

P4VP과 PDP로 이루어진 Molecular Bottle-brush의 Order-Disorder Transition에 미치는 P4VP 분자량의 영향에 관한 연구

최종렬 · 조항규 · 전현애 · 노시태[†]

한양대학교 공학대학 화학공학과

(2000년 1월 3일 접수)

Effects of Molecular Weight of Poly(4-vinylpyridine) on the Order-Disorder Transition of Molecular Bottle-brush Composed of Poly(4-vinylpyridine) and 3-Pentadecylphenol

Jong Ryeol Choi, Hang Kyu Cho, Hyun Aee Chun, and Si Tae Noh[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

[†]e-mail : stnoh@chollian.net

(Received January 3, 2000)

요약: 주쇄로 poly(4-vinylpyridine)(P4VP)과 양친매성 측쇄로 3-pentadecylphenol (PDP)의 수소결합을 통해서 molecular bottle-brush를 제조하였다. 제조된 bottle-brush에 대하여 P4VP의 pyridine기 대 PDP의 몰비(x)와 P4VP 분자량에 따른 액정성의 구조, 상전이온도(T_{ODT})와 bottle-brush 층간거리(L_p)변화에 대하여 고찰하였다. P4VP-PDP_x bottle-brush는 상온영역에서 미세상분리를 이루고 있는 라멜라구조로 조사되었다. Bottle-brush의 온도에 따른 상거동에 대한 조사에서 상한임계온도(UCST)거동을 나타내었다. 또한 P4VP의 분자량별로 x가 0.8-0.9일 때 최대온도를 나타내었으며, P4VP의 분자량이 증가함에 따라서 상전이가 높은 온도에서 일어났다. 이러한 결과는 주쇄인 P4VP의 유동성과 라멜라구조의 크기와 규칙성에 영향을 받을 수 있었다. Bottle-brush의 라멜라구조 분석시 bottle-brush의 L_p 는 35 Å에서 40 Å로 x보다는 P4VP의 분자량에 더 큰 영향을 받았다. P4VP의 분자량이 증가함에 따라서 L_p 도 증가하였으나, 일정 크기이상이므로 분자량이 커졌을 경우, 오히려 거리가 감소하거나 증가하지 않는 결과를 얻었다.

ABSTRACT: Molecular bottle-brush was prepared by hydrogen-bonding between poly(4-vinylpyridine)(P4VP) as main chain and 3-pentadecylphenol (PDP) as amphiphilic side chain. Variation of long period (L_p), order-disorder transition temperature (T_{ODT}) and mesomorphic structure of bottle-brush were investigated by changing various mole ratio (x) of pyridine group in P4VP and PDP and molecular weight of P4VP. Upper critical solution temperature (UCST) behaviour was observed. For x 0.8-0.9, maximum critical temperature was found. As molecular weight of P4VP was increased, phase transition occurred at higher temperature. It was found that phase behaviour of the bottle-brush was affected by mobility of P4VP as well as size and regularity of lamellar structure. The L_p determined from analysis of crystal structure was in the range of 35 Å and 40 Å and was more affected by the molecular weight of P4VP than by mole ratio (x). However, if the molecular weight of P4VP was high, L_p value was little affected.

Keywords: molecular bottle-brush, poly(4-vinylpyridine), 3-pentadecylphenol, order-disorder transition.

서 론

Supramolecular chemistry는 비공유결합을 통해 분자들을 결합하는 화학으로서 합성하기가 간단할 뿐만 아니라, 공유결합과는 달리 결합이 가역적이므로 다양한 상거동이 나타나며 비공유결합의 특성상 분자의 결합 위치가 고정적이기 때문에 촉매, 센서 등의 여러 분야에 적용되고 있다.^{1,2} 특히 액정고분자(liquid crystal polymer, LCP) 분야에서도 비공유결합을 이용하여 다양한 형태의 supramolecular LCP의 많은 연구가 진행되고 있다.^{3,4} 크게 고분자 주쇄에 비공유결합으로 강직한 그룹을 연결한 main chain LCP와 고분자 주쇄에 액정성 측쇄를 비공유결합으로 결합한 side chain LCP 등으로 연구되고 있으며, Figure 1은 그것의 예를 보여주고 있다.

Supramolecular LCP 연구의 한 분야로 유연한 고분자 주쇄에 유연한 측쇄가 조밀하게 붙어있는 형태인 molecular bottle-brush는 comblike copolymer와 유사한 형태를 가지며, 측쇄의 인력과 반발력의 경쟁적 상호작용으로 인해서 고분자 주쇄가 인장되고 강성이 나타나게 된다. 이런 특성으로 규칙적인 라멜라 구조가 형성이 되고, 액정성 거동을 나타내게 되는데, 특히 측쇄에만 선택적으로 양용매의 무한 희박용액 상태일 경우 유방성 거동을 나타내는 것으로 보고되고 있다.^{5,6}

Cao Young 등은⁷ polyaniline 주쇄와 camphor

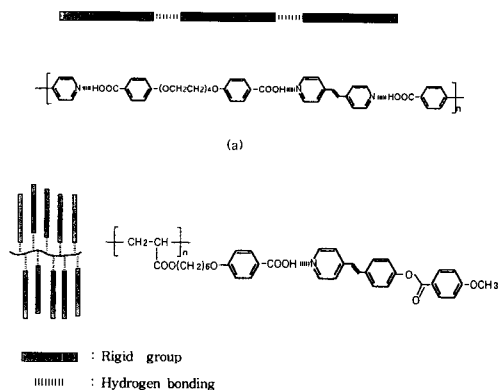


Figure 1. Schemes of supramolecular liquid crystal polymer. (a) supramolecular main chain liquid crystals, (b) supramolecular side chain liquid crystals.

sulfonic acid 측쇄를 수소결합을 통해 합성한 complex에 대한 액정거동을 보고한 바 있으며, Wintermantel 등은⁸ polymethyl methacrylate (PMMA) 주쇄와 oligostyrene 측쇄로 합성한 complex의 액정현상에 대해 연구를 하였다. Olli Ikkala 등은 유연한 주쇄로 P4VP와 유연한 양친매성(amphiphilic) 측쇄인 PDP를 수소결합을 통해 합성한 complex의 order-disorder transition에 관해서 많은 보고를 하였다.⁹⁻¹¹ Order화된 마이크로 도메인 구조가 가열 또는 냉각과정을 통해서 사라지는 온도에 대한 측쇄 길이의 영향을 연구한 결과, 측쇄 길이가 충분히 길어지면 측쇄의 반발력이 증가되고 상대적으로 주쇄의 강성이 증가되는 mesomorphic 구조로 인해서 T_{ODT} 의 증가를 가져온다는 결과를 보고한 바 있다.^{10,11} 그러나 현재까지의 보고된 bottle-brush의 연구들은 대부분 P4VP의 분자량이 60000 g/mol 내외에만 이루어졌으나, 주쇄의 길이 즉, P4VP의 분자량 변화에 따른 T_{ODT} 및 구조의 영향에 대한 보고가 아직까지 이루어진 바가 없다.

