

〈研究論文(學術)〉

새로운 측사슬 액정고분자의 합성과 물성과 관한 연구(1) —스피로 아세탈 Moiety의 메소겐 단위로서의 가능성—

이종문 · 이광섭* · 최길영* · 이종신** · 최두진

전북대학교 공과대학 섬유공학과
*한국화학연구소 고분자 2연구실
**전북대학교 화학과
(1990. 11. 30 접수)

Synthesis and Properties of New Side Chain Liquid Crystalline Polymer (I) —Potential of Spiroacetal Moiety as a Mesogen Unit—

John M. Rhee, Kwang-Sup Lee*, Kil-Yeong Choi*,
Jong-Shin Rhee**, and Doo-Jin Choi

Dept. of Textile Eng. Chonbuk National Univ. Chonju 560-756, Korea
*Polymer Lab. 2, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-606, Korea
**Dept. of Chemistry Chonbuk National Univ. Chonju 560-756, Korea
(Received November 30, 1990)

Abstract—Copolyspiroacetals were synthesized by interfacial polycondensation from 3,9-bis(4-hydroxyphenyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiroundecane(SAB) and 4,4'-biphenol(BP) with sebacoyl chloride.

These copolymers were soluble in polar solvent such as phenol/tetrachloroethane and sulfuric acid, and exhibited good thermal stability. But they did not exhibit thermotropic mesophases.

The structures of spiroacetal moiety were observed by computer-aided-modeling that had two types of conformational isomers and not linear and/or not planar conformations.

1. 서 론

Reinitzer¹⁾의 콜레스테롤 연구에서 비롯된 액정(LC) 중합체는 100여년을 거쳐 수많은 종의 형태로 합성되어, 액정현상을 나타내는 상태에 따라, 열방성 또는 유방성으로, 메소겐단위의 분자 배열의 형태에 따라 네마틱, 콜레스테릭, 스메틱 등의 이름으로 불리워져 왔다.^{2,3)} 또 메소겐단위가 중합체의 어디에 위치하느냐에 따라, 주사슬 액정중합체(main chain L.C. polymer), 측사슬 액정중합체(side chain L.C. polymer), 가교 액정중합체(cross linked L.C. polymer)로 분류되어진다.⁴⁻⁶⁾ 측사슬 액정중합체는, 중합체의 주사슬에 경질성 분절(rigid segment : me-

sogenic unit)이 유연성 분절(flexible segment : spacer)에 의해서 매달려 있는 형의 액정중합체로, Finkelmann,⁸⁾ Blumstein,^{6,7)} Ringsdorf⁵⁾ 등 많은 연구자들에 의해서 1970년대 후반에 그 연구가 시작되어 지난 10여년 동안 대단히 활발한 이 분야의 연구가 수행되어 졌었다. 측사슬 액정중합체의 합성연구는 주사슬의 종류와 분자량,⁸⁾ spacer의 종류와 길이,⁹⁾ mesogen 단위의 종류와 입체적 구조^{10,11)} 등에 따른 상거동을 관찰하는 방향으로 진행되어 왔는데, 보다 중요한 것은 mesogen 단위의 종류와 입체구조 연구분야이다. 지난 10여년 동안 mesogen 단위의 구조는 두개 이상의 phenyl기를 직접 연결하거나 rigid한 직선형 쇠에 의해서 연결한 형이

