Elastomers and Composites Vol. 45, No. 4, pp. 286~290 (December 2010)

# Coumarin이 함유된 액정고분자의 광중합

이종백† · 이광현 · 강병철
동의대학교 화학공학과
접수일(2010년 10월 7일), 수정일(1차: 2010년 11월 18일, 2차: 11월 26일, 3차: 2010년 12월 16일 수정), 게재확정일(2010년 12월 17일)

# Synthesis of Liquid-Crystalline Polymer Containing Coumarin Moieties by Photopolymerization

Jong-Back Lee†, Kwang-Hyun Lee, and Byung-Chul Kang
*Department of Chemical Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea*
(Received October 7, 2010, Revised November 18, 2010, November 26, December 16, Accepted December 17, 2010)

**요 약** : Coumarin기가 포함된 액정성을 가진 단량체를 액정 상태에서 UV 조사에 의해 중합하였다. Cycloaddition 반응에 의해 coumarin 액정 단량체는 이량체로 전환되었으며, 광이량화 반응 후에도 액정성이 유지되었다. 그리고 이러한 이량체는 단량체의 액정범위 보다 넓은 영역에서 액정성을 나타내었다. 화합물의 구조는 FT IR 및 $^1$H NMR에 의해 확인하였으며, 그들의 열적 상전이온도 및 열안정성들은 DSC, GPC 및 편광현미경에 의해 조사하였다. 광중합에 의해 생성된 고분자 생성물은 광학 편광 현미경 관찰에 의해 스멕틱 및 네마틱 조직을 갖는 쌍방성 액정성을 보였다.

**ABSTRACT** : Liquid-crystalline (LC) monomer, which was functionalized with a coumarin group on their extremity, was synthesized by UV light irradiation in their LC phases. LC monomer was converted into the dimers by the cycloaddition reaction of the coumarin group, and the LC phases were maintained after photodimerization reaction. The dimers showed LC phases in the wider temperature range than those of the corresponding monomer. Structures of the compound were identified by FT IR and $^1$H NMR spectroscopies. Their phase transition temperatures and thermal stability were also investigated by differential scanning calorimetry (DSC), gel permeating chromatography (GPC) and polarized optical microscopy (POM). From optical polarizing microscopy, the prepared polymer shows enantiotropic liquid crystallinity with smectic and nematic textures.

*Keywords : photodimerization, coumarin group, UV light, liquid crystalline, DSC, GPC, POM*

## Ⅰ. 서 론

액정고분자는 전기, 전자, 분야에 전기광학 응답 효과를 보이므로 지금까지 많은 연구들이 수행되어 왔다.[1-6] 한편 이러한 재료 중에 주쇄형 및 측쇄형 액정 화합물들은 구조적으로 메소겐 그룹을 도입했을 때 대부분 액정 특성을 발현 한다고 보고되었다. 더우기 측쇄에 도입된 액정 그룹 내에 azobenzene, coumarin 또는 cinnamate 같은 빛에 민감한 그룹을 도입할 경우, 특정 파장의 빛에 의해 재료의 복굴절 또는 흡광도와 같은 광학적 성질을 용의하게 변화시켜 표시 · 기록 소자로서 응용이 고려되는 상황이다.[7-12] 특히, coumarin기를 가진 화합물들은 빛에 대한 형광, 발광 및 감도에 대한 광응답성이 비교적 빠르기 때문에 정보저장 매체 또는 배향막에 응용되는 광응답성의 화합물로 널리 알려져 있다. 측쇄형 액정 coumarin 화합물은 최초로 Schadt에 의해 UV 조사에 의한 광중합으로 배향성 및 물리적 성질에 대하여 보고 하였다.[9] 이후 유연사슬 부분에 메소겐을 도입하는 방법으로 새로운 구조의 액정 coumarin이 합성되었고 열적성질 및 물성에 관한 연구가 주로 보고 되었다.[19-21] 한편 최근까지 본 연구진은 주쇄형 열방성 액정 화합물의 구조와 성질의 상관관계에 관하여 꾸준히 연구 보고 하여 왔으며, 이들 가운데서 구조적으로 중앙에 메소겐기를 가지고 있는 화합물에 대하여 메소겐기와 유연격자의 형태의 길이를 변화시켜서 분자구조의 변화가 액정성에 미치는 효과와 영향에 대하여 연구하여 왔다.[13-16]

본 연구에서는 메소겐의 양 말단에 주쇄형인 광응답성 물질인 coumarin 부분이 도입된 새로운 형태의 광이성화 액정성 화합물을 UV 조사에 의한 광중합하여, 이들 화합물의 열적 및 액정성의 특성에 대하여 조사하였다.

