 가장 큰 까닭이다. PBDA/HQ 폴리에스테르(5)는 무정형 고분자이지만 이 고분자와 이성질체 관계를 지니는 폴리(2-페닐페닐렌비페닐디카복실레이트)(6)는 결정성 폴리에스테르다. 비페닐디카복시산에 치환기가 없는 폴리에스테르(7)의 녹는점도 함께 보여주고 있다.

Table 1. Thermal Properties of Substituted Poly(*p*-phenylene terephthalate)s¹⁵

Polymer-X/Y	$\eta_{inh}(\text{dL/g})$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_i, ^\circ\text{C}$
Cl/Ph	0.47	113	233	360
Ph/Cl	0.58	108	206	368
Ph/Ph	0.49	121	amorphous	228
Cl/CF ₃	0.79	71	127	
Ph/NO ₂	0.27	101	amorphous	no LC
Cl/NO ₂	0.63	75	199	211

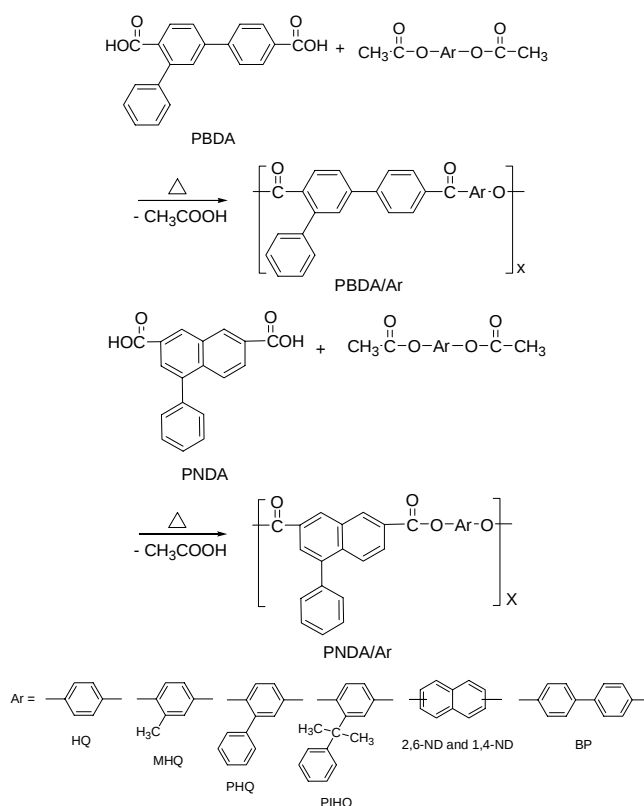
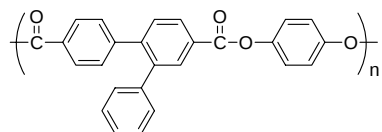


Figure 2. Structures of PBDA and PNDA polyesters.



5, PBDA/HQ : amorphous

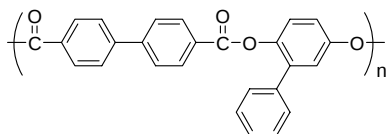
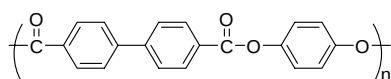
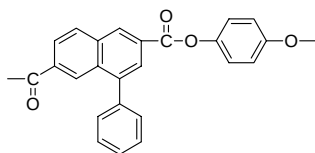
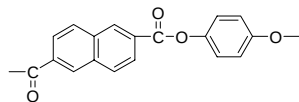
6, T_m : 323 °C7, T_m : 394 °C

Table 3의 PNDA 폴리에스테르는 T_g 가 Table 2에 보여준 PBDA 폴리에스테르의 T_g 보다 모두 높으며 PNDA/HQ(8)는 PBDA/HQ와 달리 비교적 녹는점(355 °C)이 높은 결정성 고분자이다. 그러나 나프탈렌 디카복시산 구조에 페닐기가 없는 폴리에스테르(9)의 녹는점은 577 °C 나 된다. Tables 2와 3을 보면 큰 치환기일수록 등방성화 온도를 낮출을 볼 수 있으나 이 관계는 유연격자를 지니는 고분자에서 더 잘 볼 수 있다.⁷

8, T_m : 355 °C9, T_m : 577 °CTable 2. General Properties of the PBDA/Ar Polymers³²

Polymer	$\eta_{inh}(dL/g)^*$	$T_g, ^\circ C$	$T_m, ^\circ C$	$T_i, ^\circ C$	$T_D, ^\circ C$
HQ		140	amorphous	> 370	437
MHQ	1.50	133	amorphous	> 370	435
PHQ	1.36	148	amorphous	340	461
PIHQ	1.45	146	amorphous	> 370	435
2, 6-ND	0.71	125	amorphous	> 370	431
1, 4-ND	0.90	165	amorphous	320-365	400
BP	2.52	168	242	> 370	

* T_g , T_m , T_i , and T_D represent the glass transition, melting, isotropization and initial decomposition temperatures, respectively.

Table 3. General Properties of the PNDA/Ar Polymers³³

Polymer	$\eta_{inh}(dL/g)^*$	$T_g, ^\circ C$	$T_m, ^\circ C$	$T_i, ^\circ C$	$T_D, ^\circ C$
HQ	1.90	164	355	> 370	457
MHQ	1.17	153	amorphous	> 370	424
PHQ	3.04	160	amorphous	> 370	449
PIHQ	1.37	150	amorphous	345-365	417
2, 6-ND	2.97	158	amorphous	> 370	445
1, 4-ND	1.23	172	amorphous	> 370	421
BP	1.48	172	374	> 370	457

* T_g , T_m , T_i , and T_D represent the glass transition, melting, isotropization and initial decomposition temperatures, respectively.

방향족 폴리에스테르에 메틸기나 클로로 치환기만 갖게 하여도 용융가공이 가능할 정도로 녹는점을 낮출 수 있으나 이들은 열안정성이 나빠-메틸기는 벤질수소가 산화되기 쉽고 클로로 치환기는 C-Cl의 약한 결합 및 분해시 HCl 등이 생겨 폴리에스테르 사슬의 가수분해를 쉽게 한다.-실용성에 문제가 예상된다. 그러나 페닐기가 치환된 폴리에스테르는 열안정성 문제가 훨씬 덜하다.

실제로 Tables 2와 3을 보면 MHQ 폴리에스테르의 열분해온도(T_D)가 PHQ 폴리에스테르의 T_D 보다 훨씬 낮음을 알 수 있다. 또한 페닐기의 존재가 전방향 폴리에스테르의 기계적 성질에 크게 악영향을 주는 것 같지는 않다.

일반적으로 말해 비대칭 치환기는 결정성 및 녹는점을 낮추고, 등방성화 온도도 낮춘다. 분자패킹을 어렵게 하고, 분자폭과 분자사슬 간 거리를 증가시키기 때문이다. 등방성화 온도는 치환기가 클수록 낮아진다. 그러나 열안정성이 보장되는 치환기를 선택하면 용융가공이 가능한 액정성 전방향족 폴리에스테르를 만들 수 있다는 결론에 도달한다.

2.2 치환기의 위치 규칙성의 영향

위에서 논의한 치환기 영향은 고분자사슬을 따라 그 위치가 불규칙하게 임의로 위치하고 있을 때의 영향을 다룬 경우이다. 다시 말해 2-브로모테레프탈산과 히드로퀴논을 중합하여 디아드 구조를 볼 때 브롬은 2/2, 2/3, 3/3 및 3/2 위치가 가능하다(Figure 3).

브롬이 규칙적으로 치환되어 있는 아래 고분자는 Figure 3에 보여준 고분자(브롬이 모두 2 위치에 있다. 단일 결합주위로 회전할 때 생기는 이성질 관계는 무시한다.)와는 분명 다른 성질을 가질 것이 예상된다.

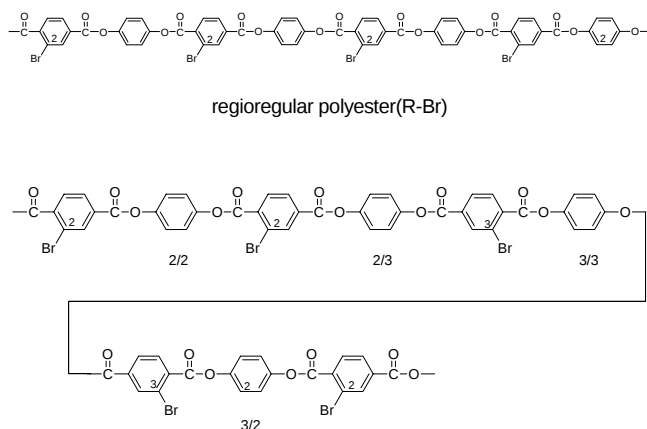


Figure 3. Possible positional isomerism for the polyester prepared from 2-bromoterephthalic acid and hydroquinone (Random Br).