대부분이고,¹³⁾ 근자에 dioxane,¹⁴⁾ Naphthalene¹⁵⁾과 그보다 복잡한 디스크형의 mesogen단위¹¹⁾가 출현하였는가 하면 Anthraquinone 염료나 tris-azo 염료 등을 포함하는 축쇄형 액정 공중합체가 등장하여¹³⁾ 특수한 광학적 효과를 갖는 물질을 만들려는 시도가 이루어지고 있다. Cabrera 등은¹⁶⁾ spiroopyran 축쇄와 메소겐축쇄를 포함하는 Copolysiloxane 액정중합체를 합성하고 이들이 특이한 Photo chromism 및 Thermochromism 현상을 나타낸다는 것을 발견하였다. 이러한 축사슬 액정고분자의 발전추이에 발맞추어 저자들은 지금까지 전혀 보고된 바 없는 메소겐 단위를 갖는 축사슬 액정고분자를 합성하기 위해서 몇 가지의 특이한 형의 메소겐 단위를 분자설계하여 연구 중인데 여기서는 일차적으로 Spiro-acetal moiety의 성질과 반응성을 알아보기 위해서 Spiro-acetal moiety와 유연성 사슬이 교차되는 몇 개의 분자량이 크지 않은 중합체와 그것의 공중합체를 만들어 이들의 물리화학적 성질을 DSC, X-Ray 등의 분석결과로부터 비교하고 컴퓨터를 이용한 분자 모델링을 실시하여 Spiroacetal moiety의 단위로써의 가능성을 진단하려 한다.

2. 실험방법

2.1 시약 및 기기

유연성 분절로 사용될 단량체인 Sebacoyl Chloride는 Aldrich 및 Janssen 등에서 시판되는 일급시약을 감압증류 및 재결정에 의해서 정제하였고, 4,4'-biphenol, pentaerythritol, p-hydroxybenzaldehyde, Dowex 50, benzyl trimethyl ammonium chloride(BTMAC) 등의 모든 시약류와 벤젠, n-헥산 등의 용매들은 Aldrich 및 Janssen 등에서 시판되는 일급시약을 그대로 사용하였다.

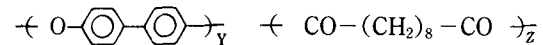
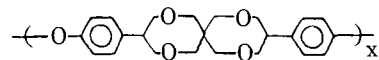
합성화합물의 구조분석 및 열적성질을 조사하기 위해서 IR(Shimadzu Ir-435), NMR(Varian FT-80 A, 80 MHz), DSC(Du Pont 9900 Differential scanning calorimeter), TGA(Du Pont 9900 Thermogravimetric Analyzer), X-Ray(Rigaku Geiger Flex-D-Max X-ray, $\text{CuK}\alpha=1.5406 \text{ \AA}$) 등의 기기를 사용하였고, 용액점성도는 30°C의 항온조속에서 Phenol/tetra-chloroethane(1:1) 혼합용매를 사용하여 0.5 g/dl 농도에서 Cannon-Fenske형 점도계로 측정하

2.2 합성¹⁷⁾

단량체인 3,9-Bis(4-hydroxyphenyl)-2,4,8,10-tetraoxaspirodecane(SAB)은 먼저 황산처리한 Dowex 50 양이온교환수지 약 30g을 DMSO 약 160g과 벤젠 200g의 혼합용액이 들어 있는 Dean stock 부착 삼구플라스틱(1l)에 넣고, 48시간 환류하여 잔류수분을 제거한 후, 여기에 30g(0.22 mole)의 pentaerythritol과 약 55g(0.05 mole)의 p-hydroxybenzaldehyde를 추가하여 이론량에 가까운 물이 제거될 때까지 약 3일간 환류하였다. 뜨거운 상태에서 Dowex 50을 감압여과하고, 여과액에 약 400 ml의 벤젠을 부어 희석시킨 다음 상온에서 방치하여 몇번 씻은 후 40°C에서 진공건조하였다. 이 때 수율은 80% 이상이었고 융점은 약 250°C였다.

중합체의 합성은 계면 축중합법을 사용하였는데, 먼저 100 ml의 증류수에 NaOH 0.006 mole을 녹이고 식힌 다음 SAB 0.003 mole과 상이동 촉매 BTMAC 소량(0.01 g)을 추가하여 상온에서 교반하여 SAB를 완전히 용해시켰다. 여기에 산염화물 0.003 mole을 5 ml의 CHCl_3 또는 CCl_4 에 주사기를 사용, 서서히 적가한 후 1시간 동안 교반하여 백색고분자 물질을 얻었다. 기타의 후처리조건은 ¹⁷⁾이 전에 제시한 방법에 준해서 처리하였다.

