

아이소소바이드기를 갖는 콜레스테릭 액정고분자의 합성 및 성질

구수진 · 윤두수* · 방문수†

공주대학교 신소재공학부, *조선이공대학교 생명환경화학공과
(2017년 1월 13일 접수, 2017년 2월 27일 심사, 2017년 2월 28일 채택)

Synthesis and Properties of Cholesteric Liquid Crystalline Polymers with Isosorbide Group

Su-Jin Gu, Doo-Soo Yoon*, and Moon-Soo Bang†

Division of Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea
*Dept. of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Chosun College of Science & Technology, Gwangju 61452, Korea
(Received January 13, 2017; Revised February 27, 2017; Accepted February 28, 2017)

초 록

본 연구에서는 콜레스테릭 액정상 유도를 위하여 아이소소바이드기를 가지고 있으며, 액정상 전이온도의 조절을 위하여 메틸렌기를 포함하고 있는 액정고분자들을 합성하였고, 합성된 액정고분자 내의 아이소소바이드기의 함량과 메틸렌기의 위치가 액정고분자의 물성에 미치는 영향이 조사되었다. 합성된 모든 고분자들 중, 주사슬에 메틸렌 유연격자를 가진 고분자(MnHI-x)가 곁사슬에 메틸렌 유연격자를 가진 고분자(SnBI-x)들보다 더 높은 용융전이온도와 열안정성을 나타내었다. 합성된 모든 고분자들은 양방성 액정상을 나타냈으며, 콜레스테릭 액정상 유도체로써 아이소소바이드 함량이 10몰%인 고분자는 네마틱상을, 20몰% 이상의 고분자들은 콜레스테릭 액정상 또는 카이랄 스멕틱상을 형성하였다. 이로써, 아이소소바이드기가 콜레스테릭 액정상 유도체로써의 역할을 하였음을 알 수 있다.

Abstract

We synthesized liquid crystalline polymers containing isosorbide group as a cholesteric derivative and methylene group for controlling the transition temperature to the liquid crystal phase. Effects of the concentration of the isosorbide group and the position of the methylene group on the properties of the liquid crystalline polymer were investigated. Among all the synthesized polymers, polymers (MnHI-x) with a methylene group in the main chain showed higher melting transition temperature and thermal stability than those (SnBI-x) with a methylene group in the side chain. All the synthesized polymers showed an enantiotropic liquid crystal phase. The polymers having 10 mol% isosorbide as a cholesteric liquid crystal phase derivative showed nematic phase, and those having 20 mol% or more isosorbide showed a cholesteric or chiral smectic phase. Thus, we can conclude that the isosorbide group plays a role as a cholesteric liquid crystal phase derivative.

Keywords: cholesteric, flexible spacer, isosorbide, liquid crystal, thermochromism

1. 서 론

근래에 들어와, 외부 자극에 대해 수동 또는 능동적으로 반응하는 스마트 윈도우, 스마트 렌즈, 스마트 필름 등과 같은 스마트 재료에 대한 연구가 여러 분야에서 활발히 이루어지고 있으며, 액정 분야에서도 스마트 재료로서 기능성을 갖는 액정화합물에 대한 관심이 높아지고 있다[1,2].

다양한 종류의 액정상 중에서도 카이랄 분자구조를 갖는 콜레스테릭 액정상은 일정한 방향으로 배향되어 있는 액정분자의 층들이 규칙성을 가지고 일정한 각도로 회전되어 있는 나선형으로 쌓여 있는 구

조를 하고 있다. 나선의 주기인 피치는 외부 자극에 의해 조절이 가능하고, 그에 따른 빛의 선택적 반사 성질이 있어 변색성을 띠게 된다. 카이랄 구조를 포함하는 콜레스테릭 액정화합물의 이러한 광학적 특성으로 인해 스마트 재료로서 큰 기대를 받고 있다. 특히, 카이랄 네마틱 액정과 카이랄 스멕틱 액정은 외부 자극에 의해 조절되는 피치의 반응이 서로 반대의 성질을 하고 있어 상반되는 변색성을 나타내기도 한다[3-6].

콜레스테릭 액정유도체로써 사용되는 다양한 종류의 화합물들 중, 바이오매스기반의 아이소소바이드는 다른 이성질체들에 비해 추출률이 높아서 상대적으로 가격이 낮고, 반응성이 크기 때문에 축합중합이나 부가중합으로 폴리에스터계, 폴리카보네이트계, 폴리우레탄계 등의 고분자 합성에 응용되고 있으며, 콜레스테릭 액정 유도체로써도 많은 연구들이 진행되고 있다[7-12].

