

폴리[1-(4-(4'-니트로페닐아조)페녹시카보닐알카노일옥시)에틸렌]들의 열방성 액정 거동

정승용 · 마영대†

단국대학교 고분자공학과

(2008년 6월 9일 접수, 2008년 7월 16일 수정, 2008년 7월 23일 채택)

Thermotropic Liquid Crystalline Behavior of Poly[1-(4-(4'-nitrophenylazo)phenoxyalkanoxy)ethylene]s

Seung Yong Jeong and Yung Dae Ma†

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,

San 126, Jukjean-dong, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received June 9, 2008; Revised July 16, 2008; Accepted July 23, 2008)

초록: 폴리[1-(4-(4'-니트로페닐아조)페녹시카보닐알카노일옥시)에틸렌]들(NAPEn, n=2-8,10, 유연격자 중의 메틸렌 단위들의 수)의 동족체들의 열방성 액정 거동을 검토하였다. 모든 동족체들은 단방성 네마틱 상들을 형성하였다. 유리전이온도들은 n이 증가함에 따라 낮아졌다. 이러한 사실은 결사슬 그룹들에 의한 주사슬의 가스화에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도들은 n이 7까지는 낮아지며 홀수-짝수 효과를 나타냈다. 그러나 n>7인 동족체들의 전이온도는 거의 일정하게 되었다. 이러한 거동은 유연격자의 홀수-짝수의 변화에 기인한 결사슬의 평균적인 형태변화의 견지에서 합리적으로 설명된다. 전이온도에서 관찰되는 엔트로피 증가의 변화도 동일한 관점에서 설명된다. NAPEn이 나타내는 액정 특성들은 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 그리고 폴리스티렌에 아조벤젠 그룹들을 폴리메틸렌 유연격자들을 통하여 연결시켜 얻은 고분자들에 대해 보고된 결과와 전혀 달랐다. 이러한 결과들은 주사슬과 결사슬의 화학적 결합양식이 액정상의 형성능, 안정성 그리고 구조에 중요한 역할을 함을 시사한다.

Abstract: The thermotropic liquid crystalline behavior of a homologous series of poly[1-(4-(4'-nitrophenylazo)phenoxyalkanoxy)ethylene]s (NAPEn, n=2-8,10, the number of methylene units in the spacer) have been investigated. All of the homologues formed monotropic nematic phases. The glass transition temperatures decreased with n. This is attributed to a plasticization of the backbone by the side chains. The isotropic-nematic phase transition temperatures decreased with increasing n up to 7 and showed the odd-even effect. However it became almost constant when n is more than 7. This behavior was rationalized in terms of the change in the average shape of the side chain on varying the parity of the spacer. This rationalization also accounts for the observed variation of the entropic gain for the clearing transition. The mesophase properties of NAPEn were entirely different from those reported for the polymers in which the azobenzene groups are attached to polyacrylate, polymethacrylate, and polystyrene backbones through polymethylene spacers. The results indicate that the mode of chemical linkage of the side group with the main chain plays an important role in the formation, stabilization, and type of mesophase.

Keywords: poly(vinyl alcohol), nitroazobenzene, spacer length, nematic phase, odd-even effect.

서 론

아조벤젠 화합물은 비교적 합성이 용이할 뿐만아니라 mesogen이며 광이성화 속도가 대단히 빠른 특징을 지니고 있다.¹⁻³ 이러한 사실 및 결사슬형 액정 고분자는 주사슬형 혹은 복합형 액정 고분자에 비해 필름 형성능이 양호한 사실이 주된 요인이 되어 지난 약 20년

간 폴리스티렌,^{4,5} 폴리아크릴레이트,⁶⁻⁹ 폴리메타크릴레이트,¹⁰⁻²² 폴리실록산,²³ 폴리에스터,^{16,17} 등의 주사슬에 다양한 아조벤젠 유도체들을 도입시켜 얻은 수많은 결사슬형 액정 고분자들의 특성이 검토되었다. 이들 연구의 주된 목적은 고분자의 화학구조가 액정 특성에 미치는 영향을 규명함과 동시에 유도체들에 대한 정보 저장용, 비선형 광학, 액정 배향막, 광 스위치, actuator, Langmuir-Blodgett 필름 등의 소재로서의 활용성을 검토함에 있다.^{1-3,24-27} 수많은 유도체들에 대한 액정 특성이 보고되어 있음에도 불구하고 특정한 주사슬에 아

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ydma@dankook.ac.kr

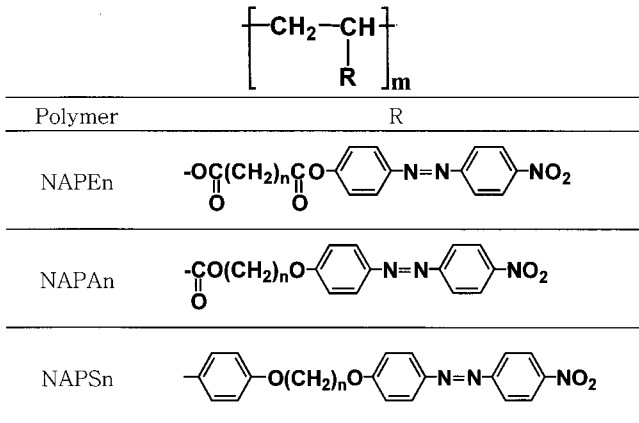


Figure 1. Chemical structures of NAPEn, NAPAn, and NAPSn.

조벤젠 그룹을 유연격자(spacer)의 길이와 홀수-짝수를 달리하여 도입시켜 얻은 유도체들에 대한 액정 특성을 체계적으로 검토한 예는 대단히 적으며 폴리메타크릴레이트,^{2,10,20} 폴리아크릴레이트,² 그리고 폴리스티렌의⁵ 동족체들에 한정되어 있다. 이들의 각 고분자계에 있어서는 10개 이상의 동족체들(homologous series)의 액정 특성이 검토되어 있다.