Polyspiroacetal 공중합체의 성분 단량체로는 SAB, 4,4'-biphenol, Sebacoyl chloride를 사용하였고, 각 monomer의 성분비는 다음과 같으며 모든 합성방법은 상기한 바와 같다.

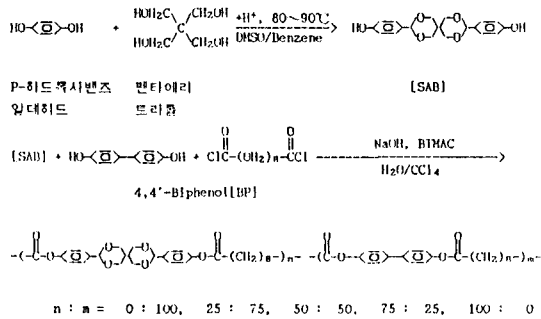


X : Y : Z = 1.00 : 0 : 1	(PSAC III-1)
0.75 : 0.25 : 1	(PSAC III-2)
0.50 : 0.50 : 1	(PSAC III-3)
0.25 : 0.75 : 1	(PSAC III-4)
0 : 1.00 : 1	(PSAC III-5)

3. 결과 및 고찰

3.1 단량체 및 중합체의 합성

단량체와 공중합체 PSAC III의 합성은 Scheme



Scheme 1.

1에서 제시한 바와 같은 방법으로 합성하였다.

단량체 SAB는 그것의 IR 스펙트럼으로부터, 스피로 아세탈 고리의 특성 신축진동 흡수피크인 ν_{C-O} 가 $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ 에서 3-4개 존재하고, 3325 cm^{-1} 에서 ν_{O-H} , $1610, 1520\text{ cm}^{-1}$ 에서 벤젠고리의 δ_6 의 존재를 확인하였고, 그것의 NMR 스펙트럼으로부터, 스피로 아세탈고리의 δ_{-CH_2-} 가 3.5-4.0 ppm에서, δ_{-CH-} 가 4.6-4.8 ppm 부근에서 관찰됨으로써 의도하는 단량체가 합성되었음을 확인하였다.¹⁷⁾

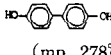
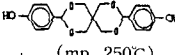









Table 1은 [SAB]와 [BP]의 각 mole비에 따라 합성된 공중합체들의 원소분석, X-Ray 분석, DSC, TGA 분석결과를 한군데 모아 놓은 것이다. 원소분석 결과로부터 볼 때 mole비에 따라 계산된 이론량과

분석치와 대체적으로 크지 않은 오차범위 내에서 유사한 값을 나타내고 있었고 구성성분의 mole비에 따라 달라진 DSC, X-Ray, TGA 곡선의 모양으로부터도 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 1은 [SAB]와 [BP]의 mole비에 따라 형성된 공중합체 PSAC III-1, 2, 3, 4, 5의 IR 스펙트럼들을 한 곳에 모은 그림이다. 모든 스펙트럼이 공히 δ_{C-O} 가 $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ 사이에서 3-4개, 카르보닐기의 특성흡수대가 단량체인 [SAB] [BP]와 거의 같은 위치에서 발견되고, δ_{C-O} 특성 흡수대가, 산염화물의 1800 cm^{-1} 에서 1735 cm^{-1} 로 이동된 것으로 미루어 요구되는 중합체가 얻어졌음을 확인할 수 있다. 또한 스피로 아세탈환의 ν_{C-O} 의 특성흡수대인 1070 cm^{-1} 이^{18,19)} [SAB]의 물비가 감소함에 따라 비례적으로 감소함을 볼 때, [SAB]와 [PA]의 반응성이 거의 동일함도 여기서 확인할 수 있다. 이런 경향은 Fig. 2에 수록된 NMR 스펙트럼에서의 [PA]의 벤젠환의 특성흡수대(7.2, 7.7 ppm)와 [SAB] 벤젠환의 특성 흡수대(7.5, 8.2 ppm)가 [PA]와 [SAB]의 물비에 따라 비례적으로 증가 및 감소되는 현상으로 봐도, 입증되어진다.

