

## 방향족 액정동족체 및 Epoxy형 측쇄 액정고분자의 합성 및 성질 I. 저분자 액정 동족체

박 세 광\* · 안 원 술\*\* · 금 창 대 · 박 이 순

\*경북대학교 전기전자공학부, \*\*계명대학교 화학공학과, 경북대학교 고분자공학과  
(1997년 8월 19일 접수, 1997년 12월 22일 채택)

### Synthesis and Properties of Liquid Crystal Compounds and Epoxy Resin Based Side Chain Liquid Crystal Polymers I. Low Molecular Weight Liquid Crystal Compounds

Se Kwang Park\*, Wonsool Ahn\*\*, Chang Dae Keum, and Lee Soon Park

\*School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*\*Dept. of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received August 19, 1997, Accepted December 22, 1997)

요 약 : 정보전자 기기의 디스플레이용 재료로 사용되는 액정/고분자 복합재료의 매트릭스로 사용하기 위한 새로운 선형 및 가교형 측쇄 액정고분자를 제조하기 위하여 필요한 저분자 액정 중간체들을 합성하고 이들의 액정 특성을 살펴보았다. Alkyl spacer의 길이가 다르고 연결기로서 azo기를 그리고 말단기로서 cyano를 공통적으로 가지고 다른 한 말단기로서 bromoalkyl(AZO(n)), azidoalkyl(AZI(n)) 및 amonoalkyl(ALC(n))기를 가지는 저분자 액정 들의 합성을 하였으며 IR, NMR 및 원소분석을 통하여 이를 확인할 수 있었다. 또한 DSC thermogram 및 편광현미경 관찰로부터 이들 저분자 액정들은 모두 일정한 온도 영역에서 네마틱 상의 액정성을 발현하는 것을 알았다. 또한, 저분자 액정 분자들의 spacer 길이, 즉  $-(CH_2)_n-$ 의 n이 짝수 및 홀수로 변화함에 따라 분자 내의 conformation 변화에 따른  $T_{KN}$ 과  $T_{NI}$ 의 값이 전형적인 even-odd 변화 현상을 나타내었다.

**Abstract** : Several liquid crystalline monomers were synthesized and characterized to utilize as new matrix materials of liquid crystal/polymer composite films for display applications. Liquid crystalline compounds which have azo group as center link, cyano group at one of the terminal position in common and bromoalkyl(azo(n)), azidoalkyl(AZI(n)), aminoalkyl(ALC(n)) as the other terminal group were synthesized and identified respectively by FT-IR,  $^1H$ -NMR spectrometer and elemental analysis. All these compounds exhibited nematic liquid crystalline region in the certain temperature range as determined by DSC and polarized optical microscope. These liquid crystalline compounds also showed a typical even-odd effect in both  $T_{KN}$  and  $T_{NI}$  due to conformational change as the length of terminal alkyl chain,  $-(CH_2)_n-$ , was varied.

#### 1. 서 론

정보를 사람에게 전달하는 각종 첨단 전자기기의 창으로써 액정표시장치(liquid crystal display, LCD)가 널리 사용되고 있다[1-8]. 현재 많이 쓰이고 있는 TN mode를 이용하는 LCD의 경우 시야각, 복잡한 공정 및 대형 표시장치 구현에 어려움이 있으며 이에 대한 한 가지 대안으로서 polymer dispersed liquid crystal(PDLC) 또는 polymer network liquid crystal(PNLC) 등의 고분자/액정 복합체를 이용하는 방법이 많이 연구되고 있

다[1-3, 9-11].

