

주쇄형이량체액정의 상도와 분자형태

남수용 · 정원식 · *최정병

부경대학교 공과대학 인쇄정보공학과

*인천전문대학 화상매체과

(1998년 7월20일 받음, 1998년 8월25일 최종수정본 받음)

Phase Diagrams of Binary Mixtures Comprising Main-Chain Dimer Liquid Crystals and Molecular Ordering

*Su-Yong Nam · Won-Sik Chung · *Jung-Byung Choi*

Dept. of Graphic Arts Information, Pukyong National University

*Dept. of Imaging Media Technology, Junior College of Inchun

(Received 20 July 1998, in final form 25 August 1998)

Abstract

Main-chain dimer liquid crystals having structures such as $\text{NC}\phi\phi\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}\phi\phi\text{CN}$ (CBA-9,10) and $\text{Br}\phi\phi\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}\phi\phi\text{Br}$ (BrBA-9,10) with $n=9, 10$ were synthesized. CBA-9 and 10 are known to form nematic mesophases. While BrBA-9 does not show any mesophase by microscopic examination, BrBA-10 exhibits mesophases on cooling; transition to a simple fan-shaped texture (A) followed by a mosaic texture (E). For a comparison purpose, a hybrid compound $\text{NC}\phi\phi\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{O}\phi\phi\text{Br}$ (CBrBA-10) was also prepared. Phase diagrams were constructed for binary mixtures comprising BrBA-9/CBA-9, BrBA-10/CBA-10 and CBA-10/CBrBA-10. The eutectic temperature and eutectic composition were calculated from the DSC data using the Schöder-van Laar equation. The results were found to be consistent with those observed. For the CBA-10/BrBA-10 system, the orientational order parameter of CBA-10 was determined in the nematic state by the $^1\text{H-NMR}$ method. The order parameters of the mesogenic core remain almost identical with those of the pure compound when compared at given reduced temperatures T/T_M .

1. 序 論

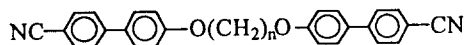
써모트로픽고분자액정은 여러 가지 응용이 기대되고 있기 때문에 지금까지 분자구조가 다른 많은 고분자가 합성되어 각종물성이 보고되고 있다. 한편 이들의 액정고분자는 일반적으로 분자 내에 강직한 메소겐(mesogen)과 유연한 스페이서(spacer)를 병용하고 있어 완전히 강직한 봉상 분자와 유연한 쇠상분자의 중간에 위치하고 있으므로 고분자물성의 입장에서 상당히 중요한 의미를 가진 물질이다. 우리들은 지금까지 이들 물질의 열역학 거동을 분자구조, 분자길이, 콘포메이션 등의 구조요인과 관련된 것을 연구해 왔다. 이와 같은 고분자액정에 관한 물성을 보다 상세하게 검토하기 위해서 분자량 분포 및 글래스 전이온도가 없는 이량체액정을 모델 화합물로서 이용하고 있다.

액정상에서 취할 수 있는 여러 가지 사슬상분자의 스페이서 콘포메이션 해석이 이루어지고 있다. 그 결과 액정상에서 스페이서 콘포메이션은 온도 및 농도에 의존하지 않고 거의 일정하게 유지하고 있다는 것이 보고되었다. 우리들은 카보네이트형 및 에테르형 이량체액정에 대해서 스페이서 콘포메이션 해석을 검토해 본 결과 결합기의 구조에 의존하지 않고 상기의 현상을 알 수 있었다. 일반적으로 봉상분자의 구조와 물성관계를 조사하기 위하여 메소겐의 양단에 여러 가지 치환기를 도입시켜서 검토되고 있다. 단량체액정의 말단치환기 효과에 관한 연구^{1,2)}는 많이 보고되었다. 이량체액정에 대해서는 말단치환기의 종류와 액정상의 안정성에 대해서 아래와 같은 에스테르형³⁾이 보고되어 있다.



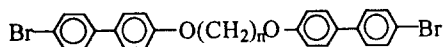
네마틱-등방상전이온도 T_{NI} 는 $X=\text{H}\langle\text{CH}_3\langle\text{Cl}\langle\text{CHO}\langle\text{NO}_2\langle\text{CN}\langle\text{C}_6\text{H}_5$ 의 순서로 상승한다.

본 연구에서 고분자액정의 응용에 있어서 분자의 배향상태가 고분자의 물성에 크게 영향을 미치기 때문에 고분자액정의 모델화합물인 이량체액정으로 말단치환기가 액정분자의 배향에 미치는 영향에 대해서 검토하는 것을 목적으로 하였다. 이것은 액정분자의 콘포메이션 연구에 있어서도 상당히 중요한 것으로 생각된다. 본 연구에서 검토될 이량체액정의 구조와 상전이온도는 다음과 같다.