† 대표저자 E-mail: *jblee@deu.ac.kr*

## Ⅱ. 실 험

### 1. 재 료

합성에 사용된 benzyl 4-hydroxybenzoate, $K_2CO_3$, 1,6-dibromohexane, hexane, ethyle acetate, THF, Pd/C(Pd5%), hydroquinone, 4,-dimethylamino pyridine(DMAP), 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride(EDC) 및 7-hydroxycoumarin은 TCI사 일급시약을 정제 없이 그대로 사용하였다.

### 2. Mesogenic이 포함된 Coumarin 화합물의 합성

광중합에 사용된 1,4-Bis[4-6-(coumarin-7-oxy)hexoxybenzoyloxy]benzene의 coumarin 단량체는 본 연구자들이 보고한 문헌의 합성 경로에 따라서 합성 하였다.[21]

### 3. UV 조사에 의한 LC Coumarin Polymer의 제조.

온도조절이 가능한 hot stage에 등방점인 220 ℃까지 온도를 올린 후 합성한 coumarin 단량체 2 mg을 유리판 위에 완전히 녹인다. 샘플을 넣은 유리판에 기포가 발생하지 않도록 완전히 밀착시킨 후 1분 동안 5 ℃ 속도로 냉각시켜 165 ℃에서 유지시킨 후 유리판 위에 UV 발생 수은램프(365 nm, 5 $mW \cdot cm^{-2}$)를 시간별(5, 10, 20, 30, 60분)로 조사하였다. 중합 후 샘플을 유리판에서 주의하여 분리하여 $^1$H NMR, GPC, DSC, POM 및 UV 측정에 이용하였다.

### 4. 분 석

$^1$H Nuclear Magnetic Resonance($^1$H NMR) 측정은 $CDCl_3$ 및 TMS를 용매 및 내부 표준용액으로 사용하였으며, JEOL GSX-300 spectrometer을 이용하였다. Fourier Transform Infrared (FT IR)은 Perkin Elmer 1600을 사용하여 KBr pellet 형태로 측정하였다. 합성된 중합체의 분자량은 Shimadzu 10Avp 시스템과 Shodex KF800D와 KF 8005D column을 사용한 GPC로 분석하였다. THF를 용매로 하여 흐름속도 1.0 mL/min에서 polystyrene 표준시료를 사용하여 수평균 및 중량평균 분자량을 구하였다. 생성물의 액정전이온도를 측정하기 위하여 Mettler Toledo사의 DSC30을 사용하여 질소 분위기 하에서 10 ℃/min의 속도로 가열 및 냉각하였다. 메소상의 종류는 Linkam TMS93 hot stage가 장착된 Zeiss의 편광 현미경을 사용하여 대기 중에서 가열 및 냉각을 하면서 시료의 상전이 변화 등을 관찰하여 조사한 광학조직으로 판별하였다. 합성된 단량체 및 중합체의 최대 흡수파장은 $CH_2Cl_2$ 용매 내에서 HP 8452 UV/VIS 스펙트럼으로 측정하였다.

## Ⅲ. 결과 및 고찰

### 1. Coumarin 고분자의 합성 및 구조 확인

Coumarin기를 가진 저분자 액정은 광응답성 그룹으로서 자외선(UV)에 민감하게 반응하는 화합물이다. 또한 coumarin기와 액정성을 가진 메소겐의 구조가 도입된 1,4-Bis[4-6-(coumarin-7-oxy)hexoxybenzoyloxy]benzene을 ester화 반응을 통하여 7-Hydroxycoumarin와 반응시켜 2개의 대칭성 메소겐 그룹이 도입된 새로운 광응답성 coumarin 액정화합물을 본 연구자들이 보고한 경로에 의해서 합성하였다.[21]

합성된 coumarin 화합물은 FT IR 스펙트럼 및 $^1$H NMR 스펙트럼으로 구조를 확인하였다.