이러한 고분자/액정 복합체를 이용한 액정 표시장치는 제조 공정이 간단하며, 편광 필름 및 배향막이 필요하지 않으므로 휘도가 높고 가공 공정이 용이한 특징이 있다[1-3]. 그러나 이 경우에도 저분자 액정과 고분자의 혼합물로부터 생기는 재료의 안정성이나 내구성, 저분자 액정과 고분자 매트릭스의 굴절률 matching 등에 대한 여러 가지 해결해야 할 문제점이 있다. 이러한 방법들 중의 한 가지로서 고분자 기재(polymer matrix)를 가교된 형태로 만들어 주면 상분리된 액정/고분자 복합체의

안정성을 증가시킬 수 있다는 것은 잘 알려져 있다[9-13]. 본 연구에서는 이러한 디스플레이용의 재료로 사용될 수 있는 새로운 선형 및 가교형 측쇄 액정고분자를 제조하기 위한 저분자 액정 중간체들을 합성하고 이들의 확인 및 액정 특성에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

말단에 NH<sub>2</sub>를 가지는 저분자 액정의 합성에 사용된 4-cyanoaniline, phenol, 1,6-dibromohexane, 1,8-dibromooctane, sodium azide 등은 Aldrich사의 시약급을 그대로 사용하였다.

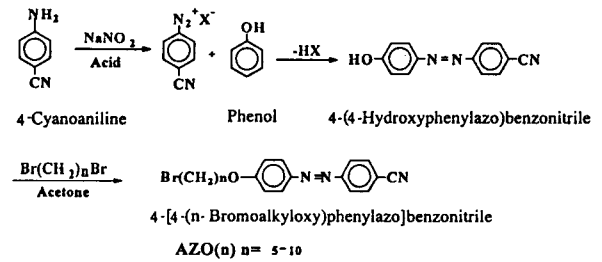
### 2.2. 4-[4-(n-Bromoalkoxy)phenylazo]benzonitrile, AZO(n)의 합성 및 물성

4-Cyanoaniline 8g을 sodium nitrite 4.68g과 염산 측매 27.32g을 사용하여 얼음물 440 mL에서 diazot화하고, sodium carbonate 6.56g을 포함하는 수용액 200 mL에 phenol 6.36g을 넣은 혼합액을 천천히 적하하면서 coupling하여 노란색의 침전물을 얻었다. 이를 석출시켜 여과한 다음 건조하여 4-(4-hydroxyphenylazo) benzonitrile을 얻었으며 수율은 81%이었다. 원소 분석 결과 분석치는 C(69.83%), H(4.03%), N(19.25%) 이었고 이것은 계산된 이론치 C(69.95%), H(4.06%), N(18.82%)와 근사하게 나타났다. 또 DSC 분석 결과 4-(4-hydroxyphenylazo)benzonitrile의 용점(T<sub>m</sub>)은 202.9°C로 나타났다.

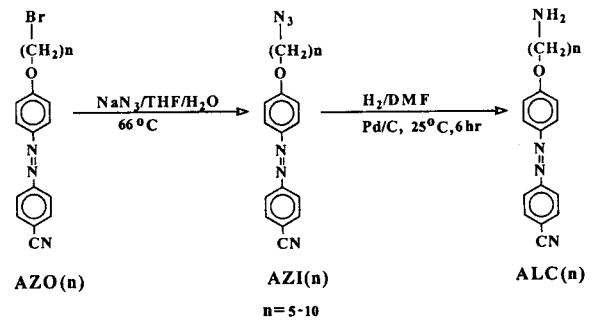
이상과 같이 합성된 4-(4-hydroxyphenylazo)benzonitrile과 1,6-dibromohexane을 같은 mole비로 하고 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 촉매로 사용하여 acetone에서 24시간 동안 환류하에서 교반하면서 반응시켰다. 생성된 부산물 KBr을 hot filtration에 의하여 제거시킨 후, 여과액을 증류수에 부어, 반응물을 석출시켰다. 석출된 침전물을 여과하여 건조한 후, ethanol로 재결정하여 저분자 액정인 4-[4-(6-bromohexyloxy)phenyl-azo]benzonitrile, AZO(6)을 얻었다. 또한 1,5-dibromopentane, 1,7-dibromoheptane, 1,8-dibromooctane, 1,9-dibromononane, 1,10-dibromodecane을 사용하여 AZO(6)의 합성과 동일한 방법으로 AZO(5), AZO(7), AZO(8), AZO(9), AZO(10)을 얻었다. 이상의 과정을 Scheme 1에 나타내었다.

