

# 이량체액정의 PVT측정과 일정체적하에서의 전이 entropy평가

남 수 용, Akihiro Abe\*

Dept. of Graphic Arts Engineering, Pusan National University of Technology.

\* Dept. of Industrial Chemistry, Tokyo Institute of Polytechnics

## 1. 서 론

고분자 액정은 고성능 plastic 및 고강도·고탄성률 섬유로서 응용 개발과 더불어 실용화가 시작된 단계이다. 그러나 고분자 액정을 액정으로서의 기능을 이용하는 개발은 아직 기초연구·응용연구 단계이다. 액정으로서의 기능은 전기·자기·열광학 효과 및 배향에 따른 물리화학적 효과등이 있다. 고분자 액정을 액정으로서의 기능을 이용하기 위해서는 무엇보다도 분자 level에서의 상세한 정보가 요구되어진다. 따라서 본 연구에서는 rigid mesogen 과 flexible spacer의 반복으로 이루어진 주쇄형 고분자 액정(main-chain polymer liquid crystal)의 상전이에 따른 열역학적 특성을 검토하는 것을 목적으로하였다. 그래서 고분자 액정의 model 화합물인 이량체 액정 bis(4,4'-cyanobiphenyloxy)alkanes(CBA-n, n=9, 10)을 이용하여 일정체적하에 있어서 전이 entropy변화를 측정하였다. 체적변화에 따른 entropy는 다음과 같은 식으로 구하였다.

$$\Delta S_v = (\alpha / \beta) \Delta V_{tr} \quad (1)$$

그리고 일정체적하에서의 entropy변화는 다음과 같은 식으로 가정하였다.

$$(\Delta S_{tr})_v = (\Delta S_{tr})_p - \Delta S_v \quad (2)$$

주쇄형고분자액정 및 이량체 액정은 NI(nematic-isotropic)상전이에 따른 열역학적량 및 배향질서 parameter는 methylene기수 n가 홀수 인가 짝수인가에 따라서 큰 차이가 나타난다(even-odd effect). 이것은 전이에 따라서 mesogen order 와 conformation변화에 의한 것이며, 이와같은 점에 있어서 고분자 액정 및 이량체 액정은 단량체 액정과 다르다.

## 2. 실험

CBA-9,10의 전이에 따른 열적거동은 DSC로 측정하였다. 밀도측정은 ethanol사용하여 수온 30°C에서 측정하였다(n=9 :  $d_{30}=1.139(g/cm^3)$ , n=10:  $d_{30}=1.135(g/cm^3)$ ). 그리고 PVT측정은 GNOMIX-PVT 장치를 사용하여 유체투입법에 의해 측정했다.

## 3. 결과 및 고찰

등온 및 등압상태에서 구한 PVT측정 결과를 Fig.1(V-P관계)과 Fig.2(V-T관계)에 나타냈다. 여기에서 P=0MPa의 비체적은 고압력치의 결과로부터 다항식을 이용하여 외삽으로부터 구하였다. 상전이온도는 압력에 많은 영향을 받고 있다는 것을 알수 있었다. 얻어진 결과를 Table I 에 정리하였다.

$(\Delta S_{CN})_V$  와  $(\Delta S_{NI})_V$  을 비교해보면 80-90%가 CN전이에 의한 것이며 NI전이에 의한 것은 불과 10-20%정도였다. 그리고 결정에서 등방상까지의 entropy변화는 polymethylene  $-(CH_2)_n-$  ( $n=9,10$ )에서 얻어진 결과와 거의 같다는 것을 알수있었다. 이것은 conformation변화가 주쇄형액정의 상전이에서 상당히 중요한 factor라는 것을 알 수 있다. 이러한 결과에 따라서 상전이의 안정화를 위해서 spacer의 상대적인 중요성을 시사하고 있으며, CN전이 및 NI전이에 있어서 분자의 상황에 대해서 연구할 때는 PVT측정이 중요하다는 것을 알 수 있다.

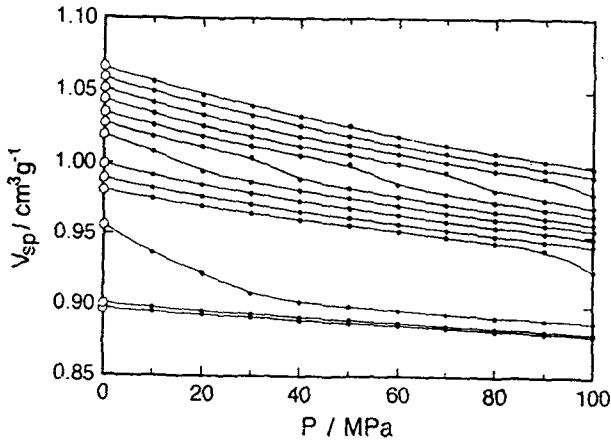


Figure 1. Volume-pressure isotherms for CBA-9 from 120°C to 240°C by 10°C interval. Open circles indicate specific volumes at  $p = 0$  estimated by extrapolation.

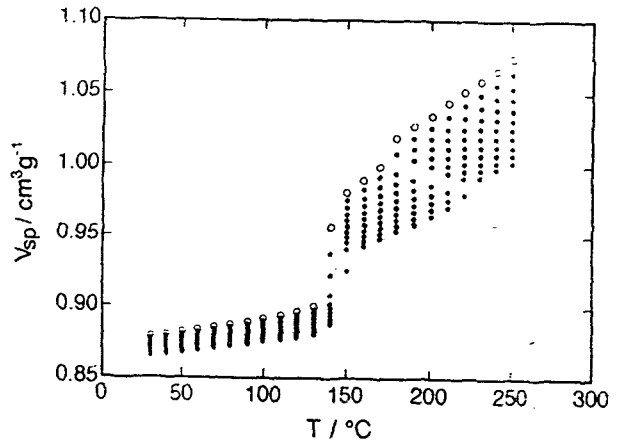


Figure 2. Volume vs. temperature isobars for CBA-9 from 10 to 100 MPa for each 10 MPa. Extrapolated values to zero pressure are indicated by open circles.

Table I. Estimation of the Entropy Change at Constant Volume for CBA-n with  $n=9$  and  $10^a$

thermal process	CN transition				NI transition			
	$\Delta V_{CN}$ ( $cm^3 mol^{-1}$ )	$\gamma$ ( $MPaK^{-1}$ )	$\Delta S_V$ ( $J mol^{-1}K^{-1}$ )	$(\Delta S_{CN})_V^b$ ( $J mol^{-1}K^{-1}$ )	$\Delta V_{NI}$ ( $cm^3 mol^{-1}$ )	$\gamma$ ( $MPaK^{-1}$ )	$\Delta S_V$ ( $J mol^{-1}K^{-1}$ )	$(\Delta S_{NI})_V^c$ ( $J mol^{-1}K^{-1}$ )
CBA-9								
heating	37.5	1.76	66.0	53.9	7.5	0.93	7.0	7.9
cooling	30.5	1.47	44.7	89.2	8.2	0.92	7.5	9.2
CBA-10								
heating	39.3	1.72	67.4	62.4	9.4	0.94	8.8	13.3
cooling	37.8	1.30	49.1	88.1	10.4	0.93	9.7	14.8

a. Estimated according to eq 2.

b. Values of  $(\Delta S_{CN})_p$  required in this estimation were taken from the DSC data.

c. Values of  $(\Delta S_{NI})_p$  were obtained from the Clapeyron equation.