

콜레스테릴기와 아조벤젠기를 갖는 겔사슬 액정고분자의 합성 및 성질

구수진 · 조국영* · 방문수†

공주대학교 신소재공학부, *한양대학교 재료화학공학과
(2019년 1월 9일 접수, 2019년 1월 30일 심사, 2019년 2월 14일 채택)

Syntheses and Properties of Side Chain Liquid Crystalline Polymers with Cholesteryl and Azobenzene Functional Groups

Su-Jin Gu, Kuk Young Cho*, and Moon-Soo Bang†

Division of Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea
*Department of Materials Science and Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, Korea
(Received January 9, 2019; Revised January 30, 2019; Accepted February 14, 2019)

초 록

메소젠기로서 다양한 조성의 아조벤젠기와 콜레스테릴기를 갖는 겔사슬 액정고분자를 직접중축합에 의해 합성하고 고분자들의 특성을 조사하였다. 1,1,2,2-테트라클로로에테인으로 측정된 합성된 고분자들의 고유점성도는 0.32과 0.38 dL/g 사이의 값을 나타냈다. 아조벤젠기만을 포함하고 있는 고분자, SP-A10C0를 제외한 모든 고분자들은 부피가 큰 겔사슬의 메소젠기로 인하여 무정형이거나 매우 낮은 결정성을 나타냈다. 합성된 고분자들은 모두 양방성 액정성을 보였으며, 아조벤젠기만을 갖는 고분자 SP-A10C0는 네마틱상을, 그 외의 모든 고분자들은 콜레스테릭상을 나타냈다. 특히, 고분자의 겔사슬로 콜레스테릴기의 함량이 많아지면 콜레스테릴기의 큰 부피로 인하여 액정성이 감소됨을 알 수 있었다.

Abstract

Side-chain liquid crystalline polymers with various compositions of azobenzene and cholesteryl functional groups as the mesogenic moiety were synthesized by direct polycondensation, and their properties were investigated. The inherent viscosity values of synthesized polymers were between 0.32 and 0.38 dL/g in 1,1,2,2-tetrachloroethane. All polymers except the SP-A10C0 polymer containing only the azobenzene group were amorphous or exhibited very low crystallinity due to the presence of bulky mesogenic side chains. All synthesized polymers exhibited enantiotropic liquid crystallinity; the SP-A10C0 polymer having only the azobenzene group exhibited a nematic phase, and all other polymers showed a cholesteric phase. In particular, it was found that when the content of cholesteryl groups in the side chain of the polymer increases, the liquid crystallinity decreases due to the bulkiness of cholesteryl groups.

Keywords: Azobenzene, Cholesteric, Cholesteryl, Mesogen, Side-chain LCP

1. 서 론

겔사슬 액정고분자(side-chain liquid crystalline polymer, SCLCP)는 메소젠기가 고분자의 겔사슬에 위치해 있는 경우로서, 골격사슬, 유연격자, 메소젠기로 구성되어 있으며, 이들의 조합되어 있는 방식에 따라 다양한 구조와 물성을 갖는 SCLCP가 될 수 있다. 특히, 메소젠기가 골격사슬에 직접 연결되어 있으면 액정을 형성하기 어렵기 때문에 주로 유연격자를 통해 연결되어 있는 SCLCP들이 주로 연구되어 왔다[1-6]. 유연성이 큰 골격사슬로 되어 있는 SCLCP는 사슬의 낮은 강직성으

로 인하여 유동성이 커지고, 낮은 열전이 온도를 나타내게 되므로, 고분자 화합물이 가지는 기계적 물성과 저분자량 액정화합물의 액정거동을 동시에 나타낼 수 있다. 주로 많이 연구되어 온 고분자의 골격사슬로는 폴리실록산, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리옥세테인 등을 들 수 있다[7]. 또한, SCLCP에 액정성과 기능성을 부여하기 위해서는 기능성 작용기를 갖는 메소젠 단위가 사용되어야 한다. 기능성 구조를 갖는 단위체들[8,9] 중, 아조벤젠의 경우, 특정 파장의 자외선과 가시광선에 의해 이성질화되어 *trans*와 *cis*의 구조를 갖게 된다. *Trans*-구조의 아조벤젠은 쌍극자 모멘트 0.5 D, 벤젠고리 간의 길이 9.0 Å 인 선형으로 액정형성에 유리한 메소젠 구조를 하고, 파장 365 nm의 자외선에 의해 생성되는 *cis*-구조는 쌍극자 모멘트 3.0 D, 지름 5.5 Å 정도의 원형으로 액정형성에 불리한 비메소젠 구조를 하게 된다[10]. 아조벤젠기의 이러한 광학적 성질을 이용하여 광 스위치 소자, 광학 정보 저장 장치, 스마트 섬유

† 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

등 다양한 광학 분야에서의 응용을 위하여 연구들이 진행되어 오고 있다[11-18].

또한, 분자 내에 카이랄 구조를 갖는 콜레스테릭 액정(cholesteric liquid crystal, CLC) 화합물은 일정한 주기의 나선구조를 갖는 메소젠기의 배열이 온도, 압력, 자기장 등과 같은 외부 자극에 민감하게 반응하는 물리적인 현상을 이용하며 다양한 광학분야의 재료로서의 응용이 확대되고 있다[19-22]. 그러나 CLC는 온도변화에 따른 액정상에서의 구조적으로 안정성이 확보되기 어렵기 때문에 일정한 반사특성을 요구하는 일부 광학분야에서는 응용에 한계가 있다. 이를 해결하는 방안으로 고온에서 CLC의 액정상을 형성시키고, 급속 냉각시키거나, 반응성 CLC를 이용하여 CLC 분자들의 배향된 액정상에 자외선을 조사하여 경화시키면 상온에서 CLC의 고정된 광학특성을 이용할 수 있게 된다. 이 경우, 액정의 유동성이 사라지며 상당한 구조적 안정성을 확보할 수 있다[23].