합성법은 Figure 1과 같은 장치에서 bulk 중합으로 광응답성 coumarin 액정화합물을 hot stage에서 5 ℃/min 속도로 냉각시켜 165 ℃에서 유지시킨 후 UV 발생 수은램프(365 nm, 5 $mW \cdot cm^{-2}$)를 시간별(5, 10, 20, 30, 60분)로 조사하여 새로운 형태의 광응답성 coumarin 액정고분자를 중합하였다 (Scheme 1).

Figure 2(a)는 순수한 coumarin 화합물의 단량체의 $^1$H NMR의 스펙트럼을 나타내고 있으며, Figure 2(b)는 30분 동안 UV 조사에서 cyclobutane unit가 형성된 새로운 형태의 coumarin 고분자의 $^1$H NMR의 스펙트럼을 나타내고 있다. Figure 2(a)와

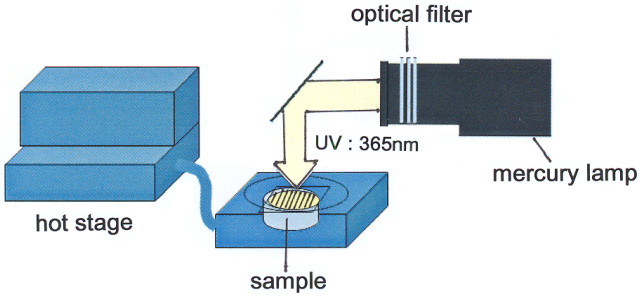
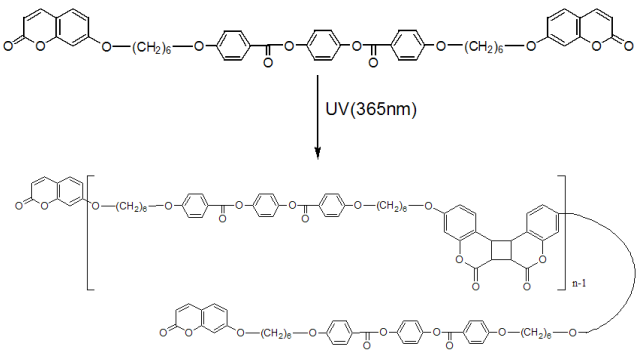



**Figure 1.** Schematic diagram of the reactor used for bulk polymerization.




**Scheme 1.** Chemical structures of the LC polymer obtained by photopolymerization of coumarin compound.

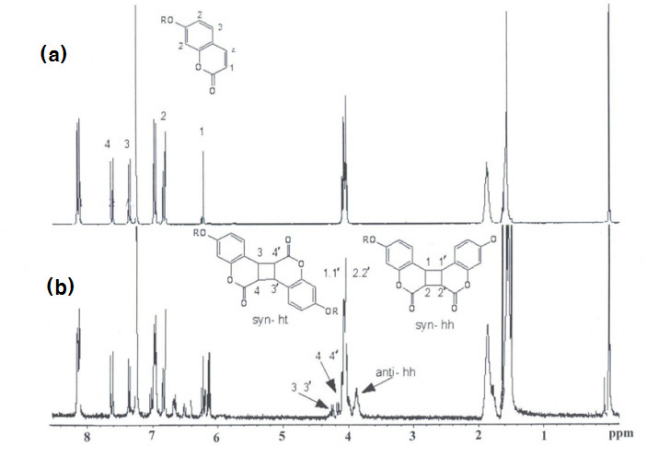



**Figure 2.** $^{1}$H NMR spectra of monomer obtain (a) before and (b) after UV irradiation for 30 min in the presence of coumarin compound.

