

이량체액정(CBA-10)의 상전이에 따른 열역학적 특성에 관한 연구

강 봉 근 · 꽈 선 협 · 남 수 용*

부산전문대학 정보출판과, *부경대학교 인쇄공학과
(1997년 6월 14일 접수, 1997년 8월 8일 채택)

A Study on the Thermodynamic Characteristics of Dimer Liquid Crystal(CBA-10) by Phase Transition

Bong-Geun Kang, Son-Yeop Kwak, and Su-Yong Nam*

Dept. of Information & Publishing, Pusan Junior College, Pusan 616-737, Korea

*Dept. of Graphic Arts Eng., Pukyong Nat'l Univ., Pusan 608-739, Korea

(Received June 14, 1997, Accepted August 8, 1997)

요 약 : 주쇄형고분자액정(CBA-10)의 PVT와 $^2\text{H-NMR}$ 측정으로 상전이에 따른 열역학적 특성을 고찰하였다. 부피 변화에 의한 NI 및 CN 상전이가 발생하였으며, 일정체적하의 상전이 엔트로피 ($\Delta S_{NI}v$)와 ($\Delta S_{CN}v$)값 12.6, 65.3J/mol · K를 각각 구하였으며, 체적변화에 따른 엔트로피는 일정압력하에 얻어진 전이 엔트로피의 40~60%정도였다. $^2\text{H-NMR}/\text{RIS}$ 해석으로 nematic conformation을 결정하였으며, NI 및 CN 상전이에 의한 conformation entropy를 구하여 PVT측정에서 구한 일정체적하의 엔트로피와 비교한 결과, 거의 대응하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 주쇄형액정의 상전이에 있어서 spacer conformation 변화가 중요한 역할을 하고 있음을 밝혔다.

Abstract : The PVT and $^2\text{H-NMR}$ characteristic of main-chain dimer liquid crystals having structures such as α, ω -bis[4,4'-cyanobiphenyl] oxy] alkane(CBA-10) were studied. In this work, V-T curves obtained from isobaric measurements on various pressures, volume changes were observed at the nematic-isotropic and nematic-crystal phase transition. The volume changes at the transition exhibit slight odd-even effect with respect to the number of methylene unit n. The values of the ($\Delta S_{tr}v$) obtained at the NI transition for CBA-10 was 12.6J/mol · K. The values of ($\Delta S_{CN}v$) for the CN transition was estimated on the basis of DSC data : 65.3J/mol · K. For both transition, it was found that the correction about the volume change is significant, ranging from 40 to 60% of the total transition entropy observed under constant pressure. The RIS analysis of the spectra was performed so as to elucidate the conformational characteristics of the spacer in the nematic phase. The conformational entropy changes at both CN and NI interphases were estimated on the basis of the nematic conformations taken from the conformation map as well as those derived from the simulation. The estimated conformational entropy change values were then compared with the corresponding constant-volume entropies obtained from PVT measurements. The correspondence between both entropy values was found to be quite good in consideration of the uncertainties involved in both experiment and calculations.

1. 서 론

저분자액정에서 mesogen기 말단에 결합되어져 있는 spacer는 액정상의 열안정화에 중요한 역할을 하고 있다는 것이 잘 알려져 있으며[1], nematic-isotropic 상전이 온도(T_{NI}) 및 전이에 따른 열역학적량은 spacer의 탄소수에 따라 약한 우기효과(odd-even effect)를 나타낸다. 2개의 rigid mesogen을 soft spacer로 연결한 이량체액정(dimer liquid crystal) 및 주쇄형 고분자액정(main-chain type polymer liquid crystal)은 단량체액정에 비해 더욱 명확한 우기효과를 나타내고 있다[2-3].

Spacer의 가장 간단한 ether type의 $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$ 에서 양단 mesogen의 배향 질서도(order parameter)는 methylene 기수, n이 홀수인가 짝수인가에 따라서 큰 차이를 나타낸다는 것이 잘 알려져 있다[4]. 이는 mesogen의 배향질서의 변화와 더불어 spacer conformation도 크게 변한다는 것을 시사하고 있으며[5-7], 이량체액정과 주쇄형 고분자액정은 단량체액정과는 조금 다르다. 각종 nematic액정에 대해서 $^2\text{H-NMR}$ 측정 결과를 이용하여 spacer conformation 해석을 행하고 있다[8-10].

액정의 질서-무질서(order-disorder)전이는 결정상태에서 등 방상까지 단계적으로 일어나며, 고분자액정의 model 화합물인

이랑체액정, $\text{NC}(\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O})\text{CN}$ (CBA-n)은 crystal-nematic(CN) 및 nematic-isotropic(NI)상전이를 나타내는 것이 잘 알려져 있다. 이 계에 관해서 PVT 측정 결과로부터 체적 변화에 따른 entropy는 다음 식으로 구하였다[11].

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

여기서 $\alpha = (\partial \ln V_{SP} / \partial T)_P$, $\beta = -(\partial \ln V_{SP} / \partial P)_T$, γ 는 온도-압력계수, ΔV_{tr} 은 전이점에 있어서의 체적변화, α 는 일정한 압력에서의 열팽창계수, β 는 등온압축율이다. 아래첨자 tr은 crystal-nematic(CN) 혹은 nematic-isotropic(NI) 상전이를 나타내고 있다.

일정한 체적에서의 entropy 변화 ($\Delta S_{tr,V}$)는 일정한 압력에서의 전이 entropy($\Delta S_{tr,P}$)에서 ΔS_V 를 공제함으로서 구할 수 있다.

$$(\Delta S_{tr,V})_V = (\Delta S_{tr,P})_P - \Delta S_V \quad (2)$$

CN 및 NI상전이에서 정용 전이entropy($\Delta S_{CN,V}$) 및 ($\Delta S_{NI,V}$)는 식 (2)로부터 구할 수 있다. 이때 1기압하에서 얻는 $^2\text{H-NMR}/\text{RIS}$ 해석 결과와 비교하기 위해서 여기에 가장 가까운 압력으로 $P=0\text{ MPa}(0.1\text{기압})$ 을 계산 결과와 실험 결과(PVT)에 대해서 평가하였다.