본 연구에서는 SCLCP의 메소젠기로서 광감성 구조인 아조벤젠기와 콜레스테릭 액정 유도기로서 콜레스테릴기를 갖는 단위체를 합성하고, 각 단위체들의 조성비가 다른 SCLCP들을 합성하고, 이들의 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에서 사용된 시약으로는 4-아미노벤조나이트릴, 1,6-다이브로모헥세인, 다이에틸 2,5-다이하이드록시테레프탈레이트, 1,6-헥세인 다이올, 다이아이소프로필 아조다이카르복실레이트(DIAD)는 Aldrich 사 제품을, 테트라-*n*-부틸암모늄 브로마이드(TBAB), *p*-톨루엔설포닐 클로라이드, 4-다이메틸아미노피리딘(DMAP), 트리페닐포스핀(PPh₃)은 TCI 사 제품을, 페놀은 Junsei 사 제품을 사용하였다. 합성 시 증축합축매로 사용된 피리딘과 싸이오닐 클로라이드는 각각의 정제방법[24]을 이용하여 정제 후 사용하였다.

2.2. 화합물의 합성

본 연구에서 합성된 화합물들은 다음과 같은 방식으로 명명하였다. 단위체로 사용된, 아조벤젠기를 포함하는 화합물 2,5-bis(6-(4,4'-cyanoazobenzene)hexyloxy)terephthalic acid는 M-Az로, 콜레스테릴기를 포함하는 화합물 2,5-bis(6-(cholesteryloxy)hexyloxy)terephthalic acid는 M-Ch로 명명하였다. 액정고분자는 SP-AxCy로 표기하였는데, 여기서 A와 C는 아조벤젠기와 콜레스테릴기를, x와 y는 공중합 시 아조벤젠과 콜레스테릴 화합물의 조성비를 각각 나타낸다. Figures 1~3은 단위체의 합성 경로와 고분자의 합성반응식을, Table 1에는 고분자 합성으로 얻어진 수득률과 합성에 사용된 단위체의 조성을 나타내었다. 합성된 화합물들 중, Azo-OH, Azo-Br, Chol-T는 알려진 화합물로서 이들의 합성방법[25-27]에 대한 기술은 생략하였다. 고분자의 합성은 직접중축합(direct polycondensation) 방법[28]을 이용하였으며, 모두 동일한 방법으로 수행되었기 때문에 본 논문에서는 SP-A5C5의 방법을 예로 들어 기술하였다.

2.2.1. 단위체의 합성

1) Diethyl 2,5-bis(6-(4,4'-cyanoazobenzene)hexyloxy)terephthalate (Azo-DE)

냉각기가 장착된 300 mL 반응기에 4-[(6-브로모헥실)옥시]-4'-사이아노아조벤젠 (Azo-Br) 10.0 g (2.59×10^{-2} mol), 다이에틸 2,5-다이하

이드록시테레프탈레이트 3.13 g (1.23×10^{-2} mol), K₂CO₃ 10.2 g (7.39×10^{-2} mol), TBAB 0.24 g (0.74×10^{-3} mol)을 아세톤 140 mL와 함께 넣고 24 h 동안 환류, 반응시킨 후, 반응물을 증류수에 부어 고체생성물을 석출시키고 증류수로 수회 세척한 후 건조시킨다. 건조된 생성물을 DCM/메탄올 혼합용매로 재결정하였다(수득률: 77%).

2) 2,5-Bis(6-(4,4'-cyanoazobenzene)hexyloxy)terephthalic acid (M-Az)

냉각기가 장착된 300 mL 반응기에 Azo-DE 10.0 g (1.16×10^{-2} mol)을 넣고 테트라하이드로퓨란(THF) 200 mL에 용해시킨다. 다른 용기에 KOH 9.02 g (1.61×10^{-1} mol)을 증류수/에탄올(= 10 mL/10 mL) 용액에 용해시킨 후, 반응기 내로 천천히 떨어뜨리고 24 h 동안 환류시킨다. 이후, 반응물을 염산으로 산성화시키고 석출된 생성물을 증류수로 수회 세척한 후 건조시킨다. 건조된 생성물을 다이클로로메테인(DCM)/다이메틸포름아미드(DMF) 혼합용매로 재결정하였다(수득률 90%).

3) 6-Cholesteryloxyhexanol (Chol-OH)

드롭핑 펀넬이 장착된 300 mL 반응기에 콜레스테릴 토실레이트(Chol-T) 10.0 g (1.85×10^{-1} mol)을 넣고 1,4-다이옥산 80 mL에 용해시킨다. 다른 용기에 1,6-헥세인다이올 21.85 g (1.85×10^{-1} mol)을 넣고 1,4-다이옥산 120 mL에 용해시킨 후 반응기 내로 천천히 떨어뜨리고 24 h 동안 환류, 반응시킨다. 반응 후 1,4-다이옥산을 감압 제거하고, 생성물을 DCM에 용해시킨 후 증류수와 NaHCO₃ 수용액, 증류수 순으로 세척하고 생성물을 아세톤으로 재결정하였다(수득률 64%).