### 2.3. Azide 및 Amine 말단 방향족 액정 동족체의 합성

앞 절에서 합성된 AZO(6) 1g과 sodium azide 0.62g을 40 mL의 THF/H<sub>2</sub>O(60/40 v/v) 혼합용매에 가하여 녹였다. 이 용액에 상전이 촉매인 tetrabutylammonium bromide(TBAB) 0.12g을 가하여 용해 시킨 후 66°C의 steam bath에서 24시간 reflux시켰다. 상온으로 냉각된 반응물은 두 층으로 분리된 상태였으며, 이 용액을 분별깔대기를 이용하여 하부의 물층과 상부의 THF층을 분리하였다. 분리된 하층의 수용액은 ethyl ether로 수회 추출하여 ethyl ether층을 회수하고 상부의 THF층을 물로 수회 추출하여 THF층을 회수하였다. 회수한 두 용액을 혼합시키고, 이 용액에 magnesium sulfate를 가하여 잔류 수분을 제거하였다. 그 다음에 magnesium sulfate를 여과하여 제거하고, 회전증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 진공



Scheme 1. Synthesis of low molecular weight liquid crystals containing azo functional group.



Scheme 2. Synthetic route to ALC(n) series.

건조하여 적색의 4-[4-(n-azidohexyloxy) phenylazo]benzonitrile [AZI(6)]을 얻었다. AZO(5~10)을 이용하고 이상과 동일한 방법으로 AZI(5~10)을 합성하였다. 다음에 AZI(6) 0.88g을 DMF 70 mL에 용해한 후 10% palladium on activated carbon (Pd/C) 0.22g을 가하여 교반시켰다. 이 용액에 100%의 hydrogen gas를 불어 넣으면서 6시간 상온에서 반응시켰다. 반응 후 반응액을 여과하여 Pd/C를 1차 제거하고 반응 용매인 DMF를 회전증발기를 이용하여 제거시켰다. 소량의 DMF가 남아있는 반응물에 ethyl ether를 가한 후 물을 첨가하여 수회 추출하였으며, 상층의 ethyl ether layer를 회수하였다. 회전증발기를 이용하여 ethyl ether를 제거하고 MeOH로 재결정한 후 여과 건조하여 연노랑색의 4-[4-(6-aminohexyloxy)phenylazo] benzonitrile [ALC(6)]을 얻었다. 또 AZI(5~10)을 사용하여 같은 방법으로 ALC(5~10)을 합성하였으며, AZO(n)으로부터 ALC(n)까지의 합성 경로를 Scheme 2에 나타내었다.

### 2.4. 기기분석 및 측정

NH<sub>2</sub>말단 저분자 액정의 합성과정 확인을 위하여 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 하였으며 기기로는 300 MHz Bruker AM300을 사용하였다. 시료의 적외선 스펙트럼은 KBr pellet법으로 Midac FT-IR 분광광도계를 사용하여 2 cm<sup>-1</sup> resolution으로 얻었다. 시료의 C, H, N함량은 Carlo Elba Model 1106 원소분석기를 사용하였으며, 질량분석은 Finnigan사의 model MAT95Q를 사용하여, electron energy 70 eV, 0.8 mA, direct probe(DIP)은도는 50~250°C 범위를 scan하여 측정하였다.

합성된 중합체의 분자량은 Waters styragel HR 5E column을 사용하여, Waters 410 differential refractometer와 Waters

510 HPLC pump가 부착된 GPC로 분석하였다. THF를 용매로 하여 흐름속도 1.0 mL/min에서 polystyrene 표준시료를 사용하여 수 평균 및 중량 평균 분자량을 구하였다. 합성된 중합체의  $T_g$ , 액정 전이 온도 및 전이열을 측정하기 위하여 Perkin Elmer DSC-7 및 DuPont TA 2000을 사용하였다. 시료 약 5~10 mg을 사용하여 10 °C/min의 가열 및 냉각속도로 -20~140 °C 범위를 scan하였으며,  $T_g$  및 액정 전이온도는 2차 가열 곡선에서 구하였다. 온도에 따른 시료의 texture 변화를 관찰하기 위하여 온도가  $\pm 0.1$  °C까지 조절 가능한 Mettler FP82 hotstage를 Zeiss사의 편광 현미경에 장착하여 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. AZO(n)계 액정 동족체의 확인 및 물성

