

폴리[1-(4-(4'-시아노페닐아조)펜옥시알킬옥시)에틸렌]들의 열방성 액정 거동

정승용 · 이재운 · 마영대[†]

단국대학교 고분자공학과

(2008년 12월 17일 접수, 2009년 1월 19일 수정, 2009년 1월 19일 채택)

Thermotropic Liquid Crystalline Behavior of Poly[1-(4-(4'-cyanophenylazo)phenoxyalkyloxy)ethylene]s

Seung Yong Jeong, Jae Yoon Lee, and Yung Dae Ma[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,

San 126, Jukjean-dong, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received December 17, 2008; Revised January 19, 2009; Accepted January 19, 2009)

초록: 폴리(비닐 알코올)과 1-(4-(4'-시아노페닐아조)펜옥시)알킬브롬들(CAPBn, n=2~10)을 이용하여 결사슬형 액정 동족체들인 폴리[1-(4-(4'-시아노페닐아조)펜옥시알킬옥시)에틸렌]들(CAPETn, n=2~10, 유연격자 중의 메틸렌 단위들의 수)을 합성함과 동시에 이들의 열방성 액정 특성을 검토하였다. n=2~5인 CAPBn은 액정 상들을 형성하지 않는 반면 CAPB6 그리고 n=7~10인 CAPBn들은 각각 쌍방성 그리고 단방성 네마틱 상들을 형성하였다. 이러한 사실과 관련하여, CAPETn 고분자들 중에서 CAPET5만이 쌍방성 네마틱 상을 형성하는 반면 나머지 고분자들은 단방성 네마틱 상들을 형성하였다. CAPETn들의 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도들 그리고 CAPBn들에 비해 큰 값들을 갖는 CAPETn들의 상 전이시의 엔트로피 변화는 n의 함수로서 전형적인 홀수-짝수 효과를 나타냈다. 이러한 상 전이 거동들을 Imrie에 의한 'virtual trimer model'의 견지에서 검토하였다. CAPETn들의 액정 상의 특성들은 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 그리고 폴리스티렌에 (시아노페닐아조)펜옥시 그룹들을 폴리메틸렌 유연격자들을 통하여 연결시켜 얻은 고분자들에 대해 보고된 결과와 크게 달랐다. 이러한 결과들은 주사슬과 결사슬 그룹의 화학적 결합양식이 액정 상의 형성, 안정성 그리고 구조에 중요한 역할을 함을 시사한다.

Abstract: A homologous series of side chain liquid crystalline polymers, poly[1-(4-(4'-cyanophenylazo)phenoxyalkyloxy)ethylene]s(CAPETn, where n, the number of methylene units in the spacer, is 2~10) were synthesized from poly(vinyl alcohol) and 1-(4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy)alkylbromides (CAPBn, n=2~10), and their thermotropic liquid crystalline phase behaviors were investigated. The CAPBn with n of 2~5 did not show any liquid crystalline behavior, while those with n of 6 and 7~10 showed enantiotropic and monotropic nematic phases, respectively. In contrast, among the CAPETn polymers, only CAPET5 exhibited an enantiotropic nematic phase, while other polymers showed monotropic nematic phases. The isotropic-nematic transition temperatures of CAPETns and their entropy variation at the phase transition that were higher values than those of CAPBns, demonstrated a typical odd-even effect as a function of n. These phase transition behaviors were discussed in terms of the 'virtual trimer model' by Imrie. The mesophase properties of CAPETns were largely different from those reported for the polymers in which the (cyanophenylazo)phenoxy groups are attached to polyacrylate, polymethacrylate, and polystyrene backbones through polymethylene spacers. The results indicate that the mode of chemical linkage of the side group with the main chain plays an important role in the formation, stabilization, and type of mesophase.

Keywords: poly(vinyl alcohol), cyanoazobenzene, spacer length, nematic phase, ether linkage, odd-even effect.

서 론

Finkelmann 등에 의해 유연한 고분자 사슬에 반강직한 mesogenic

그룹을 유연한 알킬 유연격자(spacer)를 통하여 결사슬에 도입시켜 얻은 고분자가 열방성 액정 상을 형성한다는 사실이 보고된 이래, 지난 약 30년간 수많은 결사슬형 액정 고분자들의 특성이 검토되었다.²⁻⁷ 이들의 연구결과에 의하면 결사슬형 액정 고분자의 특성은 주사슬, mesogenic 그룹 그리고 유연격자의 화학구조 뿐만 아니라 주사슬과

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ydma@dankook.ac.kr

결사슬 혹은 유연격자와 mesogenic 그룹의 결합양식 그리고 -C=O 그룹의 배열 순서에도 민감하게 의존한다. 이러한 사실들을 고려할 때, 특정한 주사슬과 mesogenic 그룹을 주사슬과 결사슬 혹은 mesogenic 그룹과 유연격자의 결합양식, 유연격자의 화학구조, 길이, 홀수-짝수 등을 달리하여 도입시킴에 의해 새로운 액정 특성을 지닌 고분자 물질의 발견이 가능하리라 기대된다. 그럼에도 불구하고 이러한 관점에서 체계적으로 수행된 연구는 전무한 실정이다.