Table 4. Properties of Regioregularly Substituted Polyesters and Irregularly Substituted Ones⁴⁰

Polymer	$\eta_{inh}(dL/g)$	$T_g, ^\circ C$	$T_m, ^\circ C$	D.C., %
R-Br	0.72	78	365	38
random	0.43	77	286	26
R-NO ₂	ins	92	345	11
random	1.01	77	220	10
R-BrN	1.09	135	312	34
random	0.52	139	223	19
R-Br/Br	2.60	110	284	~3
random	2.15	88	211	~2

브롬을 히드록시기에 위치규칙적으로 지닌 폴리에스테르(R-Br/Br)도 합성이 가능하다.^{34,36} Table 4에 이들의 열적성질 및 결정도를 비교하고 있다.

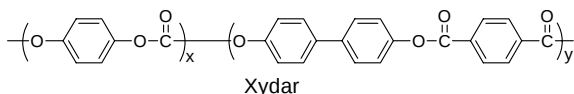
예상한 대로 녹는점과 결정도가 위치규칙적으로 치환기를 가질 때 그렇지 않은 경우보다 더 높은 것을 알 수 있다. 브롬대신 니트로가 치환된 방향족 폴리에스테르에서도 같은 현상이 관찰된다. 이들을 합성하기 위하여는 다단계 합성경로를 밟아야 하며, 고온에서 에스테르교환에 의하여 치환위치 규칙성이 파괴될 가능성이 있으므로^{37,39} 이들에 관한 연구는 필자들의 연구를 제외하고는 아직 더 발표된 바가 없다.

3. 공중합

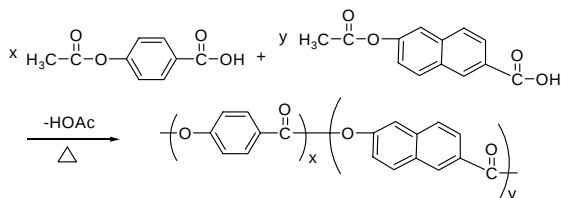
서론에서 언급하였듯이 방향족 고리에 치환기를 도입하거나 공중합체를 합성하는 법이 용융 가능한 전방향족 폴리에스테르 TLCP 합성에 가장 널리 연구되어왔다. 그러나 공중합체에서는 단위체가 임의의 서열인지 아니면 규칙 서열인지에 따라 액정성을 포함한 열적성질에 큰 영향을 미친다. 따라서 임의의 서열과 규칙 서열 공중합체를 구별하여 다루고자 한다.

3.1 임의의 서열 공중합체

미국의 Carborundum사가 1960~1970대에 Ekonol 이라는 이름으로 *p*-히드록시벤조산의 단독중합체를 개발해 시판한 바 있다. 이 고분자는 녹는점이 561 °C나 되 용융가공은 불가능했으나 sintering법으로 가공이 가능할 정도로 열 및 산화안정성이 우수하고, 화학물질과 마찰에 잘 견디고 내마모성이 뛰어났다. 그러나 Ekonol의 가공성을 개선하기 위해서는 공중합이 필요했다. 미국의 Dart Manufacturing Co.는 *p*-히드록시벤조산을 테레프탈산 및 4,4-비페놀과 공중합하여 사출성형이 가능한 Xydar를 시판하였다.⁴¹ 압축성형용에는 테레프탈산 일부를 이소프탈산으로 바꾸어 흐름성을 좋게 하였다.



그러나 상업적으로 더 성공하기는 Hoechst-Celanese의 Vectra 폴리에스테르 공중합체다. 이 제품은 *p*-아세톡시벤조산과 6-아세톡시-2-나프토산의 공중합체다.



마이크로웨이브 오븐에 사용 가능한 플라스틱접시나 스피커콘 등 제조에 사용하고 있다. Xydar와 Vectra의 물성비교는 저자들이 발표한 글을⁴² 참조하기 바란다.

폴리에스테르 TLCP연구의 활성화는 서론에서 언급한 Kuhfuss와 Jackson의 연구에서 비롯되었다. 폴리(에틸렌테레프탈레이트)를 *p*-아세톡시벤조산과 반응시켜 *p*-옥시벤조일 구조가 40~70 mole% 포함되도록 하면 TLCP 조성이 되며 용융점성도가 매우 shear sensitive해진다(Figure 4). 또한 기계적 성질이 마치 유리섬유로 보강시킨 재료

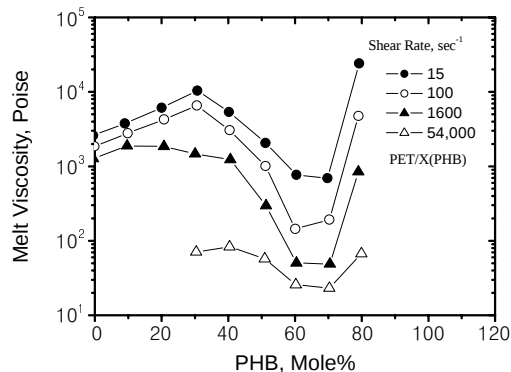


Figure 4. Melt viscosity of PET modified with *p*-hydroxybenzoic acid at 275 °C (adopted from ref. 42).

Table 5. Effect of Amount of Bisphenols on the Properties of Liquid Crystalline Polyesters Based on Chlorohydroquinone and Terephthalic Acid⁴³

Bisphenol	max. mole%
	40
	50
	60
	60
	70
	60
	100

와 비견되어 ‘자기강화(self-reinforcement)’라는 표현까지 사용한 바 있다. 잘 배향된 분자사슬의 도메인이 전체를 강화시키는 현상으로 설명할 수 있기 때문이다.

p-히드록시벤조산과 *m*-히드록시벤조산의 공중합체도 많은 관심을 끌었으나 용해도와 녹는점이 그리 매력적이지 못했으며 물성에서도 지금까지 말한 조성들에 비해 뒤지어 실망스러웠다.

우리는⁴³ 클로로히드록시벤조산(CHQ)과 테레프탈산 폴리에스테르에서 CHQ를 다음 비스페놀로 얼마나 대체하면 액정성이 완전히 파괴되는지 조사하였다.

Table 5를 보면 공중합에 사용한 비스페놀의 입체모양(굽은 정도와 동일평면성의 파괴)이 두 페닐렌기를 잇는 중간 연결구조의 극성효과보다 훨씬 더 액정성을 파괴하는 주요요인임을 알 수 있다. 클로로히드록시벤조산 대신 메틸히드록시벤조산을 사용한 폴리에스테르 경우도 유사한 현상을 관찰하였다.

앞에서 PBDA/HQ(5)와 PNDA/HQ(8) 폴리에스테르의 열적성질을 비교한 바 있다. 이 두 경우 PBDA와 PNDA의 페닐기가 폴리에스테르 주사슬에 불규칙적으로 위치하기 때문에 효과적으로 *T_m*을 낮추거나 결정성을 아주 잃게 되었다. 그러나 아래 두 공중합체(Figure 5)

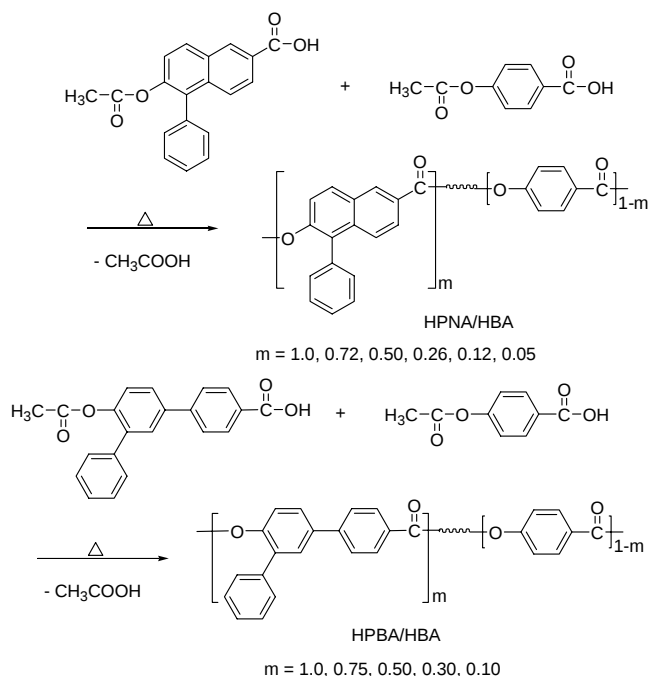


Figure 5. Structures of HPNA/HBA and HPBA/HBA copolyesters.

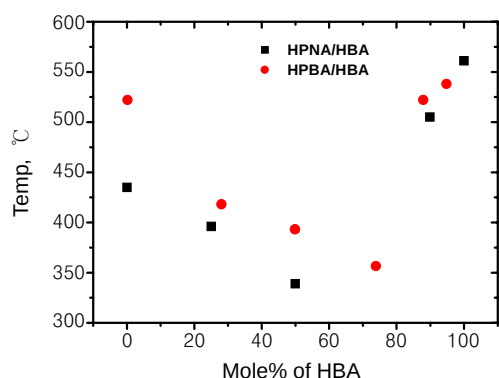


Figure 6. Melting points of HPNA/HBA and HPBA/HBA (adopted from ref. 44).