따라서 본 연구에서는 전이entropy 변화를 측정하여 이랑체액정의 상전이에 따른 열역학적 특성을 검토하고, $^2\text{H-NMR}/\text{RIS}$ 해석 결과로부터 conformation entropy변화를 구하여 PVT측정으로부터 얻은 실험 결과와 비교하므로써 주쇄형액정상전이에 발생하는 spacer의 역할을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료의 합성

4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 1g과 1,10-dibromodecane 0.75g을 acetone 25ml에 용해시킨 다음, 무수탄산칼륨 3.5g을 첨가시켜 18시간 동안 환류시켰다. 반응 용액을 냉각시킨 후, 물 500ml를 사용하여 석출되어진 침전물을 걸러낸 다음, 수세 건조시켰다. 생성물은 chloroform을 사용하여 column chromatography법에 의해 정제한 후, chloroform과 ethanol의 혼합용매로 재결정을 행하여 수율 50%로 얻어진 백색 결정체를 시료로써 사용하였다.

또한, $^2\text{H-NMR}$ 측정을 위해 모든 alkyl spacer를 중수소화시킨 CBA-10의 시료 합성은 α,ω -dibromoalkane, $\text{Br}(\text{CD}_2)_{10}\text{Br}$ 을 출발 원료로 하여 문현[12]와 같은 방법으로 합성하였으며, mesogen의 중수소화(benzene ring 3, 5)는 문현[4]와 같은 방법으로 합성하였다.

2.2. DSC측정 및 밀도 측정

열측정은 Perkin-Elmer사의 DSC-2형 열량계를 사용하여 질소하에서 승온-감온 속도를 10 deg/min로 측정하였으며, 전이온도 및 전이 enthalpy 결정기준으로는 인듐을 사용하였다.

밀도 측정은 특급 ethanol을 사용하여 30°C, 1기압에서 pycnometer법으로 측정하였으며, 값은 1.135 g/cm^3 였다.

2.3. PVT측정

PVT 측정은 GNOMIX사의 PVT 수지 특성을 측정하는 장치를 사용하였으며, 등압 측정온도는 30~250°C로 3°C/min 승온시켰으며, 압력은 10 MPa 및 40 MPa이었다. 등온 측정온도는 30~250°C로 10°C 간격으로 측정하였으며, 압력은 10 MPa~100 MPa로써 10 MPa 간격으로 측정하였다.

2.4. $^2\text{H-NMR}$ 측정

$^2\text{H-NMR}$ 측정은 온도변환 장치가 부착되어 있는 JEOL JNM-GSX-500 spectrometer를 사용하여 proton non-decoupling mode로써 액정상의 배향상태를 유지시키기 위해 non-spinning mode에서 측정하였다. 우선 시료 온도를 상승시켜 spectrum으로 완전한 용해상태를 확인한 후에 서서히 온도를 내리면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVT 측정

Fig. 1에 PVT 등온 측정으로부터 얻은 CBA-10에 대한 결과를 비체적-온도(V_{SP-T}) 및 비체적-압력(V_{SP-P})으로 나타내었다.

여기서 $P=0\text{ MPa}(\bigcirc)$ 의 비체적은 10~100 MPa(●)에서 얻어진 실측치로부터 다항식을 이용하여 외삽에 의해 얻어진 값이며, 165°C 전후에서 CN상전이, 190°C 전후에서는 NI상전이에 의한 체적의 불연속 변화가 나타났다. 이 결과로부터 CBA-10에 있어서 CN 및 NI상전이는 1차 상전이라는 것을 알 수 있다.

CN 및 NI상전이에 따른 체적 불연속은 저분자 액정의 PVT 결과[13]와 마찬가지로 전이온도 영역이 좁다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 고분자 액정의 결과[14]는 저분자나 이랑체 액정에 비해 전이 영역이 넓다는 것이 잘 알려져 있다.

Fig. 2에 등압측정($P=10, 40\text{ MPa}$)에 의해 얻어진 비체적-온도에 대한 결과를 나타내었다.

일반적으로 PVT 측정에서는 등압 측정을 이용하는 경우가 많기 때문에 등온 측정 결과와 차이가 있는지를 확인하기 위

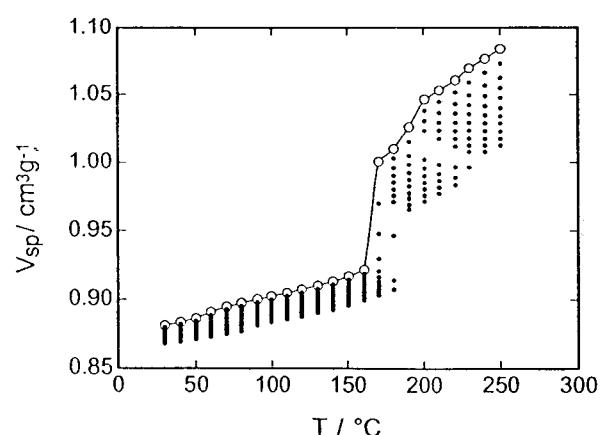


Fig. 1. Volume-temperature relations for CBA-10 from 10 to 100 MPa for each 10 MPa. Extrapolated values to zero pressure are indicated by open circles.

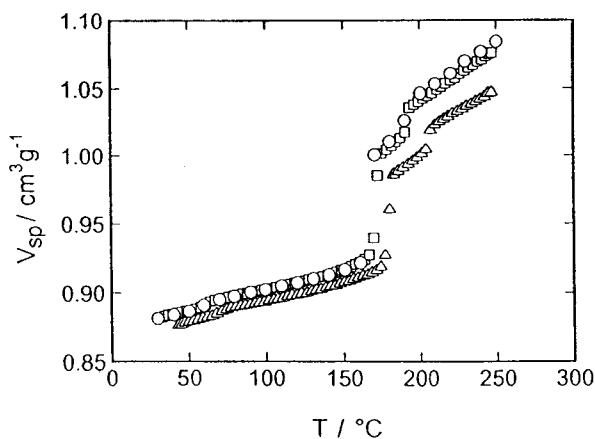


Fig. 2. Comparison of V_{sp} -T relations derived from isothermal ($P=0$) and isobaric measurements ($P=10$ and 40 MPa) for CBA-10. Open circles for $P=0$ were taken from figure 1.