극히 최근 본 연구자들은 결사슬형 액정 고분자의 합성에 널리 이용되고 있는 콜레스테릴 혹은 니트로아조벤젠 그룹을 폴리에틸렌과 셀룰로오스 에스터 결합으로 도입시켜 얻은 poly(1-(cholesteryl-oxycarbonyloxy)ethylene) (PCOE),^{8,9} poly(1-(cholesteryl-oxycarbonylalkanoxy)ethylene)s (PCAEn, n=2~8,10, 유연격자중의 메틸렌 단위들의 수),^{8,9} cellulose tri(cholesteryl-oxycarbonyl carbonate) (CCEO) 와¹⁰ cellulose tri(cholesteryl-oxycarbonyl) alkanoates (CCEn, n=2~8,10),¹⁰ poly[1-(4-(4'-nitrophenylazo) phenoxy carbonylalkanoxy)ethylene]s (NAPEn, n=2~8,10),¹¹ 그리고 cellulose tri[4-(4'-(nitrophenylazo) phenoxy carbonyl) alkanoates (NACEn, n=2~8,10)]의¹² 열적 특성을 검토하여 다음과 같은 사실들을 보고하였다. 1) poly(cholesteryl acrylate)는 액정 상을 형성하지 않는¹³ 반면 PCOE와 CCEO는 콜레스테릴 상을 형성한다. 2) poly(cholesteryl- ω -acryloyloxyalkanoates (n=5,10) 와^{14,15} poly(cholesteryl- ω -methacryloyloxyalkanoates (n=1~5,7,9~11,15)는¹⁶ 스멕틱 상만을 형성하는 반면 모든 PCAEn과 CCEn은 콜레스테릴 상을 형성한다. 3) poly(ω -(4-nitroazobenzene-4'-oxy) alkyl acrylate) s(n=3,4,6)의 경우, n=3,4인 동족체들은 액정 상을 형성하지 않는 반면 n=6인 동족체는 네마틱 상을 형성한다.¹⁷ 한편, poly[[4-[[α -(4-nitrophenyl)azo] phenyl-4'-oxy]- ω -alkyl]oxy]styrene]s(n=3~12)은¹⁸ 스멕틱 상만을 형성한다. 이러한 사실들과 판이하게 모든 NAPEn과 NACEn은 네마틱 상만을 형성한다. 이러한 사실들은 특정한 mesogenic 그룹을 주사슬에 도입시켜 얻은 단일중합체들의 액정 상의 형성능과 구조특성은 주사슬의 화학구조와 n 보다는 주로 주사슬과 결사슬 그리고 유연격자와 mesogenic 그룹의 결합양식에 민감하게 의존함을 시사한다.

본 연구에서는 폴리(비닐 알코올)에 광 응답성을 지닌 저분자 화합물과 결사슬형 액정 고분자의 합성에 가장 널리 이용되고 있는^{6,7,19-25} 시아노아조벤젠 그룹을 에테르 결합으로 완전히 치환시켜 얻은 poly[1-(4-(4'-cyanophenylazo) phenoxyalkoxy)ethylene]s (CAPETn, n=2~10)의 열방성 액정 특성을 검토하였다. 본 연구결

과와 poly(ω -(4-cyanoazobenzene-4'-oxy) alkyl acrylate) s (CAPAn, n=2~11)^{6,26-28} 그리고 poly[[α -(4-(4-cyanophenyl) azo) phenyl-4'-oxy]- ω -butyl]oxy]styrene (CAPS4)에²⁹ 대한 종래의 연구결과와 비교함에 의해 주사슬과 결사슬의 결합양식 그리고 유연격자의 길이와 홀수-짝수가 액정 상의 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다(Figure 1).

실 험

시약. 폴리(비닐 알코올) (Aldrich사, MW=85000~98000)은 감압 하 80 °C에서 24시간 건조하여 반응에 이용하였다. *N,N*-dimethyl-formamide (DMF, Junsei사), α,ω -dibromo-alkanes (Br(CH₂)_nBr, n=2~10) (Tokyo Kasei사), phenol(Aldrich사), 4-aminobenzo-nitrile(Aldrich사) 및 이외의 반응과 생성물의 정제에 사용한 시약과 용매는 특급 또는 일급의 시판품을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

분석. KBr pellet법으로 얻은 FT-IR(Perkin-Elmer, Spectrum GX) 스펙트럼과 tetramethylsilane(TMS)를 기준물질로 하여 CDCl₃ 용액(5 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻은 ¹H-NMR(200 MHz, Gemini-2000) 스펙트럼에 의해 생성물을 확인하였다. 광학 조 직들은 가열판(Mettler, FP-82 HT)과 온도조절기(FP-90, Swit-zerland)를 부착시킨 편광현미경(Olympus BH-2, Japan)에 의해 관찰하였다. 상 전이시의 엔탈피변화(ΔH)는 질소기류하에서 가열과 냉각 속도를 5 °C/min으로 측정하여 얻은 differential scanning calorimeter(DSC; Mettler Model 90)의 열곡선에 의해 평가하였다. 시료들의 열적 안정성은 질소기류하에서 가열속도를 5 °C/min으로 하여 thermogravimetric analyzer(TGA; Mettler, Model TG-50)에 의해 얻은 열곡선에 의해 검토하였다.

합성. CAPETn의 합성과정을 Scheme 1에 나타냈다. 각 유도체 들의 상세한 합성과정은 하기와 같다.

4-(4'-Cyanophenylazo)phenol(CAP): 문헌에³⁰ 보고된 합성법을 참고로 하여 CAP를 합성하였다. 50% H₂SO₄ 수용액(140 mL)에 4-aminobenzenitrile(11.8 g, 0.1 mol)을 첨가하여 제조한 용액에 NaNO₂(6.9 g, 0.1 mol)/H₂O(50 mL) 용액을 반응온도가 5 °C 이상 이 되지 않도록 서서히 적가하였다. 동일한 온도하에서 반응물에 NaOH(8.0 g, 0.2 mol)/H₂O(80 mL) 수용액에 phenol(9.4 g, 0.1 mol)를 첨가하여 제조한 용액을 서서히 적가하였다. 적가가 종료된 후 반응물을 상온하에서 2시간 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 침전 물을 상온의 물에 주입시켜 교반시켰다. 침전물을 물/에탄올(1:1 부 피비) 혼합용매에 주입시켜 2시간 교반시켰다. 회수한 침전물을 물 그리고 물/에탄올 혼합용매에 의해 반복처리하여 얻은 빨간색의 생성물 을 감압하 60 °C에서 48시간 건조시켰다.