에서 사용한 두 단위체가 머리-꼬리 결합에 의한 폴리에스테르만 가능하므로 치환기의 위치불규칙성(머리-꼬리와 머리-머리 혹은 꼬리-꼬리 결합이 가능하다)이 수반되지 않으므로 나프탈렌 구조와 비페닐구조의 차이를 더 명확히 알 수 있다.⁴⁴

이들 폴리에스테르 합성에서도 히드록시를 아세틸화시켜 에스테르 교환반응을 이용하였다. 두 계열의 녹는점을 Figure 6에서 비교하고 있다.⁴⁴

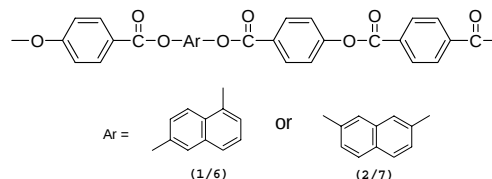
예상대로 나프탈렌 구조를 지니는 공중합체의 녹는점이 비페닐구조를 지니는 조성의 녹는점보다 높을 뿐만 아니라 전반적으로 1:1 공중합체의 녹는점이 위치이성질 현상이 가능한 PNDA/HQ(8) 및 PBDA/HQ(5) 폴리에스테르보다 훨씬 높음을 알 수 있다. 그러나 HPNA, HPBD 및 HBA가 단독중합을 할 수 있는 단위체이므로, 이들 공중합체 중 두 단위체 서열이 얼마나 임의로 되어 있는지 정보가 없어 아쉬운 점이 있다.

3.2 규칙 서열 공중합체

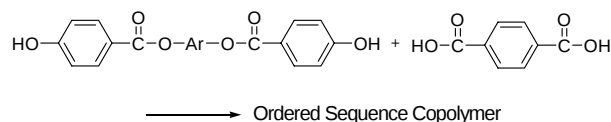
비닐 공중합체에서는 두 단위체 서열이 물리 및 기계적 성질에 어떻게 영향을 미치는지 비교적 잘 연구가 되어있다. 그러나, 축합중합체 특히 TLCP에서 이런 연구는 매우 제한적이다. Krigbaum 등과⁴⁵ Martin과 Stupp는⁴⁶ 각기 폴리메틸렌 격자를 지니는 주사슬 TLCP의 열적 특성이 공단량체 서열에 크게 의존함을 보여주었다.

본인들은⁴⁷ *p*-옥시벤조일 구조를 지니는 다음과 같은 규칙 서열 폴리에스테르 공중합체를 합성하고 그들의 T_g , T_m , 액정성 및 결정도를 같은 조성을 갖는 임의 서열 공중합체와 비교하였다.

구조식의 Ar은 1,6-나프탈렌과 2,7-나프탈렌 구조이다.



p-히드록시벤조산, 나프탈렌디올과 테레프탈산을 공중합시키면 위에서 보여준 규칙 서열 구조가 얻어지지 않으며 단독중합이 가능한 *p*-히드록시벤조산이 하나 둘 또는 그 이상이 계속 결합하고 있고, 나프탈렌디올이 테레프탈산과 에스테르 결합을 하고 있는 임의 공중합체가 얻어진다. 따라서 위의 규칙 서열 공중합체 합성을 위하여는 트리아드에스테르를 미리 합성해 기존의 에스테르결합이 유지되게 중합조건을 잡아야 한다.



이렇게 합성하더라도 비대칭성인 1,6-나프탈렌디올로부터 완벽한 규칙 서열 공중합체의 합성은 불가능하다.

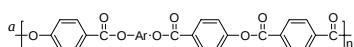
Table 6에 규칙 서열(ordered sequence; OS)과 임의 서열(random sequence; RS) 공중합체의 성질을 비교하고 있다.⁴⁸

규칙 서열 공중합체의 결정도 및 녹는점이 임의 공중합체보다 큰 것을 쉽게 알 수 있다. OS-1/6은 액정이 아니나 RS-1/6은 네마틱 액정인 점이 흥미롭다. OS-1/6에서는 굵은 구조인 1,6-나프탈렌디올 구조가 매번 사슬의 끝기를 파괴하나 RS-1/6에서는 굵은 구조가 더 긴 부분이 가능하기 때문에 이런 현상이 관찰된다고 믿는다.

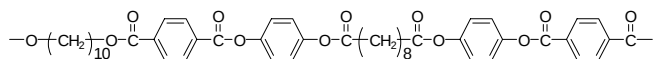
참고삼아 아래 보여주고 있는 방향족/지방족 폴리에스테르 공중합체에서 규칙 서열과 임의 서열의 액정전이 온도가 극적인 차이를

Table 6. Comparison of the Properties of Sequentially Ordered Copolyesters with Those of Random Copolyesters^{a,15}

Polymer	Ar	T_g , °C	T_m , °C	LC	D.C., %
OS-1/6		n.o.	280	no	~5
RS-1/6		124	amorphous	nematic	0
OS-2/7		116	290	nematic	24
RS-2/7		106	191	nematic	10



보여주는 것도 흥미롭다.⁴⁹



Ordered sequence : K251N2791

Random sequence : K 166 N 1951

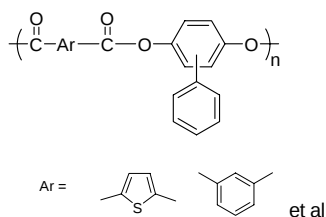
임의 서열 중합체에서는 지방족 올리고폴리에스테르 구조가 주 사슬에 만들어져 액정상의 열안정성을 낮춘다고 보고있다.

이상에서 보았듯이 공중합체의 구조단위 서열이 액정성 및 열적특성에 크게 영향을 미치나 규칙 서열 공중합체의 특성연구는 고온에서 에스테르 교환반응에 의한 서열변화 때문에 제한적일 수 밖에 없다. 사실 액정고분자에 관한 연구가 활발히 진행되던 1980년대 액정폴리에스테르와 PET 등의 폴리블렌드의 유변성 및 기계적 특성이 많이 보고되었으나, 혼합한 고분자간의 화학반응이 무시되어 결과의 재현성을 거의 기대할 수 없음에 주의하여야 한다.

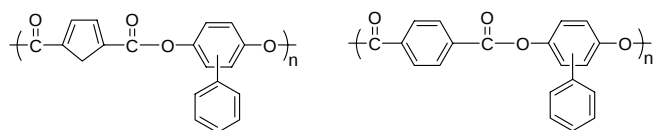
4. 비선형 메소겐구조를 지니는 액정성 폴리에스테르

액정을 형성하기 위한 가장 큰 구조적 요건은 고분자 사슬전체가 강직한 막대형(rigid rodlike)이든지 아니면 충분히 긴 강직 막대구조, 다시 말해 메소겐 구조를 지녀야 한다. 비록 Flory가 lyotropic LC에서 축비(axial ratio)가 6.42 이상이면 액정을 만들게 된다는 통계역학적 연구를 발표하였으나⁵⁰ TLCP 연구결과에 의하면 이 값보다 더 적은 값을 갖는 메소겐도 액정을 형성할 수 있다는 결론에 도달한다.

Samulski 등은⁵¹ 선형구조를 벗어난 중앙결합각을 지닌 아래와 같은 폴리에스테르를 합성하여 메소겐의 굵은 정도에 따른 액정형성 유무를 검토하였다.



Ar이 2,5-티에닐렌일 때는 액정고분자였으나 1,3-페닐렌일 때는 액정이 아니었다. 티에닐 경우는 양쪽 에스테르결합이 148° 인데 비하여, 이소프탈로일(1,3-페닐렌) 경우는 중앙결합각이 훨씬 적어(120°) 더 굵은 구조를 만들기 때문이다.



10, Tg : 146 °C, Tm : 280 °C

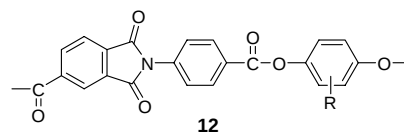
11, Tg : 158 °C, Tm : 353 °C

비록 티에닐 구조(10)가 액정형성능력은 파괴하지 않으나, 비선형 구조적 특성 때문에 선형구조를 지니는 테레프탈산 폴리에스테르(11)

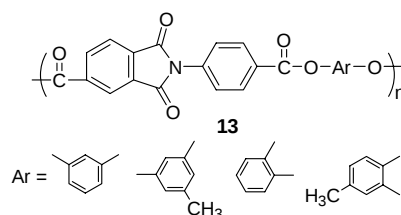
의 Tg 및 Tm과 비교하면 낮은 값을 지닌다. 테레프탈산 대신 2,6-나프탈렌디카복시산을 사용하여도 TLCP가 만들어지는 것을 보아도 어느 정도 굵은 구조는 액정형성을 완전히 막지는 못함을 알 수 있다. 또한 앞에서 보여준 Table 5의 내용을 보아도 상당히 많은 양의 굵은 구조를 포함시켜도 액정이 됨을 안다. 저자들도 유사한 관점에서 브로모테레프탈산과 디히드록시나프탈렌 이성질체를 이용해 합성한 폴리에스테르의 액정형성 유무를 조사하였다.⁵² 연구에 포함시킨 5개의 이성질체 중 1,4-, 1,5-, 및 2,6-디히드록시나프탈렌은 액정폴리에스테르를 만들었으나, 1,6-, 1,7-, 2,3- 및 2,7-이성질체는 비액정성 폴리에스테르를 만들었다.