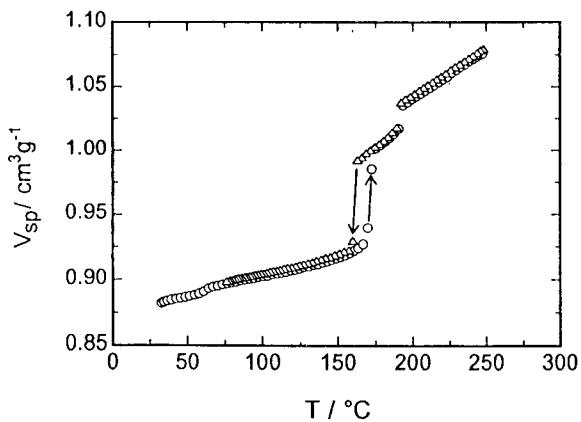


Fig. 3. The V_{sp} -T curves obtained under an isobaric condition ($P=10$ MPa) with ascending (○) and descending (△) temperatures for CBA-10.

하여 이를 결과를 비교하여 나타내었다. 이 결과로부터 서로 다른 2가지 측정법이 모순이 없는 것을 알 수 있으므로 이후 계산은 등온 측정 결과를 이용하여 평가하였다.

일정한 압력 ($P=10$ MPa) 하에서 승온-감온 양사이클로 얻어진 결과를 Fig. 3에 비체적-온도에 대해서 나타내었다.

결정화 온도 T_c 는 융해점보다 낮은 온도에서 발생하며, 냉각시 과냉각현상이 나타났으나, 실험 조건의 승온-감온에서는 NI 상전이가 거의 일정하게 나타났다. 전이영역의 중간점을 전이온도로서 결정하여 각 압력에 따른 전이온도를 Fig. 4에 나타내었으며, 전이에 따른 체적변화를 선형최소자승법으로 구하여 Fig. 5에 나타내었다.

CN상전이에 따른 체적변화 ΔV_{CN} 은 압력의 증가에 따라 감소하지만 NI상전이에 의한 체적변화 ΔV_{NI} 는 압력의 의존성이 작다는 것을 알 수 있다. ΔV_{NI} 는 CN상전이에 의한 ΔV_{CN} 의 약 20~30% 정도였으며, 일반적인 단량체액정[13]보다는 크지만 반결정성 주체형고분자 액정[14]에 비해 작게 나타났다.

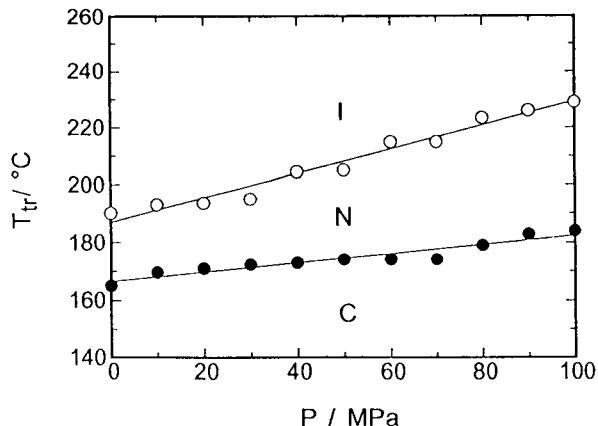


Fig. 4. Relationship between temperature and pressure at solid-nematic (●), nematic-isotropic (○) transition points for CBA-10.

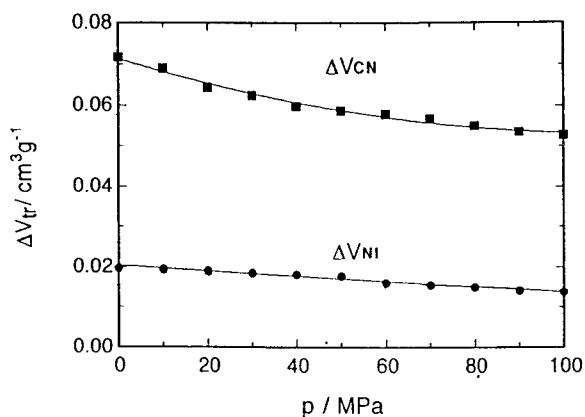


Fig. 5. Variation of transition volumes ΔV_{CN} (squares) and ΔV_{NI} (circles) as a function of pressure for CBA-10.

Table 1. Experimental Values of ΔV_{tr} , $\alpha = (\partial \ln V_{sp} / \partial T)_P$ and $\beta = -(\partial \ln V_{sp} / \partial P)_T$ Estimated for $P=0$ in the Nematic and Isotropic Region

CN transition				
thermal process	T_m or T_c	ΔV_{CN}	$\alpha \times 10^3$	$\beta \times 10^3$
	°C	cm^3g^{-1}	K^{-1}	MPa^{-1}
heating	165.0	0.0745	0.993	0.605
cooling	164.0	0.0716	0.883	0.626
NI transition				
thermal process	T_{NI}	ΔV_{NI}	$\alpha \times 10^3$	$\beta \times 10^3$
	°C	cm^3g^{-1}	K^{-1}	MPa^{-1}
heating	190.0	0.0178	0.772	0.765
cooling	189.0	0.0197	0.780	0.888

압력 $P=0$ MPa에 있어서 열팽창계수 α 는 $\ln V_{sp}$ -T 곡선에서 구하였으며, 등온압축률 β 는 $\ln V_{sp}$ -P에서 구하여 Table 1에 각각 나타내었다.

열팽창계수 α 는 nematic상이 등방상보다 크다는 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 단량체액정의 PVT측정에서도 잘 알려져 있다[13]. 그러나 등온압축율 β 는 등방상의 경우가 nematic상보다 크다는 것을 알 수 있다.