1-(4-(4'-Cyanophenylazo)phenoxy) alkylbromides(CAPBn): 문헌에^{29,31} 보고된 방법을 참고로하여 CAPBn를 합성하였다. CAP (2.25 g, 0.01 mol)/아세톤(20 mL)의 혼합용액에 K₂CO₃(2.76g, 0.02 mol)와 CAP의 mol수에 10배의 mol수에 해당되는 n=2~8 혹은 9인 Br(CH₂)_nBr를 적가시킨 분산용액을 80 °C에서 24시간 환류시켰다. α,ω -Dibromodecane은 상온에서 고체상태이므로 40 °C 까지 가열하여 액체 상태로 한 후 K₂CO₃에 주입시켜 얻은 분산용액을

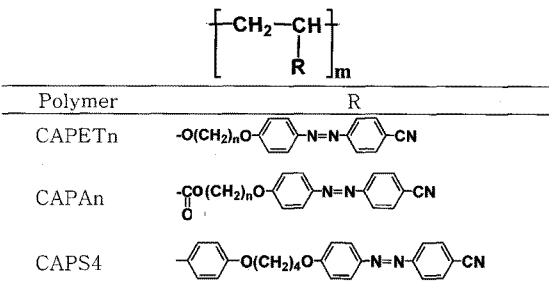
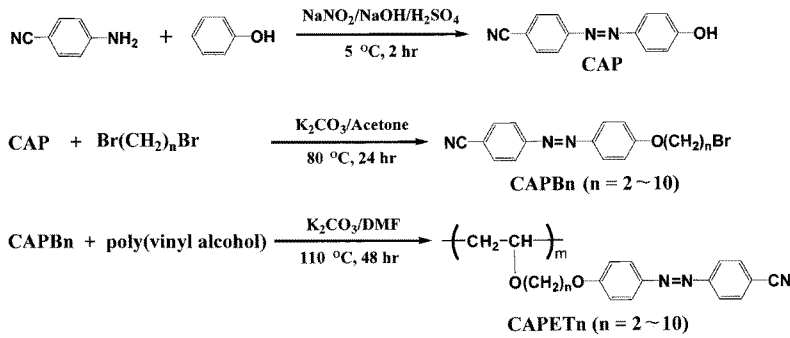


Figure 1. Chemical structures of CAPETn, CAPAn, and CAPS4.



Scheme 1. Synthetic route of CAPETn.

CAP/아세톤 용액에 주입시켰다. 반응물을 상온으로 냉각시킨 후 여과에 의해 불용성분을 제거하였다. 용액중에 포함되어 있는 아세톤을 증발시켜 얻은 생성물을 다량의 상온의 에탄올에 주입시켜 2시간 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 소량의 아세톤에 용해시킨 후 다량의 에탄올에 재침전시켰다. 회수한 침전물을 아세톤과 에탄올로 반복처리하여 얻은 오렌지색의 생성물을 감압하 60 °C에서 48시간 건조시켰다.

CAPETn: 폴리(비닐 알코올) (0.1 g, 반복단위당의 OH= 2.27×10^{-3} mol)과 CAPBn을 DMF (20 mL)/K₂CO₃ (0.62 g, 4×10^{-2} mol)의 분산용액에 주입시켜 질소기류하에서 48시간 환류시켰다. 완전치환된 CAPETn을 합성하기 위하여 폴리(비닐 알코올)에 존재하는 OH의 mol수에 2배의 mol수에 해당되는 CAPBn을 주입시켰다. 반응이 종료된 후 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 12시간 교반시켰다. 원심분리기(15 min, 3000 rpm)에 의해 침전시켜 회수한 생성물을 클로로포름에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액중에 포함되어 있는 대부분의 클로로포름을 증발시켜 얻은 농축용액을 에틸에테르/헥세인(1:3 부피비) 혼합용매에 주입시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 클로로포름 그리고 에틸에테르/헥세인 혼합용매로 반복처리하여 얻은 오렌지색의 생성물을 감압하 60 °C에서 48시간 건조시켰다.

결과 및 토론

생성물의 확인. Figure 2에 CAP, CAPB5, CAPB10, 폴리(비닐 알코올), CAPET5 그리고 CAPET10의 FT-IR 스펙트라를 나타냈다. CAP와 달리 CAPB5와 CAPB10에는 OH(3500 cm⁻¹ 부근)에 의한 흡수는 관찰되지 않고 방향족 중의 CH(-N)(3088~3092 cm⁻¹)와 C=C(1598~1600, 1580~1582 cm⁻¹), CN(2220~2226 cm⁻¹), N=N(1378~1398 cm⁻¹) 그리고 에테르 결합 중의 C-O(1250~1258, 1130~1142 cm⁻¹)의 신축진동 및 방향족 중의 =CH(750~760 cm⁻¹)의 굽힘진동에 의한 피크들 뿐만 아니라 CH (2921~2952, 2852~2877 cm⁻¹)와 Br(650~652 cm⁻¹)의 신축진동에 의한 새로운 특성피크들이 관찰되었다. 한편, CAPET5와 CAPET10에는 OH와 Br에 의한 특성피크들은 관찰되지 않고 CH(-N) (3064~3067 cm⁻¹), C=C(1598~1600 cm⁻¹), CH(2931~2943, 2851~2856 cm⁻¹), CN (2218~2228 cm⁻¹) 그리고 N=N(1395~

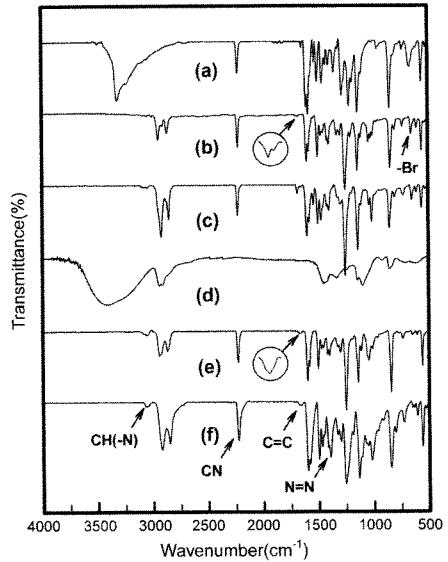


Figure 2. FT-IR spectra of (a) CAP; (b) CAPB5; (c) CAPB10; (d) poly(vinyl alcohol); (e) CAPET5; (f) CAPET10.

1399 cm⁻¹)에 의한 특성피크들이 관찰되었다. 다른 CAPBn과 CAPETn도 동일한 FT-IR 스펙트라를 나타냈다.