특정한 주사슬에 아조벤젠 그룹 이외의 다양한 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 결사슬형 액정 고분자의 특성은 유연격자의 길이, 홀수-짝수 그리고 화학구조뿐만 아니라 주사슬과 결사슬 혹은 유연격자와 mesogenic 그룹의 결합 양식 그리고 에스터 그룹의 배열순서에 민감하게 의존한다.^{6,28-31} 이들의 인자에 부가하여 폴리아크릴산⁷ 혹은 다당류에^{32,33} mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들의 액정 상의 형성능과 특성은 치환도에도 민감하게 의존한다. 이러한 사실들을 고려할 때, 수산기와 같은 반응성이 풍부한 관능기를 지닌 특정한 고분자 사슬에 특정한 아조벤젠 화합물을 주사슬과 결사슬의 결합양식, 유연격자의 길이와 홀수-짝수, 에스터 그룹의 배열순서, 치환도 등을 달리하여 도입시킴에 의해 새로운 특성을 지닌 액정 물질의 발견이 가능함을 시사한다. 그럼에도 불구하고 이러한 관점에서 체계적으로 수행된 연구는 전무한 실정이다.

본 연구에서는 폴리(비닐 알코올)에 아조벤젠 그룹을 지닌 결사슬형 액정 고분자의 합성에 널리 이용되고 있는 니트로아조벤젠 그룹을 폴리메틸렌 유연격자를 통하여 에스터 결합으로 완전히 치환시켜 얻은 poly[1-(4-(4'-nitrophenylazo)phenoxy)alkanoylethylene]s(NAPEn, n=2~8,10, 유연격자중의 메틸렌 단위들의 수)의 열방성 액정 특성을 검토하였다. 본 연구결과와 poly[[4-[[α-(4-nitrophenyl)azo]phenyl-4'-oxy]-ω-alkyl]oxy]styrene]s(NAPSn, n=3~12)⁵ 그리고 poly{ω-(4-nitroazobenzene-4'-oxy)alkyl acrylate}s(NAPAn, n=3,4,6)⁷에 대한 종래의 연구결과와 비교함에 의해 주사슬과 결사슬 혹은 니트로아조벤젠 그룹과 유연격자의 결합양식 그리고 유연격자의 길이와 홀수-짝수가 액정 상의 형성능과 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다(Figure 1).

실 험

시약. 가수분해도가 99% 이상인 폴리(비닐 알코올)(Aldrich사,

MW=85000~98000)을 구입하여 감압하 80 °C에서 48시간 건조하여 반응에 이용하였다. 테트라하이드로퓨란(THF)은 시판품을 증류하여 반응에 이용하였다. Phenol(Aldrich사), 4-nitroaniline(Aldrich사), sodiumnitrite(Aldrich사) aliphatic dicarboxylic acid chlorides(CICO(CH₂)_nCOCl, n=2~8,10)(Tokyo Kasei사), thionyl chloride(Tokyo Kasei사) 및 이외의 반응과 생성물의 정제에 사용한 용매와 시약은 특급 혹은 일급의 시판품을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

분석. 생성물은 KBr pellet법으로 얻은 FT-IR(Perkin-Elmer, Spectrum GX) 스펙트럼과 tetramethylsilane(TMS)을 기준물질로 하여 CDCl₃ 용액(5 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻은 ¹H-NMR(200 MHz, Gemini-2000) 스펙트럼에 의해 확인하였다. 광학 조직들은 가열판(Mettler, FP-82 HT)과 온도조절기(FP-90, Switzerland)를 부착시킨 편광현미경(Olympus BH-2, Japan)에 의해 관찰하였다. 상 전이시의 엔탈피변화(ΔH)는 질소기류하에서 가열과 냉각 속도를 5 °C/min으로 측정하여 얻은 differential scanning calorimeter(DSC; Mettler, Model 30)의 열곡선에 의해 평가하였다.

NAPEn의 합성. NAPEn은 폴리(비닐 알코올)과 전보의^{34,35} 동일한 방법에 의해 합성한 4-{4'-(nitrophenylazo)phenoxy}alkanoyl chlorides(NACn, n=2~8,10)을 반응시켜 합성하였다. 클로로포름(20 mL)/피리딘(5.4 g)의 혼합용매에 폴리(비닐 알코올)(0.1 g)과 폴리(비닐 알코올)에 존재하는 OH의 mol수에 1.5배의 mol수에 해당되는 NACn을 투입하여 80 °C에서 24시간 환류시킨 후, 반응물을 다량의 상온 물에 주입시켜 12시간 동안 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 THF에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액중의 THF는 증발시켜 제거하였다. 생성물을 에틸 아세테이트에 침전시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 물, THF 그리고 에틸 아세테이트로 반복처리하여 얻은 오렌지색의 생성물들을 감압하 60 °C에서 48시간 건조시켰다.

결과 및 토론

생성물의 확인. Figure 2에 폴리(비닐 알코올), NAPE2, NAPE4, NAPE6 그리고 NAPE8의 FT-IR 스펙트럼을 나타냈다. 폴리(비닐 알코올)과 달리 모든 유도체들에 있어서는 OH(3500 cm⁻¹ 부근)에 의한 흡수는 관찰되지 않고 방향족중의 CH(-N)(3115~3117 cm⁻¹)와 C=C(1605~1607, 1586~1588 cm⁻¹)의 신축진동 그리고 CH(875~877, 857~861cm⁻¹)의 굽힘진동 뿐만 아니라 N=N(1375~1378 cm⁻¹), NO₂(1526~1528, 1344~1347 cm⁻¹) 그리고 에스터중의 C=O(1754~1758 cm⁻¹)와 C-O(1278~1275, 1237~1234 cm⁻¹)의 신축진동에 의한 새로운 특성피크들이 관찰되었다. 다른 NAPEn도 동일한 FT-IR 스펙트럼을 나타냈다.

Figure 3에 NAPE5, NAPE6, NAPE8 그리고 NAPE10의 ¹H-NMR스펙트럼을 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 방향족중의 수소(8H), -OCOCH₂(4H) 그리고 CH₂들의 수소에 기인한 피크들이 각각 7.2~8.4, 1.8~2.7 그리고 0.7~1.4 ppm에서^{34,35} 관찰되었다. 다른 NAPEn도 동일한 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타냈다. FT-IR과 ¹H-NMR 분석결과에 의해 완전치환 NAPEn이 합성되었음을 알 수 있었다.