3.2. 상전이에 따른 엔트로피 변화

일반적으로 1기압하에서의 entropy변화는 DSC측정으로부터 구할 수 있다. DSC측정으로부터 얻어진 CN 및 NI상전이에 있어서 전이 enthalpy(ΔH_{tr}) 및 entropy(ΔS_{tr})를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Summary of DSC Results

CN transition			
thermal process	T _m or T _c	ΔV _{CN}	ΔS _{CN}
	°C	kJ · mol ⁻¹	J · mol ⁻¹ K ⁻¹
heating	164.6	56.84	129.8
cooling	124.8	54.61	137.2
Ni transition			
thermal process	T _{NI}	ΔH _{NI}	ΔS _{NI}
	°C	kJ · mol ⁻¹	J · mol ⁻¹ K ⁻¹
heating	184.0	9.42	20.6
cooling	183.0	10.47	23.0

DSC측정의 전이온도는 V_{SP}-T곡선에서 구한 것에 비해 낮게 나타났다. 감온시의 과냉각도 $\Delta T = T_m - T_c$ 는 PVT측정에서는 1°C였으나 DSC에서는 40°C로 확대되었다. 결정화에 있어서 과냉각의 효과는 감온속도가 빠를수록 크게 나타나는 경향이 있다. 전이에 따른 ΔH_{tr} 및 ΔS_{tr} 은 일반적으로 DSC피크의 면적으로부터 구한 값은 10~15% 정도의 오차를 포함하고 있다.

한편 상전이에 따른 enthalpy변화는 다음과 같은 Clapeyron식을 이용하여 PVT측정 결과로부터 구할 수 있다.

$$\Delta H_{tr} = T_{tr} \Delta V_{tr} dP / dT \quad (3)$$

여기서 dP/dT는 상경계곡선의 기울기를 나타낸다. NI상전이에 있어서 등온측정과 등압 측정에서 얻어진 dP/dT의 값은 거의 일치하였다.

식 (3)과 같은 방법에 의해 얻어진 ΔH_{NI} 및 ΔS_{NI} 를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Values of ΔH_{NI} and ΔS_{NI} Estimated on the Basis of the Clapeyron Equation^{a)}

thermal process	T _{NI}	ΔV _{NI}	dP/dT	ΔH _{NI}	ΔS _{NI}
	°C	cm ³ · mol ⁻¹		kJ · mol ⁻¹	J · mol ⁻¹ K ⁻¹
heating	190.0	9.39	2.35	10.23	22.1
cooling	189.0	10.38	2.36	11.32	24.5

a) $\Delta H_{tr} = T_{tr} \Delta V_{tr} dP / dT$

DSC법과 PVT법의 차이는 약 10~40% 정도이며 이것은

DSC측정시의 승온-감온속도 및 피크의 baseline 선택에 의한 오차라고 생각할 수 있다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 CN상전이 경계곡선은 압력증가에 따른 변화가 상당히 작다는 것을 알 수 있으며, dP/dT값의 정확한 결정은 본 실험에서는 어려우므로 Table 3에 ΔH_{CN} 및 ΔS_{CN} 값은 나타내지 않았다. Table 4에 ΔV_{tr} , γ , ΔS_V , $(\Delta S_{CN})_V$ 의 값을 나타내었다.

Table 4. Estimation of the Entropy Change at Constant Volume for CBA-10^{a)}

CN transition				
thermal process	ΔV _{CN}	γ	ΔS _V	$(\Delta S_{CN})_V$ ^{b)}
	cm ³ · mol ⁻¹	MPa · K ⁻¹	J · mol ⁻¹ K ⁻¹	J · mol ⁻¹ K ⁻¹
heating	39.3	1.64	64.5	65.3
cooling	37.8	1.41	53.3	83.9
NI transition				
thermal process	ΔV _{NI}	γ	ΔS _V	$(\Delta S_{NI})_V$ ^{c)}
	cm ³ · mol ⁻¹	MPa · K ⁻¹	J · mol ⁻¹ K ⁻¹	J · mol ⁻¹ K ⁻¹
heating	9.4	1.01	9.5	12.6
cooling	10.4	0.89	9.3	15.2

a) Estimated according to eq. (2).

b) Values of $(\Delta V_{CN})_P$ required in this estimation were taken from table 2.

c) Values of $(\Delta V_{NI})_P$ were obtained from table 3.

NI상전이에서 열-압력계수 γ 는 1.01이다. 이 값은 단량체액정 5CB, 7CB(4-n-alkyl-4'-cyanobiphenyl) 및 5OCB, 8OCB(4-n-alkoxy-4'-cyanobiphenyl)에서 보고되어진 γ 에 비해 작게 나타났다. 본 연구에서는 γ 를 α/β 비로서 구하였다.

Table 4에서 CN상전이에 의한 $(\Delta S_{CN})_V$ 를 평가하는 데는 DSC측정 결과를 이용하였으며, $(\Delta S_{CN})_V$ 의 평가는 PVT측정 결과로부터 구하였다. 오차범위는 각각 ± 1.1, ± 3.0으로써 NI상전이에서는 과냉각 효과의 영향은 거의 받지 않지만 DSC측정시의 전이 피크 면적이 작기 때문에 baseline의 선택에 따라서 오차가 크게 나타나며, CN상전이에서는 압력 의존성이 작기 때문에 정확한 dP/dT를 구하는 것이 어렵지만 DSC측정시의 전이 피크 면적은 크게 나타나므로 baseline의 선택에 의한 오차는 상당히 작게 나타난다. 따라서 NI상전이에서는 PVT측정 결과로 부터 구한 $(\Delta S_{NI})_P$, CN상전이에서는 DSC측정에서 얻어진 $(\Delta S_{NI})_P$ 를 이용하였다.

본 실험에서 얻어진 $(\Delta S_{NI})_V$ 의 값 12.6 J/mol · K은 Orwell [13]에 의해 보고되어진 nCB 및 nOCB의 0.2~0.8 mol · K보다 크다. 일정체적하에 있어서 전이 엔트로피는 spacer의 존재에 따라 증대한다고 생각할 수 있다. CN 및 NI상전이에 있어서 체적팽창에 대한 보정항은 일정 압력하에서 얻어진 전이 엔트로피의 40~60% 정도이다.