Figure 3에 n=2,3,5,10인 CAPBn 그리고 CAPETn의 ¹H-NMR 스펙트라를 나타냈다. CAPB2에는 방향족 중의 수소(8H, 7.02~7.98 ppm), -OCH₂(2H, 4.39 ppm), 그리고 -OCH₂Br(2H, 3.69 ppm)의 수소에 기인한 피크들이 관찰되는 반면 n=3,5,10인 CAPBn에는 이들의 피크이외에 -OCH₂CH₂CH₂Br(2H, 1.77~2.05 ppm), -OCH₂CH₂CH₂CH₂Br(2H, 1.76~1.96 ppm) 그리고 -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₂CH₂Br(12H, 1.16~1.54 ppm)의 수소들에 기인한 피크들이 관찰되었다.^{29,30} 한편, CAPET2에는 방향족중의 수소(8H, 7.04~7.99 ppm), Ar-OCH₂- (2H, 4.19 ppm), CH₂-CH-OCH₂- (2H, 4.03 ppm) 그리고 에틸렌 사슬중의 CH(1H, 2.03 ppm)과 CH₂(2H, 1.62 ppm)의 수소에 기인한 피크들이 관찰되었다. CAPET3에 있어서는 에틸렌 사슬중의 CH는 -OCH₂CH₂CH₂O- (2H, 2.02~2.16 ppm)의 수소피크와 중복되어 나타나며 n=5,10인 CAPETn

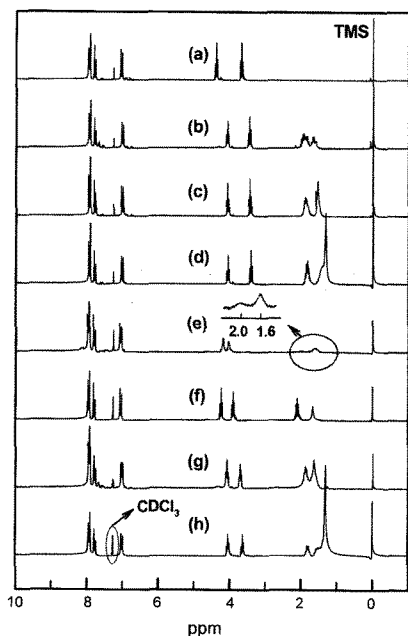


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) CAPB2; (b) CAPB3; (c) CAPB5; (d) CAPB10; (e) CAPET2; (f) CAPET3; (g) CAPET5; (h) CAPET10.

에서는 에틸렌 사슬중의 CH_2 와 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (2H, 1.77~1.96 ppm), 그리고 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (12H, 1.17~1.43 ppm)에 기인한 피크들이 관찰되었다. 다른 CAPBn과 CAPETn도 동일한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라를 나타냈다. FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과에 의해 CAPBn과 완전치환된 CAPETn이 합성되었음을 알 수 있었다.

열적 특성. $n=2\sim 5$ 인 CAPBn을 가열하면서 편광현미경에 의해 관찰할 경우에는 약 121~160 °C의 온도범위에서 결정 상이 용융되어 등방성 액체 상으로 변화될뿐 액정 조직은 관찰되지 않았다. 한편, 이들의 시료를 액체 상으로부터 냉각시킬 경우에는 약 111~113 °C의 온도범위에서 결정 상을 형성할뿐 액정 상으로 판단되는 광학 조직은 관찰되지 않았다. CAP도 동일한 현상을 나타냈다. 이들의 시료들과 달리 $n=6\sim 10$ 인 CAPBn은 액정 조직을 형성하였다. CAPB6에서 관찰되는 광학 조직들을 Figures 4(a)~(e)에 나타냈다. 가열할 경우, 시료는 약 90 °C에서 결정 상 (a)가 용융되기 시작하여 약 92 °C에서는 Schlieren 조직 (b)를 형성하였다. 더욱 가열할 경우, 시료는 약 95 °C에서 droplet 조직 (c)를 형성하며 약 98 °C에서 액체 상으로 변화하였다. 한편, 액체 상태에서 냉각시킬 경우, 시료는 약 95 °C, 94 °C 그리고 63 °C에서 각각 droplet 조직 (d), Schlieren 조직 (e), 그리고 결정 조직 (f)를 형성하였다. CAPB6와 달리 $n=7\sim 10$ 인 CAPBn을 가열할 경우에는 결정 상의 용융만이 관찰되는 반면 냉각시에는 CAPB6와 동일하게 droplet, Schlieren 그리고 결정 조직들이 관찰되었다(Figures 4(g)~(i) 참고). 이러한 사실은 CAP 그리고 $n=2\sim 5$ 인 CAPBn은 액정 상을 형성하지 않는 반면 CAPB6는 쌍방성 네마틱 상 그리고 $n=7\sim 10$ 인 CAPBn은 단방성 네마틱 상들

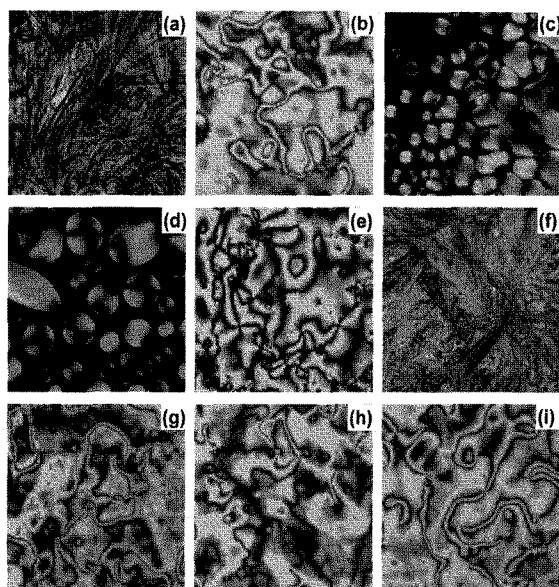


Figure 4. Optical textures of CAPBn: (a) heated CAPB6 at 80 °C (crystalline); (b) step-heated sample (a) to 92 °C (Schlieren texture); (c) step-heated sample (b) to 94 °C (droplet texture); (d) CAPB6 cooled from the isotropic state to 95 °C (droplet texture); (e) step-cooled sample (d) to 94 °C (Schlieren texture); (f) step-cooled sample (e) to 63 °C (crystalline); (g) CAPB7 cooled from the isotropic state to 94 °C (Schlieren texture); (h) CAPB9 cooled from the isotropic state to 97 °C (Schlieren texture); (i) CAPB10 cooled from the isotropic state to 86 °C (Schlieren texture).