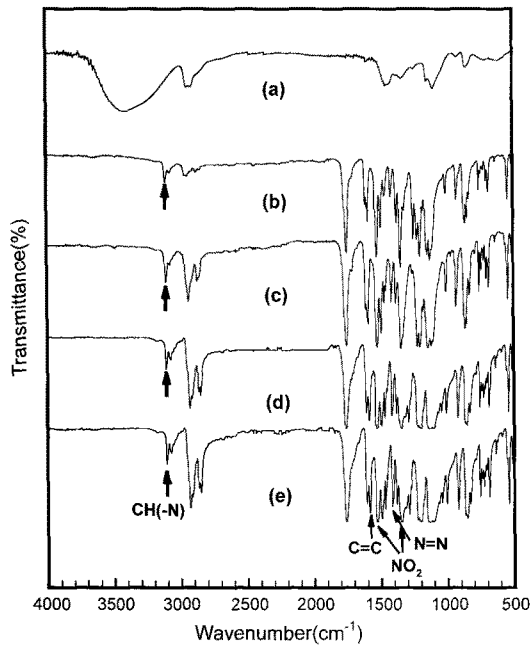


Figure 2. FT-IR spectra of (a) poly(vinyl alcohol), (b) NAPE2, (c) NAPE4, (d) NAPE6, and (e) NAPE8.

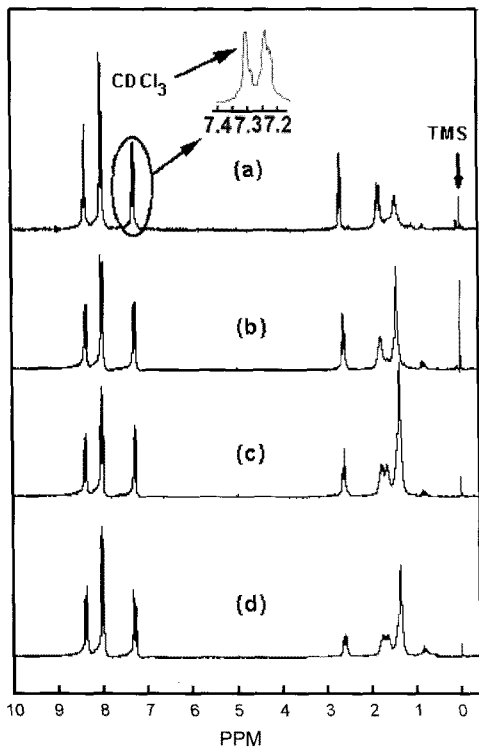


Figure 3. ¹H-NMR spectra of (a) NAPE5, (b) NAPE6, (c) NAPE8, and NAPE10.

열적 특성. NAPEn을 가열 혹은 냉각시킬 경우에 편광현미경에 의해 관찰되는 광학 조직을 Figure 4(a)~(l)에 나타냈다. NAPE6를 가열할 경우, 결정 상 (a)가 용융될 뿐 액정 상으로 판단되는 광학 조직은 관찰되지 않았다. 한편, 등방성 액체 상의 시료를 서서히 냉각

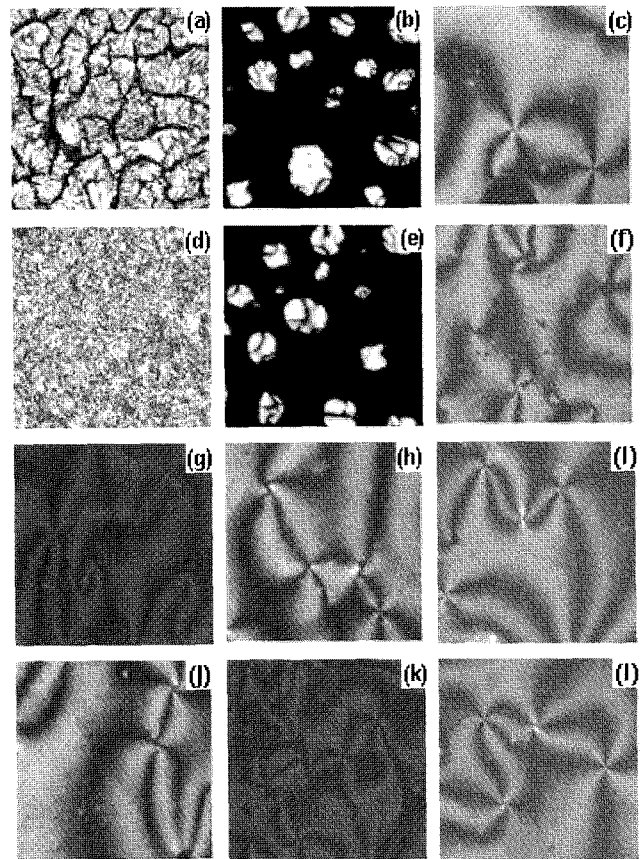


Figure 4. Optical micrographs of NAPEn: (a) heated NAPE6 at 130 °C (crystalline); (b) NAPE6 cooled from the isotropic state to 133 °C (droplet texture); (c) step-cooled sample (b) to 130 °C (Schlieren texture); (d) step-cooled sample (c) to 50 °C (solid); (e) NAPE8 cooled from the isotropic state to 126 °C (droplet texture); (f) step-cooled sample (e) to 122 °C (Schlieren texture); (g) NAPE2 cooled from the isotropic state to 144 °C (Schlieren texture); (h) NAPE3 cooled from the isotropic state to 130 °C (Schlieren texture); (i) NAPE4 cooled from the isotropic state to 133 °C (Schlieren texture); (j) NAPE5 cooled from the isotropic state to 124 °C (Schlieren texture); (k) NAPE7 cooled from the isotropic state to 126 °C (Schlieren texture); (l) NAPE10 cooled from the isotropic state to 115 °C (Schlieren texture).

시킬 경우에는 시료는 약 133 °C에서 droplet 조직 (b)를 형성함과 동시에 이들이 합쳐져 약 130 °C에서 네마틱 상의 전형적인 Schlieren 조직 (c)를 형성하였다. 더욱 냉각시킬 경우, 조직 (c)는 고체 상 (d)로 변화했다. 이 상태에서는 응력에 의해 조직변화를 일으키는 것은 곤란하였다. 다른 NAPEn도 NAPE6와 동일한 현상을 나타냈다(Figure 4(e)~(l)). 이러한 사실은 모든 NAPEn은 단방성 네마틱 상들을 형성함을 의미한다.