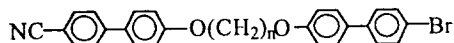
C. 133 .N. 172.5 .I (CBA-9)

C. 164.5 .N. 184.5 .I (CBA-10)



C. 157 .I (BrBA-9)

C.(S_E.178)185 .I (BrBA-10)



C.152 .N.171.5 .I (BrCBA-10)

2. 實 驗

2.1. 시료의 합성

1) Step I : 1-bromo-10-(4-cyanobiphenyl-4'-oxy)decane⁴⁾

4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 7g을 아세톤 159ml에 용해시킨 후, 무수탄산칼륨 24.5g을 첨가하여 환류시켰다. 그 용액중에 1,10-dibromodecane 32g을 아세톤 20ml에 용해시킨 용액을 천천히 적하시켰다. 적하시킨 후에 22시간 환류를 더 하였다. 반응이 완료된 용액에 물을 첨가하여 에테르로 추출한 후에 무수탄산칼륨으로 24시간 건조시켰다. 정제는 클로로포름을 이용하여 칼럼법으로 하였다. 마지막으로 헥산으로 재결정하였는데, 그 수율은 40%이었다.

Step II : 1-(4-bromobiphenyl-4'-oxy)-10-(4-cyanobiphenyl-4'-oxy)decane

Step I에서 얻어진 1-bromo-10-(4-cyanobiphenyl-4'-oxy)decane 2.8g을 아세톤 70ml에 용해시킨 후에 무수탄산칼륨 9.8g, 4-bromo-4'-hydroxybiphenyl 2.28g을 첨가하여 15시간 환류시켰다. 반응용액을 냉각시킨 후, 물 300ml를 첨가하여 석출된 침전물을 여과, 수세, 건조시켰다. 생성물을 클로로포름을 이용하여 칼럼법으로 정제한 후에 클로로포름으로 재결정하였는데, 그 수율은 46%이었다.

2) 1,10-bis(4,4'-cyanobiphenyloxy)decane⁵⁾

4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 1g을 아세톤 25ml에 용해시킨 후에 무수탄산칼륨 3.5g를 첨가하였다. 이 혼합용액에 1,10-bromodecane 0.75g을 첨가하여 18시간 환류시켰다. 반응종료후 반응용액에 물 500ml를 첨가하여 석출된 침전물을 여과, 수세, 건조시켰다. 생성물을 클로로포름을 이용하여 칼럼법으로 정제한 후에 클로로포름과 에탄올의 혼합용액으로 재결정하였는데, 그 수율은 50%이었다.

3) 1,10-bis(4,4'-bromobiphenyloxy)decane

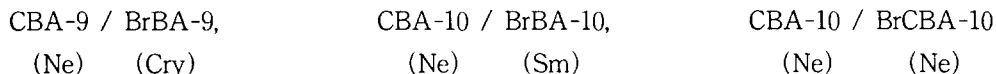
4-bromo-4'-hydroxybiphenyl 1.3g을 아세톤 25ml에 용해시킨 후에 무수탄산칼륨 3.5g을 첨가하였다. 이 혼합용액에 1,10-bromodecane 0.75g를 첨가하여 18시간 환류시켰다. 반응종료 후 반응용액에 물 500ml를 첨가하여 석출된 침전물을 여과, 수세, 건조시켰다. 생성물을 클로로포름을 이용하여 칼럼법으로 정제한 후에 벤젠으로 재결정하였는데, 그 수율은 50%이었다.

4) CBA-10(4-cyano-4'-hydroxybiphenyl), BrBA-10(4-bromo-4'-hydroxybiphenyl)의 중수소 화합물의 합성에 사용한 올소중수소 화합물의 합성법은 문헌⁶⁾의 방법에 의해 합성하였다.

2.2. 측정

합성한 시료의 캐릭터리제이션은 편광현미경, DSC, ^3H -NMR법으로 행하였다. 이들 측정법에 대해서는 문헌⁶⁾의 방법에 의해 합성하였다.

이량체액정 혼합계의 상도는 DSC cooling 측정 결과와 편광현미경의 결과를 비교하여 제작하였다. 그리고 이량체액정의 상도제작시에 조합은 다음과 같다.



3. 結果

CBA-9,10은 에난티오트로픽 네마틱액정을 형성한다는 것이 알려져 있다. 그러나 메소젠 양 말단기를 Br기로 바꾸면(BrBA-10) 모노트로픽 스멕틱액정(S_A, S_E)를 나타내는 것이 보고되었다⁷⁾. 또한 BrBA-9의 경우는 액정상을 나타내지 않는다. 그리고 스페이서 양단의 메소젠을 CN $\phi\phi$ O-기와 다른 한쪽을 Br $\phi\phi$ O-로 치환된 BrCBA-10은 에난티오트로픽 네마틱액정을 나타냈다. DSC 측정으로 얻은 CBA-10 및 BrCBA-10의 열역학량을 <Table 1>에 나타냈다. NI상전이에 따른 엔트로피변화는 양자가 거의 유사하다. 그리고 <Table 2>에는 양 말단을 Br기로 치환된 BrBA-10의 DSC 측정결과를 정리하였다. 즉 이들 화합물은 메소젠말단 구조의 차이에 따라서 네마틱 또는 스멕틱상을 나타낸다.