을 형성함을 의미한다(Lee 등은³² CAPB6는 89~95 °C 그리고 96~103 °C의 온도범위에서 각각 스멕틱 상 그리고 네마틱 상을 형성하는 것으로 보고하였다. 그러나, 이들의 연구에는 시료에 대한 광학 조직과 DSC의 검토결과가 제시되어 있지 않으므로 본 연구결과와의 차이를 검토하는 것은 곤란하다).

CAPBn과 달리 모든 CAPETn은 액정 상을 형성하였다. 액체 상태의 시료들을 냉각시킬 경우에 관찰되는 광학 조직들을 Figures 5(a)~(l)에 나타냈다. CAPET3는 약 150 °C에서 droplet 조직 (a)를 형성함과 동시에 이들이 합쳐져 약 149 °C에서 Schlieren 조직 (b)를 형성하였다. 더욱 냉각시킬 경우, 조직 (b)는 약 144 °C에서 결정 상 (c)로 변화하였다. 다른 CAPETn에 있어서도 droplet 조직, Schlieren 조직 그리고 결정 조직들이 관찰되었다(Figures 5(d)~(l) 참고). CAPET5는 가열할 경우에도 Schlieren과 droplet 조직들을 형성하였다. 이러한 사실은 CAPET5는 쌍방성 네마틱 상을 형성하는 반면 $n=2\sim 4,6\sim 10$ 인 CAPETn은 단방성 네마틱 상들을 형성함을 의미한다. 상술한 바와 같이 $n=2\sim 5$ 인 CAPBn은 액정 상을 형성하지 않는 반면 $n=2\sim 5$ 인 CAPETn은 네마틱 상을 형성한다. 이러한 사실은 단량체인 6-(4-oxy-4'-cyanoazobenzene)hex-1-yl methacrylate와 8-(4-oxy-4'-cyanoazobenzene)oct-1-yl methacrylate는 액정 상을 형성하지 않는 반면 이들을 중합시켜 얻은 단

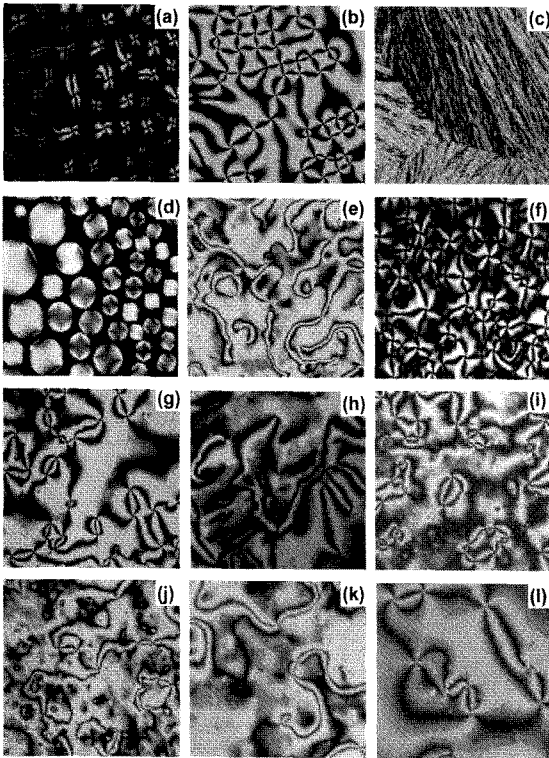


Figure 5. Optical textures observed for CAPETn on slow cooling from the isotropic phase: (a) CAPET3 at 150 °C (droplet texture); (b) step-cooled sample (a) to 149 °C (Schlieren texture); (c) step-cooled sample (b) to 144 °C (crystalline); (d) CAPET10 at 119 °C (droplet texture); (e) step-cooled sample (d) to 117 °C (Schlieren texture); (f) CAPET2 at 109 °C (Schlieren texture); (g) CAPET4 at 150 °C (Schlieren texture); (h) CAPET5 at 120 °C (Schlieren texture); (i) CAPET6 at 131 °C (Schlieren texture); (j) CAPET7 at 107 °C (Schlieren texture); (k) CAPET8 at 113 °C (Schlieren texture); (l) CAPET9 at 118 °C (Schlieren texture).

일중합체들은 스멕틱 상들을 형성하는 사실과³³ 유사하며 시아노아조벤젠 그룹이 폴리에틸렌 사슬에 연결됨에 의해 결사슬 그룹들간의 상호작용력이 증가되어 액정 상의 형성능이 현저히 증가함을 의미한다.

중합도(DP)가 약 7~26 범위에 있는 CAPAn(n=2~11) 동족체들의 경우,^{6,26,28} n=2, n=4,6 그리고 n=3,5,7~11인 동족체들은 각각 네마틱, 스멕틱과 네마틱 그리고 스멕틱 상들을 형성하는 것으로 보고되어 있다(이들의 결과와 달리 Tsutsumi 등은²⁷ DP=15인 CAPA6는 네마틱 상만을 형성하는 것으로 보고하였다. 이러한 차이에 대한 요인은 알 수 없다). 한편, poly[ω-(4-cyanoazobenzene-4'-oxy)alkyl methacrylate)s(CAPMn, n=2~12) 동족체들의 경우, n=2,3,^{6,31,34} n=4³¹ 그리고 n=5~11인^{6,23,25,26,31,33,35-39} 동족체들은 각각 네마틱, 스멕틱과 네마틱 그리고 스멕틱 상들을 형성하는 것으로 보고되어 있다(이들의 연구와 달리 n=2,3,4 혹은 6인 CAPMn 동족체들에 대해서는 연구자들에 따라 액정 구조가 다르게