4) Diethyl 2,5-bis(6-(cholesteryloxy)hexyloxy)terephthalate (Chol-DE)

드롭핑 펀넬이 장착된 300 mL 반응기에 6-콜레스테릴옥시헥세인(Chol-OH)을 9.0 g (1.85×10^{-2} mol), 다이에틸 2,5-다이하이드록시테레프탈레이트 2.14 g (8.40×10^{-3} mol), 트리페닐포스핀(PPh₃) 6.61 g (2.52×10^{-2} mol)을 THF 40 mL와 함께 넣고 용해시킨 후, 얼음중탕을 이용하여 반응물의 온도를 0 °C로 맞춘다. 다른 용기에 다이아이소프로필 아조다이카르복실레이트(DIAD) 5.10 g (2.52×10^{-2} mol)을 THF 60 mL에 용해시킨 용액을 반응물을 교반하며 반응기 내로 천천히 떨어뜨리고 0 °C에서 3 h, 상온에서 12 h 동안 반응시킨다. 반응 후, 용매를 감압 제거하고 아세톤으로 재결정하였다(수득률 61%).

5) 2,5-Bis(6-(cholesteryloxy)hexyloxy)terephthalic acid (M-Ch)

냉각기가 장착된 300 mL 반응기에 Chol-DE 4.0 g (3.36×10^{-3} mol)을 넣고 THF 100 mL에 용해시킨다. 또 다른 용기에 KOH 2.64 g (4.70×10^{-2} mol)을 증류수/에탄올(= 10 mL/10 mL)에 용해시킨 용액을 반응물을 교반하며 반응기 내로 천천히 떨어뜨리고 24 h 동안 환류시킨다. 이후, 반응물은 염산으로 산성화되고 석출된 생성물을 증류수로 수회 세척한 후 건조시켜 THF로 재결정하였다(수득률 54%).

2.2.2. 액정고분자의 합성

드롭핑 펀넬이 장착된 100 mL 반응기에 SOCl₂ 1.5 g (1.27×10^{-2} mol)을 넣고 얼음중탕기를 사용하여 온도를 0 °C로 맞추고 서서히 교반시킨다. 드롭핑 펀넬을 이용하여 피리딘 5 mL를 반응기 내로 천천히 가하고 20 min 동안 반응시킨 후 얼음중탕기를 제거한다. 다른 용기에 M-Ch 3.0 g (2.6×10^{-3} mol), M-Az 2.1 g (2.6×10^{-3} mol), 1,6-헥세

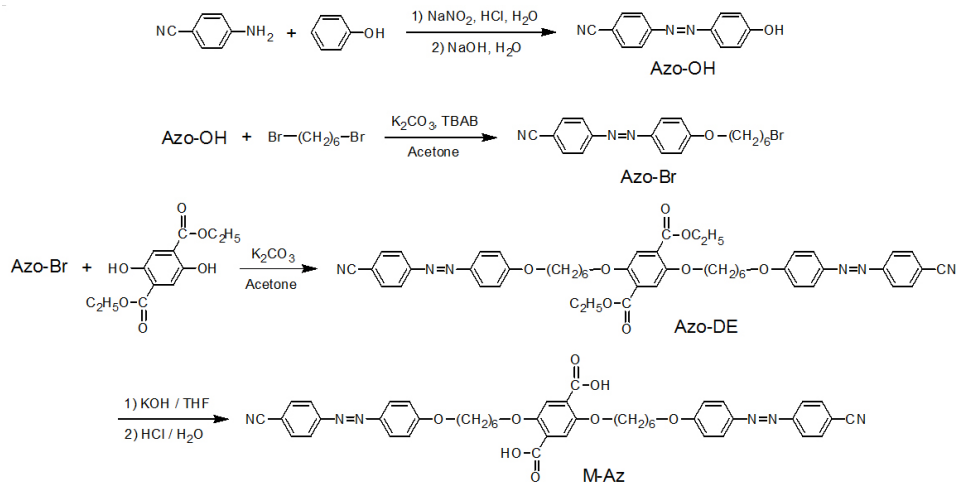


Figure 1. Synthesis routes of monomer M-Az.

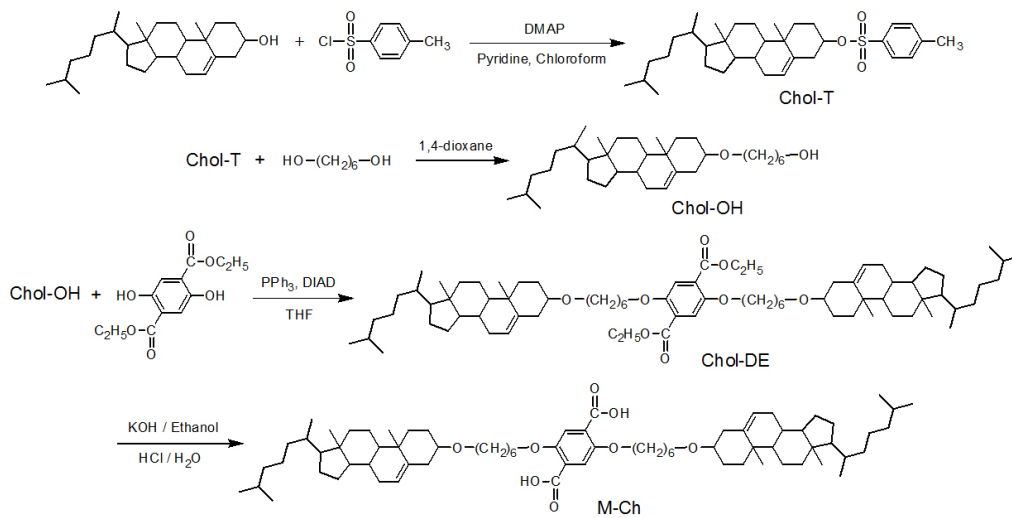


Figure 2. Synthesis routes of monomer M-Ch.