Table 1. Thermodynamic Data of the Phase Transition for the CBA-10 and BrCBA-10

thermal process	CN transition			NI transition		
	T_m or T_c	ΔH_{CN}	ΔS_{CN}	T_{NI}	ΔH_{NI}	ΔS_{NI}
	°C	kJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹ K ⁻¹	°C	kJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹ K ⁻¹
CBA-10						
heating	164.6	56.06	128.1	184.0	9.20	20.1
cooling	124.8	59.16	147.5	183.0	9.37	20.5
BrCBA-10						
heating	152.0	38.99	91.7	171.5	9.66	21.7
cooling	134.5	39.19	96.2	170.0	10.02	22.6

Table 2. Thermodynamic Data of the Phase Transition for the BrBA-10^{a)}

thermal process	T_{SC} °C	ΔH_{SC} kJ mol ⁻¹	ΔS_{SC} J mol ⁻¹ K ⁻¹	T_{SI} °C	ΔH_{SI} kJ mol ⁻¹	ΔS_{SI} J mol ⁻¹ K ⁻¹
cooling	149.0	46.71	110.6	178.0	25.54	56.6

a) Monotropic liquid crystal: $T_{CI}=185.0$ °C, $\Delta H_{CI}=90.73$ kJ mol⁻¹ $\Delta S_{CI}=198.0$ J mol⁻¹K⁻¹.

말단기간 상호작용에 의해 액정상의 안정성 및 분자배향이 어떤 영향을 받느냐에 대해서 검토하기 위해서 DSC 측정 및 편광현미경에 의해 상도를 작성했다.

CBA-10/BrBA-10으로 이루어진 2성분혼합계의 결과를 Fig.1에 나타냈다. 또한 비교하기 위해서 CBA-9/BrBA-9 및 CBA-10/BrCBA-10에 대해서도 같은 방법으로 상도를 작성하여 Fig.2 및 Fig.3에 나타냈다.

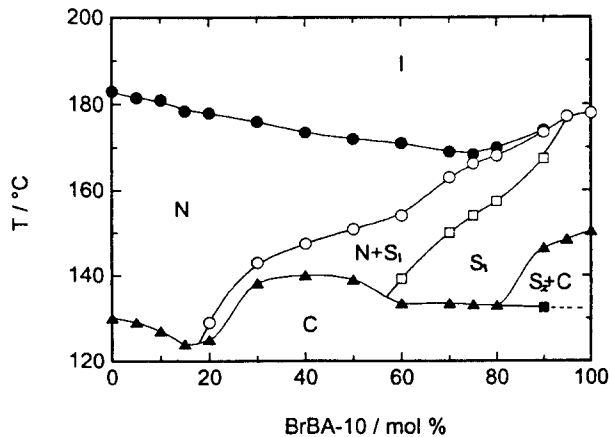


Fig.1. Phase diagram of a mixture CBA-10/BrBA-10.

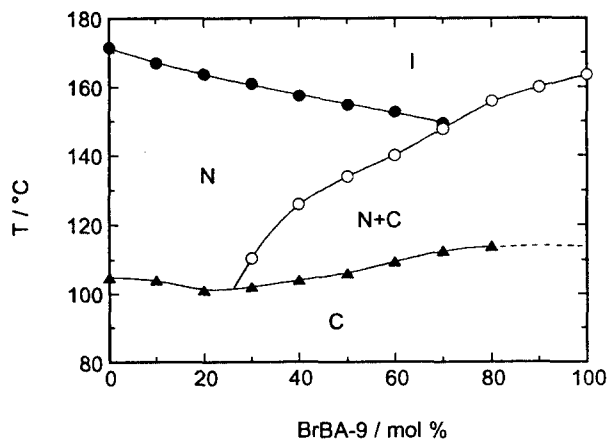


Fig.2. Phase diagram of a mixture CBA-9/BrBA-9.

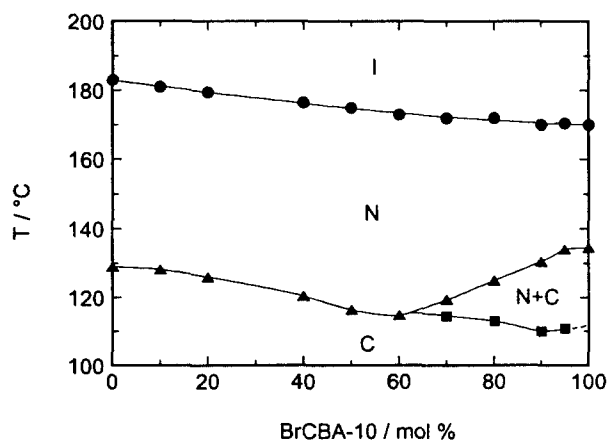


Fig.3. Phase diagram of a mixture CBA-10/BrCBA-10.