Poly(vinyl-4-phenyl benzoate)는³⁶ 액정 상을 형성하지 않는 반면 poly(4-biphenyl acrylate)는^{37,38} 스멕틱 상을 형성한다. 또한 poly(cholesteryl acrylate)는 액정 상을 형성하지 않는 반면 poly{1-(cholesteryloxycarbonyloxy)ethylene}은 콜레스테릭 상을 형성한다.³¹ 한편, 폴리아크릴레이트에 4-cyanobiphenyl 그룹을 유

연격자의 길이는 거의 동일하나 유연격자와 mesogenic 그룹간의 결합양식을 달리하는 유연격자로 통하여 연결시켜 얻은 유도체들, 즉 hexyloxy 유연격자로 연결시켜 얻은 유도체 그리고 pentylcarbonyloxy 유연격자로 연결시켜 얻은 유도체는 각각 스멕틱과 네마틱 상 그리고 네마틱 상을 형성한다.^{39,40} 이러한 사실들을 고려할 때, NAPA3 그리고 NAPA4는 액정 상을 형성하지 않으며 NAPA6는 네마틱 상을 형성하는 사실과⁷ 판이하게 $N=2\sim 8, 10$ 인 NApEn은 네마틱 상을 형성하는 사실은 니트로아조벤젠 그룹과 유연격자의 결합양식(Figure 1) 그리고 유연격자 길이의 차이보다는 주로 에틸렌 주사슬과 C=O 그룹 사이에 존재하는 산소에 의해 결사슬 그룹의 자유회전이 증가되어^{28,31} 니트로아조벤젠 그룹이 주사슬의 랜덤 코일 입체형태(conformation)의 장애로부터 벗어나 자발적인 배향이 가능한 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

특정한 주사슬과 mesogenic 그룹으로 구성된 결사슬형 고분자가 형성하는 액정 구조는 유연격자의 길이와 화학구조에 의존한다.^{6,28,30,41,42} 상술한 바와 같이 특정한 주사슬에 아조벤젠 그룹을 유연격자의 길이와 홀수-짝수를 달리하여 도입시켜 얻은 동족체들에 대한 액정 구조를 체계적으로 검토한 연구결과는 대단히 적다.^{2,5,10,20} 이들의 결과에 의하면 poly[4'-((methacryloyloxyalkylene)methylamino)-4-nitroazobenzene]s의 경우,¹⁰ $n=2$ 인 동족체 그리고 $3\leq n\leq 12$ 인 동족체들은 각각 네마틱과 스멕틱 상들 그리고 스멕틱 상들을 형성한다. 한편, poly[ω -(4-cyanoazobenzene-4'-oxy)alkyl acrylate]s의 경우,² $n=2$ 인 동족체 그리고 $3\leq n\leq 11$ 인 동족체들은 각각 네마틱 그리고 스멕틱 상들을 형성한다(Shibaev 등의² 결과와 달리 Tsutsumi 등의⁹ $n=6$ 인 동족체는 네마틱 상을 형성함을 보고하였다. 이러한 차이에 대한 요인은 알 수 없다). 이들 동족체와 동일하게 poly[ω -(4-cyanoazobenzene-4'-oxy)alkyl methacrylate]s에² 있어서도 $n=2$ 인 동족체 그리고 $3\leq n\leq 11$ 인 동족체들은 각각 네마틱 그리고 스멕틱 상들을 형성하는 것으로 보고되어 있다(이러한 결과는 $n=2$ 인 동족체는 네마틱 상을 형성한다는 Liu 등의¹⁵ 결과 그리고 $5\leq n\leq 12$ 인 동족체들은 스멕틱 상만을 형성한다고 하는 Andruzzi 등,¹⁴ Han 등¹⁶ 그리고 Craig 등의²⁰ 결과와 동일하다. 그러나 $n=3, 4$ 혹은 6 인 동족체에 대한 결과는 연구자들에 따라 다르게 보고되어 있다. Liu 등은¹⁵ $n=6$ 인 동족체는 네마틱 상을 형성함을 보고하였다. 한편, Craig 등은²⁰ $n=3$ 인 동족체 그리고 $n=4$ 인 동족체는 각각 네마틱 상 그리고 스멕틱과 네마틱 상을 형성하는 것으로 보고하였다. 이러한 차이에 대한 요인을 알 수 없다). 이들의 현상과 유사하게 poly[4-(4'-(methoxyphenyl)azophenoxy)alkyl methacrylate]s의 경우, $n=6$ 인^{11-13,18,19,21,22} 혹은 $n=8$ 인^{18,19} 동족체는 스멕틱과 네마틱 상들을 형성하는 반면 $n=12$ 인 동족체는¹⁸ 스멕틱 상만을 형성하는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들은 폴리아크릴레이트 혹은 폴리메타크릴레이트에 니트로아조벤젠, 시아노아조벤젠 혹은 메톡시아조벤젠 그룹을 도입시켜 얻은 동족체들이 형성하는 액정 구조는 주사슬과 아조벤젠 그룹의 화학구조에 민감하게 의존하지 않으며 n 이 약 $3\sim 8$ 이상이 되면 mesogenic 그룹이 주사슬의 억압으로부터 벗어나 네마틱 상보다 분자배열의 질서도가 높은 스멕틱 상을 형성함을 의미한다. 이러한 사실들과 판이하게 $n=2\sim 8, 10$ 인 NApEn은 모두가 네마틱 상만을 형성하는 사실은 주사슬과 결사슬의 결합양식의 차이와^{6,28,31} 니트로아조벤젠 그룹과 폴리메틸렌 그룹을 연결하는

에스터 그룹들간에 작용하는 쌍극자-쌍극자간력에⁴³⁻⁴⁵ 의해 초래되는 것으로 생각된다(Figure 1). $n=3\sim 12$ 인 NAPS_n는⁵ 스멕틱 상만을 형성하는 사실 및 poly[4-(α -(4-methoxy-4'-oxyazobenzene)- ω -alkyl)oxystyrene]s의 경우,⁴ $n=3$ 인 동족체는 액정 상을 형성하지 않으며 $4\leq n\leq 12$ 인 동족체들은 스멕틱 상만을 형성하는 사실도 상기의 예측을 지지한다.