Fig. 2에서 상당히 복잡하게 [PSAC]의 흡수대가 나타난 것은 스피로 아세탈환이 강산용제인 CH_3COOD 에 의해서 파괴되어진 것으로 생각된다.

Table 1. Synthesis of PSAC III-1, 2, 3, 4, 5

Polymers	Elemental Analysis		Cl-CO-(CH ₂) ₈ -CO-Cl (mp. -2.5°C)		X-ray d(Å)	Thermal properties	
	C	H	 (mp. 278°C)	 (mp. 250°C)		DSC	TGA
	Cal. Found	Cal. Found	mole ratio	mole ratio			
PSAC III-1	68.22 67.42	6.71 6.96	0	100	22.28		
PSAC III-2	69.50 68.53	6.70 7.01	25	75	23.79		
PSAC III-3	70.10 70.56	6.73 7.05	50	50	18.87		
PSAC III-4	72.80 71.97	6.77 7.02	75	25	19.98 (7.76)		
PSAC III-5	75.00 73.71	6.86 7.03	100	0	19.25		

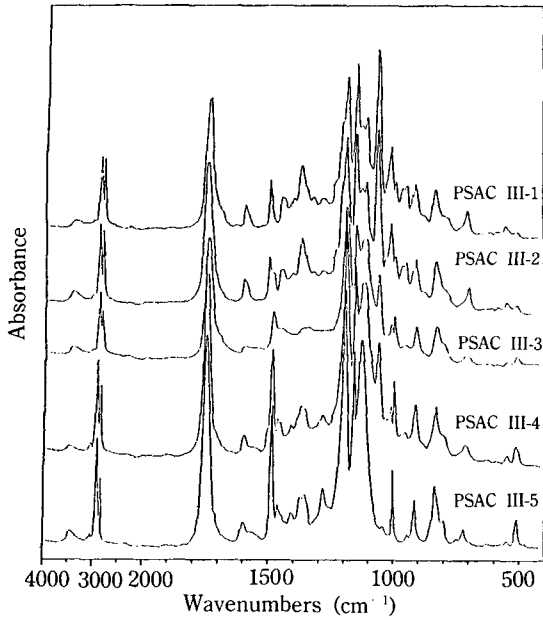


Fig. 1. IR spectra of PSAC III-1, 2, 3, 4, 5.

3.2 중합체의 성질

Table 2는 합성된 공중합체들의 몇 가지 극성용매에 대한 용해현상의 실험결과를 모은 것이다. 이로부터 중합체가 공히 1 : 1 Phenol + TCE, H₂SO₄, TCE 등에는 대체로 잘 용해되었으나, PSAC III-1, PSAC III-3, PSAC III-5는 여기서 사용한 기타의 용매에 잘 용해하지 않았다. PSAC III-3이 PSAC III-2나 PSAC III-4 보다 용해성이 좋지않는 것은, 공중합체의 주 구성성분의 [SAB]와 [PA] 두 moiety가 반응성이 거의 같아 동일 mole비로 되어 있는 PSAC III-3이 교호 공중합체(alternated copolymer)를 형성하여 분자간의 결합력이 다른 두 개의 공중합체와 다른 형태로 되었다는 것을 입증해 주고 있다.

Fig. 3은 공중합체들의 DSC thermogram을 한군데 모은 것이다. PSAC III-1인 [SAB]만의 moiety를 포함하는 것은 260°C에서 하나의 Mp를 나타내고 있으나 PSAC III-2부터 200°C 근처에서 [PA]에 해당하는 특성 Peak가 나타나기 시작하고 있다. 이것은 [PA] moiety로만 되어 있는 PSAC III-5에서 예리한 Peak로 되고, 이 때는 270°C에 다른 예리한 Peak를 나타내고 있다. 이와 같은 두 개의 DSC thermogram Peak는 Kigbaum 등²⁰⁾과 Van Luyen²¹⁾