CBA-10 및 BrCBA-10의 메소겐부를 각각 중수소화시킨 시료를 사용하여 액정혼합상태(몰비, 50:50%)에 있어서 $^2\text{H-NMR}$ 을 측정하여 얻어진 스펙트럼을 Fig.4에 나타냈다.

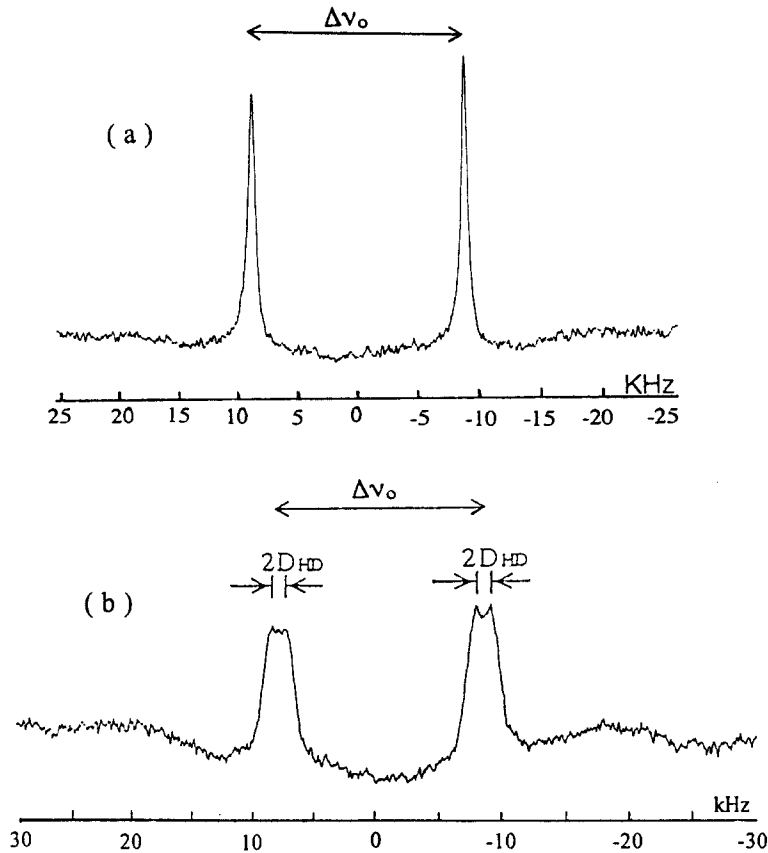


Fig.4. $^2\text{H-NMR}$ spectra observed for (a) CBA-10-d/BrBA-10(50:50mol%) (decoupling) and (b)CBA-10-d/BrBA-10(50:50mol%) (non-decoupling) at 160°C.

4. 考 察

CBA-10/BrBA-10으로 혼합된 경우, BeBA-10이 15%까지는 안정한 네마틱상을 형성하지만, 20% 이상이 되면 저온에서 스멕틱상이 나타나게 된다. 또한 NI상전이점 부근에 있어서 DSC 피크의 폭으로부터 2상 공존영역이 조금은 존재한다는 것을 알 수 있었다. S₁과 S₂의 전이영역에서는 상당히 넓은 온도범위내에서 2상 공존현상이 나타났다. NI전이온도는 BrBA-10의 몰조성이 0에서 75%까지 유연한 감소현상을 나타내고 있다. 2성분 혼합계에 있어서 액정상간의 전이 거동은 일반적으로 Schröder-van Laar식⁽³¹⁾으로 정리되어지는 경우가 많다. 즉

$$\ln X_i = \frac{\Delta H_i}{R \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T} \right)} \quad (1)$$

여기서 X_i , ΔH_i , T_i 는 각각 성분 I의 몰분율, 순수성분 i의 엔탈피, 전이온도를 나타낸다. 단량체네마틱액정의 혼합계에 있어서는 양성분의 화학구조나 크기가 상당히 차이가 있을 경우를 제외하면 대부분 위의 식에 따른다는 것이 잘 알려져 있다. CBA-10/BrBA-10의 혼합계상도 Fig.1에 있어서 N/C 및 N/N+S₁경계곡선은 식(1)에 따른다는 것을 확인하였으며 그 결과를 Fig.5에 나타냈다.