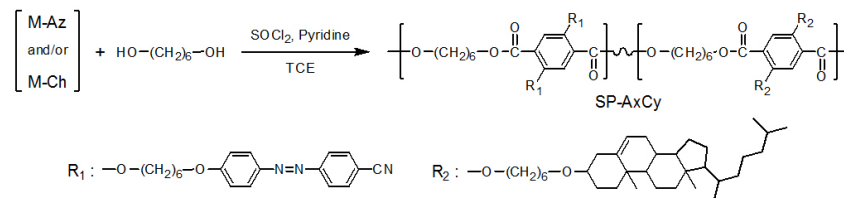


Figure 3. Scheme for polymerization.

Table 1. Yield, and Composition of the Monomers Used in the Polymerization

Polymers	1,6-Hexanediol (mol%)	M-Az (mol%)	M-Ch (mol%)	Yield (%)
SP-A0C10	100	0	100	85
SP-A3C7	100	30	70	79
SP-A5C5	100	50	50	72
SP-A7C3	100	70	30	76
SP-A10C0	100	100	0	88

인다이올 0.6 g (5.3×10^{-3} mol)을 피리딘/TCE (= 10 mL/20 mL) 혼합용매에 용해하고 드롭핑 편벨을 이용하여 반응기 내로 천천히 가하고 80 °C에서 24 h 동안 반응시킨다. 반응 후, 생성물을 메탄올에 부어 석출시키고 메탄올과 증류수로 수차례 세척하고 진공건조기에서 건조하였다.

2.3. 기기 및 화합물의 특성분석

합성된 화합물들의 특성분석에 이용된 기기로 화합물의 구조 분석은 적외선분광기(FT-IR, Perkin Elmer Spectrum 1000)와 ¹H-핵자기공명분광기(¹H-NMR, JEOL JNM-AL 300)를, 열분석은 시차주사열량계(DSC, TA DSC Q20)와 열중량분석기(TGA, TA TGA Q50)를 이용

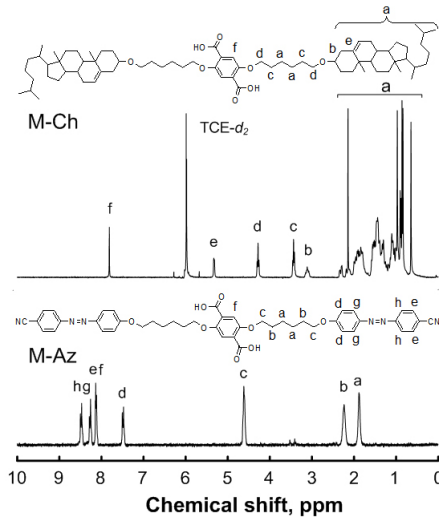


Figure 4. $^1\text{H-NMR}$ spectra of M-Az (TFA- d) and M-Ch (TCE- d_2).

하였으며, 액정성 확인은 가열판(Linkam TP 92)이 장착된 편광현미경(POM, Olympus BX41)과 용융점 측정기(Fisher Scientific Co.)를 이용하였다.

FT-IR 측정은 고체상태의 시료를 KBr 방법을 이용하여 $400\sim 4,000\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 스펙트라를 얻었으며, $^1\text{H-NMR}$ 의 측정은 용매로 trifluoroacetic acid- d (TFA- d) 또는 tetrachloroethane- d_2 (TCE- d_2)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 합성된 고분자의 용해성은 다양한 유기용매를 사용하여 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 와 가열시의 용해성 여부를 조사하였고, 고유점성도는 Ubbelohde 모세관 점도계를 이용하여 고분자를 1,1,2,2-테트라클로로에테인(TCE)에 0.2 g/dL 농도가 되도록 용액을 제조하여 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 의 항온수조에서 측정하였다. DSC 측정은 질소분위기에서 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 의 가열과 냉각속도로 수행하였으며, TGA 측정은 질소분위기에서 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 의 속도로 상온에서 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 수행하였다. 액정성 조사는 가열판이 장착된 POM을 이용하여 50배율로 관찰하였으며, 보조수단으로서 mp 측정기를 이용하여 stiro-palescence의 유무와 세기를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단위체의 특성

3.1.1. 단위체의 구조 확인

단위체인 M-Az와 M-Ch의 합성 확인을 위한 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라의 분석 결과는 다음과 같으며, Figure 4에 단위체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라를 나타내었다.

FT-IR 스펙트라(ν_{max} , cm^{-1})의 분석 결과, 단위체 M-Az의 경우, $3,406\sim 2,571$ (OH, carboxyl), $2,942$ (C-H), $2,228$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), $1,701$ ($\text{C}=\text{O}$, carboxyl), $1,600$ ($\text{C}=\text{C}$, CN substituted Ar), $1,419$ ($\text{N}=\text{N}$), 단위체 M-Ch의 경우, $3,326\sim 2,255$ (OH, carboxyl), $2,937$ (C-H), $1,702$ ($\text{C}=\text{O}$, carboxyl), $1,112$ (C- CH_3), 971 ($>\text{C}=\text{C}$, cholesteryl)에서 각각의 특성 피이크가 확인되었으며, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라(ppm)의 분석 결과, 단위체 M-Az (TFA- d)의 경우, $8.2\sim 8.1$ (N-HAr), 7.9 (ArH-CN, O-ArH-carboxyl), 7.2 (O-HAr), 4.4 (O- CH_2), 2.0 (O-C- CH_2), 1.6 (C- CH_2 -C), 단위체 M-Ch (TCE- d_2)의 경우, 7.8 (O-ArH-carboxyl), 5.3 (C=CH, cholesteryl), 4.3 (O- CH_2), 3.4 (O-C- CH_2), 3.1 (O-CH<, cholesteryl), $0.6\sim 1.9$ (CH_2 , cholesteryl)에서 각 분자 내의 프로톤들에 해당하는 피이크의 위치와 적