NI상전이에 있어서 우기효과는 체적변화의 보정에 의해서도 변하지 않는다. 따라서 일정체적하에서의 전이 엔트로피가 대부분 spacer conformation에 의한 것이라고 생각되며, ($\Delta S_{CN})_V$ 과 ($\Delta S_{NI})_V$ 를 비교해보면 대부분의 변화는 CN상전이 (80~90%)에서 생기며, NI상전이에 의한 변화는 불과

10~20% 정도라는 것을 알 수 있다. $(\Delta S_{CN})_V$ 와 $(\Delta S_{NI})_V$ 를 합한 값은 결정상태에서 등방상까지 일정체적화에서의 전이 엔트로피를 나타내고 있다. Table 4에서 $(\Delta S_{CN})_V + (\Delta S_{NI})_V$ 는 77.9 J/mol · K이다. 이 값은 polymethylene 연쇄 $-(CH_2)_n-(n=9, 10)$ 의 crystal-nematic 상전이에 의해 얻어진 값(70~90 J/mol · K)과 비슷하다는 것을 알 수 있다. 이것은 주쇄형 액정의 상전이에 있어서 spacer conformation으로부터의 기여가 중요한 역할을 하고 있다는 것을 시사하고 있다. 이러한 PVT 측정결과는 CN 및 NI 상전이의 기구를 분자 수준에서 해석하는데 중요한 수단이 된다는 것을 의미한다.

3.3. Conformation entropy 측정

3.3.1. 측정결과 및 해석

모든 alkyl spacer가 중수소화한 CBA-10에 대해서 $^2\text{H-NMR}$ 측정을 하여 얻어진 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

$\Delta \nu_i$ 의 값은 온도가 저하함에 따라서 증가하고 있다는 것을 알 수 있으며, 3종류의 사극자 분열폭 $\Delta \nu$ 가 나타났다. Mesogen에 의한 쌍극자 및 spacer에 의한 사극자 분열폭의 온도에 의한 변화를 각각 Table 5와 Table 6에 나타내었다.

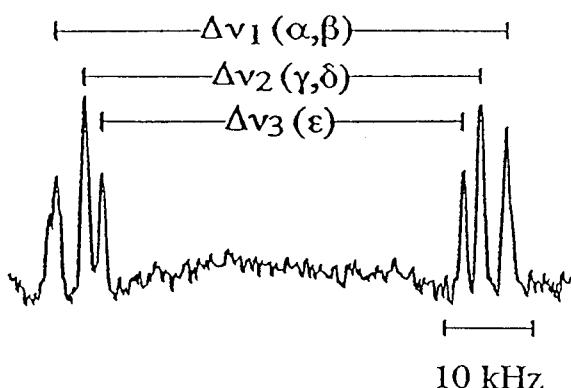


Fig. 6. Examples of $^2\text{H-NMR}$ spectra observed in the vicinity of T_{NI} for CBA-10. The assignments of $\Delta \nu_i$ to the individual methylene groups are indicated in parentheses.

Spacer conformation 해석은 Abe[2]등의 model을 이용하였으며, Fig. 7에 나타낸 것과 같이 분자축을 양단 mesogen 중심끼리 연결하는 방향에 있다고 가정하였다.

따라서 mesogen기에 의한 D_{HD} 및 spacer부에 의한 $\Delta \nu_i$ 의 order parameter는 다음 식으로 나타낼 수 있다[15].

$$D_{HD} = -(\gamma_H \gamma_{DH} / 4\pi^2 r_{HD}^3) S_{ZZ}(3 < \cos^2 \phi > -1)/2 \quad (4)$$

$$\Delta \nu_i = 3/2(e^2 Q/h) S_{ZZ}(3 < \cos^2 \phi_i > -1)/2 \quad (5)$$

여기서 $\gamma_H \gamma_{DH} / (4\pi^2 r_{HD}^3) = 1.209 \text{ kHz}$ 를, 사극자결합정수 (quadrupolar coupling constant) $e^2 Q/h = 174 \text{ kHz}$ 를 사용하였으며, ϕ_i 는 i번째의 C-D결합과 분자축의 각도이며, ϕ 는 mesogen과 분자축이 이루는 각도이다. 분자축은 conformer마다 다르게 양이 되므로 식 (4), (5)에서 ϕ_i 와 ϕ 는 conformation에 관한 통계역학적 평균이다. 식 4)와 5)에서 D_{HD} 와 $\Delta \nu_i$ 의 비 혹은

Table 5. Values of $\Delta \nu_o$ and D_{HD} Observed for the Mesogenic Core Deuterated at the Ortho-position

T °C	$\Delta \nu_o$ kHz	D_{HD} kHz
184.0	12.58	0.540
183.5	12.82	0.455
183.0	12.94	0.555
182.0	13.33	0.475
181.0	13.75	0.545
180.0	14.08	0.590
175.0	15.54	0.605
170.0	16.52	0.640
165.0	17.35	0.580
160.0	18.01	0.620
150.1	19.13	0.645
139.9	20.03	0.685

Table 6. Observed Values of $\Delta \nu_i$ for the Spacer, the Assignments of the Individual Splittings

T °C	$\Delta \nu_1$ kHz	$\Delta \nu_2$ kHz	$\Delta \nu_3$ kHz
184.8	46.27	40.94	37.23
183.5	48.36	42.60	38.94
181.5	50.73	44.98	41.26
175.8	55.13	49.81	45.71
164.9	61.10	56.64	52.07
155.0	65.43	61.55	56.81
145.0	69.07	65.63	60.92
135.0	72.23	69.55	64.60

C-D결합이 다른 $\Delta \nu_i / \Delta \nu_j (i \neq j)$ 의 비는 분자축의 order parameter에 관계없이 spacer conformation만에 의존한다는 것을 알 수 있다.

먼저 Fig. 7과 같이 분자축을 정의한 다음, 자유로운 상태에 있어서 spacer가 취할 수 있는 모든 conformation을 구하였다. 이것을 양단 mesogen과 분자축이 이루는 각도 ϕ_1, ϕ_2 에 대해서 플롯트한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

계산을 간단하게 하기 위해서 rigid mesogen은 $C^{ph}-O$ 결합 방향으로 늘어져 있는 상태라고 가정하였으며, 그 중심으로 산소원자까지의 거리를 5Å으로 하였다. 계산에 사용한 conformation energy는 다음과 같다. $E_{\sigma_1} = 5.9$, $E_{\sigma_2} = 2.1 \text{ kJ/mol}$ ($i = 3 \sim 6$), 그리고 2차 상호작용 energy CC-C-CC는 $E_{\omega} = 8.4$, OC-C-CC는 $E_{\omega}' = 2.1 \text{ kJ/mol}$ 을 사용하였다. 이때 온도는 CBA-10의 NI전이온도보다 높은 500 K로 하였다.