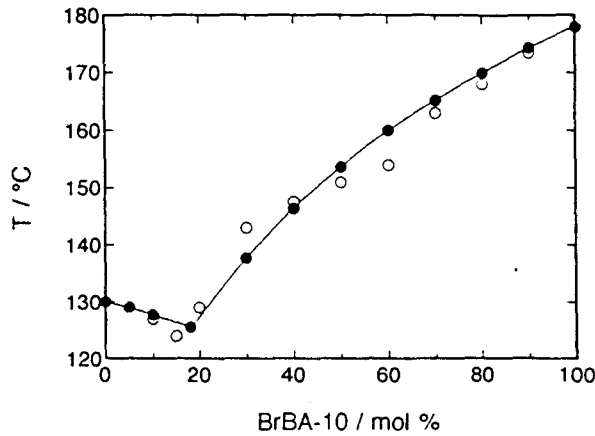


Fig.5. Schröder-van Laar relation for the Phase diagram of CBA-10/BrBA-10: observed(○) and calculated(●).

CBA-9/BrBA-9의 혼합계상도 Fig.2의 경우는 액정/등방성액체의 혼합계에 있어서 양성분의 분자의 형태나 크기가 크게 다를 경우는 NI전이점의 기울기는 크게 된다. 그러나 CBA-9/BrBA-9 혼합계의 NI전이곡선은 유연하게 감소하고 있기 때문에 BrBA-9는 액정상을 형성하는 잠재적인 능력을 가지고 있다고 생각된다. 이 상도중에서 N/C 및 N/N+C의 경계곡선은 식(1)에 따르며 그 결과를 Fig.6에 나타냈다.

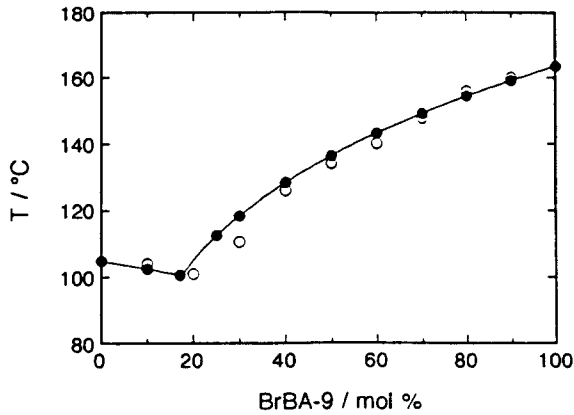


Fig.6. Schröder-van Laar relation for the Phase diagram of CBA-9/BrBA-9: observed(○) and calculated(●).

CBA-10/BrCBA-10의 상도 Fig.3에 대해서도 N/C 및 N/N+C의 경계곡선은 식(1)에 따른다는 것을 확인하였으며, 그 결과를 Fig.7에 나타냈다.

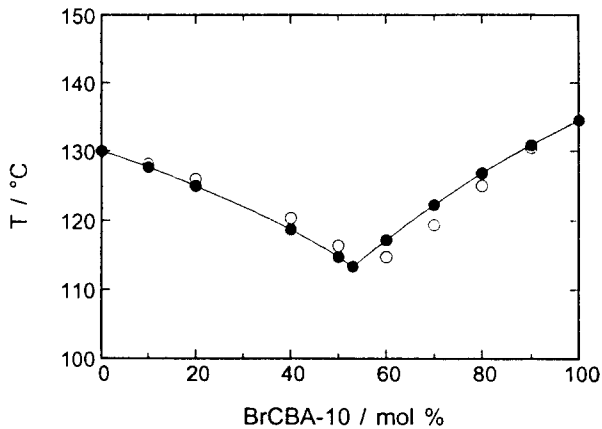


Fig.7. Schröder-Van Laar relation for the phase diagram of a mixture CBA-10/BrCBA-10: observed(○) and calculated(●).

CBA-9/BrBA-9 및 CBA-10/BrCBA-10과 같은 상도는 단량체액정의 혼합계에 있어서 일반으로 전형적인 네마틱액정의 상도이다. CBA-10/BrBA-10의 혼합계에 대해서 혼합상태에 있어서 분자형태를 메소겐중수소화 시료를 이용하여 ¹H-NMR법으로 검토하였다. 상도중에서 가장

넓은 온도범위에서 안정한 네마틱상을 나타내는 몰비 15%(BrBA-10)에 있어서 양성분의 사극자분열폭 $\Delta\nu_0$ (Fig.4(a))의 온도변화를 Fig.8(a)에 나타냈다. 여기에서 중수소화합물에 대해서 화합물명에 -d를 붙여서 구별했다. CBA-10/BrBA-10의 혼합계에 있어서 CBA-10-d의 경우는 네마틱상 모든 영역에서 $\Delta\nu_0$ 를 관측가능했지만, BrBA-10-d를 관측하면 150℃부근에서 스멕틱상과 같은 NMR스펙트럼이 나타나므로 네마틱상의 측정은 불가능했다. 이것은 DSC 측정으로부터 얻어진 상도와 조금 다른 거동이다. 그 이유는 저온측에서 상용성에서 문제가 있기 때문이라고 생각되어 상기의 화합물에 하이브리드(hybrid) 이량체액정인 BrCBA-10을 전체량의 20%를 첨가하여 측정한 결과를 Fig.8(b)에 나타냈다.