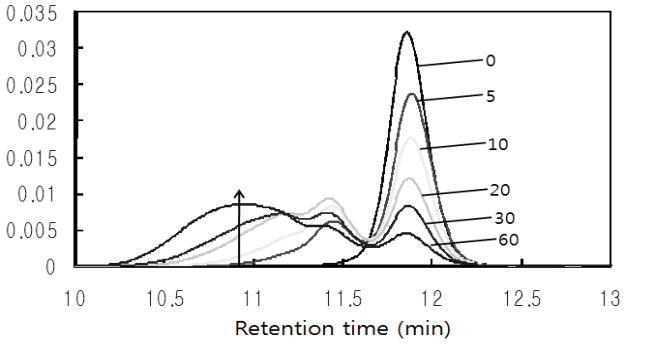



**Figure 3.** GPC charts of monomer containing coumarin irradiated with UV light for various lengths of time (min).

Figure 2(b)의 $^{1}$H NMR의 스펙트럼을 비교한 결과 UV 조사에 의한 coumarin 고분자 (Figure 2(b))의 경우 cyclobutane unit가 명확하게 형성된 피이크가 3.8-4.3 ppm에서 확인되었지만, 순수한 coumarin 화합물 (Figure 2(a))에서는 아무런 피이크도 나타나지 않았다. 문헌에 의하면, 3.46과 3.75 ppm에서는 anti head-to-head 구조의 피이크가 나타났으며, 3.83과 4.35 ppm에서는 syn head-to-head 구조의 형태 피이크가 나타났다고 보고하였다[17-20]

## 2. 분자량측정

순수한 LC coumarin 화합물을 165 ℃에서 유지시킨 후 UV 발생 수은램프 (365 nm, 5 mW · cm$^{-2}$)를 시간별 (5, 10, 20, 30, 60분)로 조사하여 새로운 형태의 고분자를 중합하였다. 이러한 고분자를 THF 용매에 녹여 GPC를 측정하여 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

GPC 분석치는 coumarin 고분자의 평균적분치의 면적을 계산 하였으며, UV를 조사하지 않은 순수한 coumarin 화합물 보다 UV를 조사하는 시간이 많을수록 분자량이 점점 증가되는 것이 확인이 되었다. 이러한 것은 UV 조사에 의한 coumarin기의 이량화체가 형성되어 고분자가 되었음을 확인할 수 있었다.

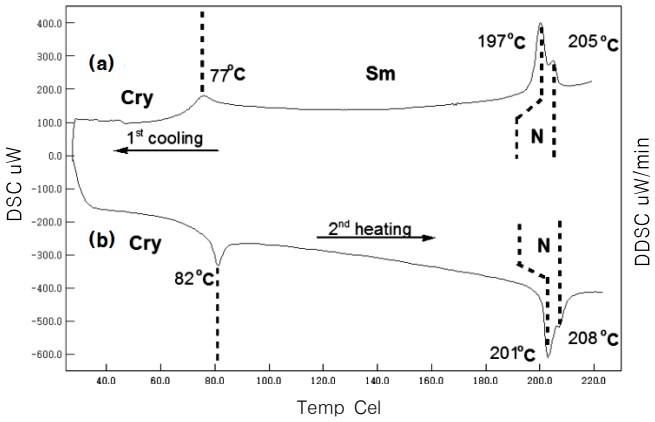


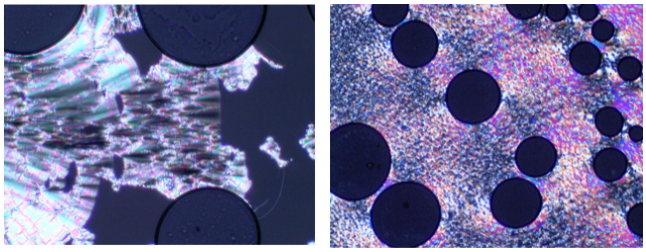

**Figure 4.** DSC curves of the coumarin polymer on the first cooling (a) and second heating (b) process with a heating/cooling rate of 5 ℃/min.

## 3. 열적성질 및 액정거동

UV로 30분 동안 조사한 coumarin 화합물의 열전이 거동을 differential scanning calorimetry (DSC)로 측정하였으며, 광학구조는 가열판이 부착된 편광현미경으로 관찰하였다. Figure 4는 DSC에 의해 측정된 1차 냉각 및 2차 가열 시의 열곡선 피이크를 나타내었다. Thermogram을 살펴보면, 1차 냉각 시 205, 197, 77 ℃에서 3개의 발열 피이크를 확인할 수 있었다. 즉 가장 높은 온도인 205 ℃에서 등방성 액체상-메소상 2의 전이로 보이고 냉각 상태인 197 ℃에서 메소상 2-메소상 1의 전이를 거쳐 77 ℃에서 결정화 하였다 (Figure 4(a)).