Conformation map은 분자구조로부터 알 수 있듯이 $\phi_1 = \phi_2$ 가 대각선에 대해서 대칭이다. Conformer분포가 집중되어 있는 곳(■)은 carbonate type 이량체액정과는 다르게 기수와 우수에 큰차이가 있다는 것을 알 수 있다. 즉 우기성(odd-even effect)이 존재한다.

분자는 nematic 액정상에서 그 장의 영향을 받아서 일축배향을 취하려고 하기 때문에 conformation map에서 어떤 ϕ_m 보

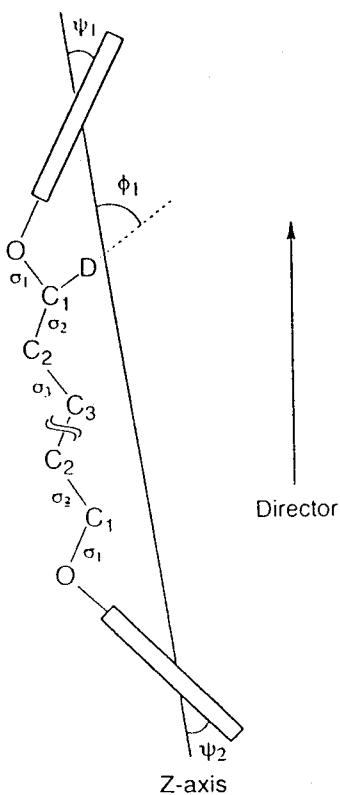


Fig. 7. Definition of the molecular axis and the statistical weights σ_i assigned to the gauche state of the i -th bond. ψ_1 and ψ_2 are the inclinations of the mesogenic cores and ϕ_1 represents the angle between the i -th C-D bond and the molecular axis.

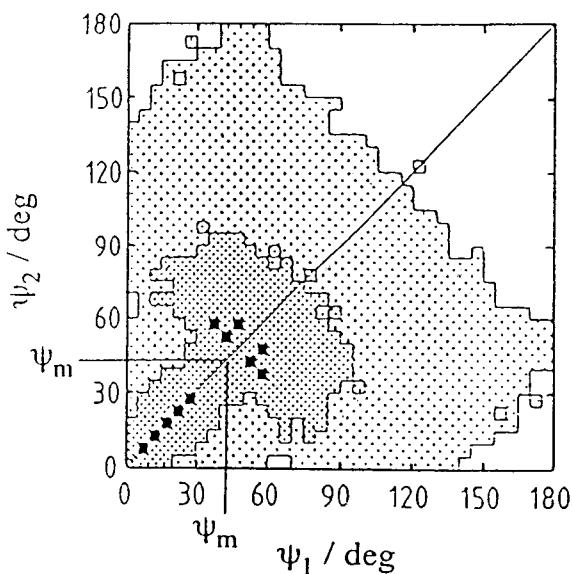


Fig. 8. Conformational distribution map(ψ_1 , ψ_2) calculated for the temperature of 500K for CBA-10. The population densities of the conformation(per $5^\circ \times 5^\circ$ square) are distinguished into three ranks : heavily dotted (>1.0%), moderately dotted (0.1-1.0%) and lightly dotted (<0.1%).

다 작은 영역($\psi_1, \psi_2 < \psi_m$)의 conformer만이 허용된다고 가정하였다. 이와같은 조건에서는 g^\pm , $g^\mp(t, g^+, g^-)$ 를 고려할 때 이면체각을 $\phi = 0^\circ(t)$, $\phi = 120^\circ(g^+)$, $\phi = -120^\circ(g^-)$ 로 정의한다)와 같은 conformation은 취하지 않을 것이라고 생각할 수 있으므로 이차상호작용은 zero로 하였다. 이와 같이 하여 얻어진 conformer에 대해서 $\cos^2\psi$ 와 $\cos^2\phi$ 를 계산하였다. 분자내에서 회전이 가능한 O-C 및 C-C결합에 RIS해석에 따라서 통계중률 parameter를 부여한다. 즉 trans를 1로하고 gauche를 σ_i 로 하였다. 따라서 식 4와 5에 필요한 평균은 다음 식으로 정의 되어진다[16].

$$\cos^2\eta = Z^{-1} \sum [\cos^2\eta(\Pi S_i)]_k \quad (6)$$

여기서 η 는 ψ 혹은 ϕ_i 이다. Z 는 분자 conformation의 분자 관수($\sum(\Pi S_i)_k$)이며 S_i 는 conformation k 에 있어서 결합 i 의 통계중률로서 1혹은 σ_i 를 나타낸다. 분자대칭성에 따라 계산은 spacer의 중심까지 고려하면 되므로 $i = 1 \sim 6$ 까지 고려하면 된다. 먼저 식 4와 5로 부터 $\Delta\nu_i/\Delta\nu_1$ 및 $D_{HD}/\Delta\nu_1$ 의 비를 구해서 simulation방식으로 계산치가 실험치를 재현할 때까지 반복하여 계산하였다. 최적화에는 simplex법을 사용하였으며, 초기치는 0~1까지 여러 가지 set를 사용하여 최적화한 σ_i 값으로부터 spacer conformation을 얻었다.

3.3.2. 해석결과

CBA-10은 $\psi_m = 45^\circ$ 에서 실험치를 가장 잘 재현하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

실선으로 나타낸 것은 RIS simulation을 이용한 계산결과로서 실험치 $\Delta\nu_i$ 를 완전히 재현할 수가 있지만 $\psi_m = 45^\circ$ 로 부터 직접 계산한 점선의 경우는 근사적으로 일치하고 있다.