Table 2. Phase Transition Temperatures of Compounds

Compounds	Scan	Phase transition temp., $^\circ\text{C}$ (ΔH_m , J/g)
M-Az	Heat	K 213(61) I
	Cool	I 191(9) N 168(39) K
M-Ch	Heat	K 167(14) Sm 179(12) Ch 187(5) I
	Cool	I 185(10) Ch 148(26)

Abbreviation: K, crystalline; N, nematic; Sm, smectic; Ch, cholesteric; I, isotropic phase

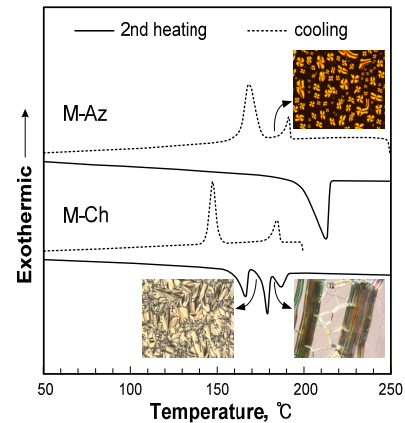


Figure 5. DSC thermograms and polarized optical micrographs of monomers.

분비가 잘 일치함을 확인하였다.

3.1.2. 단위체의 열적 특성 및 액정성

Figure 5는 단위체 화합물 M-Az와 M-Ch의 DSC 열곡선과 액정상 texture를 보여 주었으며, Table 2는 DSC 측정과 POM 관찰로부터 얻어진 결과들을 정리하여 나타내었다. M-Az는 가열 시에 $213\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 고체로부터 등방성 용융전이를 보였고, 냉각 시에 등방성 용융체에서 droplet texture의 네마틱상을 나타내는 단방성 액정화합물이었다. M-Ch는 양방성 액정화합물이었으며, 가열시 $167\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 fan-like texture의 스멕틱상과 oily streak texture의 콜레스테릭상을 나타내었으며, 냉각시에는 콜레스테릭상만을 나타내는 액정화합물임을 확인하였다.

3.2. 액정고분자의 특성

3.2.1. 구조 확인

Figure 6은 합성된 액정고분자들 중, 단독중합체인 SP-A10C0와 SP-A0C10, 공중합체인 SP-A5C5의 FT-IR 스펙트라를 나타내었다. 공중합체의 경우 유사한 스펙트라를 나타내었기 때문에 대표적으로 SP-A5C5의 스펙트럼만을 보여주었으며, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라의 경우, 분석 결과만을 정리하였다.

IR 스펙트라(ν_{max} , cm^{-1})의 분석 결과, 고분자 합성에 사용된 단위체의 작용기인 $3,400$ (OH)과 $1,690$ ($\text{C}=\text{O}$, carboxyl)의 피이크가 사라지고, $1,734$ ($\text{C}=\text{O}$, ester) 피이크를 보임으로써 고분자의 합성을 확인할 수 있었다. 중합에 사용된 단위체 M-Az의 함량이 증가함에 따라 $2,226$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), $1,591$ ($\text{C}=\text{C}$, CN substituted Ar), $1,444$ ($\text{N}=\text{N}$)와 $1,138$ (R-O-Ar, ether) 피이크가 증가하고 M-Ch의 함량이 증가함에 따라 $2,900$ (C-H)와 962 ($\text{C}=\text{C}$, cholesteryl) 피이크가 증가한 것을 확인할 수 있었다.

Table 3. Inherent Viscosity and Solubility Test of Polymers

Polymers	η_{inh}^a (dL/g)	Solubility ^b							
		CHCl ₃	TCE	THF	DMF	Pyridine	DMAc	DMSO	NMP
SP-A0C10	0.35	○	○	○	△	△	△	×	△
SP-A3C7	0.32	○	○	○	×	△	△	×	△
SP-A5C5	0.36	○	○	○	×	△	△	×	△
SP-A7C3	0.38	○	○	○	×	○	△	×	△
SP-A10C0	0.33	○	○	△	×	○	△	△	○

^a Inherent viscosities were measured at a concentration of 0.2 g/dL in TCE at 30 °C, ^b ○: soluble at 30 °C; △: soluble in hot solvent; ×: insoluble

Table 4. DSC and TGA Data of Polymers

Polymers	T _g (°C)	T _{LC} ^a (°C)	Ti ^a (°C)	T _{d-1st} ^b (°C)	Weight loss ^c (wt%)	T _{d-max} (°C)	Residue ^d (wt%)
SP-A0C10	55	91	200	-	-	405	1.7
SP-A3C7	49	127	191	272	4	395	2.9
SP-A5C5	65	145	205	285	9	394	8.5
SP-A7C3	71	130	197	321	23	399	11.8
SP-A10C0	50	153	200	346	33	336	20.0

^a The values were observed by POM, ^b 1st degradation temperature, ^c Weight loss during 1st degradation, ^d Weight percent of residue at 700 °C

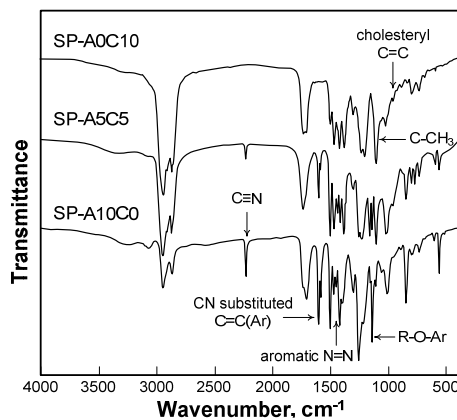


Figure 6. FT-IR spectra of polymers.