Alkyl spacer가 다른 azo기를 가진 저분자 액정 AZO(n)은 IR, NMR 및 원소분석을 통하여 합성을 확인할 수 있었으며, DSC thermogram 및 편광현미경 관찰로부터 액정성을 확인하였다. AZO(n) series 중 AZO(6)을 예로들어 분석결과를 종합하면 다음과 같다. AZO(6) 시료의 IR 분석 결과를 살펴보면 -CN 3중 결합 연선에 의한 피크가  $2222.1\text{ cm}^{-1}$ , phenyl ring의 연선이  $1601\text{ cm}^{-1}$ 에서, aromatic CH 연선과 aliphatic CH 연선이  $2900\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ 에서, arC-O-alC 연선이  $1251\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 또한 NMR 분석 결과  $-(\text{CH}_2)_6$ -기에 있는 12개의 H에 의한 피크가 4 ppm에서 2개의 H, 3.4 ppm에서 2개의 H, 1.8 ppm과 1.5 ppm에서 8개의 H가 각각 나타났고, aromatic ring에 있는 8개의 H에 의한 피크가 7~8 ppm사이에서 나타났다. Beilstein 불꽃반응 테스트로 alkyl기 말단에 있는 Br을 확인할 수 있었다. 또한 원소분석 결과는 AZO(6)인 경우 계산된 이론치가 C(59.08%), N(10.88%), H(5.22%)이었고, 분석치는 C(60.02%), N(10.26%), H(4.99%)이었으며 이상으로부터 저분자 액정의 합성을 확인할 수 있었다.

한편 DSC thermogram(Fig. 1)에서 부터, AZO(6)의 결정상-액정상전이 온도(crystal-to-nematic transition,  $T_{KN}$ )는 90.3 °C에서, 그리고 액정상-동방상전이 온도(nematic-to-isotropic transition,  $T_{NI}$ )는 103.0 °C에서 나타나는 것이 관찰되었다.

AZO(6)의 편광 현미경 관찰에서도 DSC 실험 결과와 동일하게  $T_{KN}=90.7$  °C,  $T_{NI}=103.0$  °C가 나타났고, AZO(8)의 경우는  $T_{KN}=95.8$  °C,  $T_{NI}=99.0$  °C로 나타났으며, 액정상은 둘다 nematic texture를 보임을 알 수 있었다(Fig. 2. (a), (b)).

Alkyl chain length  $n$ 에 따른 전이 온도 변화를 Fig. 3에 보였다. Alkyl chain의  $-\text{CH}_2-$  unit 증가에 따라  $T_{KN}$ 과  $T_{NI}$ 의 변화 형상은 전형적인 even-odd 현상을 나타내었다. 즉, flexible spacer length가 증가할수록  $T_{KN}$ ,  $T_{NI}$  두 전이 온도의 범위가 좁아지고, flexible spacer의  $-\text{CH}_2-$  unit 수가 홀수일 때  $T_{NI}$ 가 더 높게 나타났는데, 이것은 methylene spacer의 all trans conformation (planar zig-zag)의 영향으로 생각되었다[14, 15].

#### 3.2. Azide 및 Amine말단 액정 AZI(n), ALC(n)의 성질

합성된 AZI(n) series 액정의 경우에도 역시 앞에서 말한 바 있는대로 IR 및 NMR 분석을 통하여 합성을 확인하였으며 DSC thermogram 및 편광현미경 관찰로부터 액정성을 확인