따라서 본 연구는 기존의 연구자들이 고려하지 않았던 P4VP의 분자량이 bottle-brush의 상거동에 미치는 영향을 정밀하게 고찰하고자 하였다. 이를 위하여 주쇄인 P4VP를 분자량을 정밀하게 제어하여 증합할 수 있는 음이온 증합법에 의해서 60000 g/mol 이하의 시료 2개를 제조하고, 기존의 60000 g/mol 이상의 분자량을 갖는 P4VP의 시료 2개를 본 연구에 도입하여 사용하였다. P4VP의 분자량, P4VP와 PDP의 몰비에 따른 T_{ODT} 의 변화와 order-disorder transition 거동 및 라멜라 구조에 대한 관찰을 하였다.

실 험

시약 및 재료. 4-Vinylpyridine (4VP, Aldrich사, 특급시약)과 음이온 증합시 용매로 사용된 tetrahydrofuran (THF, Junsei사, 특급시약)은 소량의 CaH_2 를 첨가하여 2~3일 동안 수분을 제거한 후 진공 증류하여 정제하였다. 음이온 증합시 개시제로 사용한 sec-butyllithium 1.3 M-hexane용액 (Aldrich사, 특급시약)은 추가 정제 없이 사용하였다. P4VP는 Aldrich사에서 중량평균분자량 (M_w)이 60000,

160000 g/mol인 것을 구입하여, 60 °C 진공오븐에서 2일간 건조를 하여 사용하였다. 축쇄로 사용된 PDP (Aldrich사, 특급시약)는 60 °C 진공오븐에서 1일 동안 건조를 하였다. 메탄올, 톨루엔 및 클로로포름 (Junsei사, 특급시약)은 4 Å molecular sieves에서 일주일간 담구어 수분을 제거한 후 사용하였다.

P4VP의 합성. 저분자량의 P4VP는 음이온 중합법으로 합성하였다. 두개의 플라스크에 각각 단량체인 4VP (15 mL)와 용매인 THF (450 mL)를 넣고 CaH₂를 첨가하고 2-3일간 교반하여 수분을 제거하며, 진공중류로 최종반응 플라스크에 옮겼다. 온도를 0 °C로 유지한 후, 원하는 분자량을 얻기 위해 계산된 양의 개시제를 주사기로 주입하여 중합을 시작하였다. 이때 중합용액의 색은 진한 오렌지색을 띄었다. 30분간 반응을 시킨 후, 메탄올을 주입하여 반응을 정지시켰으며, 이때 반응용액은 우유빛 색깔로 변하였다. 용매를 건조시킨 중합체를 소량의 클로로포름에 용해한 후 다량의 톨루엔에 침전시켜 정제를 하였으며, 같은 과정을 3번 반복하여 미반응 단량체 등을 제거하여 최종 시료를 얻었다.¹²⁻¹⁴

P4VP-PDP_x Bottle-Brush의 제조. Bottle-brush는 P4VP와 PDP를 각각 계산된 양으로 80 °C에서 PDP를 완전히 용해시킨 후 P4VP를 첨가를 하여 약 3시간동안 교반하여 완전히 용융시킨 후 냉각하여 보관하였다. Table 1에 제조된 시료의 종류와 제조조건을 나타내었다. P4VP는 M_w 10000, 20000, 60000과 160000 g/mol을 사용하였다. 제조된 시료에 대한 PDP와 P4VP의 pyridine의 몰비, x를 1.2, 1.0, 0.95, 0.9, 0.85, 0.8, 0.75와 0.7까지 변화를 시켰다.

측정 및 분석. 합성한 P4VP-PDP_x는 KBr plate에 얇게 코팅한 후에 퓨우리-변환 적외선분광기 (FT-IR, FTS-7, Bio-rad 사)를 이용하여 수소결합을 분석하였다. P4VP-PDP_x complex의 상전이온도는 Mettler사의 열광학분석기 (TOA, hot stage, FP82HT)와 Olympus사의 편광현미경 (BX50)을 같이 사용하여 상변화에 따른 빛의 세기를 측정하였다. 측정온도범위는 20~80 °C에서 분당 3 °C로 온도를 하강하면서 3회 반복 측정하여, 그 평균값을 상전이온도로 하였다. P4VP-PDP_x의 shear image와 self-assembly 구조를 편광 10°에서 100배를 기준

Table 1. Recipe of P4VP-PDP_x Complexes

sample	P4VP (g)	PDP (g)
P4VP(20K) ^a -PDP _{1.20}	0.17	0.589
P4VP(20K)-PDP _{1.00}	0.17	0.491
P4VP(20K)-PDP _{0.95}	0.17	0.467
P4VP(20K)-PDP _{0.90}	0.17	0.442
P4VP(20K)-PDP _{0.85}	0.17	0.418
P4VP(20K)-PDP _{0.80}	0.17	0.393
P4VP(20K)-PDP _{0.75}	0.17	0.369
P4VP(20K)-PDP _{0.70}	0.17	0.344

^a Using the different M_w of P4VP (160 k, 60 k, 20 k, 10 k).