그러나 액정이 되더라도 그들이 액정상에서 만드는 분자배향 정도의 차이는 존재할 것이다. 이에 대한 정량적 연구가 없어 앞으로 이 점이 더 밝혀져야 한다. 한때 결정성 고분자에서 결정도를 논의하듯이 액정고분자에서 액정도(degree of liquid crystallinity)의 정량화가 1980~1990년대에 논의되었으나 그 개념에 통일된 실험법이 학계에 정립되지 못하였다.

독일의 Kricheldorf 연구실에서는⁵³⁻⁵⁷ 일련의 폴리(에스테르-이미드)를 합성하여 그들의 액정성을 연구하였다. 아래 구조(12)에서 이미드 구조가 약간 굵은 사슬을 만들지만 그들은 모두 액정고분자임이 밝혀졌다.



이 연구진의 놀라운 발표는 아래 고분자(13)들의 액정성 유무에 관한 결과였다. 1,3-위치로 연결되어있는 레조시놀 폴리(에스테르-이미드)는 액정이 아니었으나, 1,2-이성질체(카테콜)는 뜻밖에 액정고분자를 만들었다. 카테콜은 좁은 사슬구조를 만들 것이 예상되므로 이 결과는 강한 극성상호작용에 의한 분자배열로 이를 설명하고 있다.



한걸음 더 나아가 굵은 구조인 디페닐 이소프탈로일 구조를 10 mole%나 포함하는 방향족 폴리에스테르가 액정일 뿐만 아니라, 초기 모듈러스가 크며 stretchability도 우수한 섬유를 만든다는 보고도 있었다.⁵⁸ Figure 7에 이와 같은 구조적 특성을 지니는 폴리에스테르의 화학구조와 네마틱상에서 분자배열을 보여주고 있다.

아마도 180° 접힐 때 두 폐색시간의 거리가 고분자사슬간 거리와 잘 일치하기 때문에 이와 같이 고분자사슬의 동일 평면성을 파괴하는 뒤틀린 구조를 일부 포함시켜도 액정성이 유지되며 또 드물게 180° 회전성 구조를 포함시켜도 액정성을 잃지 않은 점을 알 수 있다. 그러나 이들 구조적 결합이 최종고분자의 용융가공성, 분자사슬 배향성 및 기계적 성질에 미치는 영향에 대하여는 훨씬 더 많은 연구를 필요로 한다.

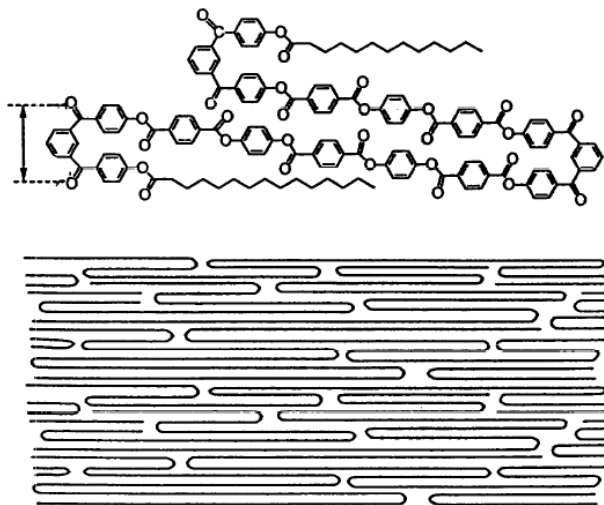
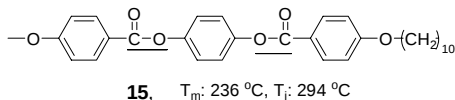
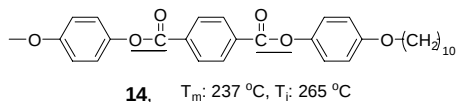


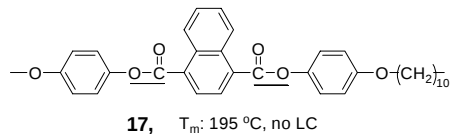
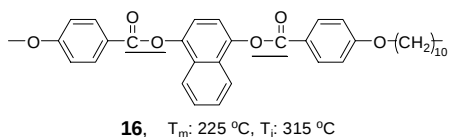
Figure 7. Representation of folded structure in nematic melt (adopted from ref. 15).

5. 에스테르기의 연결순서가 미치는 영향

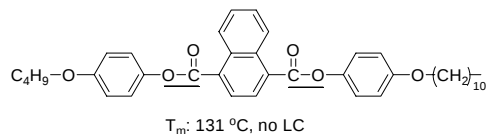
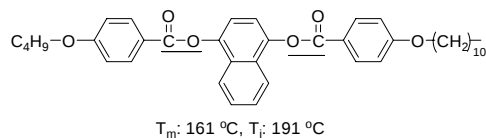
이 절에서는 논의의 내용상 유연격자를 포함하는 조성도 다르다. 본 연구진은⁵⁹ 오래 전에 다음 두 고분자(14와 15)의 액정 온도 범위에 상당한 차이가 있음에 놀랐다.



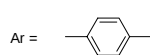
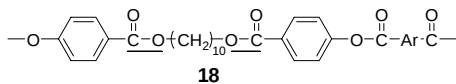
이 두 폴리에스테르는 에스테르 작용기가 어떤 순서(—O—C(=O)—O—)로 결합되어 있는지 차이밖에 없다. 그러나 액정구간이 15가 14보다 30 °C나 더 넓다. 두 고분자는 네마틱상만 보여주었다. Dewar 등은^{60,61} 1970년대에 에스테르 메소젠을 지니는 화합물의 액정성에 관한 연구를 광범위하게 수행하였다. 이들의 연구 중 14와 15 고분자의 반복단위와 같은 구조를 지니는 저분자의 액정성을 비교하였는데 고분자 14 및 15의 경우와 유사한 결과를 관찰하였다. 이 현상은 메소젠 구조가 동일 평면성을 지니는지 여부로 설명한다. 고분자 15에서처럼 히드로퀴논 구조가 에스테르 메소젠 중앙에 있을 때는 동일 평면성을 갖지만 고분자 14에서처럼 테레프타일기가 중앙에 있을 때는 카보닐기의 산소와 같은 벤젠고리의 두 오르토 위치에 있는 수소원자간의 입체장애를 피하기 위하여 테레프타일기가 뒤틀린 비평면성을 갖게 된다. 더 뚜렷한 비교를 고분자 16와 17에서 볼 수 있다.⁶² 고분자 16은 액정(네마틱)이나 고분자 17은 비액정성이다.



이들 두 폴리에스테르의 모델화합물도 같은 차이를 보여준다.



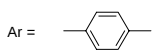
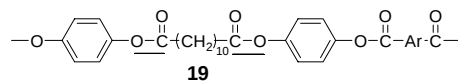
메소젠 구조 내의 에스테르 결합순서 뿐만 아니라 메소젠과 유연격자 사이의 연결에스테르기에서도 그 결합순서가 액정성에 커다란 영향을 미친다. 고분자 18은 스멕틱A 상을 만들지만 19는 네마틱상을 만들며, 등방성화 온도에서 고분자 19가 18보다 상당히 더 높다.⁶³



K 193 S_A 216 I



K 153 S_A 178 I

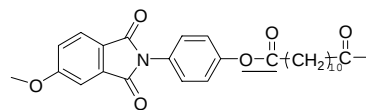


K 215 S_A 287 I

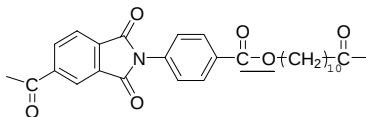


K 152 S_A 253 I

고분자 18과 19의 Ar기가 시클로헥실기로 바뀌면⁶⁴ 에스테르 결합 순서에 관계없이 네마틱액정을 형성하며, 여전히 19에 해당하는 구조가 18에 해당하는 구조보다 등방성 온도가 높다. Kricheldorf 등도^{65,66} 다음 두 고분자에서 유사한 현상을 관찰하였다.



20, nematic, enantiotropic



21, smectic, monotropic

일반적으로, 사슬간 인력이 크면 스멕틱상을 만든다. 주요 분자간 측면인력은 측면방향의 쌍극자 모멘트와 분극성에 기인한다. 그러나 이상에서 본 고분자나 저분자 모형화합물에서 에스테르기의 결

합서열이 쌍극자 모멘트나 분극성에 크게 차이를 주지는 못할 것이 예상되기 때문에 그 까닭을 분자의 기하학적인 구조변화에서 찾아 보려 한다.