¹H-NMR의 스펙트라(TFA-d 또는 TCE-d₂, ppm)의 분석 결과, 콜레스테릴기를 갖는 고분자들의 경우, 0.6~2.5 (CH, CH₂, CH₃), 3.1 (O-CH<, cholesteryl), 3.5 (O-CH₂), 4.1 (O-C-CH₂), 5.3 (C=CH, cholesteryl), 8.0 (O-ArH-CO)에서 특성 피크들이 확인되었으며, 아조벤젠기를 갖는 고분자들의 경우, 1.6 (C-CH₂-C), 2.1 (O-C-CH₂), 4.5 (O-CH₂), 7.4 (O-HAr), 8.1 (ArH-CN, O-ArH-CO), 8.2-8.4 (N-HAr)의 피크를 확인할 수 있었다.

3.2.2. 점성도 및 용해도

Table 3은 액정고분자의 고유점성도와 유기용매에 대한 용해도를 조사한 결과이다. 합성된 고분자들은 비극성 용매에 잘 용해되는 것을 확인하였으며, 극성 용매 내에서는 아조벤젠기의 함량이 많은 고분자들이 비교적 용해성이 더 좋은 것으로 조사되었다. 그리고 측정된 액정고분자들의 고유점성도는 0.32~0.38 dL/g의 값으로 비교적 낮은 분자량의 고분자들이 중합되었을 것으로 예상된다.

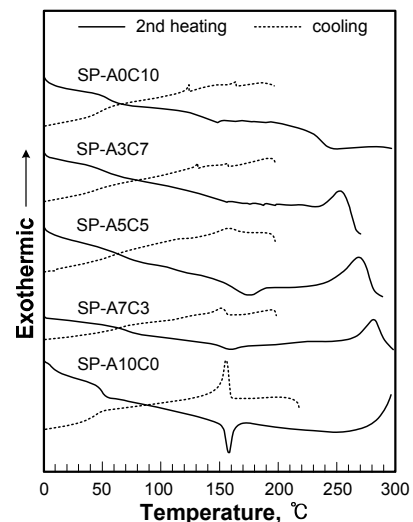


Figure 7. DSC thermograms of polymers at scanning rate of 10 °C/min under nitrogen.

3.2.3. 열적 특성

Figure 7은 합성된 액정고분자들의 DSC 열곡선을, Figures 8과 9는 TGA와 DTG 열곡선을 나타내었으며, Table 4는 측정된 열분석 결과의 값들을 정리한 것이다. 합성된 고분자들은 부피가 큰 결사슬로 인하여 아조벤젠기만을 갖는 고분자 SP-A10C0를 제외한 고분자들은 무정형이거나 매우 낮은 결정성을 나타냈으며, 이 때문에, 고분자들의 액정상으로서의 전이온도(T_{LC})는 POM의 관찰로부터 결정되었다. 액정상으로서의 전이온도는 분자 내에 아조벤젠기의 함량이 많을수록, 콜레스테릴기의 함량이 적을수록 높아지는 경향을 보였는데, 이는 결사슬에 결합되어 있는 두 종류의 메소젠기의 구조적인 특징에 기인하는 것으로 별다른 콜레스테릴기를 갖는 결사슬에 비해 *trans*-구조의 아조벤젠기를 갖는 결사슬은 상호간 조밀한 팩킹에 의한 큰 분자간력 때문

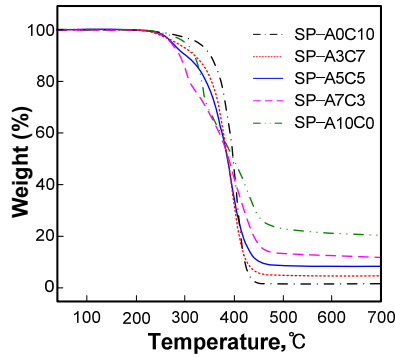


Figure 8. TGA thermograms of polymers.

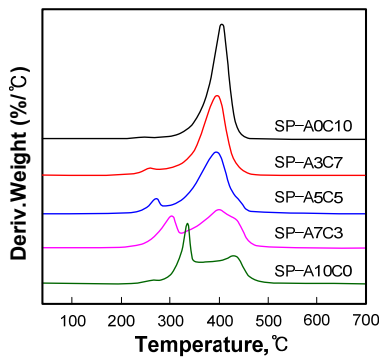


Figure 9. DTG curves of polymers.

인 것으로 보인다.

합성된 고분자의 열안정성을 조사하기 위하여 측정된 TGA 열곡선과 이로부터 얻어진 DTG 곡선에 의하면 콜레스테릴기만을 갖는 고분자인 SP-A0C10을 제외한 나머지 고분자들은 2단계 또는 3단계의 분해곡선을 나타내었다. 이들 중, 낮은 온도에서의 분해곡선은 분자 내의 아조기의 분해로 보이며, 아조기의 함량이 높은 고분자일수록 1차 분해 완료시 무게 손실이 크게 나타났으며, 1차 분해 온도(T_{d-1st})는 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 아조벤젠기를 갖는 결사슬의 함량이 높을수록 사슬 간 더 큰 인력으로 콤팩트되어 있기 때문으로 판단된다. 또한, 최대분해온도(T_{d-max}) 역시 같은 경향성을 나타내었으며 700 °C에서의 잔여율은 1.7~20.0 wt%로써 아조벤젠기의 함량이 많은 고분자일수록 더 큰 값을 나타내었는데, 이는 분자 내의 방향족 환 구조의 증가에 따른 char 생성량이 많아진 결과이다.