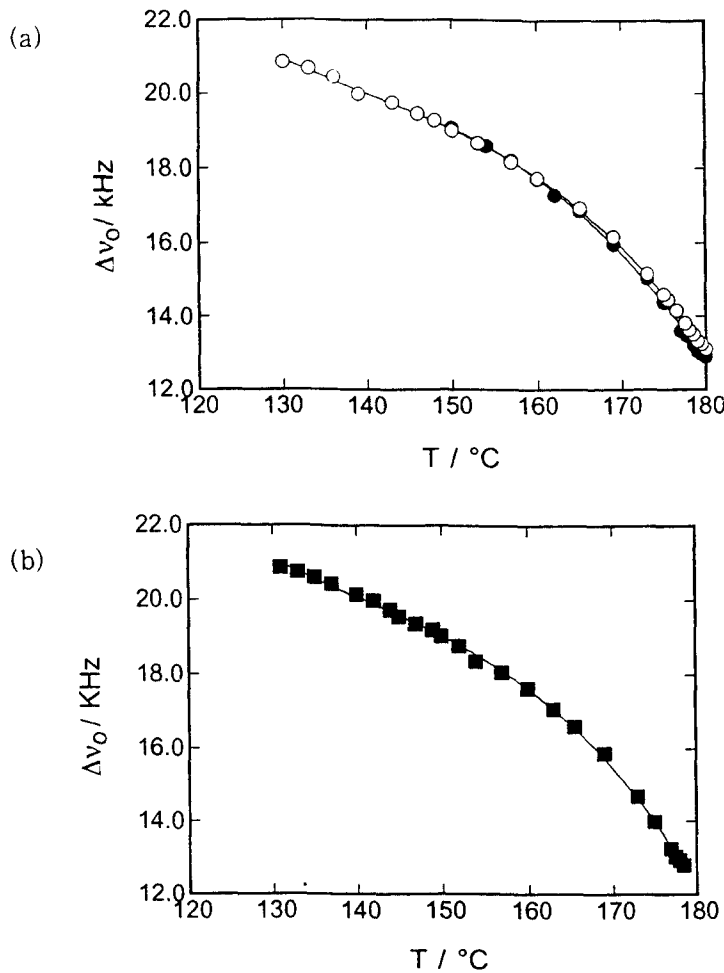


Fig.8. ^2H -NMR spectra observed for (a)CBA-10-d/BrBA-10(\circ), CBA-10/BrBA-10-d (50:50mol%)(\bullet) and (b)CBA-10-d/BrBA-10-d/BrCBA-10(75:5:20mol%)(\blacksquare).

그 결과 CBA-10-d와 마찬가지로 네마틱상의 모든 영역에서 Δv_0 를 관측할 수 있었다. 즉 양 성분의 중간적인 성질을 가진 BrCBA-10이 상용화제(compatibilizer)로서 유효하므로 이것을 소 량 첨가하므로써 상용성을 개량가능하다는 것을 알 수 있었다.

혼합계 CBA-10/BrBA-10의 NI전이점에 있어서 엔탈피변화(ΔH_{NI}) 및 엔트로피변화(ΔS_{NI})를 Fig.9에 나타냈다.

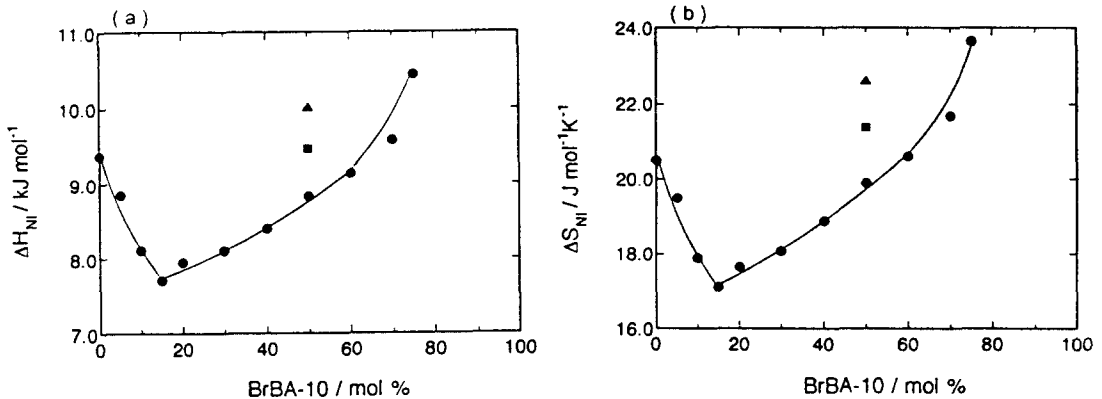


Fig.9. (a)Transition enthalpies and (b)entropies for CBA-10/BrBA-10(●), CBA-10/BrBA-10/BrCBA-10(■), BrCBA-10(▲).