으로 관찰을 하였다. Advanced rheometric expansion system (ARES, Rheometric사)을 사용하여 P4VP-PDP_x bottle-brush의 동적 기계적 성질을 측정하였다. Parallel plate를 사용하여 oscillation mode로 측정을 하였으며, 측정온도 범위는 20~80 °C로 분당 5 °C씩 온도를 승온하면서 측정하였다. Frequency는 50 rad/s, strain은 10%를 주었으며, gap은 1.5 mm를 기준으로 실험을 하였다. P4VP, PDP 및 P4VP-PDP_x의 전이온도를 시차주사 열량기 (DSC, TA Instrument 2010)를 사용하여 조사하였다. 온도를 분당 5 °C로 -10~200 °C까지 가열, 냉각하면서 P4VP의 유리전이온도 (T_g), PDP의 용융온도 (T_m)와 P4VP-PDP_x의 결정화온도 (T_c)와 결정화 열 (ΔH_c) 등의 열적 성질을 관찰하였다. P4VP-PDP_x bottle-brush의 층간 거리 (long period, L_p)를 분석하기 위해서 X-ray diffractometer (XRD D3 system, Bede사)를 사용하였다. 측정각도, 2θ는 1°에서 5°까지 0.005° 간격으로 조사하였다. Silicon substrate에 시료를 놓고 실온에서 CuKα₁ (λ=1.541 Å)을 광원으로 전압은 50 kV, 전류는 40 mA인 조건에서 측정을 하였다. L_p는 Bragg 식을 도입하여 산출하였다.

결과 및 고찰

P4VP와 PDP의 물성. 본 연구에서는 음이온 중합으로 합성한 저분자량의 P4VP는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 25 °C에서 에탄올을 용매로 고유점도 ([η])를 측정하였으며, (1)식과 같은 Mark-Houwink-Sakurada 식에 대입하여 점도 분자량 (M_v)

을 산출하였다.¹⁵

$$[\eta] = 25 \times 10^{-3} M_v^{0.68} \text{ (mL/g)} \quad (1)$$

$[\eta]$: 고유점도

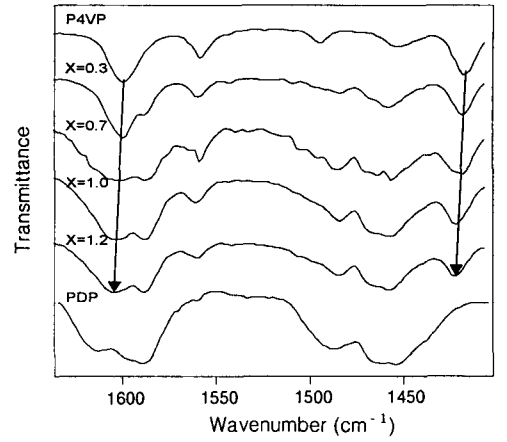
M_v : 점도평균분자량

합성한 P4VP와 Aldrich사에서 구입한 P4VP의 M_w 인 160000 g/mol과 60000 g/mol의 $[\eta]$ 를 측정하여 식 (1)에 의해 M_v 값을 산출하였다. 구입하여 사용한 P4VP의 M_w 와 M_v 값의 오차를 환산한 결과, 합성 P4VP의 M_w 가 각각 10000 g/mol과 20000 g/mol 내외의 것임을 알 수 있었다.

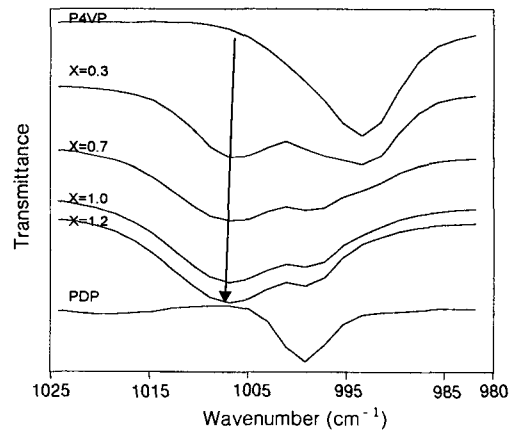
P4VP의 T_g 를 알기 위해 DSC 분석결과, 10000, 20000, 60000 g/mol과 160000 g/mol로 분자량이 커짐에 따라서 T_g 는 116.0, 133.77, 141.37, 153.0 °C로 상승하였다. 이러한 결과는 고분자의 연쇄길이에 대한 말단기의 자유부피 효과가 저분자량에서 크게 나타나며, 분자량이 커짐에 따라 말단기 효과가 작아져 나타나는 것으로 해석되었다.

Bottle-brush의 측쇄로 사용된 PDP는 T_m 이 일반적으로 53 °C로 알려져 있으며, T_m 이하에서는 결정성을 띠는 고체이지만 T_m 이상에서는 무정형의 액체 형태를 나타낸다. 특히 PDP는 P4VP와 강력하게 수소결합을 이룰 수 있는 양친매성 구조를 지니고 있는 대표적인 예로 이와 관련한 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁶⁻¹⁸ PDP의 말단 페닐기는 pKa가 10으로 약산성을 나타내며, 따라서 이러한 기는 양성자 수여기으로써 양성자 수용기인 P4VP의 질소기와 수소결합을 유도할 수 있을 것으로 예상할 수 있다.

P4VP-PDP Complexation의 확인. P4VP의 pyridine그룹의 -N=와 PDP의 R-O-H의 수소결합을 통한 complex형성을 FT-IR 분석으로 확인하였다. 여러 알콜류들과 수소결합을 이루는 pyridine 링의 적외선 분석 연구에서, pyridine 링의 신축진동에 의한 흡수 밴드는 1597, 993, 627 cm^{-1} 로 보고된 바 있으며, 수소결합을 이룰 경우 좀 더 높은 주파수대로 흡수 밴드가 이동하는 것으로 알려져 있다.^{19,20} 이러한 흡수 밴드의 이동은 강한 결합이 형성될 때, pyridine 링의 전자 분포가 변화하기 때문에 나타나는 현상으로, Ruokolainen 등의 연구에서는 본 연구보다



(a) the 1700-1400 cm^{-1} region



(b) the 1025-980 cm^{-1} region

Figure 2. Infrared spectra of P4VP, PDP and P4VP (60K)-PDP_x (x=0.3, 0.7, 1.0, 1.2).