2차 가열 시 82, 201, 208 ℃에서 3개의 흡열 피크를 보여주고 있으며, 82 ℃의 피이크는 녹는점($T_m$)에 해당하고, 201 ℃에서는 메소상 1-메소상 2의 전이가 보이고 메소상 2-등방성 액체상($T_i$)의 전이가 208 ℃에서 나타나는 것이 확인되었다 (Figure 4(b)). 이때 나타나는 2차 가열곡선은 실온까지 식힌 후 다시 가열한 결과 1차 가열 피이크 보다 흡열 피이크의 면적은 작았다. 이것은 불안전한 결정화나 준 안정화된 결정상태의 나타냄에 기인하며, 비슷한 거동이 유기 물질에서 자주 보여 진다. 이 화합물은 가열과 냉각시 모두 액정상을 형성하는 쌍방성 액정이었다.

최근의 연구에서 순수한 coumarin 화합물의 열적성질에 대하여 연구 보고한 적이 있다.[21] 1차 냉각 시 순수한 coumarin 화합물은 209~173 ℃(△T: 36 ℃)에서는 네마틱 액정이 173~157 ℃(△T: 16 ℃)에서는 스멕틱 액정이 나타났다. UV로 30분 동안 조사한 coumarin 화합물의 1차 냉각 시 열적 성질은



(a) (b)

**Figure 5.** Polarized optical micrographs of LC coumarin polymer (a) a fan-shape texture of a smectic A phase taken at 175 ℃ on cooling and (b) a schlieren texture of nematic phase taken at 202 ℃.

205～197 ℃(△T: 8 ℃)에서는 네마틱 액정이 197～77 ℃(△T: 120 ℃)에서는 스멕틱 액정이 나타났다. 이러한 결과는 UV로 30분 동안 조사한 coumarin 화합물이 순수한 coumarin 화합물보다 스멕틱 액정 영역에서는 7.5배 정도 넓은 영역에서 액정성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 편광현미경 관찰에서도 동일한 현상을 관찰 할 수 있었다.

이러한 것은 UV로 조사의 영향으로 분자내의 입체형태의 변화가 스멕틱의 액정 온도 범위를 증가함에 영향을 주는 것으로 알 수 있었다.[18-20]

### 3.1 메소상의 성질

UV로 조사한 coumarin 화합물이 형성하는 메소상의 종류 및 열전이 성질은 가열 판이 부착된 편광현미경을 사용하여 관찰한 용융상이 나타내는 광학구조로 부터 판별 및 재확인하였다. 1차 냉각 시에는 네마틱(N) 및 스멕틱A(SmA)의 두 가지 메소상을 형성하였으며, 그 열전이 서열은 등방성 액체상($T_i$)-N, N-SmA 및 SmA-결정상의 순이었다. 냉각시 얻어진 화합물의 편광현미경 사진을 Figure 5에 보여주었다.

Figure 5(a)에서 냉각시 205～197 ℃ 온도 구간에서 네마틱 특유의 Schlieren 상을 형성한 후 N-SmA 전이 과정을 거쳐 197～77 ℃ 온도 구간에서 원추형 조직의 스멕틱A상 (Figure 5(a))을 형성한 후 77 ℃에서 결정성 광학적 조직이 관찰되었다.

2차 가열 시에는 SmA 및 N 두 가지 메소상을 형성하였으며, 열전이 서열은 결정상-SmA, SmA-N 및 N-$T_i$의 순이었다. 가열 시 네마틱 상의 편광현미경 사진을 Figure 5(b)에 보여 주었다. 가열 시 82～201 ℃ 온도 구간에서 원추형 조직의 스멕틱A상을 형성한 후 201～208 ℃ 온도 구간에서 네마틱 특유의 Schlieren 상의 광학적 조직이 관찰 되었다. 이러한 전이온도는 DSC 상에서 관찰된 피크 온도와 잘 일치하였다. 따라서 UV 조사에 의해 중합된 새로운 형태의 coumarin 고분자는 가열 및 냉각 시 네마틱 및 스멕틱 액정 성질을 갖는 쌍방성 액정 화합물임을 확인하였다.