컨쥬게이션 길이의 변화-메소겐 길이가 길면 유연격자를 지나는 고분자에서는 스멕틱 상이 생기는 경향이 커진다-또한 만드는 액정의 종류 및 액정상의 열안정성에 영향을 미친다고 믿는다. 다시 말해, **19**가 **18**보다 또 **20**이 **21**보다 강직 구조의 길이가 더 길다고 믿는다. 에스테르기 전체가 메소겐의 페닐기와 더 효과적으로 컨쥬게이션한다고 믿기 때문이다. 고분자 **19**는 등방성 액체를 냉각할 때만 과냉각상태에서 액정상을 만드는 단방성 액정이지만, **20**은 가열, 냉각시 양방향에서 액정상을 만드는 양방성 액정중합체이다. 어쨌든, 조금의 화학구조 변경이 얼마나 크게 액정성에 영향을 미치는지 보여주는 좋은 예이며, 이들에 대한 이해나 해석은 훨씬 많은 이론적, 실험적 연구를 필요로 한다.

6. 복합형 액정고분자

주사슬 액정고분자와 결메소겐 액정고분자의 구조를 복합화시킨 액정고분자를 복합형(combined type) 액정고분자라 부른다. 복합형 액정고분자도 결메소겐이 주사슬 어느 부분에 결합하고 있는지에 따라 구조적 차이가 생긴다.

또한 결메소겐이 주사슬에 직접 결합하고 있는지 혹은 유연격자를 통해 결합하고 있는지에 따라 액정성이 크게 바뀐다. 아마도 독일의 Reck과 Ringsdorf가^{67,68} 1980년대 중반에 처음으로 복합형 액정고분자를 보고한 것 같다. 그 후 독일 연구진이 거의 독점적으로 이들에 대한 연구를 계속하였으며, Zentel과 Brehmer가⁶⁹ 구조와 액정성 간의 관계를 철저하게 분석하였다. Figure 8의 (a)형 경우 주사슬에 있는 유연격자의 길이와 결메소겐이 결합하고 있는 유연격자의 상대적 길이가 어떤 액정상을 만드는지 좌우한다. 액정상에서 주사슬의 메소겐기와 결메소겐이 평행하게 배향하기 때문에 두 유연격자의 길이가 같으면 스멕틱상을 만들지만 그렇지 못할 때는 네마틱상을 만든다.

Figure 8에서 대표적으로 보여준 두 유형 이외에도 키랄중심을⁷⁰⁻⁷² 갖고 있는 복합형 TLCP와 다리결합을⁷³⁻⁷⁵ 한 복합형 TLCP가 보고된 바 있다. 키랄중심을 가질 때 콜레스테릭상이나 키랄 스멕틱C(Sc*)상을 만들며, 피치에 해당하는 빛을 반사한다. 더 정확히 말하면 반사빛의 파장(λ)과 피치(P)간에는 다음 관계가 성립한다.

$$\lambda = n \times P$$

n 은 빛굴절률이다.

Figure 8에 보여준 (b)형에 해당하는 TLCP에 관한 연구는 매우 제한적으로 행해졌으며, 필자 등이⁷⁶⁻⁷⁸ 다음 고분자의 액정성을 발표한 바 있다.

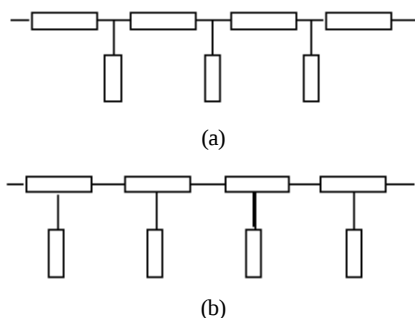
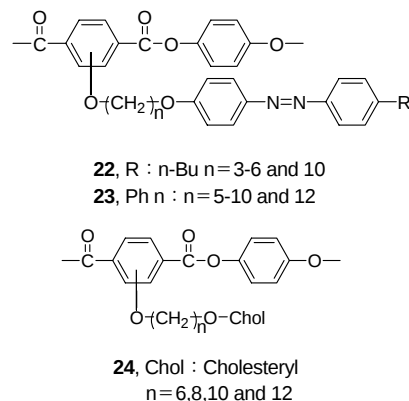


Figure 8. Structures of combined-type LCs.



고분자 **22**와 **23**은 네마틱 액정상을 만드는데 비하여, 고분자 **24**는 특히 n 이 커짐에 따라 층구조의 스멕틱상이 더 형성됨을 알았다. 이들은 모두 무정형 고분자이며 독특한 액정성을 보여준다. 고분자 **22**와 **23**은 주사슬과 결메소겐이 극성구조를 갖고 있어 이들간의 상호작용이 커 평행배열이 액정상에서 이루어지기 때문에 네마틱상을 만드는 것과는 비교적으로, 고분자 **24**에서는 결메소겐기는 극성이 없는 콜레스테롤 구조이기 때문에 주사슬과의 상호작용보다 자기들간의 상호작용이 더 셀 것이 예상된다. 고분자 중 유연격자가 가장 긴 $n=12$ 인 고분자의 X-선 diffractogram을 Figure 9에 보여주고 있다. Figure 9는 5.2, 21.8 및 44.2 Å의 세가지 다른 spacing을 보여준다. 가장 작은 5.2 Å은 고분자사슬간의 접촉거리(즉 short spacing)에 해당하고, 21.8 Å과 44.2 Å은 각각 콜레스테롤기의 거리 및 층구조에서 층간거리(즉, long spacing)에 해당한다. 세 피크가 비교적 뾰족한 것을 보아 액정상에서 분자배열이 잘 되어 있음을 암시한다. 단, 44.2 Å은 계산된 분자폭 39.2 Å보다 훨씬 커 층간에 콜레스테롤기가 하나가 있는 것이 아니며 층간에 유연격자 및 콜레스테롤기가 intercalation되어있는 스멕틱 구조임을 알 수 있다.

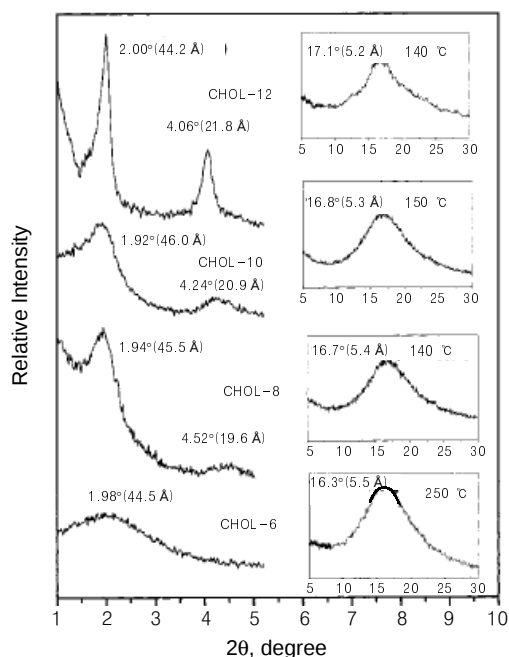
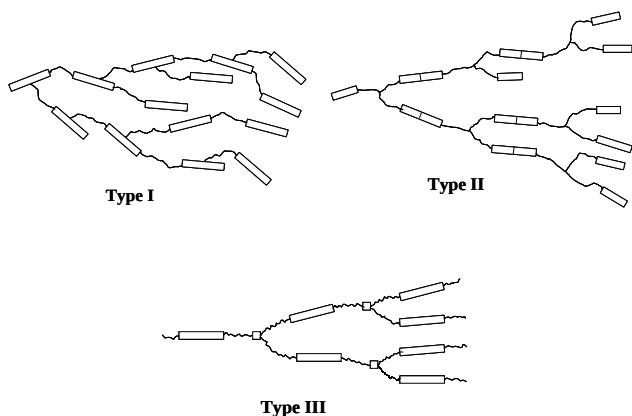


Figure 9. X-ray diffractograms of polymers CHOL-n's (adopted from ref. 78).