NI전이점에 있어서 DSC 측정 피크의 폭은 순수한 CBA-10의 경우는 1.8℃이며 2성분계 혼합 물에서는 폭이 넓어지는 경향이 있으므로 BrBA-10이 30%일 때가 가장 넓으며 약 3.5℃정도였 다. 이 원인은 NI전이점에 있어서 2상 공존영역이 있기 때문이라고 생각된다. CBA-10/BrBA-10 의 상도에서 양성분 비가 50:50%일 때 하이브리드 이량체액정인 BrCBA-10을 전체량의 20%를 첨가하면 상술의 ¹H-NMR 측정결과와 마찬가지로 상용성이 개량되어 DSC 피크 폭이 2.5℃에서 2.0℃까지 감소(Fig.10 참조)하여 순수한 CBA-10과 거의 같게 되었다. 그리고 NI전이점에 있어 서 엔탈피 및 엔트로피변화도 Fig.9(■:CBA-10(40%)/BrBA-10(40%)/BrCBA-10(20%), ▲:BrCBA-10(100%))와 같이 증가함을 알 수 있다.

Fig.9에 나타낸 ΔH_{NI} , ΔS_{NI} 에는 2상 공존영역에 기인하는 조성의존성이 존재하므로 혼합계 의 NI전이 엔탈피를 DSC 측정으로 결정하는 경우에는 이 점에 주의해야 한다. CBA-10/BrBA-10의 50mol의 혼합비에서 얻은 양성분의 메소겐축의 배향질서도를 환원온도 $T_r = T/T_{NI}$ 로 Fig.11 에 나타냈다.

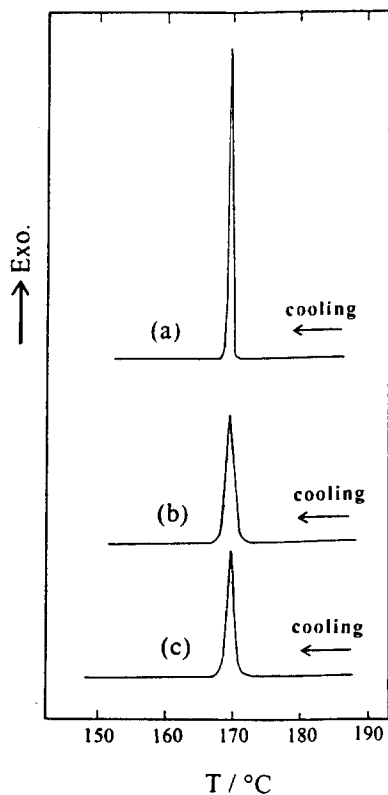


Fig.10. DSC thermograms of (a)BrCBA-10(100mol%), (b)CBA-10/BrBA-10 (50:50mol%) and (c)CBA-10/BrBA-10/BrBA-10(40:40:20mol%).

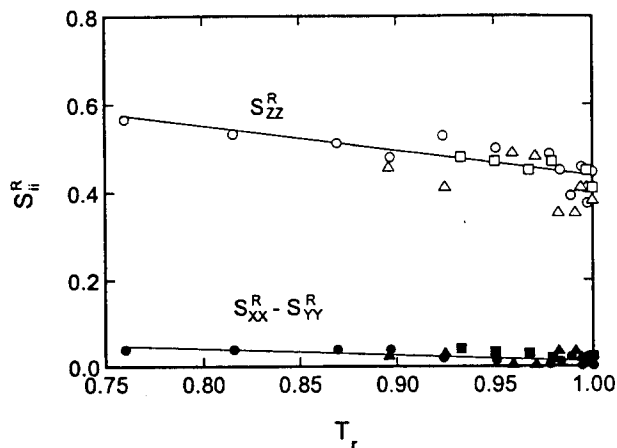


Fig.11. The order parameter of the mesogenic core as a function of reduced temperature($T_r=T/T_{NI}$): CBA-10-d(100%)(\circ), CBA-10-d/BrBA-10 (50:50mol%)(Δ) CBA-10/BrBA-10-d(50:50mol%)(\square).

CBA-10-d에 대해서는 네마틱상 전영역에서 측정가능했지만 BrBA-10-d의 경우는 상용성의 저하로 157℃까지만 측정할 수 있었다. 비교하기 위해서 순수한 CBA-10-d의 배향질서도도 같이 나타냈다. 조금의 난잡함은 있지만 혼합상태에서도 메소겐축의 배향질서도는 순수한 경우와 거의 동일하다는 것을 알 수 있다.