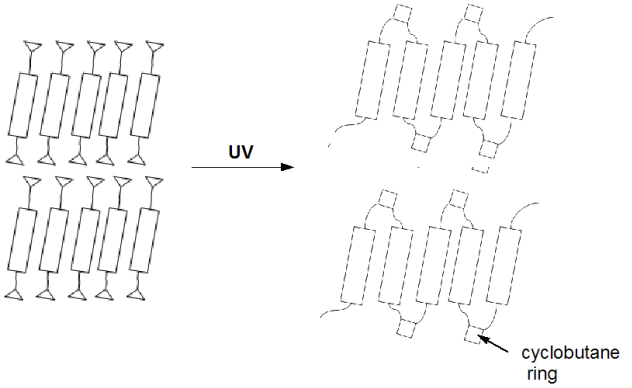



**Figure 6.** Schematic illustration of the smectic A phase of main-chain polymer made of photodimers

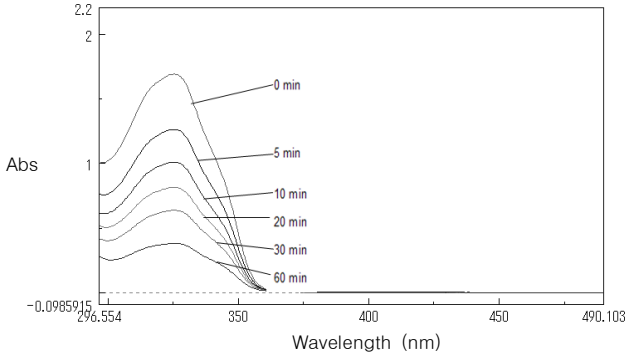



**Figure 7.** UV visible absorption spectral change of coumarin-modified polymer by irradiation above 325 nm.

## 4. UV 특성

Coumarin기를 가진 저분자 액정들은 Figure 6과 같이 광응답성 그룹으로서 자외선(UV)에 민감하게 반응하는 광이량화 화합물이다. Figuer 7은 메소겐 그룹으로 에스테르기를 갖는 coumarin 화합물을 UV로 조사 (5, 10, 20, 30, 60분) 한 후 $CH_2Cl_2$ 용액 (67 μmol/L)을 실온에서 측정한 자외선 흡수 스펙트럼이다. 즉, coumarin 그룹의 구조에 의한 $\pi$-$\pi$* 전이가 325 nm( $\lambda$ max)에서 최대 흡수 피이크에서 UV 조사의 시간이 증가 할수록 coumarin기의 이량체화의 증가에 따라 흡수 피이크가 점점 감소하는 것을 알 수 있었다.[18-20]

## Ⅳ. 결 론

Ester기를 갖는 액정 coumarin 화합물을 UV로 조사하여 새로운 형태의 주쇄형 액정 폴리머를 합성하여 분자량의 변화 및 액정성을 조사하였다. 분자량은 UV 조사 시간을 길게 할수록 분자량이 증가 하는 것이 확인 되었다. 액정성을 조사한 결과 가열 및 냉각 시 액정상을 형성하는 쌍방성 액정이었으

며, 특히 냉각 시 UV를 조사하지 않은 순수한 coumarin 화합물과 비교한 결과 스멕틱 영역에서는 UV를 조사한 coumarin 고분자가 매우 넓은 영역에서 액정성을 나타남이 관찰되었다. 이것은 UV 조사에 의한 구조적 변화에 의해 스멕틱 액정성의 영역에 영향을 보여 주는 것으로 확인 되었다. UV 특성을 $CH_2Cl_2$ 용액에서 조사한 결과 coumarin 그룹의 구조에 의한 $\pi$-$\pi$* 전이가 325 nm($\lambda$max)에서 최대 흡수 피이크에서 UV 조사의 시간이 증가 할수록 coumarin기의 이량체화의 증가에 따라 흡수 피이크가 점점 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 광학적 현상은 coumarin기가 포함된 액정고분자의 박막에 원하는 정보를 기록, 소거, 재기록 할 수 있는 가역적 정보저장 방법으로 응용 가능성을 보여 주었다.