특히, 카이랄성이 부여된 콜레스테릭 액정 폴리에스터는 폴리에스터[13]의 우수한 열적, 기계적 성질을 가짐과 동시에 광기능성을 나타

† Corresponding Author: Kongju National University,
Division of Advanced Materials Science and Engineering, Cheonan 31080,
Korea
Tel: +82-41-521-9394 e-mail: msbang@kongju.ac.kr

Table 1. Composition of Monomers for Polymers

Polymers	Isosorbide (mol)	HQ ^a (mol)	BP ^b (mol)	DDA-n ^c (mol)	DTA-n ^d (mol)	Yield (%)
M6HI-10	0.1	0.9	-	1	-	71.1
M6HI-20	0.2	0.8	-	1	-	69.9
M6HI-30	0.3	0.7	-	1	-	66.0
M8HI-10	0.1	0.9	-	1	-	70.1
M8HI-20	0.2	0.8	-	1	-	71.5
M8HI-30	0.3	0.7	-	1	-	65.9
M10HI-10	0.1	0.9	-	1	-	72.8
M10HI-20	0.2	0.8	-	1	-	73.0
M10HI-30	0.3	0.7	-	1	-	67.3
S4BI-10	0.1	-	0.9	-	1	71.7
S4BI-20	0.2	-	0.8	-	1	60.7
S4BI-30	0.3	-	0.7	-	1	67.7
S10BI-10	0.1	-	0.9	-	1	69.4
S10BI-20	0.2	-	0.8	-	1	72.3
S10BI-30	0.3	-	0.7	-	1	60.3

^aHydroquinone, ^b4,4'-Biphenol, ^c4,4'-Dicarboxy- α, ω -diphenoxyalkane, ^d2,5-Dialkoxy terephthalic acid

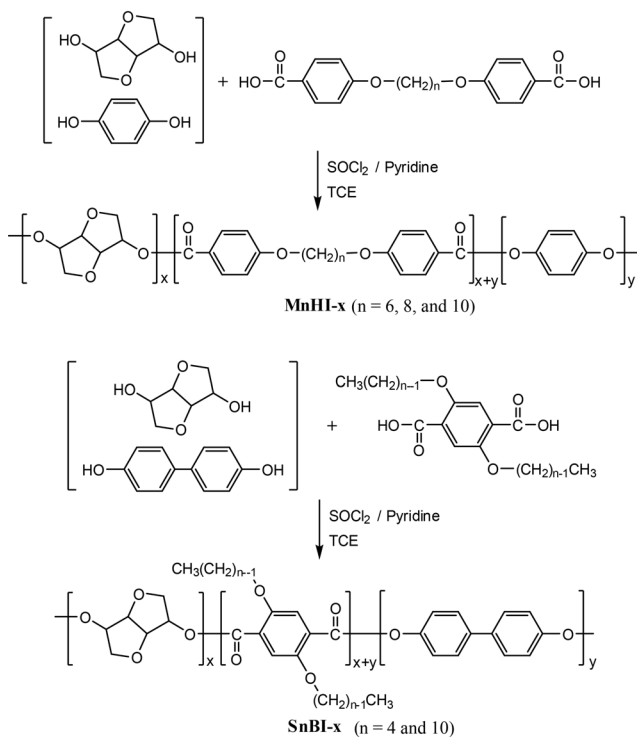


Figure 1. Reaction schemes for polymer synthesis.

낼 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 이 같은 액정 폴리에스터들은 대부분 높은 용융전이온도를 갖기 때문에 고온에서의 콜레스테릭의 특성이 요구되는 분야에 활용될 수 있다. 그러나, 고분자 사슬에 방향족 구조의 함량이 많게 되면 액정형성을 위한 용융이 어렵게 됨으로써 이를 조절하기 위하여 유연격자를 메소젠들 사이에 삽입하거나, 결사슬에 유연격자 또는 벌키한 치환기를 갖도록 하는 등의 방법을 이용하는데, 이는 고분자 사슬의 유연성 및 이동성을 증가시키기도 하

지만 액정상태에서의 분자배열에도 많은 영향을 주게 된다[14].

본 연구에서는 고온에서 열변색소재로써의 응용이 가능한 콜레스테릭 액정고분자를 개발하기 위한 연구의 일환으로 콜레스테릭 액정상 유도체로써 카이랄 구조를 갖는 아이소소바이드를 사용하고, 액정상으로의 전이온도를 조절하기 위하여 메틸렌 유연격자를 주쇄 또는 측쇄에 갖는 두 종류의 액정고분자를 합성하여, 아이소소바이드의 함량과 유연격자의 위치와 길이가 액정고분자의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에서 사용된 시약으로는 에틸 4-하이드록시벤조에이트, 1,6-다이브로모헥세인, 1,8-다이브로모옥테인, 1,10-다이브로모데케인, 하이드로퀴논(HQ), 다이에틸 2,5-다이하이드록시 테레프탈레이트, 1-브로모부테인, 1-브로모데케인, 4,4'-바이페놀 (BP)은 Aldrich사 제품을, 테트라-*n*-부틸암모늄 브로마이드 (TBAB), 아이소소바이드는 TCI사 제품을 사용하였다. 합성 시 중축합 촉매로 사용된 티오닐 클로라이드(SOCl₂)는 트리페닐포스파이트(triphenylphosphite)와 함께, 피리딘은 NaOH와 함께, 각각 2 h 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