메소겐 말단기가 다른 2개의 이량체액정성분의 분자배향 거동은 거의 동일하므로 스페이서 콘포메이션도 동일하다고 추측할 수 있다. 이 결과는 이량체액정(CBA-9,10)을 단량체액정에 회석하여 배향질서도의 농도의존성을 검토한 결과¹⁰⁾와 일치하고 있다. 본 연구에서 얻은 결과를 종합하여 혼합계의 모식도를 나타내면 Fig.12와 같다.

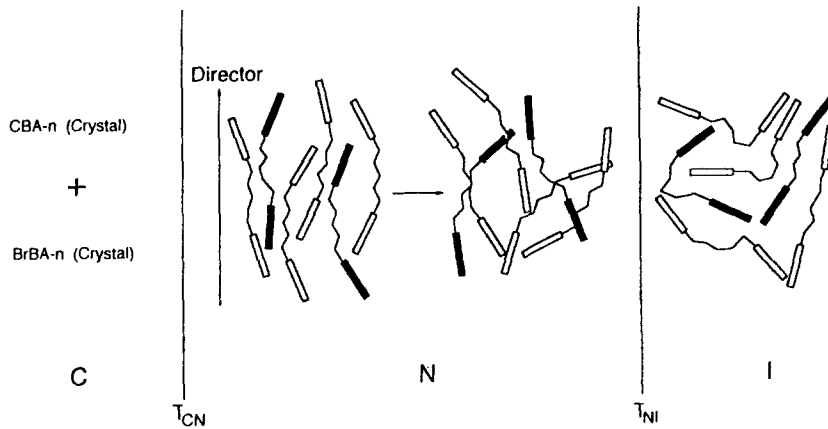


Fig.12. Schematic representation of the CBA-10/BrBA-10 mixture.

5. 結 論

이량체액정의 2성분혼합계로 메소겐기에 붙어있는 말단치환기가 분자배향에 어떤 영향을 미치는가에 대해서 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 메소겐의 양말단을 CN 및 Br기로 치환하면 에난티오토로픽 네마틱액정을 형성한다는 것을 알 수 있었다. BrCBA-10의 NI전이점에 있어서 전이 엔탈피(ΔH_{NI}) 및 전이 엔트로피(ΔH_{NI})는 CBA-10과 거의 동일했다.
- 2) CBA-10/BrBA-10의 혼합계상도 중에서 경계곡선 N/C 및 N/N+S, CBA-9/BrBA-9 및 CBA-10/BrCBA-10의 경우, 경계곡선 N/C는 Schöder-van Laar식에 따른다는 것을 알 수 있었다.
- 3) 상용성에 문제가 있는 조건하에서는 양성분의 중간물질을 가진 이량체액정을 첨가함에 따라서 상용성이 개량된다는 것을 발견하였다.
- 4) 말단치환기간 상호작용이 분자배향에 미치는 영향에 대해서 조사한 결과 CBA-10은 혼합 상태에서도 특이성이 없이 안정한 네마틱상을 형성하며 양성분의 분자배향은 유사하므로 치환기간 상호작용은 비교적 작다고 할 수 있다.

Reference

- 1) G. W. Gray, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, ed. G. R. Luckurst and G. W. Gray, Academic Press, New York, 1977, chap. 1 and 13.
- 2) H. Taketa, Y. Sakuria, S. Takenaka, H. Miyake, T. Doi, S. Kusabayashi, and T. Takagi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **86**, 20, 3429(1990).
- 3) J. I. Jin, *Polymer Preprints, Japan*, **32**, 5, 935(1983); J. I. Jin and J. H. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 293(1984).
- 4) G. S. Attard, R. w. Date, C. T. Imrie, and L. Taylor, *Liq. Crystals*, **16**, 529(1994).
- 5) J. W. Emsley, G. R. Luckurst, G. N. Shilstone, and I. Sage, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **102**, 223(1984); J. W. Emsley, G. R. Luckurst, and G. N. Shilstone, *Mol. Phys.*, **53**, 4, 1023(1984).
- 6) Su-Yong Nam and A. Abe, *J. of the Korean printing society*, **13**, 1, 25(1995).
- 7) T. Nakajima, Y. Sasanuma, and A. Abe, *Polymer Preprints, Japan*, **38**, 1027(1989).
- 8) D. Demus, Ch. Fietkau, R. Schubert, and H. Kehlen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **25**, 215(1974).
- 9) E. C. H. Hsu and J. f. Johnson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **27**, 95(1974).
- 10) R. N. Shimiza, Master's thesis, Tokyo Institute of Technology(1994); A. Abe, R. N Shimiza, and H. Furuya, *Ordering in Macromolecular System*; A. Teramoto, M. Kobayashi, and T. Notisuye, Eds.: Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 139(1994).