7. 고차가지구조 액정고분자

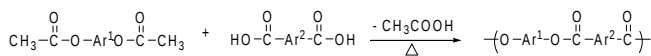
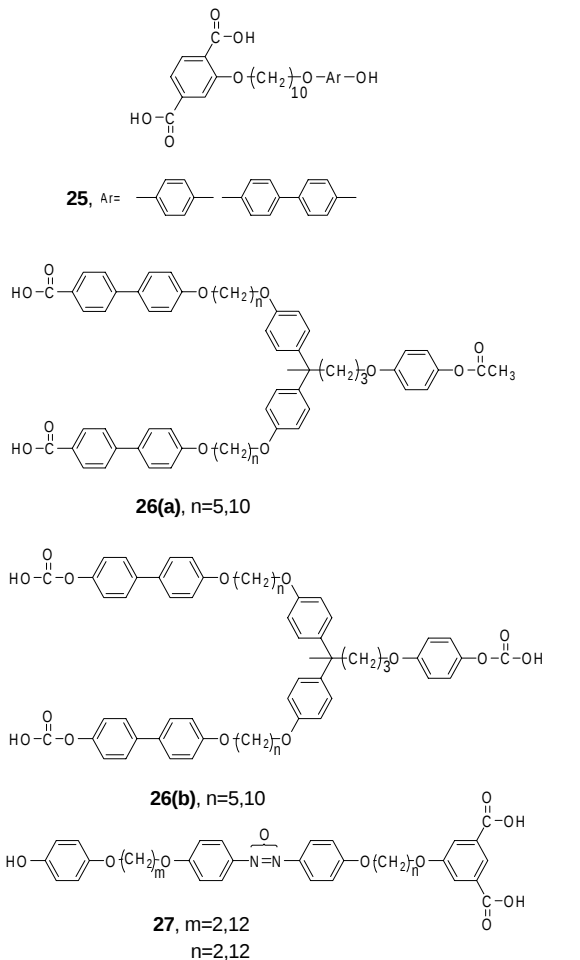
전방향족 폴리에스테르로서 hyperbranched structure(고차가지구조)를 지니면서 액정성을 보이는 조성은 아직 보고된 바 없다. Perccec 등과^{79,82} Bauer 등은⁸³ 유연격자를 지니는 방향족 폴리에스테르의 액정성을 보고하고 있다. Perccec 등이 보고한 TLCP는 유연격자들과 메소겐의 conformation 변화로 메소겐 구조들이 collinear 구조를 갖게 되어 네마틱액정을 형성한다고 주장하였다. Bauer 등이 보고한 고분자는 피베닐 *p*-옥시벤조에이트형의 메소겐과 데카메틸렌 유연격자로 구성된 고차가지구조 고분자였으며, 이들이 이 고분자의 말단 메소겐을 키랄 중심을 지니는 방향족 화합물과 반응시켰을 때 놀랍게도 thermotropic cholesteric 액정상을 보여주었다. 그러나 Kumar Ramakrishnan의⁸⁴ 연구에 의하면 고차가지구조가 TLCP일 가능성이 거의 없는 것으로 보인다. Kricheldorf 등은⁸⁵ 분지도(degree of branching)가 낮을 때만 네마틱액정이 가능하다는 결과를 보고해 Kumar 등의 주장을 뒷받침해 주었다. Kumar 등은 AB₂형의 단위체를 AB형 단위체와 몰비를 바꾸면서 공중합체를 만듦으로써 분지도를 조절하였다.

본 연구진에서는 이상의 논란에 답을 얻고자 아래와 같은 3가지 유형의 고차가지구조 폴리에스테르를 합성하여 조직적으로 액정성 유무를 연구하였다.⁸⁶



이들을 합성할 때는 중합반응이 진행되면서 메소겐이 형성되기도 하고 또는 단위체에 메소겐 구조를 포함시켜 가지구조만 합성시 만들어 줄 수도 있다. 또한 위 그림에서 보여주었듯이 가지구조가 메소겐에 직접결합되어 있거나(Type I), 유연격자 부분에 있거나(Type II), 또는 제 3의 연결구조를 통하도록(Type III)구조를 설계할 수 있다.

이 세가지 유형을 합성하기 위하여 사용한 단위체는 다음과 같다. 화합물 (25)는 완벽한 AB₂ 형은 아니나 26 a, b와 27은 AB₂형이다. 단위체 25는 Type I,⁸⁷ 단위체 26은 Type II,⁸⁸ 27은 Type III⁸⁶ 고분자를 만든다. Type I 고분자 경우 말단기가 카복시기로 그대로 두면 네마틱액정을 형성하였으나, 말단기를 에스테르화시키면 액정성을 잃었다. 따라서, 말단 카복시기의 수소결합에 의하여 긴 메소겐 구조가 만들어지기 때문에 액정형성이 가능하다고 판단된다. 단위체 26(a) 및 (b)로 합성된 Type II 고분자의 액정성 연구는 고차가지구조 방향족 폴리에스테르가 액정성을 가지려면 충분히 긴 유연격자가 메소겐 사이에 있어야 될 뿐만 아니라, 가지점이 유연격자에 있어야 한다는 점을 가르치고 있다.



이 결론은 Perccec 연구진이^{89,94} 내린 결론과 일치하며, 결국 유연격자가 메소겐 구조끼리 배향이 가능하도록 형태조절을 해 주어야 액정형성이 가능하게 된다는 점을 강조한다. 단위체 27로 만든 고차가지구조 폴리에스테르도 네마틱 액정성을 지녔다. 물론 고차가지구조 고분자는 구조적 특성상 모두 무정형이며 T_g 이상에서 액정상을 만든다.

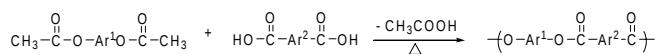
고차가지구조와 밀접한 관계를 지니는 덴드리머(dendrimer)의 액정성에 관한 연구도 Perccec 연구진의^{79,82, 89-95} 보고 이후에 자기조합과 관련하여 많은 연구가 있었으나 이 논문에서는 배제하였다.

8. 액정성 전방향족 폴리에스테르의 합성법

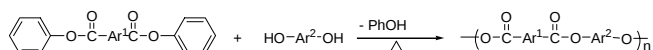
전방향족 폴리에스테르의 합성은 최종고분자의 T_g, 녹는점(결정성 경우), 열안정성, 용해성 등에 따라 어떤 합성반응을 사용할지 결정하게 된다. 물론 단위체의 정제도 쉬워야 하며, 중합 중 stoichiometry 유지나 control도 쉬워야 한다.

방향족 디에시드와 방향족 디올(디페놀)을 직접 반응시켜 방향족 폴리에스테르를 합성하는 경우는 찾아볼 수 없다. 가장 많이 사용되는 합성법은 용매를 사용하지 않고 용융법으로 중합하되 에스테르 교환반응을 이용한다. 방향족 디올을 아세틸화시킨 후 방향족 디에

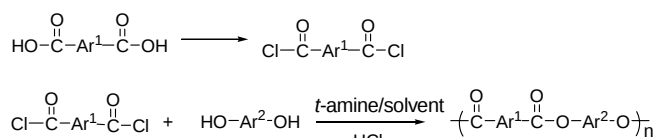
시드와 반응시키거나 방향족 디에스트를 페놀과 미리 에스테르화시킨 후 방향족 디올과 반응시킨다.



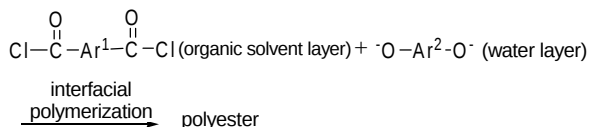
이때 티타늄 화합물 등을 촉매로 사용하기도 하나 일반적으로 중합온도가 높아 촉매는 사용하지 않아도 된다. 페놀에스테르 사용법은 페놀제거가 용이하지 않고 잔류페놀에 의한 변색 때문에 잘 사용되지 않는다.



분자량을 증가시키기 위하여 일차가공 후 고체상에서 더 가열하여 고체상 반응을 더 진행하기도 한다. 물론 진공 중에서 이 반응을 행한다. 적당한 용매가 있을 때는 디카복시산을 산염화물로 바꾼 후 디올과 중합시킨다. 이때 부산물로 생기는 HCl을 잡기 위해 피리딘 등 삼차아민을 사용한다.



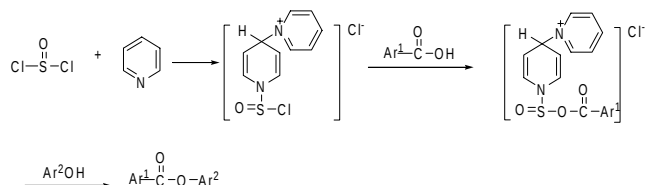
이 반응은 속도가 빨라 최종생성물이 사용한 용매에 녹지 않을 때도 종종 사용하나, 침전중합시는 고분자량을 얻기 힘들다. 때때로 디카복시산 염화물 중합을 용융상태(bulk)나 계면중합법으로 중합한다. 계면중합시는 방향족 디올을 페놀산화 음이온으로 바꾸어 반응한다. 이때 계면활성제나 상간이동촉매를 사용한다.



조금 더 편한 용액중합법으로는 활성화 시약(activating agent)을 사용하는 합성법이 있다. 이들 방법은 주로 일본 특히 Ogata, Higashi 및 Ueda 등의 연구진이 많이 연구하였다. 대표적인 활성화 시약의 예로 SOCl₂/pyridine,⁹⁶ POCl₃/pyridine,⁹⁷ ClPO(OPh)₂/pyridine,⁹⁸ Ph₃PCl₃/pyridine 등이⁹⁹ 있다.