2.2. 단위체 및 고분자의 합성

본 연구에서 합성된 화합물들은 다음과 같은 방식으로 명명하였다. 유연격자로서 메틸렌기를 분자의 중앙에 갖는 화합물인 4,4'-dicarboxy- α, ω -diphenoxyalkane은 DDA-n으로, 분자의 결 치환기로 갖는 화합물인 2,5-dialkoxy terephthalic acid는 DTA-n으로 명명하였다. 메틸렌기를 주사슬에 갖는 고분자는 MnHI-x로, 결사슬에 갖는 고분자는 SnBI-x로 표기하였다. 여기에서 M은 주사슬(main chain)을, S는 결사슬(side chain)을, I는 아이소소바이드를, H는 하이드로퀴논을, B는 4,4'-바이페놀기를 의미하며, n은 메틸렌기의 길이에 해당하는 탄소의 수를, x는 단위체인 산화합물의 함량을 100으로 했을 때, 산화합물에

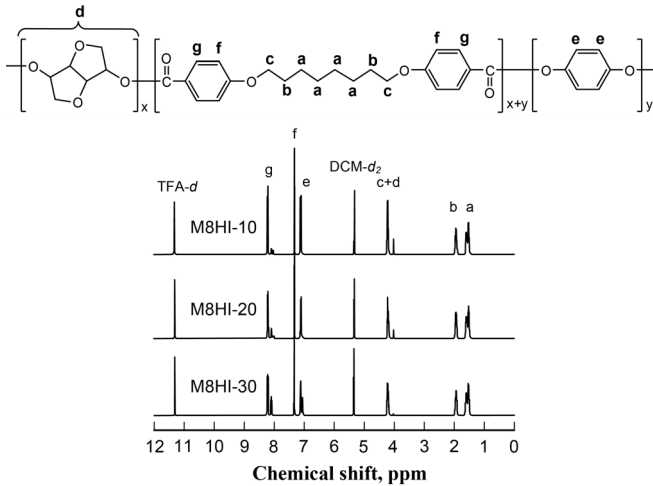


Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ spectra of M8HI-x.

대한 아이소소바이드의 함량을 의미하며, 10, 20, 30으로 나타내었다. 본 연구에서 사용된 단위체인 4,4'-다이카르복시- α, ω -다이페녹시 알케인과 2,5-다이알콕시 테레프탈산은 문헌[15-17]의 방법으로 합성하였으며, 모든 고분자들은 직접중축합방법[18]으로 합성되었다. Figure 1에 고분자의 합성반응식을 보여 주고 있으며, Table 1에 고분자의 합성을 위한 단위체의 조성을 나타내었다. 고분자들의 합성방법은 M8HI-10을 예를 들어 기술하였다.

2.2.1. 고분자(M8HI-10)의 합성

적하깔대기가 장착된 100 mL의 반응기에 SOCl_2 0.74 g (6.22×10^{-3} mol)을 넣고 얼음중탕을 이용하여 반응물의 온도를 0°C 로 맞춘 후 교반시킨다. 적하깔대기를 이용하여 피리딘 1 mL를 천천히 적하하고 20 min 동안 반응시킨 후 얼음 중탕기를 제거한다. 다른 용기에 아이소소바이드 0.04 g (0.28×10^{-3} mol), 하이드로퀴논 0.26 g (2.32×10^{-3} mol), 4,4'-다이카르복시-1,6-다이페녹시옥테인 1 g (2.58×10^{-3} mol)을 피리딘과 TCE에 용해시키고, 이를 적하깔대기를 통하여 실온의 반응기 내로 천천히 적하하고 80°C 에서 12 h 동안 반응시킨다. 반응 후 생성물을 메탄올에 석출시키고 메탄올과 증류수로 수회 세척하고 진공건조기에서 건조하였다.

2.3. 기기 및 화합물의 특성분석

합성된 고분자들의 특성분석에 이용된 기기로써, 화합물의 구조 분석은 FT-IR spectrometer (Perkin Elmer Spectrum 1000)와 $^1\text{H-NMR}$ spectrometer (JEOL JNM-AL 300)를, 열분석은 DSC (TA DSC Q20)와 TGA (TA TGA Q50)를 이용하였으며, 액정성 확인은 hot stage (LinkamTP 92)가 장착된 polarizing optical microscope (POM) (Olympus BX41)와 X-ray diffractometer (XRD) (Rigaku AX2500)를 이용하였다.

IR 측정은 고체상태의 시료를 KBr 방법을 이용하여 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 범위에서 스펙트럼을 얻었으며, $^1\text{H-NMR}$ 의 측정은 용매로써 TFA-d와 DCM-d_2 의 혼합용매 또는 $\text{CDCl}_3\text{-d}$ 를 사용하여 실온에서 측정하였다. 합성된 고분자의 용해성은 용매로써 비극성 용매인 클로로포름 (CHCl_3)과 TCE를, 극성 양성자 용매인 황산(H_2SO_4)을, 극성 비양성자 용매인 테트라하이드로퓨란(THF), N,N -다이메틸포름아미드(DMF), 피리딘, N,N -다이메틸아세트아미드(DMAc), 다이메틸설폭사이드(DMSO),

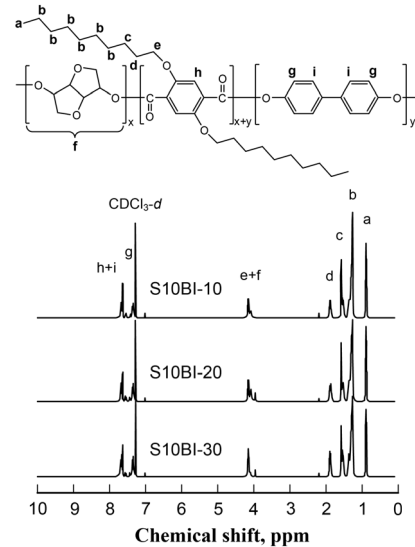


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra of S10BI-x.