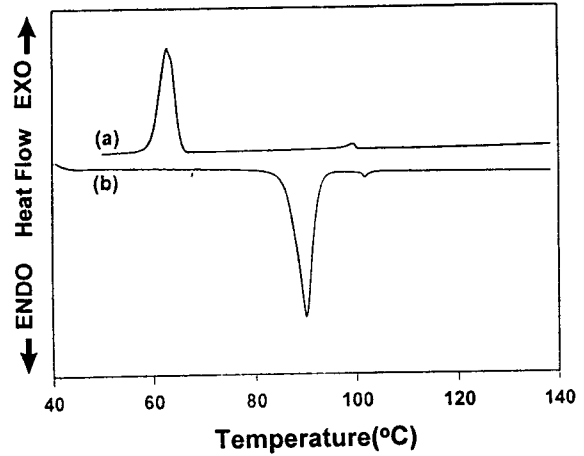


Fig. 1. DSC thermogram of AZO(6) : (a) cooling; (b) heating.

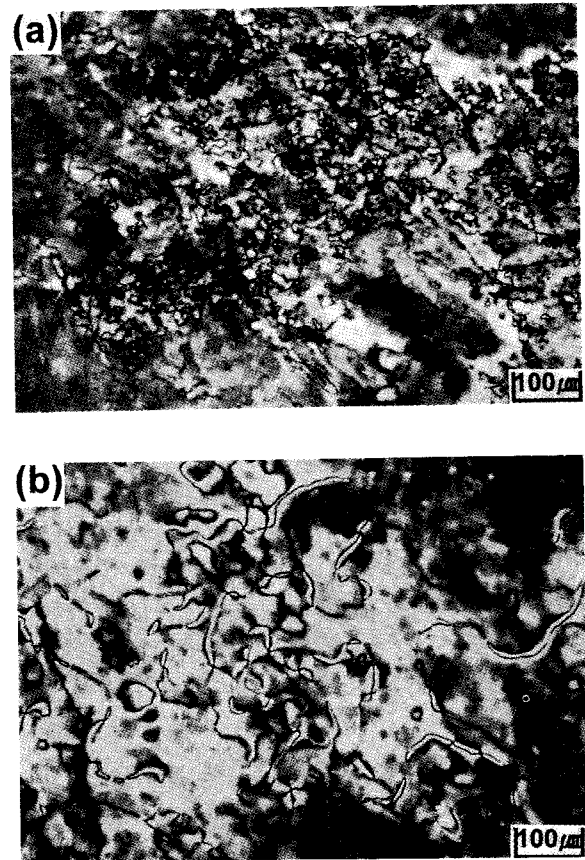


Fig. 2. Polarized optical microscopic photographs (a) AZO(6) and (b) AZO(8) at 102.0 °C and 98.0 °C, respectively.

하였다. AZI(6)의 경우 분석 결과를 종합하면 다음과 같다. AZI(6)의  $-\text{CN}_3$ 에 기인한 IR 흡수 피크가  $2094\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. AZI(6)의 NMR 분석 결과  $-\text{CH}_2-\text{N}_3$ 의 수소 피크가 4.01 ppm에서,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 의 수소 피크가 3.3 ppm에서 나타났으며  $-\text{C}(\text{CH}_2)_4-\text{C}-$ 기의 수소 피크가 1~2 ppm 사이에 나타났다. 또한 phenylene ring에 결합된 수소 피크가 7~8 ppm

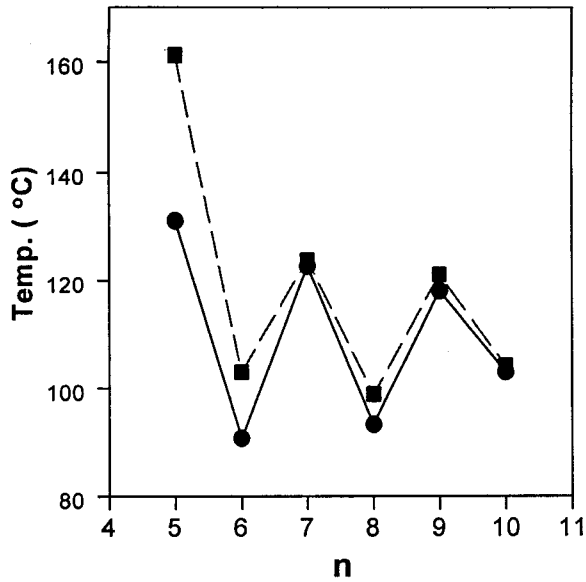


Fig. 3. Effect of alkyl chain length n on the transition temperatures (● T<sub>KN</sub>; ■ T<sub>NI</sub>) of series AZO(n).