보고되어 있다. Rubmann은³⁵ CAPM2는 스멕틱과 네마틱 상 그리고 Altomare 등은³⁷ CAPM4는 스멕틱 상만을 형성하는 것으로 보고하였다. N. A. Nikonorova 등은²⁸ CAPM3는 스멕틱 상만 형성하는 것으로 보고하였다. 한편, Tsutsumi 등²⁷ 그리고 Liu 등은³⁴ CAPM6는 네마틱 상만을 형성하는 것으로 보고하였다. 이러한 차이에 대한 요인은 알 수 없다). 이러한 사실들은 cyanobiphenyl 혹은 methoxy-biphenyl 그룹을 폴리아크릴레이트 혹은 폴리메타크릴레이트에 폴리에틸렌 유연격자를 통하여 도입시켜 얻은 동족체들이 나타내는 현상과^{2-5,38} 유사하게 CAPAn과 CAPMn 동족체들은 n이 약 4~6 이상이 되면 mesogenic 그룹이 주사슬의 억압으로부터 벗어나 네마틱 상보다 분자배열의 질서도가 높은 스멕틱 상을 형성함을 의미한다. 이러한 사실들과 관련하여 모든 CAPETn(n=2~10)은 NAPEN(n=2~8,10)¹¹ 그리고 NACEn(n=2~8,10)과¹² 동일하게 네마틱 상만을 형성하는 사실들을 고려할 때, 니트로아조벤젠 혹은 시아노아조벤젠 그룹을 폴리에틸렌 유연격자를 통하여 연결시켜 얻은 고분자의 액정 구조는 주사슬의 화학구조, 유연격자의 길이 그리고 C=O 그룹들간의 쌍극자-쌍극자간력 보다는 주로 주사슬과 결사슬 그룹의 결합양식에 의해 지배되는 것으로 생각된다. CAPS4²⁸ 그리고 poly[[4-[[α-(4-nitrophenyl)azo]phenyl-4'-oxy]-ω-alkyl]oxy]styrenes(n=3~12)가³⁹ 스멕틱 상만을 형성하는 사실도 상기의 예측을 지지한다(Figure 1 참고). Cyanobiphenyl 그룹을 폴리아크릴레이트에 폴리에틸렌 유연격자를 통하여 도입시켜 얻은 고분자들의 액정 구조는 주사슬과 결사슬의 결합양식 뿐만 아니라 유연격자와 mesogenic 그룹의 결합양식에도 민감하게 의존한다.² 따라서, 주사슬과 mesogenic 그룹을 연결하는 유연격자의 화학구조가 액정 구조 특성에 미치는 영향에 대한 명확한 해답을 얻기 위해서는 주사슬과 아조벤젠 그룹의 화학구조는 동일하게 하고 주사슬과 결사슬 그리고 유연격자와 아조벤젠 그룹의 결합양식을 달리하는 많은 고분자 유도체들의 액정 특성에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

CAP와 CAPBn 그리고 CAPETn의 DSC 열곡선들을 각각 Figure 6 그리고 Figure 7에 나타냈다. CAP와 n=2~5인 CAPBn의 경우, 가열시에는 결정의 용융온도(T_m)로서 판단되는 커다란 흡열피크들 그리고 냉각시에는 액체 상에서 결정 상으로의 전이온도(T_N)로 판단되는 발열피크들만이 각각 121~189 °C 그리고 111~145 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 한편, CAPB6의 경우에는 가열시에는 T_m 과 네마틱 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_N)로 판단되는 열적변화가 각각 89 °C와 97 °C에서 관찰될 뿐만 아니라 냉각시에는 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도(T_N)와 네마틱 상에서 결정 상으로의 전이온도(T_N)로서 판단되는 열적 변화가 관찰되었다. CAPB6와 달리 n=7~10인 CAPBn의 경우에는 가열시에는 T_m 으로 판단되는 열적 변화만이 94~121 °C의 온도범위에서 관찰되는 반면 냉각시에는 T_N 그리고 T_N 로 판단되는 열적 변화들이 각각 88~101 °C 그리고 63~93 °C의 온도범위에서 관찰되었다. CAPET5의 경우에는 가열시에는 T_m 과 T_N 로 판단되는 열적 변화가 각각 107 °C 그리고 125 °C에서 관찰될 뿐만 아니라 냉각시에는 T_N 그리고 T_N 로 판단되는 열적 변화가 각각 124 °C 그리고 69 °C에서 관찰되었다. 한편, 다른 CAPETn에 있어서는 가열시에는 T_m 만이 107~160 °C의 온도범위에서 관찰되는 반면 냉각시에는 T_N 그리고 T_N 로 판단되는 열적 변화가 각각 110~153 °C 그리고 80~145 °C의 온도범위에서 관찰

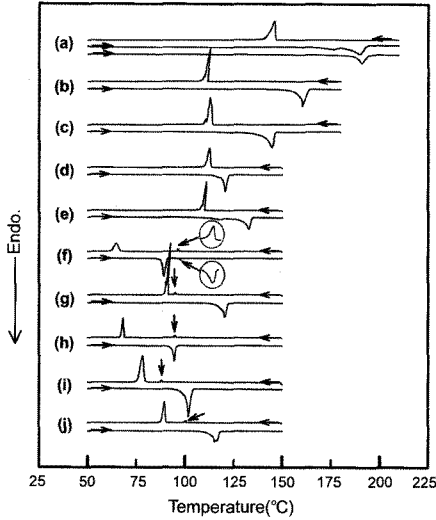


Figure 6. DSC thermograms of (a) CAP; (b) CAPB2; (c) CAPB3; (d) CAPB4; (e) CAPB5; (f) CAPB6; (g) CAPB7; (h) CAPB8; (i) CAPB9; (j) CAPB10.