N -메틸-2-피페리돈(NMP)을 사용하여 상온에서의 용해성과 가열시의 용해성 여부를 조사하였다.

고분자의 고유점성도 측정은 Ubbelohde 모세관 점도계를 이용하여 고분자를 TCE : p -클로로페놀 : 페놀을 30 : 35 : 35의 부피비율로 혼합된 용매에 0.5 g/dL의 농도로 용해하여 30°C 의 항온수조에서 측정하였다. 열분석은 DSC를 이용하여 질소분위기에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열과 냉각속도로 수행하였으며, 열안정성 조사는 TGA를 이용하여 질소분위기에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 상온에서 800°C 까지 수행하였다.

액정성 확인은 POM을 이용하여 50배율로 측정하였으며 보조수단으로 mp 측정기를 이용하여 stiropalescence의 유무와 세기를 관찰하였다. XRD 측정은 40 kV, 15 mA의 X-선, $4^\circ/\text{min}$ 의 스캔속도로 $2\theta = 3\sim 40^\circ$ 범위에서 측정하였으며, 시료는 고분자를 액정상 온도로 가열하여 용융시킨 후 액체질소 내에서 급냉하여 얻어진 필름형태를 이용하여 X-선 회절곡선을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자의 구조확인

합성된 모든 고분자들은 IR과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 통해 합성 및 구조를 확인하였다. IR 스펙트럼의 분석 결과, 단위체에 존재하는 OH와 카르복실산의 C=O기의 피이크가 관찰되지 않고, 에스터의 C=O 피이크가 관찰됨으로써 고분자의 합성을 확인할 수 있었으며, 아이소소바이드의 함량이 큰 고분자일수록 C-O 피이크가 증가하는 것을 확인하였다. Figure 2와 3에 고분자 M8HI-x와 S10BI-x의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내었으며, IR과 $^1\text{H-NMR}$ 의 분석결과는 다음과 같다.

MnHI-x 고분자 : IR (ν_{max} , cm^{-1}) : 3082 (Ar, C-H), 2942, 2856 (C-H), 1731 (ester, C=O), 1608 (Ar, C=C), 1259 (ether, C-O). $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : 8.1~8.3 (4H, ArH-C=O), 7.3 (4H, O=C-ArH-O), 7.1 (4H, ArH-O), 4.0~4.2 (12H, CH-O), 1.3~1.9 (12H, CH-C).

SnBI-x 고분자 : IR (ν_{max} , cm^{-1}) : 3036 (Ar, C-H), 2925, 2855 (C-H), 1751, 1720 (ester, C=O), 1602 (Ar, C=C), 1229 (ether, C-O). $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : 7.7 (4H, ArH-HAr), 7.6 (2H, O-ArH-C=O), 7.4 (4H, ArH-O), 4.0~4.2 (12H, CH-O), 1.3~1.9 (32H, CH-C), 0.9 (6H, -CH₃).

Table 2. Inherent Viscosity^a and Solubility Test of Polymers

Polymers	η_{inh} (dL/g)	Solubility								
		CHCl ₃	TCE	H ₂ SO ₄	THF	DMF	Pyridine	DMAc	DMSO	NMP
M6HI-10	0.45	×	×	△	×	×	×	×	×	△
M6HI-20	0.36	×	×	△	×	×	×	×	×	△
M6HI-30	0.33	×	×	△	×	×	×	×	×	△
M8HI-10	0.43	×	△	△	×	×	×	△	△	△
M8HI-20	0.33	×	△	△	×	×	×	△	△	△
M8HI-30	0.31	×	△	△	×	×	△	△	△	△
M10HI-10	0.43	×	△	△	×	△	△	△	△	△
M10HI-20	0.42	×	△	△	×	△	△	△	△	△
M10HI-30	0.32	×	△	△	×	△	△	△	△	△
S4BI-10	0.64	×	△	△	△	△	△	△	△	△
S4BI-20	0.49	×	△	△	△	△	△	△	△	△
S4BI-30	0.68	×	△	△	△	△	△	△	△	△
S10BI-10	0.78	○	△	△	△	△	△	△	△	△
S10BI-20	0.92	○	△	△	△	△	△	△	△	△
S10BI-30	0.35	○	△	△	△	△	△	△	△	△

^aInherent viscosities were measured at a concentration of 0.5 g/dL in 1,1,2,2-tetrachloroethane : *p*-chlorophenol : phenol (30 : 35 : 35) at 30 °C
 ○ : soluble at 30 °C, △ : soluble in hot solvent, X : insoluble.