3.2.4. 액정성

POM과 mp 측정기를 이용하여 고분자들의 액정성을 확인해 본 결과, 모든 고분자들은 가열과 냉각 시 액정성을 나타내는 양방성 액정이었으며, 콜레스테릴 화합물의 함량이 증가할수록 stiro-palescence의 세기가 점차 약하게 관찰되는 것으로부터 고분자들의 액정성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 결사슬로서 연결되어 있는 벌기한 콜레스테릴기의 증가로 인하여 분자 상호간 인력이 감소되고, 사슬의 움직임이 제한받기 때문에 상대적으로 액정 형성이 더 어려워지게 되는 것으로 판단되어 진다. Figure 10은 합성된 액정고분자들의 POM 상에서 관찰된 액정상의 texture로써 Figure 10의 (a)~(d)는 각각 콜레스테릭상의 grandjean, oily streak, broken focal-conic texture, oily streak를, (e)는 네마틱상의 droplet texture를 보였다. 이로부터 콜레스테릭

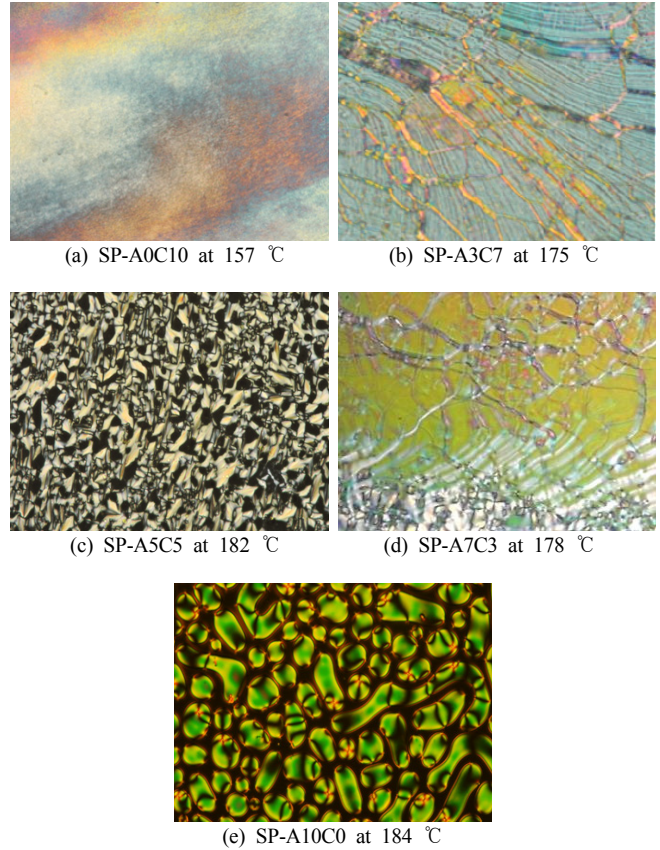


Figure 10. Polarized optical micrographs of polymers (magnification 50×).

결사슬을 갖는 고분자들은 모두 콜레스테릭상을, 아조벤젠 결사슬을 갖는 고분자 SP-A10C0는 네마틱 액정상임을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 메소젠기로서 아조벤젠기와 콜레스테릴기를 포함하는 단위체 화합물 M-Az와 M-Ch를 합성하고, 이들을 사용하여 결사슬 액정고분자들을 합성하였다.

고분자의 단위체로 사용된 메소젠 화합물인 M-Az와 M-Ch는 분자량이 각각 760.96과 1,135.92 g/mol로 분자량이 비교적 큰 저분자 화합물로서 다단계의 합성과정을 거쳐 얻어졌다. 이들 중, M-Az는 단방성 액정으로 네마틱상을, M-Ch는 양방성 액정으로 스펙타상과 콜레스테릭상을 나타냈다. 이들 단위체들로부터 합성된 고분자들은 0.32~0.38 dL/g의 고유점성도를 갖는 낮은 분자량의 고분자였으며, 고분자 결사슬의 벌기한 구조로 인하여 아조벤젠기만을 갖는 고분자 SP-A10C0를 제외한 나머지 고분자들은 비결정성이거나 아주 낮은 결정성을 나타냈다. POM에 의하여 관찰된 고분자들의 액정상으로서의 전이온도는 고분자 내의 아조벤젠기의 함량이 증가함에 따라 높게 나타났는데, 이는 trans-구조를 갖는 아조벤젠기의 선형성과 극성으로 인한 이들 간의 높은 충진율과 분자간력 때문인 것으로 판단된다. 합성된 고분자들은 모두 양방성 액정성을 나타냈고, 결사슬에 아조벤젠기만을 갖는 단독고분자 SP-A10C0는 네마틱 액정상을 보였으며, 콜레스테릴기를 포함하는 고분자들은 모두 콜레스테릭상을 나타냈다. 이로써, 고분자 결사슬의 콜레스테릴기는 콜레스테릭 액정상 유도체로서의 역할

을 하였음을 알 수 있었다. 그러나 콜레스테릴기의 벌키성으로 인하여 액정고분자의 액정성은 감소되는 것으로 확인되었다.