Figure 5에 NApEn의 DSC 열곡선들을 나타냈다. 모든 시료들을 가열할 경우, 결정의 용융온도(T_m)로 판단되는 흡열피크만이 127~158 °C의 온도범위에서 관찰될 뿐 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도로 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않았다. 한편, 액체 상의 시료들을 냉각시킬 경우에는 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도(T_N) 그리고 유리전이온도(T_g)로 판단되는 열적 변화가 각각 122~152 °C 그리고 17~31 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 시료들을 약 0~-10 °C까지 냉각시킨 후 바로 재가열할 경우, T_g 그리고 네마틱 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_N)로서 판단되는 열적 변화가 각각 19~32 °C 그리고 125~153 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 이러한 사실은 NApEn의 결정화 속도는 대단히 느리며 과냉각된 액정 상(고체 상)의 시료를 바로 가열할 경우에는 분자들이 낮은 온도(19~32 °C)에서 세그먼트 운동을 일으킬 뿐 결정 상을 형성하지 않고 네마틱 상에서 액체 상으로의 전이만이 일어남을 의미한다.³¹ 이러한 사실들은 상기한 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다.

DSC 열곡선들에 의해 결정된 NApEn의 상 전이온도들과 ΔH 값들을 Table 1에 종합하여 나타냈다. 비교를 위하여 NAPAn에⁷ 대해 보고된 열적 특성들도 Table 1에 함께 나타냈다. NApEn 그리고 NACn의³⁵ 전이온도들을 n 의 함수로서 Figure 6에 나타냈다. NACn과 유사하게 $n=2\sim 7$ 인 NApEn의 T_N 은 홀수-짝수 효과를 나타내며 n 이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다.

NACn의 T_N 은 75~120 °C의 온도범위에 있으며 n 이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. 동일한 현상이 T_{Ni} (혹은 T_{IN})이 약 100 °C보다 높은 온도범위에 있는 다양한 monomesogenic 동족

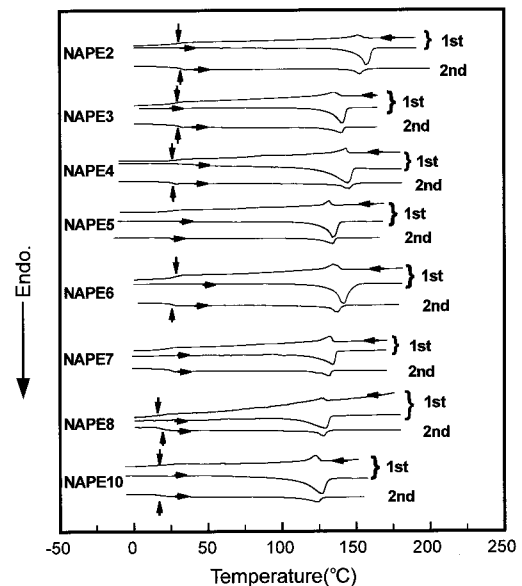


Figure 5. DSC thermograms of NApEn.

Table 1. Transition Temperatures(°C), Enthalpy Changes(J/g) in Square Brackets of NApEn and NApAn⁷

Sample	First heating				Second heating		First cooling		
	T_g^a	T_m^b	T_{KN}^c	T_{Ni}^d	T_g^a	T_{Ni}^d	T_{IN}^e	T_s^f	T_g^a
NAPE2		158 [17.8]			32	153 [3.5]	152 [3.3]	~68	31
NAPE3		140 [21.5]			30	139 [2.4]	138 [2.3]	~65	28
NAPE4		145 [27.4]			28	143 [3.7]	142 [3.5]	~60	27
NAPE5		135 [24.7]			25	134 [2.8]	133 [2.8]	~57	24
NAPE6		138 [37.4]			25	136 [4.1]	135 [4.3]	~52	24
NAPE7		133 [32.8]			22	131 [3.8]	132 [3.8]	~50	21
NAPE8		130 [41.5]			20	129 [4.8]	128 [5.0]	~45	18
NAPE10		127 [46.7]			19	125 [5.0]	122 [5.2]	~45	17
NAPA3	45.6								
NAPA4	36.7								
NAPA6	35.0		68.3	127.9					

^aGlass transition temperature. ^bMelting point. ^cCrystalline-to-nematic phase transition temperature. ^dNematic-to-isotropic liquid phase transition temperature. ^eIsotropic liquid-to-nematic phase transition temperature. ^fNematic-to-solid phase transition temperature determined by optical microscopic observation.

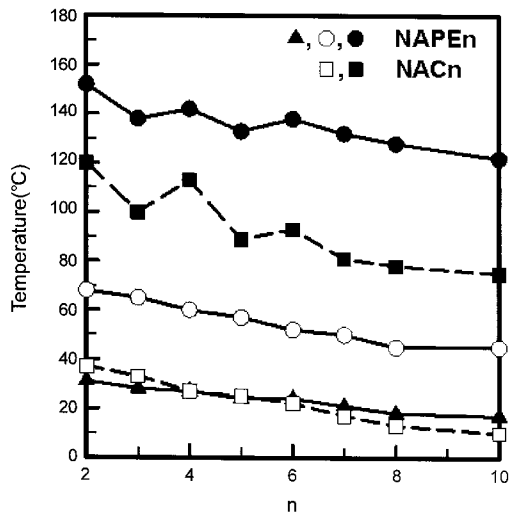


Figure 6. Plot of transition temperatures against n (the number of methylene units in the spacer) of NApEn (first cooling) and NACn (first cooling)³⁵. (●,■) liquid-to-nematic phase transition point (T_{Ni}); (○) nematic-to-solid phase transition point (T_s); (▲) glass transition temperature (T_g); (□) nematic-to-crystalline phase transition point.

체들에 대해서도 보고되어 있다.⁴⁶⁻⁴⁸ 이러한 사실은 주로 n의 증가에 의한 분자 장축방향으로의 분자 분극성(molecular polarizability)의 증가에 비해 유연한 알킬 사슬의 굽힘(bending)의 증가에 의한 분자들의 충전 엔트로피(packing entropy)의 감소가 큰 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{35,46-48} 한편, NApEn의 T_{Ni} 뿐만 아니라 T_g 도 n이 증가함에 따라 낮아지는 사실은 결사슬 그룹의 충전밀도의 감소(자유체적의 증가)에 기인한 주사슬에 가소화(internal plasticization)에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{6,20,31,45,49-52}

n=5 혹은 10인 poly(cholesteryl- ω -acryloyloxyalkanoate)s의⁵³ $T_g=35\sim55$ °C에 비해 n=5 혹은 10인 poly[1-(cholesteryl-oxy-carbonylalkanoyloxy)ethylene]s의⁵⁴ $T_g=8\sim15$ °C는 대단히 낮다. 한편, methoxybiphenyl 그룹을 oxyethylene 단위들의 수가