강한 protic acid와 P4VP의 complex형성 실험을 통해서 더 큰 흡수 밴드의 이동을 관찰하였다.^{21,22}

Figure 2(a)는 P4VP (60K)-PDP_x의 수소결합으로 영향을 받은 흡수 밴드 중 1600 cm^{-1} 와 1420 cm^{-1} 의 적외선 스펙트라를 자세히 나타낸 것이다. 순수한 P4VP는 1597 cm^{-1} 에서 흡수 밴드를 형성하며, PDP 도입으로 수소결합을 형성함에 따라 1603 cm^{-1} 로 이동함을 알 수 있었다. 1429 cm^{-1} 대의 경우, 순수한 P4VP의 흡수 밴드는 1415 cm^{-1} 대에서 나타났으며, 수소결합으로 통해서 +5 cm^{-1} 정도 이동하였다. 특히 이 영역대는 순수한 PDP의 흡수 밴드가 없기 때

문에 밴드의 이동은 수소결합에 의한 것이라고 판단되었다. x 가 1.0인 경우 1421 cm^{-1} 까지 이동하였고 x 가 1.2인 경우에 더 이상의 이동이 없는 것으로 보아서 x 가 1.0일 때, 즉 pyridine과 PDP가 같은 몰비로 도입된 경우 완전한 complex를 형성하는 것으로 사료되었다. Figure 2(b)는 $1020\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 적외선 스펙트라를 나타낸 것으로 순수한 P4VP의 특성 밴드인 993 cm^{-1} 피크가 수소결합이 이루어짐에 따라 1008 cm^{-1} 까지 이동됨을 알 수 있으며, 완전한 complex가 형성되었다고 생각되는 x 가 1.0일 때는 free pyridine의 흡수 밴드가 완전히 사라지는 것을 알 수 있었다.

P4VP-PDP Complex로 이루어진 Bottle-Brush의 구조. P4VP와 PDP가 수소결합에 의해서 제조된 P4VP-PDP_x는 분자들의 라멜라 구조 형성을 확인을 위해서 X-ray 산란 실험과 편광 현미경측정을 실시하였다.

Figure 3은 P4VP (60K)-PDP_x의 XRD diffractogram을 나타낸 것이다. x 가 변함에 따라 bottle-brush의 구조변화로 인한 L_p 값의 변화를 보이며, 이는 Ikkala 등이 앞서 연구한 결과와 유사한 경향을 나타내었다.⁸

Figure 4(a)와 (b)는 각각 P4VP (60k)-PDP_{1.0}을 상온에서 마이크로 도메인 구조가 형성된 후 편광 현미경을 관찰한 시료와 임의의 한 방향으로 sliding

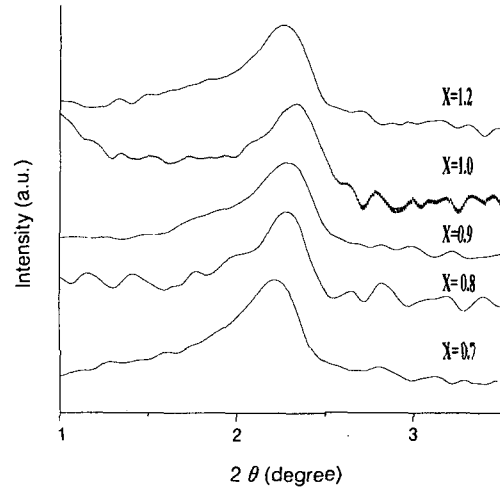
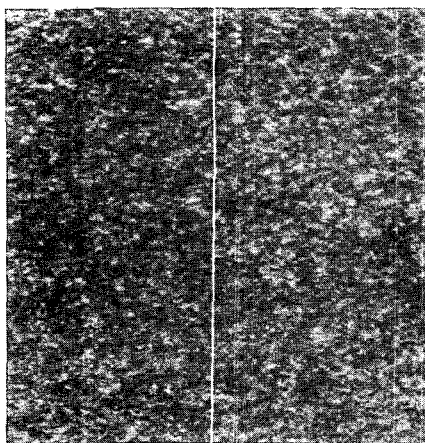


Figure 3. X-ray diffractograms of P4VP (60k)-PDP_x at 25 °C.

하여 편광현미경으로 관찰한 시료의 사진들이다. Sliding하지 않은 시료는 가시광의 투과가 존재하는 것을 보이고 있으며, 한 방향으로 sliding하여 배향시킨 시료에서 편광성의 존재를 확인할 수 있었다. 또한 사진에서도 알 수 있듯이, 결정의 존재로 인한 광산란에 의해 birefringent texture를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

X-ray 분석과 편광현미경을 이용하여 확인한 결정 형성에 대해서 좀 더 자세한 구조해석을 위해서 유변

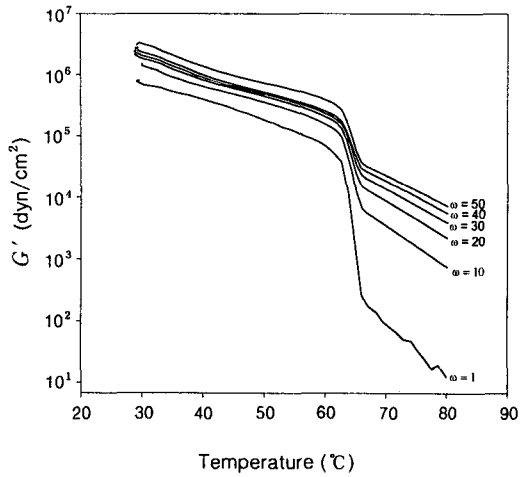


(a) Sample sheared by no sliding

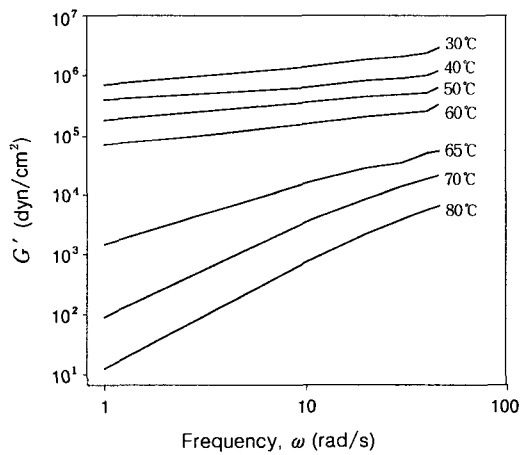


(b) Sample sheared by sliding

Figure 4. Polarized optical pictures of P4VP(60K)-PDP_{1.0} at 25 °C.



(a)



(b)

Figure 5. Temperature dependence of the dynamic storage modulus G' of 4VP(60K)-PDP_{1.0} at various frequencies ω (a) and Isothermal frequency scans of the dynamic storage modulus G' of P4VP(60K)-PDP_{1.0} at various temperatures (b).