References

- H. Finkelmann, M. Happ, M. Portugal, and H. Ringsdorf, Liquid crystalline polymers with biphenyl moieties as mesogenic group, *Makromol. Chem.*, **179**, 2541-2544 (1978).
- F. Cser, Nematic polymers and related structures, *J. Phys. Colloq.*, **40**, C3-459-C3-470 (1979).
- J. Horváth, K. Nyitrai, F. Cser, and G. Hardy, Polymerization in liquid crystal - XVII. Effect of flexible substituents in the mesogenic side-chain on the behaviour of mesogenic polymers, *Eur. Polym. J.*, **21**, 251-257 (1985).
- V. Frosini, G. Levita, D. Lupinacci, and P. L. Magagnini, Mesophase formation in polymers with anisometric side - groups in relation to their chemical and stereochemical structure, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **66**, 21-36 (1981).
- S. Y. Jeong and Y. D. Ma, Thermotropic liquid crystalline behavior of poly[1-{4-(4'-nitrophenylazo)phenoxy}carbonylalkanoxy]ethylene)s, *Polymer(Korea)*, **32**, 489-496 (2008).
- S. Y. Jeong and Y. D. Ma, Thermotropic liquid crystalline behavior of [4-{4'-(nitrophenylazo)phenoxy}carbonyl]alkanated celluloses, *Polymer(Korea)*, **33**, 58-66 (2009).
- T. Ganicz and W. Stańczyk, Side-chain liquid crystal polymers (SCLCP): Methods and materials. An overview, *Materials*, **2**, 95-128 (2009).
- Y. Tian, E. Akiyama, Y. Nagase, A. Kanazawa, O. Tsutsumi, and T. Ikeda, Liquid crystalline coumarin polymers, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1640-1652 (2000).
- H. Kihara and N. Tamaoki, In situ photochemical conversion from cinnamoyl-functionalized liquid-crystalline monomers to liquid-crystalline dimers, *Liq. Cryst.*, **34**, 1337-1347 (2007).
- H. J. Kim, Effect of the position of azobenzene moiety on the light-driven anisotropic actuating behavior of polyvinylalcohol polymer blend films, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 65-70 (2012).
- A. V. Bogdanov and A. K. Vorobiev, Photo-orientation of azobenzene-containing liquid-crystalline materials by means of domain structure rearrangement, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 13936-13945 (2013).
- M. R. Karim, M. R. K. Sheikh, R. Yahya, N. M. Salleh, and A. D. Azzahari, Synthesis of polymerizable liquid crystalline monomers and their side chain liquid crystalline polymers bearing azo-ester linked benzothiazole mesogen, *Colloid Polym. Sci.*, **293**, 1923-1935 (2015).
- J. R. Park, S. J. Gu, D. S. Yoon, M. S. Bang, and J. K. Choi, Synthesis and properties of symmetrical di-azomesogenic liquid crystal compounds with terminal substituents, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 698-705 (2015).
- J. R. Park, K. Y. Cho, and M. S. Bang, Synthesis and properties of unsymmetrical dimesogenic liquid crystal compounds containing lateral substituent, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 280-286 (2015).
- S. Alazaroaie, V. Toader, I. Carlescu, K. Kazmierski, D. Scutaru, N. Hurduc, and C. I. Simionescu, Liquid crystalline polymers 14. Synthesis and thermal behaviour of some polyethers containing azo-mesogens, *Eur. Polym. J.*, **39**, 1333-1339 (2003).
- N. Hosono, T. Kajitani, T. Fukushima, K. Ito, S. Sasaki, M. Takata, and T. Aida, Large-area three-dimensional molecular ordering of a polymer brush by one-step processing, *Science*, **330**, 808-811 (2010).
- C. J. Barrett, J. I. Mamiya, K. G. Yager, and T. Ikeda, Photo-mechanical effects in azobenzene-containing soft materials, *Soft Matter*, **3**, 1205-1320 (2007).
- N. Tamaoki, Y. Aoki, M. Moriyama, and M. Kidowaki, Photochemical phase transition and molecular realignment of glass-forming liquid crystals containing cholesterol/azobenzene dimesogenic compounds, *Chem. Mater.*, **15**, 719-726 (2003).
- L. V. D. Werff, I. L. Kyratzis, A. Robinson, R. Cranston, G. Peeters, M. O'Shea, and L. Nichols, Thermochromic composite fibres containing liquid crystals formed via melt extrusion, *J. Mater. Sci.*, **48**, 5005-5011 (2013).
- I. Nishiyama, T. Yamamoto, J. Yamamoto, J. W. Goodby, and H. Yokoyama, Achiral non-branched rod-shaped liquid crystals showing anticlinic smectic phase, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1868-1876 (2003).
- M. R. Meadows, M. A. Handschy, and N. A. Clark, Electro-optic switching using total internal reflection by a ferroelectric liquid crystal, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1394-1396 (1989).
- M. Kléman, Liquid crystals: The fourth state of matter, *Acta Cryst.*, **A37**, 607-608 (1981).
- I. S. Kim, Characteristics and applications of cholesteric liquid crystals (CLC), in: *Electronic Times*, <http://www.etnews.com/19980324-0084> (1998).
- W. L. F. Armarego and C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed., Elsevier Science, NY, USA (2003).
- Y. S. Gal, S. H. Jin, and S. H. Kim, Synthesis and characterization of ionic polyacetylene derivative with azobenzene moieties, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 235-240 (2006).
- S. W. Cha, J. I. Jin, D. C. Kim, and W. C. Zin, Combined type liquid crystalline poly(oxy-1,4-phenyleneoxyterephthaloyl)s bearing cholesterol pendants attached through polymethylene spacers, *Macromolecules*, **34**, 5342-5348 (2001).
- J. Ju, M. L. Huan, N. Wan, H. Qiu, S. Y. Zhou, and B. L. Zhang, Novel cholesterol-based cationic lipids as transfecting agents of DNA for efficient gene delivery, *Int. J. Mol. Sci.*, **16**, 5666-5681 (2015).
- F. Higashi, T. Mashimo, and I. Takahashi, Preparation of aromatic polyesters by direct polycondensation with thionyl chloride in pyridine, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **24**, 91-102 (1986).