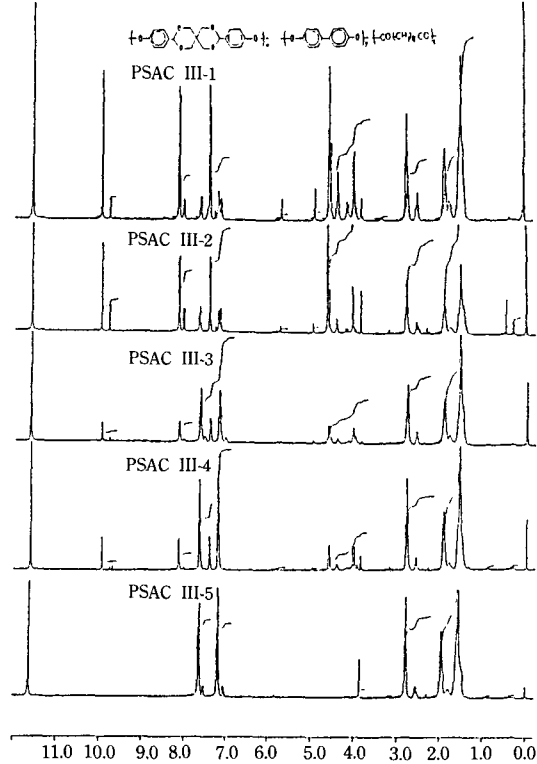


Fig. 2. NMR Spectra of PSAC III-1,2,3,4,5.

Table 2. Solubilities of Copolyesters PSAC III-1, 2, 3, 4, 5.

Polymers Solvents	PSAC III-1	PSAC III-2	PSAC III-3	PSAC III-4	PSAC III-5
H ₂ SO ₄	++	++	++	++	+-
DMF	--	+-	--	--	--
DMSO	--	++	--	--	--
m-Cresol	--	++	--	+-	--
THF	--	--	--	--	--
C ₆ H ₅ Cl	--	--	--	+-	--
C ₆ H ₄ Cl ₂	--	--	--	+-	--
CHCl ₃	+-	++	--	++	--
1 : 1 phenol + TCE	+-	++	+-	++	+-
TCE	+-	++	+-	++	--

등이 밝힌 바와 같이 -(CH₂)_n-쇄의 길이가 n=8인 경우 210°와 275° 사이에서 nematic 상의 LC 현상에 기인한 것이다.

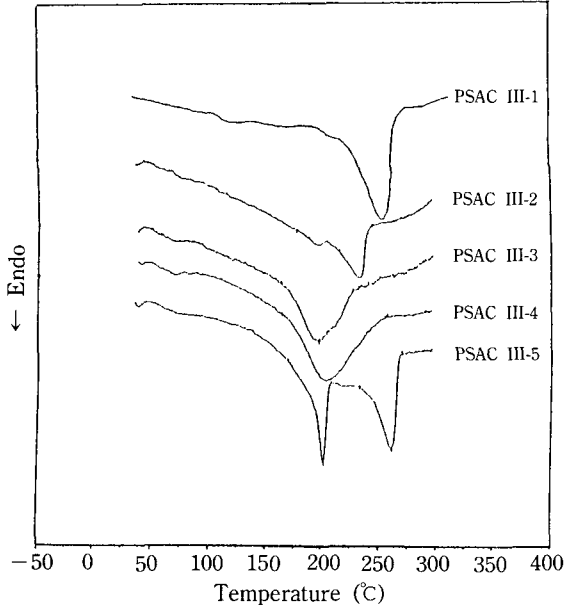


Fig. 3. DSC thermograms of PSAC III-1,2,3,4,5.