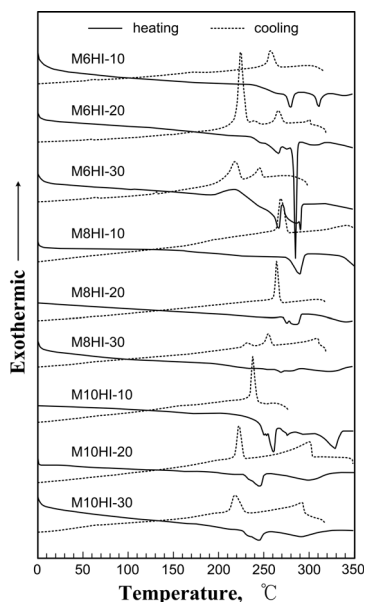


Figure 4. DSC thermograms of MnHI-x.

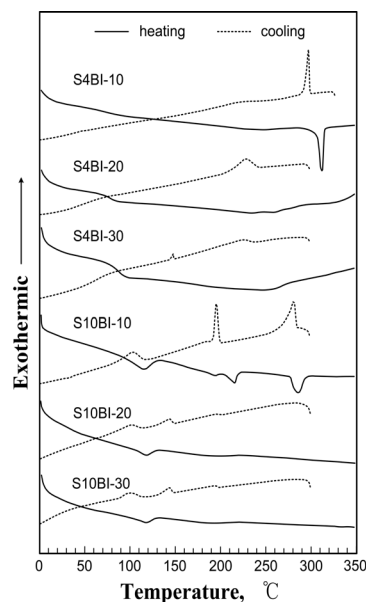


Figure 5. DSC thermograms of SnBI-x.

3.2. 점성도 및 용해도

Table 2는 합성된 고분자들의 고유점성도(η_{inh})와 용해도를 조사한 결과이다. 측정된 고유점성도는 MnHI-x의 경우 0.31~0.45 dL/g를, SnBI-x의 경우 0.35~0.92 dL/g의 크기를 나타내었다. 이로부터 합성된 고분자들은 분자 내에 방향족구조를 포함하고 있음을 감안해 볼 때 대부분 낮은 분자량의 고분자들이 합성되었음을 알 수 있다.

고분자들의 용해도는 1,4-페닐렌 구조로 연결되어 있는 방향족 구조의 높은 함량으로 인하여 사슬의 강직성이 커지기 때문에 실험에 사용된 용매에 대하여 대부분 가열 시에만 용해되는 낮은 용해성을

나타내었다. 메틸렌기의 위치에 따른 용해도는 결사슬의 별키한 메틸렌기가 고분자 사슬간의 규칙적인 충진을 방해하기 때문에 주사슬에 갖는 고분자들 보다 용해도가 더 큰 것으로 확인되었다. 메틸렌기의 길이에 따른 용해도는 메틸렌기의 길이가 길수록, 메틸렌 결사슬의 경우, 별키성이 증가하고, 메틸렌 주사슬의 경우, 사슬의 유연성이 증가하기 때문에 메틸렌기가 길수록 용해도가 큰 것으로 확인되었다. 그러나, 아이소소바이드 함량에 따른 용해도 변화는 없는 것으로 확인되었다.

Table 3. Thermal Properties and Phase Behaviors of Polymers

Polymers	T_g (°C)	T_m^a , °C (ΔH_m , J/g)	T_i^a , °C (ΔH_i , J/g)	$T_{d-5w\%}$ °C	T_{d-max} °C	residue wt%	LC Phase ^b
M6HI-10	-	310 (4.0)	338 (1.2)	394	455	13.1	N
M6HI-20	-	284 (19.3)	306 (2.3)	372	452	13.0	Ch
M6HI-30	-	290 (17.3)	307 (0.1)	364	451	11.9	Ch
M8HI-10	-	289 (10.8)	360 (15.8)	386	454	9.2	N
M8HI-20	-	286 (6.8)	340 (7.2)	384	446	11.2	Ch
M8HI-30	-	269 (2.5)	323 (5.6)	390	453	10.1	Ch
M10HI-10	-	260 (12.5)	329 (12.5)	373	450	3.0	N
M10HI-20	-	245 (8.8)	300 (10.5)	381	454	8.4	Ch
M10HI-30	-	244 (7.9)	291 (7.5)	377	448	10.4	S*
S4BI-10	71	-	312 (3.4)	360	428	26.7	N
S4BI-20	74	-	328 (1.6)	363	427	23.4	Ch
S4BI-30	82	-	-	377	426	22.1	S*
S10BI-10	104	215 (2.0)	286 (2.8)	378	430	17.2	S*
S10BI-20	107	-	-	373	428	14.4	S*
S10BI-30	108	-	-	376	428	11.7	S*

^a Endothermic peak temperatures of DSC thermograms.

^b N : Nematic, Ch : Cholesteric, S* : Chiral smectic.

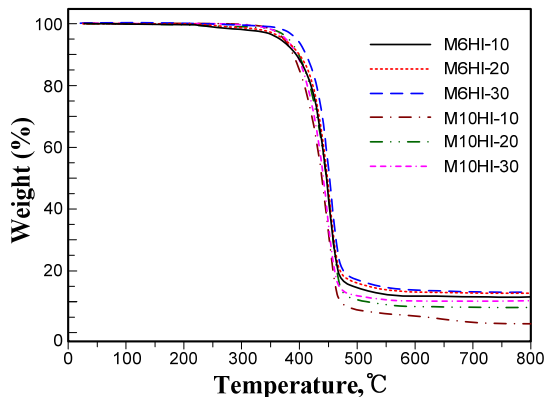


Figure 6. TGA thermograms of MnHI-x.