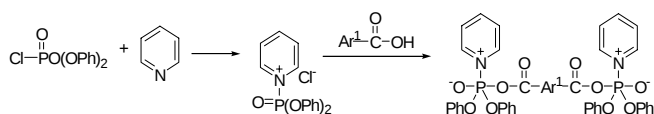
폴리아미드 합성에 사용된 P₂O₅/CH₃SO₃H를¹⁰⁰ 폴리에스테르 합성에도 사용할 수 있다. 본 연구진은 CH₃SO₃H를 더 센산인 CF₃SO₃H로 대체해 쉽게 방향족 폴리에스테르를 합성할 수 있었다.³²

가장 쉽게 사용 가능한 SOCl₂/pyridine 경우 카복시산을 활성화시켜 반응이 비교적 낮은 온도(> 60 °C)에서 잘 진행되게 한다.

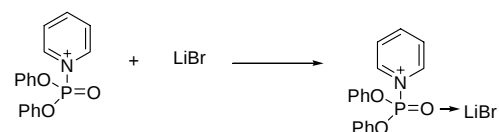


윗 반응에서 편의상 일염기산과 페놀의 반응으로 반응메커니즘을 도시하였다.

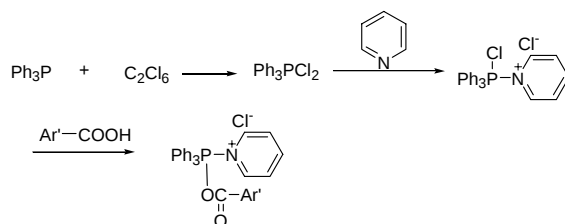
ClPO(OPh)₂/pyridine계에서는 다음과 같이 디카복시산의 무수물 꼴이 생겨 활성화시킨다고 믿고 있다. 이처럼 활성화된 디카복시산은 쉽게 디페놀과 반응해 폴리에스테르를 만든다.



이때 LiBr 같은 리튬염을 첨가하면 반응이 더 잘 진행되어 고분자량의 폴리에스테르가 얻어진다. 아마도 LiBr이 포스포아미도 구조에 배위결합하여 디카복시산과의 반응을 촉진하는 것 같다.

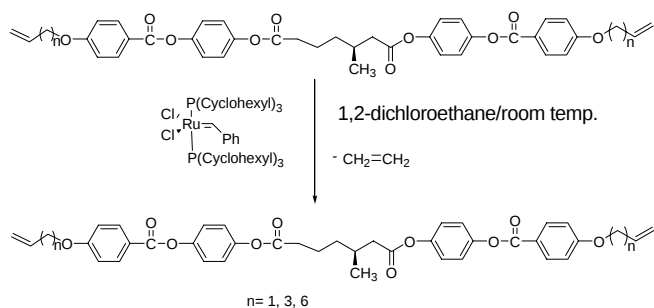


Ogata연구진이¹⁰¹ 사용한 트리페닐포스핀/헥사클로로메탄/피리딘은 좀 특이하며 다음 반응단계를 걸쳐 산의 무수물이 생긴다는 점에서 위에 보여준 예와 동일하다.



이상에서 말한 활성화시약은 폴리아미드 합성 경우에도 똑같은 양상으로 반응을 촉진시킨다.

끝으로 금년도 노벨화학상 수상자(Y. Chauvin, R. R. Schrock 및 R. H. Grubbs)들이 많이 연구한 metathesis 중합법을 주사슬 및 곁사슬에 액정중합체 합성에 사용할 수도 있다. 메소겐을 지니는 isolated diene를 사용하면 에틸렌 등이 부산물로 나오면서 주사슬 액정이 얻어진다. Wagener는¹⁰² 이 중합법을 acyclic diene metathesis(ADMET)중합법이라 칭하였다. 본 연구진은¹⁰³ ADMET중합법으로 일련의 주사슬 TLCPP를 합성 발표하였으며 그 한 예를 다음에 보여주고 있다.



Grubbs 등도¹⁰⁴ 이 방법을 이용해 폴리에스테르형 주사슬 TLCP 합성을 발표한 바 있다.

9. 결론

최근 들어서는 액정성 방향족 폴리에스테르에 관한 연구발표를 거의 접하기 힘들다. 여러 가지 까닭이 있겠으나 이미 기업체에서 많은 개발연구를 행한 상태이며 과학적 문제들도 많이 다루었다고 보여지기 때문이다. 현재 Vectra는 계속 시판되고 있으며, 일본의 Toray가 비교적 뒤늦게 TLCP 폴리에스테르 생산을 시작하였으나 지금도 계속 생산 중이며 조금씩 그 생산규모를 확장하고 있다. 한때 영국, 독일, 프랑스 화학회사들이 개발에 열중하였으나 지금은 모두 중지한 상태다. 우리나라에서는 한 때 삼양사 및 코오롱이 관심을 두고 연구를 행했으나 지금은 중지상태다. 특히 삼양사는 비교적 우수한 섬유생산의 가능성까지 볼 수 있었다.

일본에서는 액정고분자의 가공물이 갖는 이방성 문제를 풀기 위해 특수가공법 개발에 열중하여 그 문제를 상당부분 해결할 수 있었던 것으로 알고 있다. 방향족 폴리에스테르 TLCP는 우수한 치수안정성, 난연성 및 열안정성, 거의 0에 가까운 mold shrinkage, 우수한 기계적 성질 및 음향 damping 특성 등이 연구개발을 부추겼으나 제품의 가격 경쟁력 및 시장확보에서 그리 성공적이지 못했다. 수년 전에는 광학섬유의 cladding material로 관심을 끌기도 했으나 그 관심이 오래 지속되지 못했다.

지난 1970~1980년대에 엔지니어링 플라스틱의 소비가 급속히 성장하리라는 예측이 있었지만, 그간 commodity plastics의 성능개선 및 폴리블렌드의 개발 등으로 엔지니어링 플라스틱의 시장점유율의 증가는 예상보다 훨씬 낮은 수준이었다. 그러나 최근 불고 있는 우주항공산업의 기술개발이 지속된다면 이들 고성능 플라스틱 및 섬유에 대한 관심이 다시 커질 것이 예상되며, 특히 고정밀 가공이 필요한 부분에서 TLCP 방향족 폴리에스테르는 크게 관심을 끌 것이 분명하다. 따라서 학계나 산업계는 이 분야에 지속적인 관심을 갖고 연구, 개발을 중단없이 계속하여야 된다고 믿는다.

감사의 글 : 본 초청논문에 인용된 본 연구진의 학술논문 연구에 참여한 수많은 공동연구자들에게 감사드리며, 꾸준히 연구를 지원해 준 한국과학재단에 감사드립니다. 또한 이 초청논문 집필의 기회를 제공해준 Polymer(Korea)의 편집위원장 송기국교수 및 편집위원 제위에게 감사드립니다.