학적 측정을 하였다. Comb-like 공중합체를 포함하는 블록공중합체들의 order화된 마이크로 도메인 구조에 대한 유변학적 물성은 그 결정구조를 해석하는데 중요한 정보를 제공할 수 있다.²³

Figure 5(a)는 주파수를 달리하면서 P4VP (60k)-PDP_{1.0}의 dynamic shear storage modulus (G')에 대한 온도 의존성을 나타낸 것이다. 약 65 °C

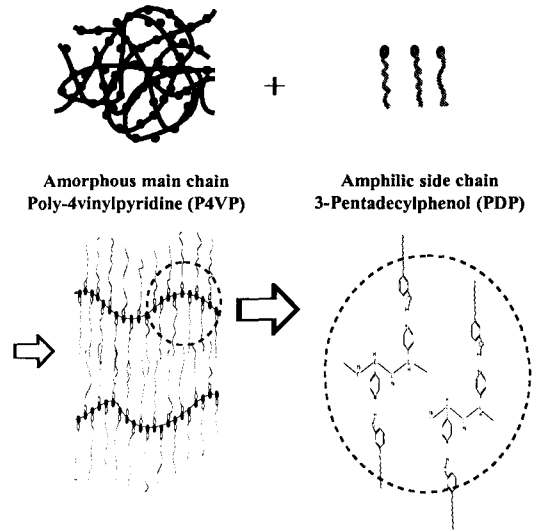


Figure 6. Schematic illustrations of P4VP-PDP_x hydrogen bonding and lamellar microphase-separated structure.

에서 G' 이 급격히 감소하여 이 온도가 P4VP (60K)-PDP_{1.0}의 order화된 마이크로 도메인 구조가 파괴되어 무정형 상태로 변하는 영역임을 알 수 있으며, 특히 저주파수에서 그 변화 폭이 매우 큼을 알 수 있었다. Figure 5(b)는 P4VP (60K)-PDP_{1.0}에 동적 점탄성 측정 결과를 $\log \omega$ 에 대해서 $\log G'$ 로 도시한 것이다. 65 °C이하에서 기울기가 0.4에서 0.5 사이로 나타났는데, 일반적인 블록공중합체들의 기울기 값이 0.5이하일 경우, 라멜라 결정구조로 해석하고 있어 본 연구의 결정구조도 라멜라 구조로 판단되었다. 반면, 65 °C이상에서의 기울기는 1.0에서 2.0사이에서 나타나 이는 단순 단일중합체의 용융에서의 수치로 65 °C이상에서는 P4VP (60K)-PDP_{1.0}이 용융상태임을 알 수 있었다.¹⁰ 특히 Figure 5(b)에서 저온일 때 G' 이 주파수에 의존하지 않는 것은 P4VP (60K)-PDP의 측쇄인 알킬기의 결정화로 해석된다. 따라서 위와 같은 실험결과에서 P4VP (60K)-PDP_x는 Figure 6에서 나타나듯이, 무정형의 P4VP가 PDP와 수소결합을 통해서, P4VP의 연쇄가 펼쳐져 강성을 나타내며, P4VP와 P4VP간의 PDP 연쇄의 결정화로 인해서 라멜라 구조를 형성하는 것으로 예상할 수 있었다.

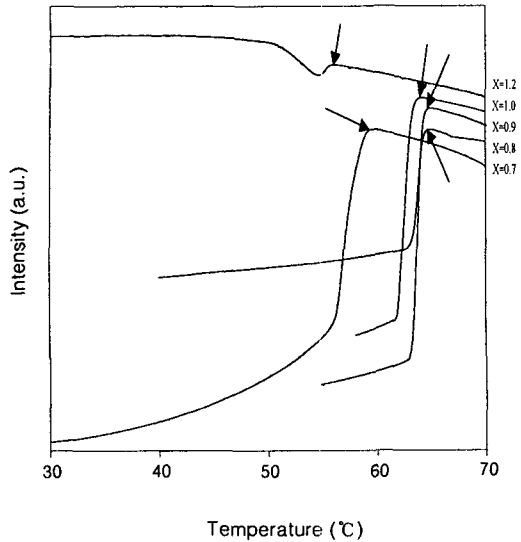


Figure 7. Effect of temperature on transmittance of P4VP(60k)-PDP_x (x=1.2, 1.0, 0.9, and 0.8).

Bottle-brush의 T_{ODT} 에 대한 P4VP 분자량 영향. Figure 7은 P4VP (60K)-PDP_x의 별크 상태에 대한 TOA diagram을 나타낸 것이다. 온도를 하강시키면서 빛의 투과도를 관찰한 결과, x가 1.2를 제외한 나머지 시료들은 특정온도에서 급격하게 투과도가 감소하는 UCST현상을 나타냈으며, x가 0.7에서 1로 증가할 때 T_{ODT} 는 상승하였다.

Figure 8은 Figure 7에서 나타난 TOA분석 결과들을 P4VP의 분자량별 P4VP와 PDP의 몰비에 따라 T_{ODT} 를 도식한 상도이다. 분자량 60000 g/mol인 P4VP로 제조한 P4VP-PDP_x에 대한 상도는 보고¹⁸된 바 있으며, 결과는 Figure 8에서 P4VP (60K)-PDP_x의 상도와 P4VP의 분자량이 작을수록 T_{ODT} 가 낮게 나타나는 경향을 볼 수 있는데, 이는 주쇄의 길이가 짧아짐에 따라서 P4VP-PDP_x bottle-brush의 용융전이가 용이하게 일어나기 때문이라고 사료된다. 반면 P4VP의 분자량이 160000 g/mol을 사용한 경우에 60000 g/mol을 사용한 경우보다 상도가 높은 온도에서 형성되지 않았다. 이는 P4VP와 PDP의 complex로 주쇄가 강성이 될 때, 60000 g/mol 경우 상대적으로 한 분자 구조로써 bottle-brush를 이루는 것에 반해 P4VP의 분자량이 너무 커질 경우 주쇄의 강직성이 파괴됨에 따라 나타나는 현상으로

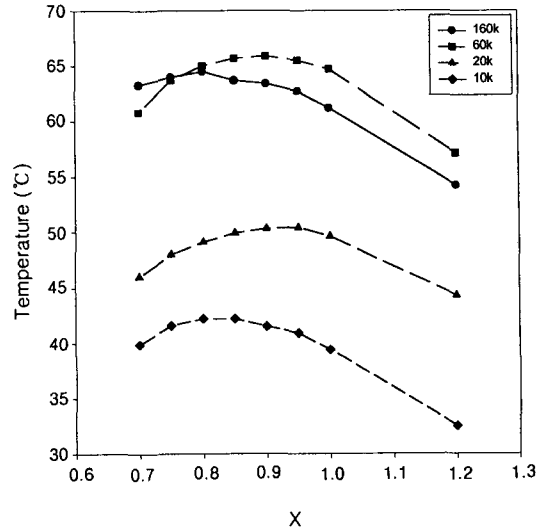


Figure 8. Phase diagrams of P4VP-PDP_x of P4VP by TOA method.