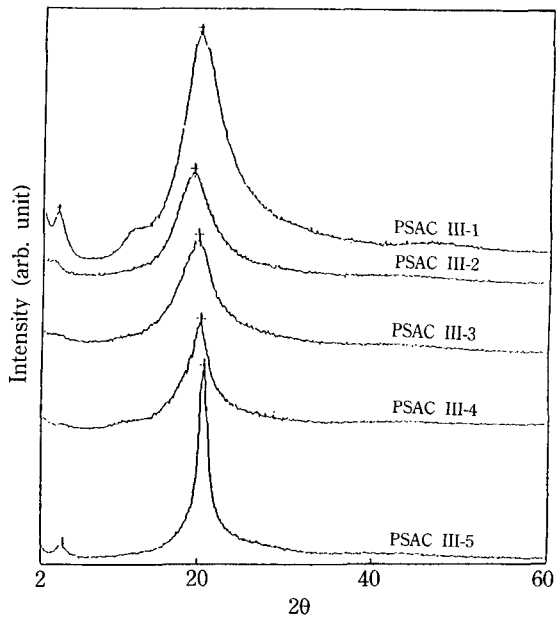


Fig. 5. Wide angle X-ray diffraction patterns of PSAC III-1,2,3,4,5.

Fig. 4의 TGA thermogram에서 보는 바와 같이 모든 중합체가 300°C 이상에서 초기분해가 일어나기 때문에 상기의 DSC에서 보인 Peak들은 고분자의 분해에 의한 것은 아니라고 볼 수 있다.

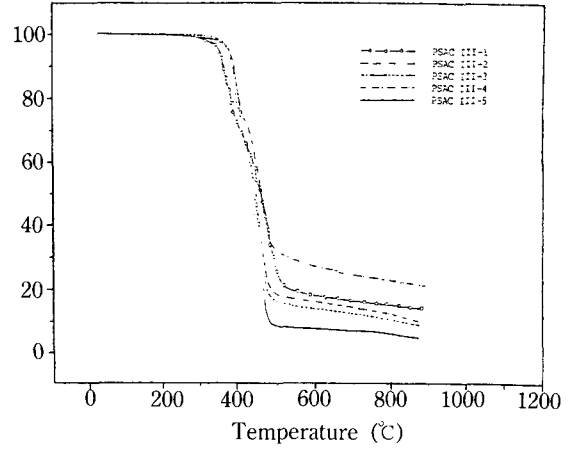


Fig. 4. TGA thermograms of PSAC III-1,2,3,4,5.

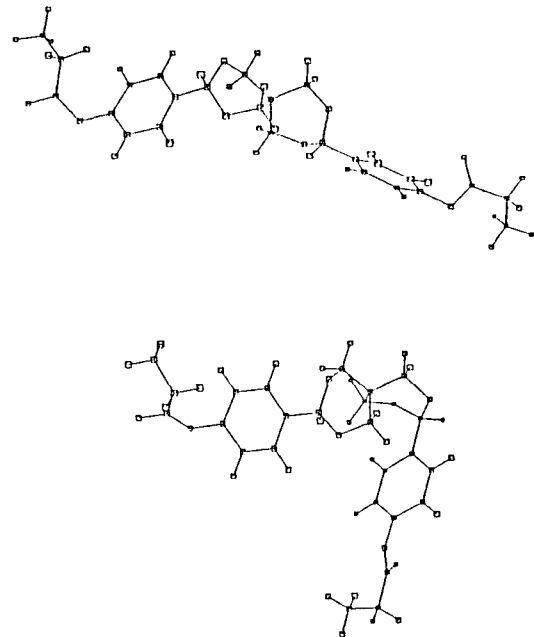


Fig. 6. The stick model structure of spiroacetal moiety analysed by computer-aided modeling.

Fig. 5는 PSAC III-1, 2, 3, 4, 5의 Wide angle X-Ray 회절곡선을 모은 것으로, 여기서 볼 때 nematic상의 LC인 PSAC III-5와 PSAC III-2, 3, 4는 상당히 달랐지만, PSAC III-1은 2° 근처에서($d=22 \text{ \AA}$) 예리한 Peak를 나타냄으로써, PSAC III-5와 유사한 계 상의 현상이 관찰되지 않을까 하는 추론을 해볼 수 있겠으나 따로 실험한 편광현미경 실험에서¹⁷⁾

LC현상은 발견되지 않았다.