3.3. 열적 특성

Figure 4와 5는 MnHI-x와 SnBI-x의 DSC 열곡선을, Figure 6과 7은 MnHI-x와 SnBI-x의 TGA 열곡선을 보여 주고 있으며, Table 3은 열곡선으로부터 얻어진 열역학적인 값들을 정리한 것이다.

DSC 측정 결과, MnHI-x 고분자들의 경우, 모두 용융전이온도(T_m)를 갖는 결정성 고분자이며, 유리전이온도(T_g)는 관찰되지 않았고 고분자 내의 아이소소바이드기의 함량이 증가할수록 T_m 이 낮아지는 경향을 나타내었다. 이는 고분자 내에 포함되어 있는 V 형태의 지방족 환 구조의 아이소소바이드기[7]가 사슬의 선형성을 낮추어 분자들의 규칙적인 충진을 어렵게 하고, 지방족 구조인 하이드로퀴논(HQ) 단위의 함량이 감소되어 사슬의 유연성을 증가시키기 때문이다. 그리고, 고분자 주사슬의 메틸렌 메틸렌기의 길이가 길어짐에 따라 사슬의 유연성이 증가하여 T_m 과 등방성전이온도(T_i)가 낮아지는 것을 확인하였다[19].

SnBI-x 시리즈 고분자들의 경우, S10BI-10은 결정성 고분자이고, 그 외는 비결정성 고분자들로서, 메틸렌 결사슬기의 존재가 고분자의 결정화에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 고분자들의 T_g 는 아이소

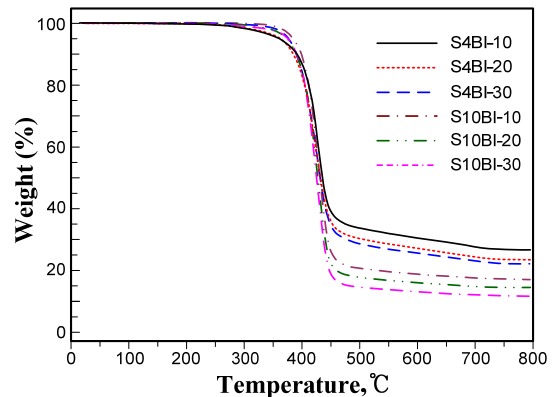


Figure 7. TGA thermograms of SnBI-x.

소바이드의 함량이 증가할수록, 메틸렌 결사슬의 길이가 길수록 더 높게 나타났다. 이는 강직하며 굽은 지방족 환 구조의 아이소소바이드기가 사슬의 운동을 제한하고[16], 메틸렌 결사슬의 길이가 길수록 분자의 운동이 어려워지기 때문인 것으로 판단된다.

TGA 측정 결과, MnHI-x 시리즈 고분자들의 경우, 5 wt%의 무게 감소를 나타내는 초기분해온도($T_{d-5w\%}$)는 365~394 °C를, 최대분해온도(T_{d-max})는 446~455 °C를, 800 °C에서의 잔여량은 3.0~13.1 wt%를 나타내었다. SnBI-x 시리즈 고분자들의 경우, $T_{d-5w\%}$ 는 361~378 °C, T_{d-max} 는 426~431 °C, 800 °C에서의 잔여량은 11.7~26.7 wt%의 나타내었다. 이로부터 합성된 고분자들은 비교적 열안정성이 우수한 것으로 나타났으며, 고분자 내의 아이소소바이드의 함량이 증가할수록 상대적으로 지방족 고리인 HQ나 BP가 감소하게 되어 잔여량이 감소하는 것을 확인하였으며, TGA 열곡선으로부터 모든 고분자들의 분해는 한 단계로 진행됨을 확인하였다.