Carbonate type이량체 액정과 마찬가지로 RIS simulation을 적용한 경우와 적용하지 않은 경우의 conformer를 나타내는 분배관수에 현저한 차이가 나타났다. 일반적으로 n 가 짹수계의 경우에는 spacer에 따라서 결합 conformation특유의 장거리상관이 존재하지만 식 4)는 이와같은 것이 고려되어 있지 않으며, Nematic상에서 spacer는 양단 mesogen의 배향에 따라서 분자내 회전을 조정할 필요가 있으므로 결합 conformation에 상관이 생기게 된다. 따라서 각 결합의 trans분율(f_i)의 플롯트 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

$\Delta\nu_i$ 및 D_{HD} 가 온도의 저하에 따라서 증가하는 것은 주로 분자축 배향질서도의 변화에 의한 것이며, nematic상에서 spacer는 거의 일정한 conformation을 취하고 있다고 생각할 수 있다. RIS simulation에 따라 $\psi_m = 45^\circ$ 에서 2가지 conformer group인 백원(○)과 백사각(□)의 전혀 반대의 우기성이 나타났다. 단순하게 표현하면 3개의 결합연쇄가 t g t 배열을 취할 것인가 g t g를 취할 것인가가 문제이다. RIS simulation에서는 어느 한 쪽이 해로 되지만 실제의 계에서는 양자의 계열이 호환성을 가지고 공존하고 있을 것이다. Fig. 9에는 RIS simulation을 적용하지 않고 계산한 결과를 흑원(●)으로 플롯트하였다. 이는 상기 2계열의 중간정도의 우기진동을 나타내고 있으며, 이러한 결과로부터 이후의 conformation의 존성에 관한 계산은 RIS simulation을 적용시키지 않은 상태의 $\psi_m = 45^\circ$ 에서 직접 계산한 결과를 사용하기로 하였다.

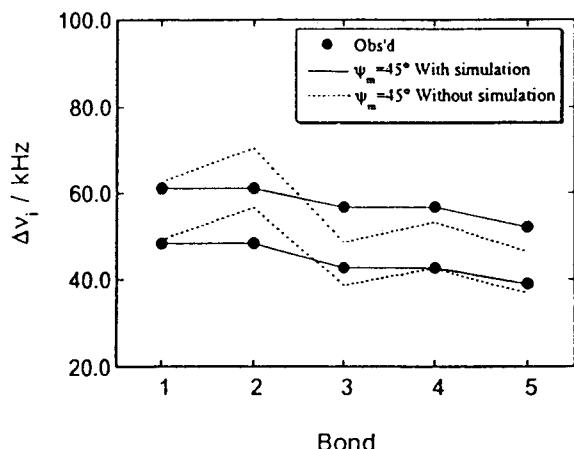


Fig. 9. Quadrupolar splittings $\Delta\nu_i$ plotted against carbon number i for CBA-10.

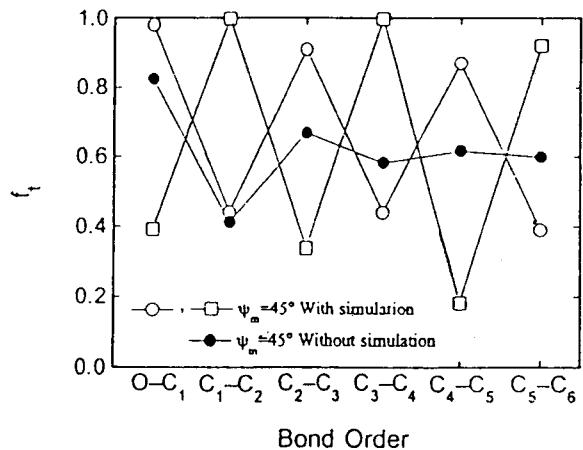


Fig. 10. Bond conformation of the internal O-C and C-C bonds in the nematic phase. The fraction of the trans conformer (f_t) are shown in the order from the terminal to the center bond for CBA-10.

3.3.3. Conformation entropy

Malpezzi[17] 등으로부터 CBA-7(-O(CH₂)₇O-)에 대한 X선 회절 결과, 결정상태에서 spacer는 all-trance conformation을 취하고 있다는 것이 보고 되어져 있으므로 CBA-10도 결정상태에서는 CBA-7과 비슷한 conformation을 가정할 수 있을 것이다. 등방상에서 spacer는 random coil에 가까운 상태를 취하며, 상전이에 의한 conformation entropy 변화는 각각의 상태에 있어서 conformation 분배관수로 부터 계산할 수 있다. 즉 NI에서는 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$\Delta S_{NI-conf} = -R \ln(Z_N/Z_I) + (\langle E \rangle_I - \langle E \rangle_N)/T_{NI} \quad (7)$$

여기서 Z 및 $\langle E \rangle$ 는 각각 아래 첨자에 표시되어 있는 상태의 conformation 분배관수 및 평균 energy이며, Z_N 및 $\langle E \rangle_N$ 는 T_{NI} 부근의 $\psi_m = 45^\circ$ 에서 얻어진 nematic 분포로부터 구할 수 있고 Z_I 및 $\langle E \rangle_I$ 는 등방상에서 RIS해석으로부터 구할 수

있다. 잠열 $\Delta E_{NI} = \langle E \rangle_I - \langle E \rangle_N$ 는 NI전이에 있어서 두 상의 평균energy 차이며, R 은 기체상수이다. 또한 결정상태에서 유일한 conformation밖에 허용되지 않는다면 $Z_C = 1$, $E_{CV} = 0$ 이다. 따라서 CN전이에 있어서 conformation entropy는 다음 식으로 정의된다.

$$\Delta S_{CN-conf} = R \ln(Z_N + \langle E \rangle_N)/T_{CN} \quad (8)$$

Z_N 및 $\langle E \rangle_N$ 는 T_{CN} 부근의 해석에서 얻어진 $\psi_m = 45^\circ$ 의 nematic분포로부터 구할 수 있으며, 이러한 방법으로 얻어진 NI 및 CN전이에 있어서 conformation entropy 변화를 Table 7에 각각 나타내었다.

Table 7. The Estimated Conformational Entropy Change and the Corresponding Constant-Volume Transition Entropy Derived from the PVT Measurements

CN transition			NI transition		
T	$\Delta S_{CN-conf}$	$(\Delta S_{CN})_V^{av}$	T	$\Delta S_{NI-conf}$	$(\Delta S_{NI})_V^{av}$
°C	J/mol ⁻¹ K ⁻¹	J/mol ⁻¹ K ⁻¹	°C	J/mol ⁻¹ K ⁻¹	J/mol ⁻¹ K ⁻¹
164.9	64.2	65.3	183.5	15.6	12.6

a) Taken from of PVT.