## 감사의 글

본 논문은 2009학년도 동의대학교 교내연구과제(2009AA183)에 의해서 지원 되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. 이신두, "액정" 전파과학사 (1994).
2. 최이준, 진정일 "액정고분자" 문운당 (2001).
3. J. Salamone, "Polymetric Materials", ed. by C. D. Eisenbach, p. 6957, Boca Raton, New York (1996).
4. P. J. Collings, "Liquid crystals", ed. by P. J. Collings, P. 3, Princeton University Press (1990).
5. P. J. Collings, M. Hird, "Introduction to Liquid crystals", Taylor & Francis Ltd, London (1997).
6. J. I. Jin, S. Antoun, C. Ober, and R. W. Lenz, "Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters with Rigid or Flexible Spacer Groups", *Polym. J.,* **12**, 132 (1980).
7. H. Kihara, and N. Tamaoki, "In situ Photochemical Conversion from Cinnamoyl-functionalized Liquid-Crystalline Monomers to Liquid-Crystalline Dimers" *Liquid Crystals,* **34**, 1337 (2007).
8. R. S. Trenor, A. R. Shultz, B. J. Love, and T. E. Long, "Coumarins in Polymers: From Light Harvesting to Photo-Cross-Linkable Tissue Scaffolds" *Chem. Rev.,* **104**, 3059 (2004).
9. X. YU, D. Scheller, O. Rademacher, and T. Wolff, "Selectivity in the Photodimerization of 6-Alkylcoumarins" *J. Org. Chem.,* **68**, 7386 (2003).
10. N. K. Mal, M. Fujiwara and Y. Tanaka, "Photocontrolled Reversible Release of Gust Molecules from Coumarin-modified Mesoporous Silica" *Nature,* **421**, 350, (2003).
11. Y. Tian, E. Akiyama, Y. Nagase, A. Kanazawa, O. Tsutsumi, and T. Ikeda, "Liquid Crystalline Coumarin Polymers" *Macromol. Chem. Phys.,* **201**, 1640 (2000).
12. P. O. Jackson and M. O'Neill, "An Investigation of the Role of Cross-Linking and Photodegradation of side-Chain Coumarin Polymers in the Photoalignment of Liquid Crystals" *Chem. Mater.,* **13**, 694 (2001).
13. J. B. Lee, T. Kato, T. Yoshida, and T. Uryu, "Synthesis and Liquid Crystalline Properties of Thermotropic Polyurethanes Prepared from 1,4-Diisocyanates and 4,4'-Bis($\omega$-hydroxyalkoxy) biphenyls", *Macromolecules,* **26**, 4989 (1993).
14. J. B. Lee, T. Kato, S. Ujiie, K. Iimura, and T. Uryu, "Thermotropic Polyurethanes Prepared from 2,5-Tolylene Diisocyanates and 1,4-Bis($\omega$-hydroxyalkoxy)benzenes Containing No Mesogenic Unit", *Macromolecules,* **28**, 2165 (1995).
15. D. J. Lee, J. B. Lee, N. Koide, E. Akiyama, and T. Uryu, "Liquid Crystallinity of Thermotropic Para-Type Home- and Copolyurethanes containing Biphenylene Mesogen and Their Blends", *Macromolecules,* **31**, 975 (1998).
16. H. M. Jeong, J. B. Lee, S. Y. Lee, and B. K. Kim, "Shape Memory Polyurethane Containing Mesogenic Moiety", *J. of Materials Sci.,* **35**, 279 (2000).
17. J. B. Lee, "Thermal Properties of Liquid-Crystalline Polyurethanes Containing Biphenylene Mesogen", Key Engin. Mater., **321**, 1385 (2006).
18. S. R. Trenor, T. E. Long and B. J. Love, "Photoreversible Chain Extension of Poly(ethylene glycol)", *Macromolecular Chem. and Phys.,* **205**, 715 (2004).
19. H. kihara and N. Tamaoki, "A Main-Chain Liquid-Crystalline Oligomer Prepared by in situ Photopolymerization of an LC Monomer Having Cinnamate Moieties", *MacromolecularRapid Communications*, **27**, 829 (2006).
20. Y. Tian, E. Akiyama, Y. Nagase, A. Kanazawa, O. Tsutsumi and T. Ikeda, "Liquid Crystalline Coumarin Polymers", *Macromol. Chem. Phys.,* **201**, 1640 (2000).
21. J. B. Lee, K. C. Lee, D. J Lee and H. Kihara, "Synthesis and Characterization of New Main Chain Liquid Crystalline Coumarin Compound with Ester Moiety", *Elastomer and Composites,* **44**, 416 (2009).