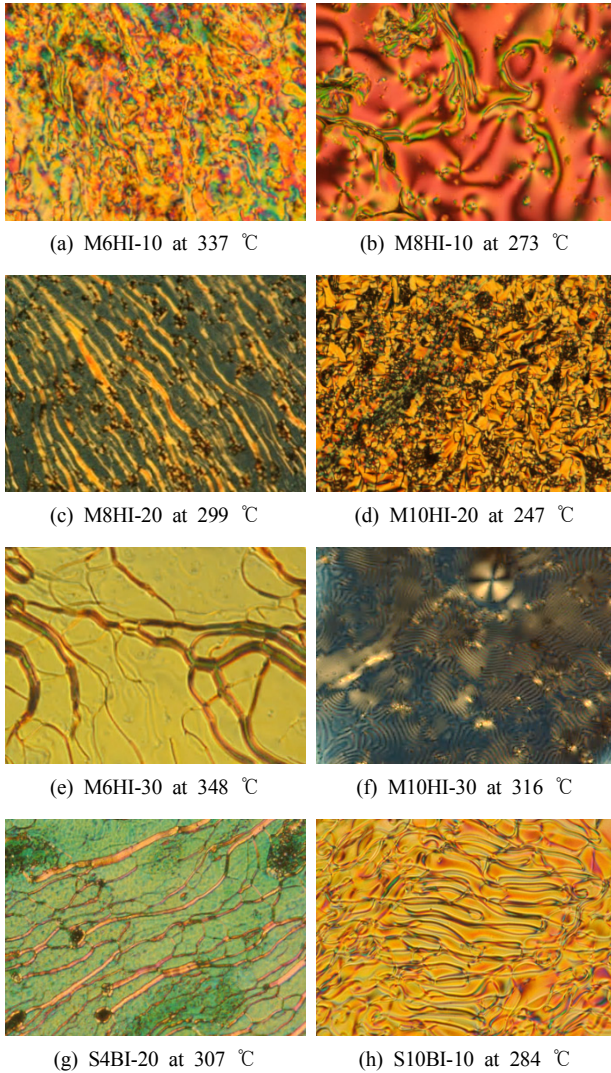


Figure 8. Cross-polarized optical micrographs of polymers (magnification of $\times 50$).

3.4. 액정성

합성된 고분자들 중, MnHI-x 고분자들의 경우, 모두 양방성 액정고분자였으며, 초기분해온도($T_{d-5w\%}$)에 이르기까지 강한 stiropalescence를 보이는 액정성이 큰 고분자임을 확인할 수 있었다. 이 고분자들은 240~310 °C에서 고체상에서 액정상으로 전이되어 290 °C~분해온도까지 액정성을 갖는 것으로 확인되었다. Table 3에 각 고분자들의 액정상을 보여 주었으며, 특히, 콜레스테릭 액정 유도체로 사용된 아이소소바이드의 함량이 0.1 mol로 가장 낮은 고분자, MnHI-10은 네마틱 액정이었으나, 0.2 mol 이상이 함유된 고분자, MnHI-20와 MnHI-30은 콜레스테릭상 또는 카이랄 스멕틱상을 나타내었다.

Figure 8의 (a)와 (b)는 MnHI-10의 thread-like와 schlieren texture를 보이는 네마틱상을, (c)와 (d)는 MnHI-20의 oily streak와 fan-like texture를 보이는 콜레스테릭상의, (e)와 (f)는 MnHI-30의 grandjean texture의 콜레스테릭상과 fingerprint texture의 카이랄 스멕틱상을 나타내었다.

SnBI-x 고분자들의 경우, S4BI-30, S10BI-20, S10BI-30은 POM 상에서 homeotropic 상으로 확인되었으며, 특징적인 액정 texture를 관찰

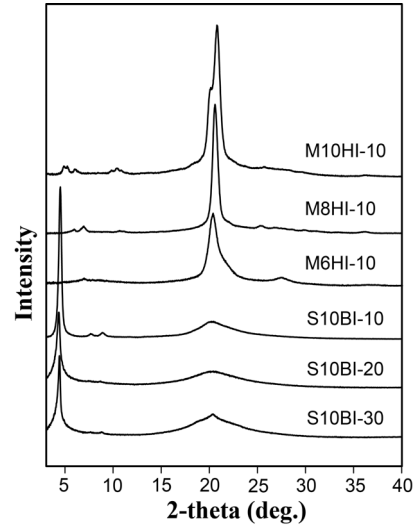


Figure 9. X-ray diffraction patterns of MnHI-10 and S4BI-x.

하기는 어려웠다. Figure 8의 (g)는 S4BI-20에서 관찰된 grandjean texture의 콜레스테릭상을, (h)는 S10BI-10에서 관찰된 fingerprint texture의 카이랄 스멕틱상을 나타내었으며, 온도가 높아짐에 따라 푸른색 계열에서 붉은색 계열로 변색하는 것을 확인하였는데, 이는 카이랄 스멕틱 액정인 경우에 나타나는 열변색 현상이다.

Figure 9의 X-선 회절곡선을 보면, 고분자 MnHI-x 고분자들 중, 아이소소바이드 함량이 낮은 MnHI-10 고분자들은 회절곡선에서 $2\theta = 20^\circ$ 의 피크를 보임으로써 네마틱 액정상임을, S10BI-x는 $2\theta = 4.2^\circ$ 의 저각에서 날카로운 피크를 보임으로써 스멕틱 액정상임을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 고온에서 열변색소재로써의 응용이 가능한 콜레스테릭 액정고분자를 개발하기 위한 연구의 일환으로 고분자의 열전이 온도의 조절을 위하여 결사슬 또는 주사슬 메틸렌 유연격자를, 콜레스테릭 액정상으로의 유도를 위하여 카이랄 구조의 아이소소바이드를 포함하는 액정폴리에스터를 합성하여 이들의 물성을 조사한 결과는 다음과 같다.

합성된 모든 고분자들은 열가소성으로써, 주사슬에 메틸렌 유연격자를 가진 고분자(MnHI-x)가 결사슬에 메틸렌 유연격자를 가진 고분자(SnBI-x)들 보다 더 높은 열전이온도와 결정성을 나타내었으며, 더 높은 열안정성을 나타내었다.