PVT 측정 결과로부터 실험적으로 얻은 일정 체적하에서의 엔트로피는 $(\Delta S_{CN})_V + (\Delta S_{NI})_V = 77.9 \text{ J/mol}^1\text{K}^{-1}$ 이며, ²H-NMR/RIS 해석 결과에서 구한 엔트로피는 $\Delta S_{CN-conf} + \Delta S_{NI-conf} = 79.8 \text{ J/mol}^1\text{K}^{-1}$ 이었다. 실현치와 계산치를 비교해 본 결과, CN 및 NI 상전이에 의한 엔트로피 변화에는 약간의 차이가 있지만, 결정상태에서 등방성 액체까지의 전체적인 변화는 거의 유사하다는 것을 알 수 있었다. 따라서 CN 및 NI 상전이에 의한 엔트로피 변화에는 spacer conformation이 중요한 역할임을 입증하였다.

본 연구의 엔트로피 평가법에서는 액정전이의 원동력이라 할 수 있는 이방성분자의 질서-무질서에 기인하는 것은 포함되어 있지 않으며, 배향 엔트로피가 저분자액정의 등방상에서 액정상으로 전이함에 있어서 중요한 기여중에 하나라는 것이 잘 알려져 있다. 일반적인 단량체액정의 경우 mesogen의 배향질서도가 0.3~0.4 정도로 되면 NI전이가 일어나게 되며, 이에 해당하는 전이 엔트로피는 1.0 J/mol·K 혹은 이것보다 작다. 여기에는 spacer conformation 변화에 의한 기여도 포함되며, CBA-n의 전이점에 있어서 배향질서도는 0.4~0.6 정도이다. 배향 엔트로피를 구별하여 평가하는 것은 어려우며, 이방성분자간 상호작용으로부터 생기는 기여는 Table 5에 나타낸 $\Delta S_{NI-conf}$ 와는 부호가 반대로 된다.

계산치 $\Delta S_{NI-conf}$ 와 실험치 $(\Delta S_{NI})_V$ 의 차이는 이러한 것을 고려하면 어느정도 작아질 가능성도 있으며, PVT연구와 관련해서 $\gamma = (\partial S / \partial T)_V$ 의 체적의존성에 대해서 아직까지 잘 알려져 있지 않다. 이점에서 I→N 및 N→C 전이에 있어서 계를 일정체적에 도달할때까지 압축하는 사이에 엔트로피의 손실이 일어날 가능성에 대해서는 계속적인 연구가 필요하며, 높은 이방성상태에서는 압력증가에 따라 결합 trance분율이 변화

되어 $\Delta S_{NI,conf}$ 이나 $\Delta S_{CN,conf}$ 이 감소할 수도 있다. 이와 같은 변수들이 계산치와 실험치의 차이를 생기게 하는 원인이 된다.

4. 결 론

고분자액정의 모델 화합물인 이량체액정 CBA-10에 대해서 PVT측정으로부터 일정체적하의 상전이 엔트로피와 $^2\text{H-NMR}/\text{RIS}$ 해석으로 nematic conformation entropy를 결정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PVT측정 결과로부터 (ΔS_{NI})_v값 12.6 J/mol·K와, DSC측정 결과에서 (ΔS_{CN})_v값 65.3 J/mol·K를 각각 구하였으며, 대부분의 엔트로피변화는 CN상전이에서 발생하며, NI상전이에 의한 변화는 10~20% 정도임을 알 수 있었다.

2) CN 및 NI상전이에 있어서 체적변화에 따른 엔트로피는 일정압력하에 얻어진 전이 엔트로피의 40~60% 정도였다.

3) $^2\text{H-NMR}$ 측정에서 쌍극자 및 사극자 분열폭의 온도변화는 주로 분자축 배향 질서의 변화에 의한 것이며, spacer conformation은 nematic영역에서 거의 일정하다는 것을 확인하였다. 이를 토대로 CN 및 NI 상전이에 의한 conformation entropy를 구하여 PVT측정에서 구한 일정체적하의 엔트로피와 비교한 결과, CN 및 NI 상전이에 의한 엔트로피 변화에는 약간의 차이가 있지만, 결정 상태에서 등방성 액체까지의 전체적인 변화는 거의 유사하다는 것을 알 수 있었다. 따라서 CN 및 NI 상전이에 의한 엔트로피 변화에는 spacer conformation이 중요한 역할임을 입증하였다.

감 사

본 연구논문은 1996년도 부산전문대학 학술연구 조성비로 수행한 것으로 지원해 주신 부산전문대학에 감사드립니다.

참 고 문 현

1. H. Kelker and R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystal*, Verlag Chemie, Weinheim(1980).
2. A. Abe and H. Furuya, *Macromolecules*, **22**, 2982(1989).
3. A. C. Griffin, S. R. Vaidya, R. S. L. Hung, and S. Gorman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **1**, 131(1985).
4. J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, and G. N. Shilstone, *Mol. Phys.*, **53**, 1023(1984).
5. H. Furuya, A. Abe, K. Fuhrmann, M. Ballauff, and E. W. Fischer, *Macromolecules*, **24**, 2999(1991).
6. D. Y. Yoon and S. Bruckner, *Macromolecules*, **18**, 651 (1985).
7. D. Y. Yoon, S. Bruckner, W. Volksen, J. C. Scott, and A. C. Griffin, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **79**, 41(1985).
8. D. J. Photinos, C. D. Poon, E. T. Samulski, and H. Toriumi, *J. Phys. Chem.*, **96**, 8176(1992).
9. D. J. Photinos, E. T. Samulski, and H. Toriumi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 1875(1992).
10. S. T. W. Cheung and J. W. Emsley, *Liq. Cryst.*, **13**, 265(1993).
11. A. E. Tonelli, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4749(1970).
12. J. W. Emsley, G. C. Luckhurst, G. N. Shilstone, and I. Sage, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters*, **102**, 223(1984).
13. R. A. Orwoll, V. J. Sullivan, and G. C. Campbell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **149**, 121(1987).
14. D. J. Walsh, G. T. Dee, and P. W. Woitkowski, *Polymer*, **30**, 1467(1989); GNOMIX PVT Apparatus Catalogue-21, 22(1991).
15. A. Abe, H. Furuya, R. N. Shimizu and S. Y. Nam, *Macromolecules*, **28**, 96(1995).
16. A. Abe, *Koubunshi Ronbunsh*, **51**, 213(1994).
17. L. Malpezzi, S. Bruckner, E. Galbiati, and G. R. Luckhurst, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **195**, 179(1991).