Fig. 6은 컴퓨터 프로그램을 이용하여 [SAB] moiety의 분자 모델링을 시행한 결과를 도시한 것이다. (A)의 그림에서 보는 바와 같이, LC의 메소겐 단위로써 필수조건인 "직선형"의 가능성은 있으나 스피로 아세탈환이 (A), (B) 두 경우 모두 "동일 평면"에 존재하지 않음을 알 수 있다. 특히 (B)의 경우는 "직선형"의 구조를 갖지 못하고 있다. 이런 두 가지 이유 때문에 [SAB] moiety가 메소겐 단위로써의 기능을 갖지 못할 것이라는 결론을 내릴 수 있겠다. 그러나 스피로 아세탈환이 공중합체로써 주쇄에 존재함으로써, 그것의 좋은 열안정성과, 색상이 깨끗한 백색이어서, 축쇄형 LC제조에 좋은 재질로써 가치를 찾을 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

3,9-Bis(4-hydroxyphenyl)-2,4,8,10-tetra-oxaspirooundecane(SAB)와 4,4'-biphenol, sebacoyl chloride를 사용하여 몇 가지 공중합체를 합성하여, 스피로 아세탈환의 메소겐 단위로써의 가능성을 검토하였다. 이들 중합체의 phenol/tetrachlorethane(1 : 1) 혼합용매와 황산에 대한 용해성은 좋았고, T_m 은 200°C-275°C 사이에서 관찰되었다. 또한 이들 중합체들은 초기 분해현상이 300°C 이상에서 관찰됨으로써 축쇄형 LC제조에 좋은 재질을 가지고 있었으나 메소겐 단위로써의 가능성은 없었다. 이는 컴퓨터 프로그램 분석에 의한 분자 모델링을 시행한 결과로부터 스피로 아세탈환이 동일평면에 위치하지 않는데 기인한 것으로 확인되었다.

참고문헌

1. F. Reinitzer, *Monatsch. Chem.*, **9**, 421(1888).
2. Q.F. Zhou, J.I. Jin and R.W. Lenz, *Can. J. Chem.*, **63**, 181(1985).
3. P.A. Winsor, *Chem. Rev.*, **68**, 1(1968).
4. A.R. Viello and A. Sirigu, *Europ. Polym. J.*, **15**, 423(1979).
5. B. Reck and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 389(1986).
6. A. Blumstein, *Macromolecules*, **13**, 12(1980).
7. A. Blumstein, S. Clough, L. Patel, R. Blumstein and E. Hsu, *Macromolecules*, **9**, 243(1976).
8. H. Stevens, G. Rehage and H. Finkelmann, *Macromolecules* **17**, 851(1984).
9. M. Portugall, M. Ringsdorf and R. Zentel, *Macromol. Chem.*, **183**, 2311(1982).
10. B. Hahn and V. Percec, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **157**, 125(1988).
11. W. Kreuder and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **4**, 807(1983).
12. S.G. Kostromin, V.V. Simitsyn, R.V. Talroze, V.P. Shibaev and N.A. Plate, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 809(1982).
13. M. Engel, B. Hisgen, R. Keller, W. Kreuder, B. Reck, H. Ringsdorf, H. Schmidt, H.W. Schmidt and P. Tschirner, *Pure Appl. Chem.* **57**, 1009(1985).
14. C.S. Hsu and V. Percec, *Polym. Bull.* **17**, 49(1987).
15. C.S. Hsu and V. Percec, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **25**, 2909(1987).
16. I. Cabrera and B. Krongauz, *Nature (London)*, **326**, 582(1987).
17. 이종문, 이광섭, 최길영, 폴리머, **14**(5), 448(1990).
18. W.E. Conrad, B.D. Gesner, L.A. Levasseur, R.F. Murphy, and H.M. Conrad, *J. Org. Chem.* **26**, 3571(1961).
19. S.M. Cohen and E. Lavin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**(23), 503(1962).
20. W.R. Krigbaum, *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 109(1982).
21. D. Van Lauyen and L. Strzelecki, *Eur. Polym. J.*, **16**, 303(1980).