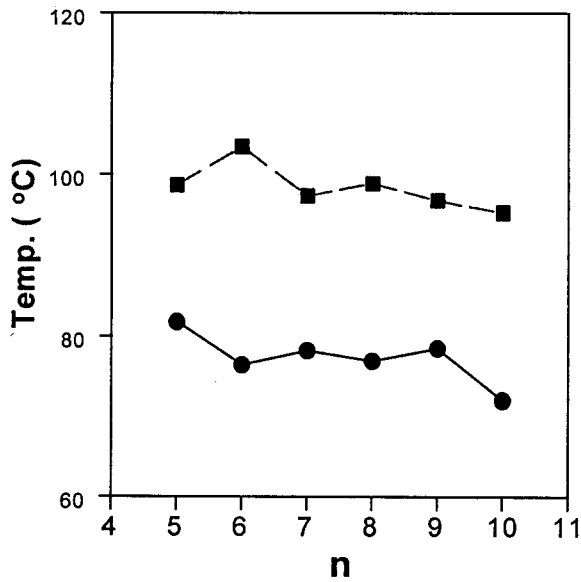


Fig. 4. Effect of alkyl chain length n on the transition temperatures (● T<sub>KN</sub>; ■ T<sub>NI</sub>) of series AZI(n).

에서 나타났으며 이로부터 AZI(6)가 제대로 합성된 것을 확인할 수 있었다. AZI(6) 시료의 DSC 및 편광현미경 관찰 결과 T<sub>KN</sub> = 76.4°C 및 T<sub>NI</sub> = 103.4°C로 나타났으며, AZI(8)의 경우는 T<sub>KN</sub> = 76.9°C 및 T<sub>NI</sub> = 98.9°C로 나타났다.

AZI(n) series의 alkyl chain 길이 변화에 따른 전이 온도 변화를 Fig. 4에 나타내었으며, even-odd 현상을 관찰할 수 있으나, AZO(n) series와는 달리 n이 증가함에 따라 T<sub>KN</sub> 및 T<sub>NI</sub>가 동시에 증가 혹은 감소하는 것이 아니라 T<sub>KN</sub>이 증가하면 T<sub>NI</sub>가 감소하는 거동을 나타내었다.

합성된 ALC(n) 역시 IR, NMR, 원소분석 및 GC-mass 분석

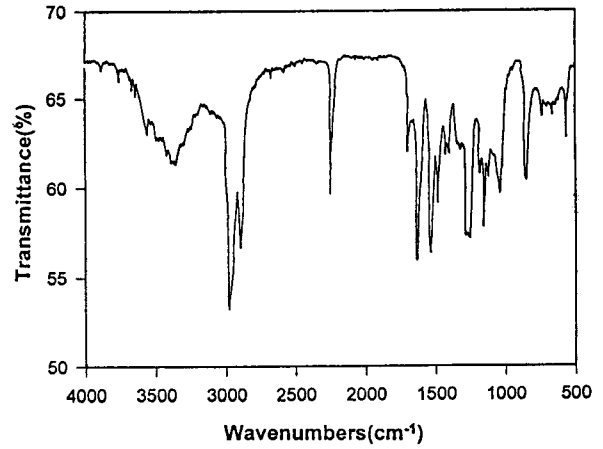


Fig. 5. IR spectrum of ALC(6).