1~3인 유연격자를 통하여 폴리메타크릴레이트에 도입시켜 얻은 동족체들의 T_g 에 비해 폴리프로페닐에 도입시켜 얻은 동족체들의 T_g 는 약 30~70 °C가 낮은 경향을 나타낸다.⁵⁵ 이러한 사실들을 고려할 때, n=3,4,6인 NApAn의⁷ $T_g=35\sim45.6$ °C 그리고 n=3~12인 NApSn의⁵ $T_g=18\sim78$ °C에 비해 n=2~8,10인 NApEn의 $T_g=17\sim32$ °C로 대단히 낮은 사실은 주사슬과 C=O 그룹 사이에 존재하는 산소에 의해 결사슬 그룹의 자유회전성이 증가되어 결사슬 그룹의 운동이 낮은 온도에서 일어나는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

결사슬형 액정 고분자의 특성을 분자 수준에서 합리적으로 설명하기 위하여 일반적으로 통용되고 있는 “spacer decoupling model”로서²⁸ 잘 설명되지 않는 실험결과들 중의 하나가 고분자 물질이 나타내는 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_i)가 단량체 또는 단량체와 유사한 구조를 지닌 모델 화합물들이 나타내는 T_i 에 비해 높은 사실이다.^{5,6,28,45} n=3~12인 4-(alkyloxy)-4'-nitroazobenzenes가⁵ 나타내는 네마틱 혹은 스멕틱 상에서 액체 상으로의 전이온도들($T_i=88\sim101$ °C) 그리고 n=3~12인 α -bromo- ω -(4-methoxyazobenzene-4'-oxy)alkanes와⁵⁶ 4-methoxy-4'-alkoxyazobenzenes의⁵⁶ $T_{Ni}=88\sim123$ °C는 n=2~8,10인 NACn의 $T_{Ni}=75\sim120$ °C와 거의 같은 온도범위에 있다. 이러한 사실들을 고려할 때, NApEn의 $T_{IN}=122\sim152$ °C는 NACn의 T_{IN} 에 비해 32~47 °C가 높은 사실은 1-(nitroazobenzeneoxycarbonylalkanoyl) ethylene과 NACn의 화학구조의 차이보다는 주로 폴리에틸렌 주사슬의 영향에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 이러한 “polymer effect”를²⁸ 온도변화에 따른 주사슬의 입체형태의 변화와^{57,58} 관련하여서 정량적으로 설명할 수 있는 이론은 정립되어 있지 않다. 실험결과들을 정성적으로 설명하기 위한 “trimer model”에^{5,31,45,59} 의하면 NApEn은 폴리에틸렌중의 인접한 2개의 에틸렌 세그먼트에 2개의 강직한 니트로아조벤젠 그룹이 스페이서를 통하여 연결되어 있는 trimer들로 구성되어 있다고 할 수 있다. 에틸렌 세그먼트에 2개의 니트로아조벤젠 그룹이 인접되어 있는 trimer의 이방성은 NACn의 이방성에 비해 클 것으로 생각된다. 따라서 NACn에 비해 trimer의 이방성을 무배향 상태로 하는 데에는 많은 에너지, 즉

높은 온도가 요구되는 것으로 생각된다.

Figure 6이 보여주듯이, $2 \leq n \leq 7$ 인 NAPEn과 NACn의 T_N 은 n 이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 높다. 그러나 이들의 시료가 나타내는 홀수-짝수 효과는 n 이 증가함에 따라 감소하며 $n > 7$ 인 시료들에 있어서는 사라지는 경향을 나타낸다. Monomesogenic 화합물들에 있어서 가끔 관찰되는 T_i 의 홀수-짝수 효과는 mesogenic 그룹에 도입된 메틸렌 그룹이 전부 trans 입체형태를 형성한다는 가정하에 분자 장축방향으로의 직선성(분극성)이 n 에 의존하는 사실에 의해 초래되는 것으로 보고되어 있다.^{46,59-61} 이러한 사실들을 고려할 때, NACn의 T_N 은 n 이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 높은 사실은 n 이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 분자 전체의 이방성을 증가시키는 입체형태를 형성하는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{46-48,59} 한편, 홀수-짝수 효과가 n 이 증가함에 따라 감소하는 사실은 n 이 증가함에 따라 니트로아조벤젠 그룹에 도입된 non-mesogenic 그룹의 유연성의 증가(입체규칙성의 감소)에 의해 홀수-짝수에 의한 이방성 분극성의 차이가 감소되는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{46-48,60,61} 결사슬형 액정 고분자의 경우, 네마틱 상에서 주사슬은 랜덤코일 상태로 존재하며 결사슬 mesogenic 그룹에 의해 지배되는 네마틱 액체는 주사슬에 수직인 방향으로 알려져 있다.^{62,63} 한편, 결사슬형 액정 고분자에서 관찰되는 T_i 의 홀수-짝수 효과는 결사슬 그룹의 평균적인 입체형태와 결사슬 그룹이 주사슬의 억압으로부터 벗어나는 정도(결사슬 그룹의 자유도)가 n 에 의존하는 사실에 의해 초래되는 것으로 보고되어 있다.^{4,20,51,64} 이러한 사실들을 고려할 때, NAPEn의 T_N 은 n 이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 높은 사실은 n 이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 유연격자가 trans 입체형태를 형성하여 니트로아조벤젠 그룹이 주사슬에 수직방향으로 배향되어 있는 비율이 많은 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{4,20,65} 한편, 홀수-짝수 효과가 n 이 증가함에 따라 감소하는 사실은 n 이 증가함에 따라 결사슬 그룹의 자유도가 증가되어 trans 입체형태를 형성하는 비율은 감소하고 gauche 입체형태를 형성하는 비율은 증가하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 이러한 예측이 타당할 경우, n 이 증가함에 따라 주사슬에 수직방향으로 mesogenic 그룹이 평행하게 배향되어 있는 비율은 감소하여 결사슬 그룹들간에 작용하는 인력도 작아질 것으로 생각된다. NAPEn의 T_N 은 n 이 증가함에 따라 낮아지는 사실도 이러한 예측을 지지한다.