예상할 수 있으나, 이에 대한 논의는 추후 자세한 실험 데이터의 보충이 있어야 할 것이라고 사료된다.

Figure 7에서와 같이 온도 변화에 대한 빛 투과도의 급격한 변화를 측정하여 얻은 T_{ODT} 분석방법은 본 연구에서 새롭게 제시된 데이터들로서 대부분의 P4VP-PDP complex에 대한 T_{ODT} 경향은 유변학적 거동, X-ray 산란실험²⁴ 등을 통해서 이루어져 왔다. 따라서 본 연구에서도 TOA 측정방법이외의 동적 점탄성 및 DSC 분석을 통한 T_{ODT} 의 경향을 비교 분석하였다.

Figure 9는 P4VP의 분자량과 x에 대하여 bottle-brush들의 동적 점탄성측정 결과이다. 특정온도영역에서 급격한 G' 의 감소가 일어나고 있으며, 이러한 급격한 감소는 고체상에서 액체상으로의 상전이로 해석할 수 있다.¹⁰ Figure 10에 Figure 9에서 측정된 T_{ODT} 를 나타내었다. 오차는 있지만 TOA 결과와 유사하게 PDP 함량에 따른 T_{ODT} 경향이 나타났다. 0.9 부근에서 T_{ODT} 의 최대 값을 나타내었으며, T_{ODT} 또한 유사한 온도에서 측정이 되었다. 유변학적 방법으로 측정된 T_{ODT} 는 P4VP의 분자량이 10000, 20000 g/mol과 60000, 160000 g/mol 일 때 뚜렷한 차이를 보이고 있음을 알 수 있다.

Figure 11은 온도를 -5 °C/min으로 하강하면서

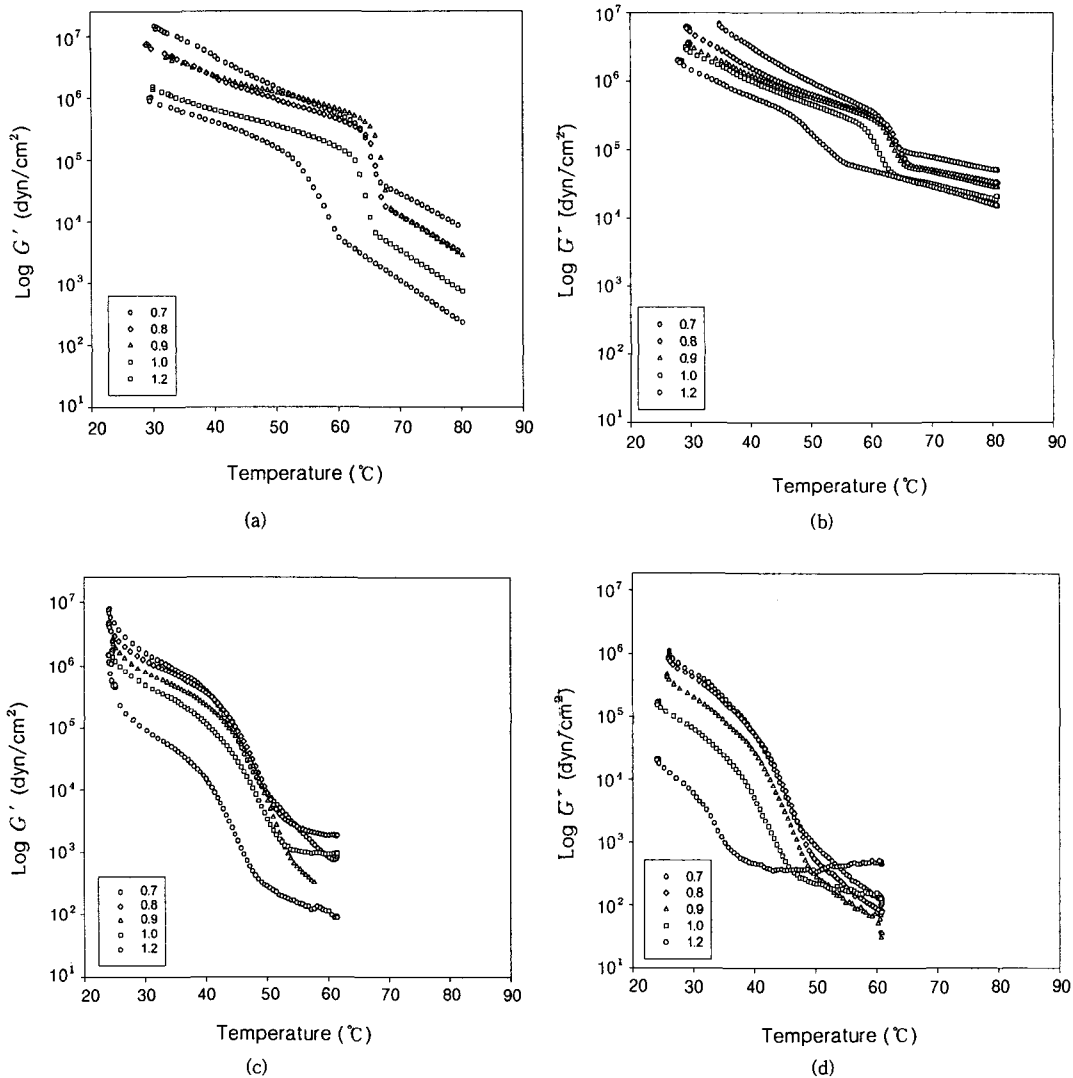


Figure 9. Dynamic storage modulus G' of P4VP-PDP_x with the molecular weight of P4VP.; (a) 60K, (b) 160K, (c) 20K, and (d) 10K.