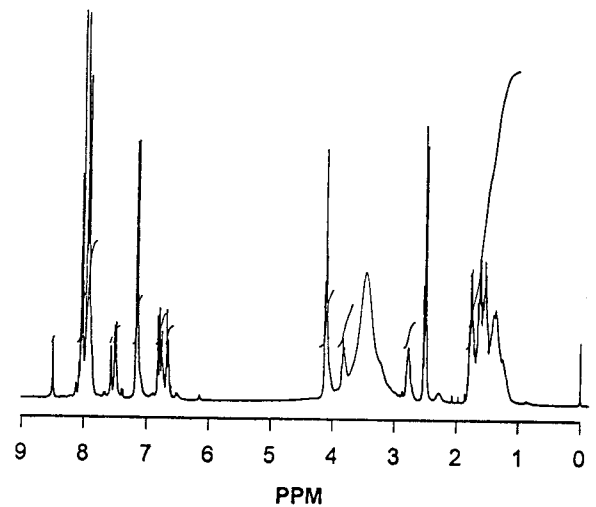
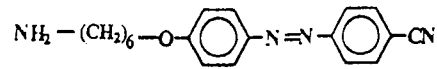
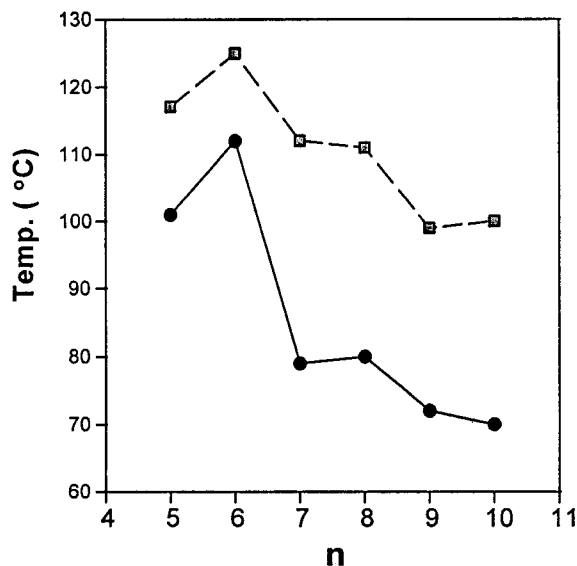


Fig. 6. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of ALC(6).

으로부터 합성을 확인하였으며 대표적으로 ALC(6)을 예로 들면 다음과 같다. Fig. 5는 ALC(6)의 IR spectrum으로서 3400 cm<sup>-1</sup>에서 -NH<sub>2</sub>의 연신에 의한 흡수 피크, 2900 cm<sup>-1</sup>에서 aliphatic -CH 연신에 의한 흡수 피크 및 2216 cm<sup>-1</sup>에서 -CN 연신에 의한 흡수 피크가 나타나 있으며, 또한 2100 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 AZI(6)의 -N<sub>3</sub>에 의한 흡수 피크는 나타나지 않았다. Fig. 6은 ALC(6)의 NMR spectrum으로서 -NH<sub>2</sub>기의 수소에 의한 피크가 2.8 ppm에서, -NH-CH<sub>2</sub>-기의 수소에 의한 피크가 3.8 ppm에서, -CH<sub>2</sub>-O-기의 수소에 의한 피크가 4.1 ppm에서 나타나 있으며 alkyl chain의 수소 피크가 1~2 ppm, phenylene ring의 수소 피크가 6.5~8.5 ppm에 나타나 있다. Table 1은 ALC(n) series의 원소 분석 및 GC-mass 분석 결과를 나타내었으며, 계산치와 분석치가 근사하게 나타남을 알 수 있었다. 한편, Alkyl chain length n에 따른 전이 온도 변화를 Fig. 7에 보였다. 이 경우의 alkyl chain의

Table 1. Elemental Analysis and GC-mass Data of ALC(n) Series

ALC(n)		Elemental analysis (%)			GC-mass analysis M <sup>+</sup> (m/e)
		C	H	N	
ALC(5)	calc.	70.12	6.54	18.17	308
	found	68.92	5.78	20.50	305
ALC(6)	calc.	70.78	6.88	17.39	322
	found	69.56	6.06	19.17	319
ALC(7)	calc.	71.40	7.19	16.65	336
	found	71.17	6.64	15.38	333
ALC(8)	calc.	71.97	7.48	15.99	350
	found	71.58	7.39	15.00	347
ALC(9)	calc.	72.50	7.74	15.37	364
	found	70.13	7.55	14.53	362
ALC(10)	calc.	72.98	7.99	14.80	378
	found	70.53	7.56	13.91	375

Fig. 7. Effect of alkyl chain length n on the transition temperatures (● T<sub>KN</sub>; ■ T<sub>NI</sub>) of series ALC(n).