NAPEn이 T_N 에서 나타내는 ΔH 값들(Table 1)을 이용하여 평가되는 엔트로피 변화(ΔS) 값들과 NACn이³⁵ T_N 에서 나타내는 ΔS 값들을 n 의 함수로서 Figure 7에 나타냈다. 결사슬형^{4,5,20,49,51,64,65} 혹은 복합형^{63,66} 액정 고분자들이 스멕틱 혹은 네마틱 상에서 액체 상으로의 전이온도에서 나타내는 ΔS 와 동일하게 NAPEn의 ΔS 는 홀수-짝수 효과를 나타내며 n 이 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타낸다. 이러한 사실들은 n 이 증가함에 따라 결사슬 그룹이 주사슬의 억압으로부터 벗어나 액정 상에서의 분자배열의 질서도가 증가하는 것은 주사슬과 mesogenic 그룹의 화학구조, 주사슬과 결사슬의 결합양식 등에 민감하게 의존하지 않는 일반적인 현상임을 시사한다. NAPEn의 경우와 동일하게 NACn의 ΔS 도 n 이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 큰 경향을 나타낸다. 상술한 바와 같이 이러한 현상은 n 이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 T_N (혹은 T_N)에서 gauche에서 trans 입체형태로의 변화(혹은 역으로의 입체형태의 변화)가 많이 일어나는

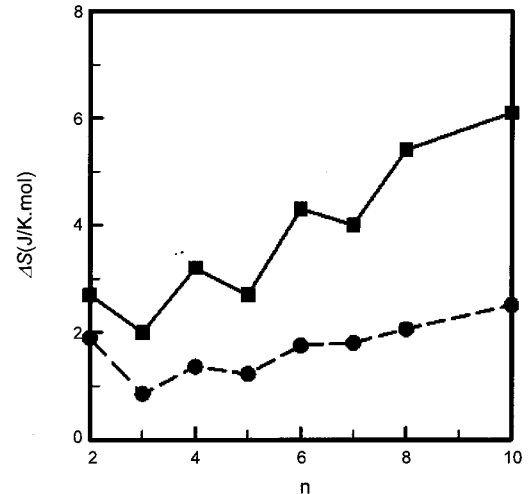


Figure 7. The dependence of the isotropic-nematic entropy change (ΔS) on the length of the flexible spacers for the NAPEn (■) and NACn³⁵ (●).

사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 한편, NAPEn의 $\Delta S=2.7 \sim 6.1$ J/K·mol은 NACn의 $\Delta S=1.9 \sim 2.5$ J/K·mol에 비해 클 뿐만 아니라 현저한 홀수-짝수 효과를 나타내는 사실은 “polymer effect”에 의해 NAPEn 중의 결사슬 그룹들이 NACn 분자들에 비해 많은 trans 입체형태를 형성하는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다.⁵ 결사슬형^{4-6,10,20,28,30,64,65} 그리고 복합형^{63,66} 액정 고분자들이 나타내는 n 의 증가에 따른 T_i 와 T_N 에서의 ΔS 의 변화 그리고 T_i 와 ΔS 의 홀수-짝수 효과는 주사슬과 mesogenic 그룹의 화학구조, 주사슬과 결사슬의 결합양식, 액정 상을 형성하는 온도범위, 액정 구조 등에 의존한다. 따라서 이들의 인자들이 액정 상의 열적 안정성과 액정 상에서의 분자배열의 질서도에 미치는 영향에 대한 명확한 해답을 얻기 위하여는 주사슬과 아조벤젠 그룹의 화학구조는 동일하게 하고 주사슬과 결사슬의 결합양식, 유연격자와 아조벤젠 그룹의 결합양식 그리고 n 을 달리하는 많은 고분자 물질들을 이용하여 T_i 에서의 ΔS 값들에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

결론

폴리에틸렌 주사슬에 길이와 홀수-짝수를 달리하는 폴리메틸렌 유연격자를 통하여 에스터 결합으로 니트로아조벤젠 그룹을 도입시켜 얻은 9개의 동족체들을 합성함과 동시에 이들의 열적 특성을 검토하였다. 모든 동족체들은 단방성 네마틱 상들을 형성하였다. 동족체들이 나타내는 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도와 유리전이온도는 유연격자의 길이가 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 결사슬 그룹들에 의한 주사슬의 가소화에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 유리전이온도와 달리 액체상에서 네마틱 상으로의 전이온도들과 이들의 온도에서의 엔트로피 변화들은 홀수-짝수 효과를 나타냈다. 이러한 사실들은 결사슬 그룹의 평균적인 입체형태의 변화가 유연격자의 홀수-짝수에 의존하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 이들 동족체의 반복단위와 유사한 구조를 지닌 모델 저분자 화합물들에 비해 동족체들이 나타내는 네마틱 상은 열에

대단히 안정할 뿐만 아니라 흡수-적수 효과와 유연격자 길이의 증가에 따른 엔트로피 증가도 현저하였다. 이러한 현상들은 고분자 주사슬의 억압에 의해 결사슬 mesogenic 그룹의 이방성이 저분자 화합물들의 경우에 비해 증가되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트 그리고 폴리스티렌 주사슬들에 아조벤젠 그룹을 도입시켜 얻은 동족체들에 비해 본 연구에서 검토한 동족체들의 유리전이온도는 대단히 낮을 뿐만 아니라 액정의 형성능과 구조도 편이하다. 이러한 사실은 세그먼트의 운동 그리고 액정 상의 형성능과 구조 특성은 주사슬과 결사슬의 결합양식에 민감하게 의존함을 시사한다.