측정한 P4VP (20K)-PDP_x의 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 앞서 측정한 TOA와 동적점탄성 측정때의 T_{ODT} 들이 발열피크로 나타났으며, 특히 T_{ODT} 이하에서도 결정화 영역이 존재하는 것을 알 수 있었다. 이는 PDP의 결정화에 기인하는 것으로 PDP 함량이 증가함에 따라서 PDP의 결정화 온도(T_c)는 점차로 상승하였다. 반면 P4VP와 PDP가 등몰인 x 가 1.0일 때와 PDP가 과량 첨가된 1.2일 때의 변화 폭은 1.0이하에서 나타나는 변화 폭에 비해서 작은

데, 이는 과량의 PDP가 더 이상 PDP의 결정화를 촉진시키지 못하기 때문이라고 생각된다. 온도를 승온하여 측정을 하였을 경우 T_{ODT} 에서의 발열 피크들이 유사한 온도에서 흡열 피크로 나타났다.

Figure 11에서 나타낸 3개의 영역에 대한 해석은 Figure 12의 그림으로 나타내어 설명할 수 있다. T_c 이하에서는 P4VP-PDP_x들의 측재기인 PDP간의 결정화로 인해서 매우 강직한 분자구조로 액정성을 나타내며, T_c 이상과 T_{ODT} 이하, 즉 상온영역에서도

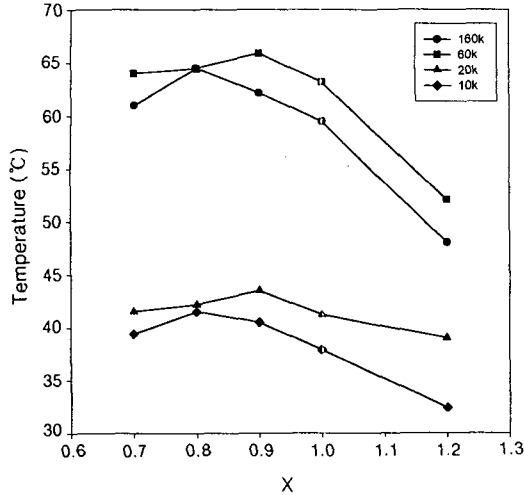


Figure 10. Phase diagrams of P4VP-PDP_x by DMA method.

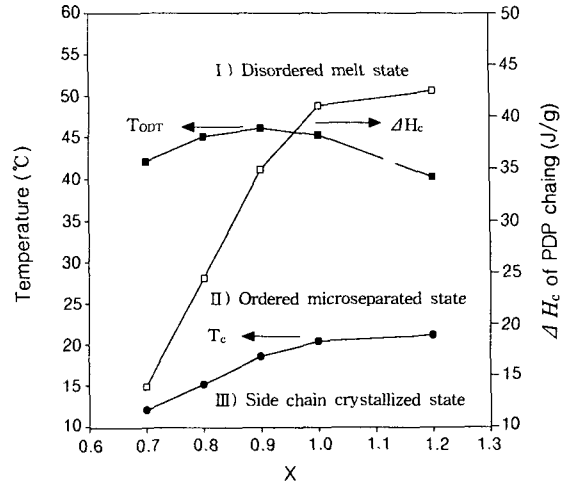


Figure 12. Phase behavior of P4VP(20k)-PDP_x showing the order-disorder temperatures to the lamellar phase (T_{ODT}) and crystallization temperatures (T_c) of the $C_{15}H_{31}$ -side chain of 3-pentadecylphenol.

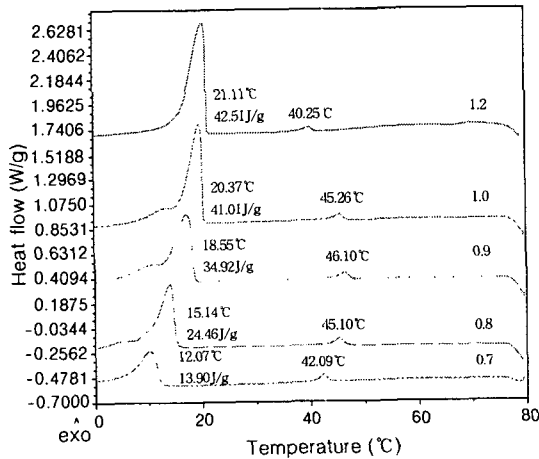


Figure 11. DSC thermograms of P4VP(20k)-PDP_x ($x=1.2, 1.0, 0.9, 0.8, 0.7$).

대부분의 PDP의 알킬 연쇄는 유동성을 가지면서 라멜라 구조를 나타내는 것으로 사료된다. 온도를 더 올려 주면 T_{ODT} 에서 주쇄의 강성이 소멸되어 무정형의 형태로 나타내는 것으로 해석된다.

Figure 13은 P4VP의 분자량에 따른 P4VP-PDP_x의 XRD 분석으로 얻은 2θ 값을 Bragg 식에 대입하여 L_p 를 계산한 결과이다. 모든 시료에 대하여 L_p 는 35 Å에서 40 Å 사이에서의 값을 나타내었다. P4VP의 분자량이 10000, 60000 g/mol까지 커

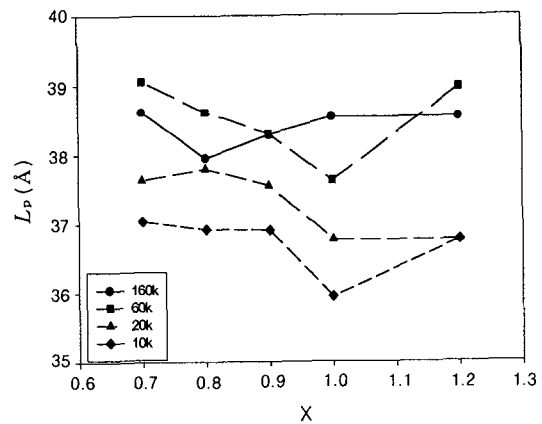


Figure 13. L_p as a function of x for P4VP-PDP_x at 25°C.