합성된 고분자들은 모두 양방성 액정성을 나타냈으며, 콜레스테릭 액정상 유도체인 아이소소바이드 함량이 산화합물에 대하여 10 mol%인 고분자(MnHI-10)는 네마틱상, 20 mol% 이상의 고분자들은 콜레스테릭 액정상 또는 카이랄 스멕틱상을 형성하였으며, 열변색 현상도 관찰되었다. 이로써 아이소소바이드가 콜레스테릭 액정상 유도체로써의 역할을 하였음을 알 수 있다. 또한, 고분자들의 액정안정성은 메틸렌 유연격자의 위치가 주사슬에 있거나, 아이소소바이드 함량이 적을 수록 더 큰 것으로 확인되었다. 고분자에 카이랄 구조의 아이소소바이드기의 함량을 증가시킴으로써 고분자의 액정상을 콜레스테릭으로 유도할 수 있으며, 고분자의 구조를 적절히 설계함으로써 높은 온도에서 열변색성 콜레스테릭 액정상 형성을 유도할 수 있을 것으로 판단된다.

References

1. A. Seeboth, D. Loetzsch, and R. Ruhmann, Piezochromic polymer materials displaying pressure changes in bar-ranges, *Am. J. Mater. Sci.*, **1**, 139-142 (2012).
2. W. E. Lee, C. L. Lee, T. Sakaguchi, M. Fujiki, and G. Kwak, Piezochromic fluorescence in liquid crystalline conjugated polymer, *Chem. Commun.*, **47**, 3526-3528 (2011).
3. B. Y. Woo, D. J. Min, H. S. Baek, S. H. Kim, J. Y. Hwang, Y. H. Park, J. H. Lee, and S. S. Shin, A study of the stability and moisturizing effect of non-animal cholesteric liquid crystal, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **40**, 141-153 (2014).
4. V. A. Mallia and N. Tamaoki, Design of chiral dimesogens containing cholesteryl groups; Formation of new molecular organizations and their application to molecular photonics, *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 76-84 (2004).
5. J. Lub, W. P. M. Nijssen, R. T. Wegh, J. P. A. Vogels, and A. Ferrer, Synthesis and properties of photoisomerizable derivatives of isosorbide and their use in cholesteric filters, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1961-1972 (2005).
6. Y. Kim, M. Wada, and N. Tamaoki, Dicholesteryl icosanedioate as a glass-forming cholesteric liquid crystal: Properties, additive effects and application in color recording, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 1921-1926 (2014).
7. F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, and J. P. Pascault, Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 578-622 (2010).
8. C. Lavilla and S. M. Guerra, Sugar-based aromatic copolyesters; A comparative study regarding isosorbide and diacetalized alditols as sustainable comonomers, *Green Chem.*, **15**, 144-151 (2013).
9. E. C. Varkey and K. Sreekumar, Isosorbide based chiral polyurethanes: Optical and thermal studies, *J. Mater. Sci.*, **45**, 1912-1920 (2010).
10. T. Krawinkel and H. R. Kricheldorf, New polymer syntheses. 95. Photosetting cholesteric polyesters derived from 4-hydroxycinnamic acid and isosorbide, *Macromolecules*, **31**, 1016-1023 (1998).
11. H. R. Kricheldorf, S. Chatti, G. Schwarz, and R. P. Kruger, Macrocycles 27: Cyclic aliphatic polyesters of isosorbide, *J. Polym. Sci. A*, **41**, 3414-3424 (2003).
12. N. N. Chavan, Synthesis and characterization of cholesteric thermotropic liquid crystalline polyester base on isosorbide, *Mater. Sci. Appl.*, **2**, 1520-1527 (2011).
13. H. Kim, E. J. Park, S. Kim, M. S. Lee, I. S. Kee, and S. Jung, Improvement of bending recovery of polyester film via physical aging treatment, *Polymer (Korea)*, **39**, 593-600 (2015).
14. M. S. Bang, D. S. Yoon, and J. K. Choi, Synthesis and properties of semi-flexible aromatic polyesters containing pentamethylene group in main chain, *Elastom. Compos.*, **44**, 436-441 (2009).
15. A. C. Griffin and S. J. Havens, Mesogenic polymers. III. Thermal properties and synthesis of three homologous series of thermotropic liquid crystalline "Backbone" polyesters, *J. Polym. Sci. B*, **19**, 951-969 (1981).
16. J. H. Chang, S. M. Lee, N. J. Park, B. W. Jo, and M. S. Bang, Blends of new thermotropic LCP having alkoxy side-groups with PBT, *Polymer (Korea)*, **18**, 966-975 (1994).
17. M. Ballauff, Rigid rod polymers having flexible side chains, 1. Thermotropic poly (1,4-phenylene 2,5-dialkoxyterephthalate)s, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 407-414 (1986).
18. F. Higashi, T. Mashimo, and I. Takahashi, Preparation of aromatic polyesters by direct polycondensation with thionyl chloride in pyridine, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **24**, 91-102 (1986).
19. S. Antoun, R. W. Lenz, and J. I. Jin, Liquid crystal polymers. IV. Thermotropic polyesters with flexible spacers in the main chain, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1901-1920 (1981).