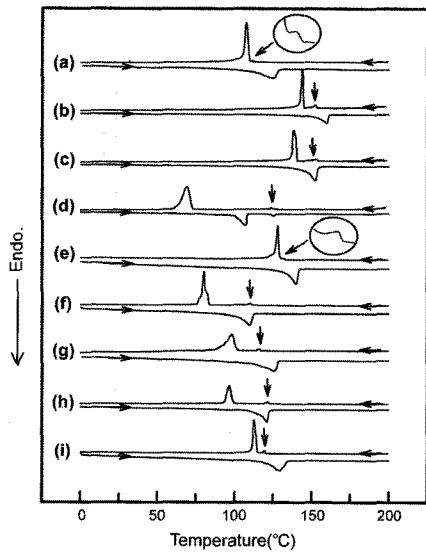


Figure 7. DSC thermograms of (a) CAPET2; (b) CAPET3; (c) CAPET4; (d) CAPET5; (e) CAPET6; (f) CAPET7; (g) CAPET8; (h) CAPET9; (i) CAPET10.

되었다. 이러한 사실은 상기한 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다.

열방성 액정 상은 가열에 의해 형성되므로 유도체들의 열적 안정성이 대단히 중요하다. 폴리(비닐 알코올)과 CAPETn(n=3,5,7,9)의 TGA 열곡선들을 Figure 8에 나타냈다. 폴리(비닐 알코올)과 유사하게 모든 CAPETn은 약 230 °C에서 열분해를 일으키기 시작하였다. 다른 CAPETn도 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 사실은 에스터 중

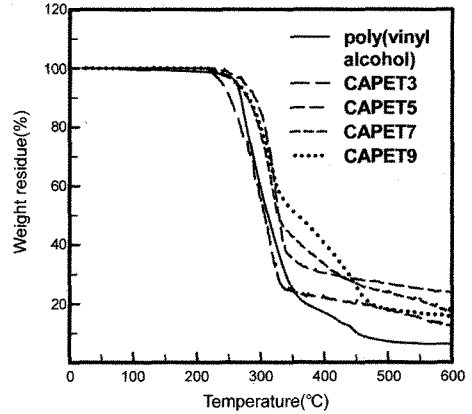


Figure 8. TGA thermograms of poly(vinyl alcohol) and CAPETn (n=3,5,7,9).

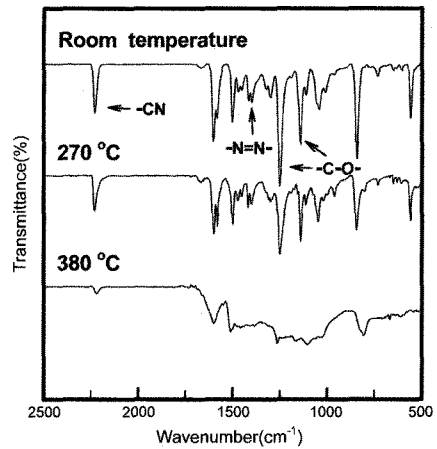


Figure 9. FT-IR spectra of CAPET10 at room temperature, 270 °C, and 380 °C.

의 C-O 그룹이 약 200~210 °C에서 열분해를 일으키기 시작하는 사실에⁸⁻¹⁰ 비해 높으며 주사슬과 곁사슬 그룹이 에테르 결합으로 도입됨에 의해 유도체들의 열적 안정성이 향상됨을 의미한다.

시료들의 열분해 거동을 검토하기 위하여 CAPET10을 열분해가 시작되는 온도이상으로 5 °C/min으로 270 °C까지 가열하여 10분간 방치시켜 회수한 잔유물과 380 °C까지 가열하여 회수한 잔유물의 FT-IR 스펙트라를 Figure 9에 나타냈다. 열분해 전의 시료(상온)와 잔유물들의 스펙트라의 비교에 의해 알 수 있듯이, 270 °C에서는 에테르중의 -C-O- 흡수강도(1251, 1141 cm⁻¹)만이 약간 감소하는 반면 380 °C에서는 -C-O- 뿐만 아니라 -CN과 -N=N-의 흡수강도도 현저히 감소하였다. 이러한 사실 및 -N=N- 그리고 -CH₂-는 각각 약 315 °C 그리고 약 395 °C 이상의 온도에서 열분해를 일으키는 사실을⁴¹ 고려할 때, 약 230 °C에서 -C-O-와 폴리에틸렌 사슬이 열분해를 일으키기 시작하여 약 310 °C 이상의 온도에서 -CN, -N=N-, -CH₂- 등의 열분해가 일어나는 것으로 생각된다.

DSC와 TGA 열곡선들에 의해 결정된 CAP, CAPBn 그리고 CAPETn의 열적 특성들을 Table 1에 종합하여 나타냈다. CAPBn 그리고 CAPETn의 전이온도들을 n의 함수로서 Figure 10에 나타냈

Table 1. Transition Temperatures(°C), Enthalpy Changes(J/g) in Square Brackets, and Thermal Stability of CAP, CAPBn, and CAPETn

Sample	Heating			Cooling		
	T_m^a	T_{NI}^b	T_d^c	T_{IK}^d	T_K^e	T_{NI}'
CAP	189[80.7] 190[77.8] [*]				145[49.7]	
CAPB2	160[110.9]				113[72.9]	
CAPB3	145[78.4]				113[57.1]	
CAPB4	121[84.7]				113[76.0]	
CAPB5	133[93.1]				111[71.5]	
CAPB6	89[85.6]	97[1.4]		97[1.4]		65[56.3]
CAPB7	121[97.1]			95[1.3]		93[87.0]
CAPB8	94[71.3]			95[1.3]		63[61.1]
CAPB9	115[111.7]			101[1.1]		90[86.3]
CAPB10	102[96.6]			88[1.4]		78[79.3]
CAPET2	124[51.3]		265	111[0.9]		107[49.9]
CAPET3	160[61.1]		266	152[1.6]		145[51.5]
CAPET4	152[79.3]		264	153[2.9]		139[67.7]
CAPET5	107[40.8]	125[1.9]	264	124[1.8]		69[30.9]
CAPET6	140[68.1]		268	133[2.2]		128[50.9]
CAPET7	110[42.8]		270	110[1.7]		80[44.3]
CAPET8	126[46.5]		266	115[2.4]		98[36.2]
CAPET9	121[62.4]		272	123[2.5]		97[53.0]
CAPET10	129[81.5]		270	120[2.7]		113[65.0]

^aMelting temperature. ^bNematic-to-isotropic liquid phase transition temperature. ^cTemperature at which 5% weight loss occurred. ^dIsotropic liquid-to-nematic phase transition temperature. ^eIsotropic-to-crystalline phase transition temperature. ^fNematic-to-crystalline phase transition temperature. ^{*}Second heating data.