짐에 따라서 L_p 가 길어진 반면, 분자량이 160000 g/mol은 다른 것과의 경향에서 벗어났는데, 이는 앞선 TOA결과에서의 마찬가지로 층의 구조가 불완전한 요인으로 나타나는 것으로 생각되었다. 같은 분자량에서 x 가 0.7에서 1.0까지 커짐에 따라서 L_p 가 짧아졌고, 이후 1.2에서는 다시 길어졌다.

Figure 14는 Figure 13의 결과, 즉 x 가 0.7, 1.0, 1.2로 변할 때의 구조변화를 도식적으로 나타낸 것이

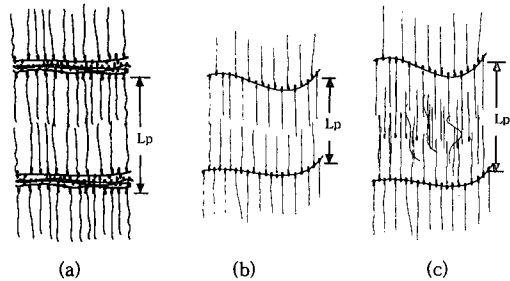


Figure 14. Schematic structure of P4VP(20k)-PDP_x; (a) x=0.7, (b) x=1.0, and (c) x=1.2.

다. PDP의 농도가 적은 경우에는 수소결합을 이루지 않은 P4VP간의 응집으로 주쇄의 폭이 크게 되어 L_p 가 큰 반면, x가 1.0일 경우 0.7에 비하여 수소결합을 하지 않은 주쇄는 거의 존재하지 않으므로 L_p 는 PDP 연쇄부분에 주로 의존하여 최소 값을 나타낼 것으로 사료된다. 반면 x가 1이상이 되면 오히려 수소결합을 하지 않은 PDP들이 bottle-brush의 중간 부분에 존재하게 되어 상대적으로 주쇄와 주쇄간을 확장시켜서 다시 L_p 가 증가하게 될 것으로 사료된다.

결론

P4VP과 PDP원액 수소결합을 통하여 제조한 molecular bottle-brush에 대하여 x와 P4VP 분자량에 따른 complexation도, 액정성의 구조, T_{ODT} 와 L_p 변화에 대하여 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

P4VP-PDP_x bottle-brush는 UCST거동을 나타내었으며, 온도에 따라서 3가지 영역으로 상전이가 이루어졌는데, 상온이하에서는 측쇄기인 PDP의 결정화상태, 상온영역에서 T_{ODT} 까지는 미세상분리를 이루고 있는 라멜라상태, 그리고 T_{ODT} 이상에서는 용융상태를 나타내었다. 특히 P4VP의 분자량별 x가 0.8-0.9일 때 최대온도를 나타냈으며, P4VP의 분자량이 증가함에 따라서 UCST가 높은 온도에서 형성되었다. 이러한 결과는 주쇄인 P4VP의 유동성과 PDP와 P4VP간의 상분리에 따른 라멜라구조의 크기와 규칙성에 영향을 받음을 알 수 있었다.

Bottle-brush의 결정구조 분석시 bottle-brush간

의 L_p 는 35 Å에서 40 Å로 x보다는 P4VP의 분자량에 더 큰 영향을 받았는데, P4VP의 분자량이 증가함에 따라서 L_p 도 증가하였으나, 일정크기이상으로 분자량이 커졌을 경우, 오히려 거리가 감소하거나 증가하지 않는 결과를 얻었다.

참고문헌

1. J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 89 (1988).
2. J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 1304 (1990).
3. C. T. Imrie, *Trends Polym. Sci.*, **3**, 22 (1995).
4. D. Stewart and C. T. Imrie, *J. Mater. Chem.*, **5**(2), 223 (1995).
5. G. ten Brinke and O. Ikkala, *Trends Polym. Sci.*, **7**, 213 (1997).
6. G. H. Fredrickson, *Macromolecules*, **26**, 2825 (1993).
7. Y. Cao and P. Smith, *Polymer*, **34**, 3139 (1993).
8. M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Shmidt, I. Wataoka, H. Urakawa, K. Kajiwara, and Y. Tsukahara, *Macromolecules*, **29**, 978 (1996).
9. J. Ruokolainen, G. ten Brinken, O. Ikkala, M. Torkkeli, and R. Serimaa, *Macromolecules*, **29**, 3409 (1996).
10. J. Ruokolainen, G. ten Brinken, O. Ikkala, M. Torkkeli, R. Serimaa, and B. E. Komanschek, *Macromolecules*, **30**, 2002 (1997).
11. J. Ruokolainen, G. ten Brinken, O. Ikkala, M. Torkkeli, R. Serimaa, and J. Tanner, *Colloids and Surfaces*, **30**, 2002 (1997).
12. S. K. Varshney, X. F. Zhong, and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **26**, 701 (1993).
13. N. Nugay, Z. Kücükayavuz, and S. Kücükayavuz, *Polym. Int.*, **32**, 93 (1993).
14. C. Serge, T. Phillippe, and J. Robert, *Macromolecules*, **30**, 1 (1997).
15. J. B. Berkowitz, Y. Michael, and R. M. Fuoss, *J. Polym. Sci.*, **28**, 69 (1958).
16. J. Ruokolainen, G. ten Brinken, O. Ikkala, M. Torkkeli, and R. Serimaa, *Colloids and Surfaces*, **147**, 241 (1999).
17. G. ten Brinke, O. Ikkala, J. Ruokolainen, M. Torkkeli, R. Serimaa, V. Sakari, and M. Saariaho, *Macromolecules*, **29**, 6621 (1996).
18. F. Tanaka and M. Ishida, *Macromolecules*, **30**, 1836 (1997).

19. L. C. Cesteros, J. R. Isasi, and I. Katime, *Macromolecules*, **26**, 2323 (1993).
20. L. C. Cesteros, J. R. Isasi, and I. Katime, *Macromolecules*, **26**, 7259 (1993).
21. H. Takahashi, K. Marnola, and E. K. Plyler, *J. Mol. Spectrosc.*, **21**, 217 (1966).
22. J. Y. Lee, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **21**, 954 (1998).
23. G. H. Fredrickson and F. S. Bates, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **26**, 501 (1996).
24. O. Ikkala, J. Ruokolainen, G. T. Brinke, M. Torkkeli, and R. Serimaa, *Macromolecules*, **28**, 7088 (1995).