참고문헌

- H. -J. Park, K. -M. Kim, and Y. -G. Han, *Polymer(Korea)*, **22**, 731 (1998).
- T. -W. Ahn, M. -H. Oh, and S. -W. Lee, *Polymer(Korea)*, **19**, 359 (1995).
- K. -C. Ryuk, J. -B. Kim, and S. -W. Choi, *Polymer(Korea)*, **16**, 312 (1992).
- J. -K. Choi, *Polymer(Korea)*, **14**, 668 (1990).
- Y. -I. Mok, H. C. Choi, and S. -H. Lee, *Polymer(Korea)*, **6**, 384 (1982).
- S. -H. Lee and M. -H. Suh, *Korea Polym. J.*, **1**, 51 (1993).
- C. K. Ober, J. -I. Jin, Q. Zhou, and R. W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.*, **59**, 104 (1984).
- J. R. Schaefgen, US Patent 4,118,372 (1978).
- J. J. Kleinschuster, T. C. Fletcher, and J. R. Schaefgen, Belg. Pat. 828,935 (1975).
- W. J. Jackson and H. F. Huhfuss, US Patent 4,140,846 (1979).
- W. J. Jackson, *Brit. Polym. J.*, **12**, 154 (1980).
- J. -Y. Song, Y. -K. Yun, and J. -I. Jin, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **37**, 881 (1999).
- W. R. Krigbaum, H. Hakemi, and R. Kotek, *Macromolecules*, **18**, 965 (1985).
- J. -I. Jin, E. -J. Choi, and B. -W. Jo, *Macromolecules*, **20**, 934 (1987).
- J. -I. Jin and C. -S. Kang, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 937 (2000).
- W. J. Jackson, *Contemp. Top. Polym. Sci.*, **5**, 117 (1984).
- C. R. Payet, US Patent 4,159,365 (1979).
- J. Majnusz, J. M. Catala, and R. W. Lenz, *Eur. Polym. J.*, **19**, 1043 (1983).
- H. R. Dicke and R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2581 (1983).
- G. V. Laivins and D. G. Gray, *Macromolecules*, **18**, 1783 (1985).
- M. Ballauff, *Macromolecules*, **19**, 1366 (1986).
- M. Ballauff, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **7**, 407 (1986).
- B. R. Harkness and J. Watanabe, *Macromolecules*, **24**, 6759 (1991).
- J. Watanabe, B. R. Harkness, M. Sone, and H. Ichimura, *Macromolecules*, **27**, 507 (1994).
- J. M. Rodriguez-Parada, R. Duran, and G. Wegner, *Macromolecules*, **22**, 2507 (1988).
- C. -S. Kang, C. Heldmann, H. -J. Winkelhahn, M. Schulze, D. Neher, G. Wegner, R. Wortmann, C. Glania, and P. Kramer, *Macromolecules*, **27**, 6156 (1994).
- S. D. Damman, F. P. M. Mercx, and C. M. Kootwijkdamman, *Polymer*, **34**, 1891 (1993).
- A. Roggero, U. Pedrett, F. P. La Mantia, V. Citta, and A. Lezzi, US Patent 5,334,695 (1994).
- R. Zentel, *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford, 723 (1989).
- P. K. Bhowmik and H. Han, *Macromolecules*, **26**, 5287 (1993).
- W. Heitz and H. W. Schmidt, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **38**, 149 (1990).
- T. -G. Choi, Y. -K. Yun, and J. -I. Jin, *Polym. -Plast. Technol. Eng.*, **36**, 135 (1997).
- S. -J. Chung, S. -M. Huh, and J. -I. Jin, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **34**, 1105 (1996).
- J. -I. Jin, C. -S. Kang, I. -H. Lee, and Y. -K. Yun, *Macromolecules*, **27**, 2664 (1994).
- J. -I. Jin, C. -S. Kang, and I. -H. Lee, *Polym. Preprints(AU)*, **33**, 233 (1992).
- J. -I. Jin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **254**, 197 (1994).
- R. W. Lenz, J. -I. Jin, and K. A. Feichinger, *Polymer*, **24**, 327 (1983).
- J. -I. Jin, J. -H. Chang, K. Hatada, K. Ute, and H. Hotta, *Polymer*, **33**, 1374 (1992).
- A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci. Macromol. Revs.*, **16**, 367 (1981).
- J. -I. Jin, C. -S. Kang, I. -H. Lee, and Y. -K. Yun, *Macromolecules*, **27**, 2664 (1994).
- Plastic World*, **42**, 71 (1984).
- J. -I. Jin and J. -H. Chang, in "Polymeric Materials Encyclopedia", J. C. Salamone, Editor, CRC Press, **Vol. 5**, p. 3645 (1996).
- J. -I. Jin, S. Antoun, C. K. Ober, and R. W. Lenz, *Br. Polym. J.*, **12**, 132 (1980).
- J. -I. Jin and S. -M. Huh, *Macromol. Symp.*, **96**, 125 (1995).
- W. R. Krigbaum, R. Kotek, T. Ishihara, H. Hakemi, and J. Preston, *Europ. Polym. J.*, **20**, 225 (1984).
- P. G. Martin and S. I. Stupp, *Macromolecules*, **21**, 1222 (1988).

47. J. -I. Jin and J. -H. Chang, *Macromolecules*, **22**, 4402 (1989).
48. J. -I. Jin, J. -H. Chang, and H. -K. Shim, *Macromolecules*, **22**, 93 (1989).
49. J. -I. Jin, C. -S. Kang, and J. -H. Chang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 259 (1993).
50. P. J. Flory and G. Ronca, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **54**, 289 (1979).
51. R. Cai and E. T. Samulski, *Liq. Cryst.*, **9**, 617 (1991).
52. J. -I. Jin, E. -J. Choi, and C. -S. Kang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **27**, 2291 (1989).
53. H. R. Kricheldorf and R. Httner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **11**, 211 (1990).
54. H. R. Kricheldorf, A. Domschke, and G.. Schwarz, *Macromolecules*, **24**, 1011 (1991).
55. H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, A. Domschke, and V. Linzer, *Macromolecules*, **26**, 5161 (1993).
56. H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, T. Adebane, and D. J. Wilson, *Molecules*, **26**, 6622 (1993).
57. H. R. Kricheldorf and V. Linzer, *Polymer*, **36**, 1893 (1995).
58. R. S. Irwin, *Macromolecules*, **26**, 7125 (1993).
59. S. Antoun, R. W. Lenz, and J. -I. Jin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1901 (1981).
60. M. J. S. Dewar and R. S. Golberg, *J. Org. Chem.*, **35**, 2711 (1970).
61. M. J. S. Dewar and R. M. Riddle, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6658 (1975).
62. J. -I. Jin, E. -J. Choi, and S. -C. Ryu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **25**, 241 (1987).
63. G. W. Gray and P. A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Ellis Horwood, Chichester, **Vol. 1**, p. 103 (1974).
64. H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, J. de Abajo, and J. de la Campa, *Polymer*, **32**, 199 (1991).
65. J. de Abajo, J. de la Campa, H. R. Kricheldorf, and G. Schwarz, *Makromol. Chem.*, **191**, 537 (1990).
66. Y. R. Parde, D. Shen, P. A. Gabori, F. W. Harris, S. Z. D. Cheng, J. Adduci, J. V. Facinelli, and R. W. Lenz, *Macromolecules*, **26**, 3687 (1993).
67. B. Reck and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 291 (1985).
68. B. Reck and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 389 (1986).
69. R. Zentel and M. Brehmer, *Acta Polym.*, **47**, 141 (1996).
70. H. Poths, R. Zentel, S. U. Vallerien, and F. Kremer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **203**, 101 (1991).
71. H. Kapitza and R. Zentel, *Makromol. Chem.*, **192**, 1859 (1991).
72. S. U. Vallerien, F. Kremer, H. Kapitza, and E. W. Fischer, *Ferroelectrics*, **109**, 273 (1990).
73. T. Pakula and R. Zentel, *Makromol. Chem.*, **192**, 2401 (1991).
74. R. Zentel, G. F. Schmidt, J. Meyer, and M. Benalia, *Liq. Cryst.*, **2**, 651 (1987).
75. M. Bremer and R. Zentel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **243**, 353 (1994).
76. X. L. Piao, Y. -S. Kim, Y. -K. Yun, and J. -I. Jin, *Macromolecules*, **30**, 2294 (1997).
77. J. -W. Lee and J. -I. Jin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**, 957 (2000).
78. S. -W. Cha, J. -I. Jin, D. -C. Kim, and W. -C. Zin, *Macromolecules*, **34**, 5342 (2001).
79. V. Percec and M. Kawasumi, *Macromolecules*, **25**, 3843 (1992).
80. V. Percec, P. Chu, and M. Kawasumi, *Macromolecules*, **27**, 4441 (1994).
81. V. Percec, C. G. Cho, C. Pugh, and D. Tomazos, *Macromolecules*, **25**, 1164 (1992).
82. V. Percec, P. Chu, G. Ungar, and J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11441 (1995).
83. S. Bauer, H. Fischer, and H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1589 (1993).
84. A. Kumar and S. Ramakrishnan, *Macromolecules*, **29**, 2524 (1996).
85. A. Reina, A. Gerken, V. Zemmann, and H. R. Kricheldorf, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1784 (1999).
86. Y. -S. Park, J. -W. Lee, and J. -I. Jin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**, 1201 (2002).
87. S. -W. Hahn, Y. -K. Yun, J. -I. Jin, and O. H. Han, *Macromolecules*, **31**, 6417 (1998).
88. S. -H. Cho, N. -H. Lee, S. -W. Cha, and J. -J. Jin, *Macromolecules*, **34**, 2138 (2001).
89. V. Percec, D. Schlueter, G. Ungar, S. Z. D. Cheng, and A. Zhang, *Macromolecules*, **31**, 1745 (1998).
90. V. Percec, W. -D. Cho, P. E. Mosier, G. Ungar, and D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11061 (1998).
91. S. D. Hudson, H. -T. Jung, W. -D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, and S. K. Balagurusamy, *Science*, **278**, 449 (1997).
92. V. Percec, C. -H. Ahn, G. Ungar, D. J. P. Yearley, M. Moller, and S. S. Sheiko, *Nature*, **391**, 161 (1998).
93. V. S. K. Balanumscun, G. Ungar, and J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1539 (1997).
94. V. Percec, G. Johansson, G. Ungar, and J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9855 (1996).
95. V. Percec, P. Chu, and M. Kawakami, *Macromolecules*, **27**, 4441 (1994).
96. F. Higashi, T. Mashimo, and I. Takahashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 47 (1986).
97. F. Higashi, H. Shimazaki, and A. Kobayashi, *Polym. Prepr. Jpn.*, **38**, 2 (1989).
98. F. Higashi, A. Hoshio, and J. Kiyoshige, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3241 (1983).
99. S. Kitayama, K. Sanui, and N. Ogata, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2705 (1984).
100. M. Ueda, H. Sugita, and M. Sato, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 1019 (1986).
101. G. C. Wu, H. Tanaka, K. Sanui, and N. Ogata, *Polym. J.*, **14**, 571 (1982).
102. K. B. Wagener, J. M. Boncella, and J. G. Nel, *Macromolecules*, **24**, 2649 (1991).
103. S. -H. Joo, Y. -K. Yun, J. -I. Jin, D. -C. Kim, and W. -C. Zin, *Macromolecules*, **33**, 6704 (2000).
104. D. M. Walba, P. Keller, R. Shao, N. A. Clark, M. Hillmyer, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2740 (1996).