참 고 문 헌

- S. Xie, A. Natansohn, and P. Rochon, *Chem. Mater.*, **5**, 403 (1993).
- V. Shibaev, A. Bobrovsky, and N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729 (2003).
- L. Brehmer, *Polymer Sensors and Actuator*, Y. Osada and D. De Rossi, Editors, Springer-Verlag, Berlin, Chap 2, p 15 (2002).
- C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **25**, 1278 (1992).
- C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 545 (1993).
- C. Pugh and A. L. Kiste, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol **3**, Chap III, p 123 (1998).
- M. Li, E. Zhou, J. Xu, and X. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2185 (1996).
- O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, and G. Galli, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1332 (1997).
- O. Tsutsumi, T. Kitsunai, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Macromolecules*, **31**, 355 (1998).
- S. Freiberg, F. Lagugne-Labarthe, P. Rochon, and A. Natansohn, *Macromolecules*, **36**, 2680 (2003).
- L. Cui, Y. Zhao, A. Yavrian, and T. Galstian, *Macromolecules*, **36**, 8246 (2003).
- Q. Bo, A. Yavrian, T. Galstian, and Y. Zhou, *Macromolecules*, **38**, 3079 (2005).
- G. Iftime, F. L. Labarthe, A. Natansohn, and P. Rochon, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12646 (2000).
- L. Andruzzi, A. Altomare, F. Ciardello, R. Solaro, S. Hvilsted, and P. S. Ramanujam, *Macromolecules*, **32**, 448 (1999).
- J. Liu, K. Sun, Z. Li, J. Gao, W. Su, J. Yang, J. Zhang, P. Wang, and Q. Zhang, *Polymer*, **45**, 4331 (2004).
- M. Han, M. Kidowaki, K. Ichimura, P. S. Ramanujam, and S. Hvilsted, *Macromolecules*, **34**, 4256 (2001).
- I. Zebger, M. Rutloh, U. Hoffmann, J. Stumpe, H. W. Siesler, and S. Hvilsted, *Macromolecules*, **36**, 9373 (2003).
- K. Anderle and J. H. Wendorff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **243**, 51 (1994).
- M. Han and K. Ichimura, *Macromolecules*, **34**, 90 (2001).
- A. A. Craig, I. Winchester, P. C. Madden, P. Larcey, I. W. Hamley, and C. T. Imrie, *Polymer*, **39**, 1197 (1998).
- X. He, H. Zhang, D. Yan, and X. Wang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2854 (2003).
- J. Chen, H. Zhang, X. Wang, and X. Wang, *Polym. Bull.*, **53**, 223 (2005).
- J. Abe, M. Hasegawa, H. Matsushima, Y. Shirai, N. Nemoto, and Y. Nagase, *Macromolecules*, **28**, 2938 (1995).
- J.-C. Dubois, P. L. Barney, M. Mauzac, and C. Noel, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol **3**, Chap IV, p 207 (1998).
- K.-S. Lee, M. Samoc, and P. N. Prasad, *Comprehensive Polymer Science, First Supplement*, S. L. Aggarwal and S. Russo, Editors, Pergamon Press, Oxford, Chap 16, p 407 (1992).
- K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000).
- T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2037 (2003).
- V. Percec and C. Pugh, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B. McArdle, Editor, Chapman and Hall, New York, Chap 3, p 30 (1989).
- D. J. Simmonds, *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications*, A. A. Collyer, Editor, Elsevier Applied Science, London and New York, Chap 7, p 349 (1992).
- P. J. Collings and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, G. W. Gray, J. W. Goodby, and A. Fukuda, Editors, Taylor and Francis Ltd., London, Chap 3, p 93 (1997).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 35 (2006).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 356 (2007).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Industrial Technology Research Paper(Dankook University)*, **8**, 69 (2007).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 37 (2007).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, in press.
- P. L. Magagnini, A. Marchetti, F. Matsa, G. Pizzirani, and G. Turchi, *Eur. Polym. J.*, **10**, 585 (1974).
- M. Baccaredda, P. L. Magagnini, G. Pizzirani, and P. Giusti, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **9**, 303 (1971).
- V. Bresci, A. Frosini, D. Lupinacci, and P. L. Magagnini, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **1**, 183 (1980).
- P. Le Barny, J. C. Dubois, C. Friedrich, and C. Noël, *Polym. Bull.*, **15**, 341 (1986).
- P. Le Barny, G. Ravanx, J. C. Dubois, J. P. Parneix, R. Njenmo, C. Legrand, and A. M. Levelut, *SPIE*, **682**, 56 (1986).
- V. Percec, *Handbook of Liquid Crystal Research*, P. J. Collings and J. S. Patel, Editors, Oxford University Press, Oxford, Chap 8, p 259 (1997).
- V. Percec and D. Tomazos, *Comprehensive Polymer Science, First Supplement*, S. L. Aggarwal and S. Russo, Editors, Pergamon Press, Oxford, Chap 14, p 299 (1992).
- T. Fukuda, Y. Tsuji, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995).

44. S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer (Korea)*, **25**, 279 (2001).
45. J. W. Y. Lam, X. Kong, Y. Dong, K. L. L. Cheuk, K. Xu, and B. Z. Tang, *Macromolecules*, **33**, 5027 (2000).
46. G. W. Gray, *The Molecular Physics and Liquid Crystals*, G. R. Luckhurst and G. W. Gray, Editors, Academic Press, New York, Chap 1, p 1 (1979).
47. W. H. de Jeu, J. van der Veen, and W. J. A. Goossens, *Solid State Commun.*, **12**, 405 (1973).
48. F. Dowell and D. E. Martire, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1094 (1978).
49. A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **28**, 3617 (1995).
50. A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **32**, 6215 (1999).
51. T. Yamaguchi, T. Asada, H. Hayashi, and N. Nakamura, *Macromolecules*, **22**, 1141 (1989).
52. B. R. Maughon, M. Weck, B. Mohr, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **30**, 257 (1997).
53. Ya. S. Freidzon and V. P. Shibaev, *Liquid-Crystal Polymers*, N. A. Plate, Editor, Plenum Press, New York, Chap 7, p 251 (1993).
54. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, unpublished data.
55. J. Rodriguez-Parada and V. Percec, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **24**, 1363 (1986).
56. P. A. Henderson, A. G. Cook, and C. T. Imrie, *Liq. Cryst.*, **31**, 1427 (2004).
57. A. Ciferri, *Liquid Crystallinity in Polymers*, A. Ciferri, Editor, VCH Publisher, New York, Chap 6, p 209 (1991).
58. A. Takada, T. Fukuda, J. Watanabe, and Miyamoto, *Macromolecules*, **28**, 3394 (1995).
59. C. T. Imrie and G. R. Luckhurst, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol **2B**, Chap X, p 801 (1998).
60. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, New York, Chap 2, p 17 (1992).
61. E. Chiellini and M. Laus, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol **3**, Chap I, p 26 (1998).
62. R. Zentel, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol **3**, Chap I, p 52 (1998).
63. V. Percec, A. D. Asandei, D. H. Hill, and D. Crawford, *Macromolecules*, **32**, 2597 (1999).
64. A. A. Crag and C. T. Imrie, *J. Mater. Chem.*, **4**, 1705 (1994).
65. C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 3803 (1993).
66. B.-Q. Chen, A. Kameyama, and T. Nishikubo, *Macromolecules*, **32**, 6485 (1999).