-CH<sub>2</sub>- unit 증가에 따라 T<sub>KN</sub>과 T<sub>NI</sub>의 변화 형상은 앞에서의 AZO(n)의 경우와 유사하게 나타나는 것을 관찰할 수 있었다.

#### 4. 결 론

디스플레이용 재료로 사용하기 위한 새로운 선형 및 가교형 측쇄 액정고분자를 제조하기 위하여 필요한 저분자 액정 중간체들을 합성하고 이들의 액정 특성을 살펴보았다.

Alkyl spacer의 길이가 다르고 연결기로서 azo기를, 그리고 말단기로서 cyano를 공통적으로 가지고 다른 한 말단기로서 bromoalkyl(AZO(n)), azidoalkyl(AZI(n)) 및 amonoalkyl(ALC(n))

기를 가지는 저분자 액정들의 합성을 하였으며 IR, NMR 및 원소분석을 통하여 이를 확인할 수 있었다. 또한 DSC thermogram 및 편광현미경 관찰로부터 이들 저분자 액정들은 모두 일정한 온도 영역에서 네마틱 상의 액정성을 발현하는 것을 발견할 수 있었다. 또한, 저분자 액정 분자 들의 spacer 길이, 즉 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-의 n이 짝수 및 홀수로 변화함에 따라 분자 내의 conformation 변화에 따른 T<sub>KN</sub>과 T<sub>NI</sub>의 값이 전형적인 even-odd 변화 현상을 나타내었다.

위와 같은 저분자 액정들을 이용하여 선형 및 가교형 측쇄 액정 고분자를 만들고 그 특성의 조사 및 polymer dispersed liquid crystal형 디스플레이에의 응용 가능성에 대한 연구는 연속된 논문에 발표 예정으로 있다.

#### 감 사

본 연구는 한국과학재단의 특정연구과제 (95-0300-20-01-3)의 신소재 부문 지원 사업의 일환으로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. W. Doane, in *Liquid Crystals-Applications and Uses*, edited by B. Bahadur, World Scientific Publishing, 1, 361 (1990).
2. J. L. Ferguson, *SID Int. Symp. Dig. Tech.*, 16, 68(1985).
3. J. W. Doane, N. A. Vaz, B.-G. Wu, and S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 269(1986).
4. T. Gunjima, *高分子*, 43, 293(1994).
5. M. A. Karin, ed., "*Electro-Optic Displays*", Marcel Dekker, N. Y.(1992).
6. J. L. Bredas, W. R. Salaneck and G. Wegner, ed., "*Organic Materials for Electronics*", North-Holland (1994).
7. 이근철, 강영채, "액정 일렉트로닉스의 기초와 응용", 기전 연구사, (1992).
8. T. Kamada *et al.*, *Japan Display '92, Hiroshima*, PD-12, 1992.
9. B.-G. Wu, J. L. West, and J. W. Doane, *J. Appl. Phys.*, 62, 3925(1987).
10. J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead, Jr., and B.-G. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 165, 511(1988).
11. H.-S. Kitzerow, *Liq. Cryst.*, 16, 1(1994).
12. J. D. Margerum, A. M. Lackner, E. Lamos, K.-C. Lim, and W. H. Smith, *Liq. Cryst.*, 5, 1477(1989).
13. W. Ahn, C. Y. Kim, H. Kim, and S. C. Kim, *Macromolecules*, 25, 5002(1992).
14. L.-C. Chien, C. Lin, D. S. Fredley, and J. W. McCagar, *Macromolecules*, 25, 133(1992).
15. L. G. Cada and L.-C. Chien, *Macromol. Chem Phys.*, 195, 1733(1994).