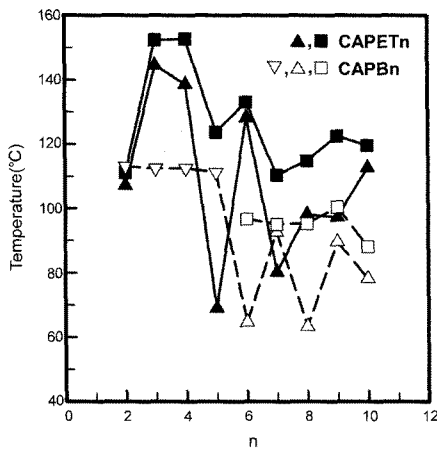


Figure 10. Plot of transition temperatures against n (the number of methylene units in the alkyl chain) of CAPBn and CAPETn. (■, □) isotropic liquid-to-nematic phase transition temperature (T_{NI}); (▲, △) nematic-to-crystalline phase transition temperature (T_{NI}'); (▽) isotropic liquid-to-crystalline phase transition temperature (T_K).

다. CAPETn의 T_{NI} 는 n이 2에서 3,4로 증가함에 따라 급격히 상승한다. 그러나, n이 5에서 8로 증가함에 따라 T_{NI} 는 홀수-짝수 효과를 나타내며 낮아지며 $n \geq 9$ 에서는 거의 일정하게 되는 경향을 나타낸다. 한편, CAPBn($n=6 \sim 10$)의 T_{NI} 는 $n=6 \sim 8$ 에서는 거의 일정하며 $n \geq 8$ 에서는 약한 홀수-짝수 효과를 나타내며 낮아지는 경향을 나타낸다.

결사율 액정 고분자의 특성을 분자 수준에서 합리적으로 설명하기 위하여 일반적으로 통용되고 있는 'spacer decoupling model'로서² 잘 설명되지 않는 실험결과들 중의 하나가 고분자 물질이 나타내는 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_i)가 단량체 또는 단량체와 유사한 구조를 지닌 모델 화합물들이 나타내는 T_i 에 비해 높은 사실이다.^{4,8,11,39} 이러한 'polymer effect'를² 온도변화에 따른 주사슬의 입체형태의 변화와⁴⁰ 관련하여서 정량적으로 설명할 수 있는 이론은 정립되어 있지 않다. 실험결과들을 정성적으로 설명하기 위하여 제안된 'virtual trimer model'에³⁹ 의하면 CAPETn은 폴리메틸렌 중의 인접한 2개의 에틸렌 세그먼트에 2개의 강직한 시아노아조벤젠 그룹이 유연결자를 통하여 연결되어 있는 trimer들로 구성되어 있다고 할 수 있다. 에틸렌 세그먼트에 2개의 시아노아조벤젠 그룹이 인접되어 있는 trimer의 이방성은 CAPBn에 비해 클 것으로 생각된다. 따라서, $n=6 \sim 10$ 인 CAPETn의 $T_{NI}=110 \sim 133$ °C는 $n=6 \sim 10$ 인 CAPBn의 $T_{NI}=88 \sim 101$ °C에 비해 높은 사실은 CAPBn에 비해 trimer의 이방성을 무배향 상태로 하는 때에는 많은 에너지, 즉 높은 온도가 요구되는 것으로 생각된다.

다양한 mesogenic 그룹에 알킬 그룹을 도입시켜 얻은 monomesogenic 동족체들의 경우, T_i 가 약 100 °C보다 높은 온도범위에 있는 동족체들의 T_i 는 n이 증가함에 따라 낮아져 약 100 °C에서 일정하게 되는 반면 T_i 가 약 100 °C보다 낮은 온도범위에 있는 동족체들의 T_i 는 n이 증가함에 따라 높아져 약 100 °C에서 거의 일정하게 되는 경향을 나타낸다.^{39,42,43} 이러한 현상을 인력과 척력을 동시에 고려한 분자론적 기조이론들에^{42,45} 의하면 n의 증가뿐만 아니라 온도 상승에 의해 mesogenic 그룹에 도입된 알킬 사슬의 굽힘(bending)이 증가되어 분자길이에 대한 폭의 비(b)는 감소(packaging entropy의 감소)됨을 시사한다. 이러한 예측이 타당할 경우, CAPBn의 T_{NI} 가 n에 민감하게 의존하지 않는 사실은 n의 증가에 의한 분자 장축방향으로의 분자 분극성의 증가와 b의 감소가 거의 균형을 이루는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{39,42,45}

CAPMn($n=3 \sim 12$)의⁴¹ 경우, n이 3에서 5로 증가함에 따라 T_i 는 약 22 °C가 높아지는 것으로 보고되어 있다(DP = 7~26인 CAPAn($n=2 \sim 11$)의^{6,26,28} 경우에 있어서도 $n \leq 4$ 인 동족체들의 T_i 는 n이 증가함에 따라 높아지는 것으로 보고되어 있다. 그러나, 일반적으로 결사율 액정 고분자들의 T_i 는 DP가 약 30에 이르기까지 높아지는 경향을 나타내는 사실에⁴ 고려할 때, CAPAn에 대해 보고된 결과는 고분자의 T_i 로 생각하기 어렵다. 이러한 사실들을 고려할 때, CAPETn의 T_{NI} 가 n이 2에서 4로 증가함에 따라 급격히 증가하는 사실은 주로 n이 증가함에 따라 인접한 시아노 그룹들간의 쌍극자-쌍극자 반발력이^{29,31,46} 감소됨과 동시에 랜덤 코일 상태로 존재하는 주사슬에 수직방향으로⁴⁷ 결사율 그룹들의 배향성이 증가(결사율 그룹들간의 인력의 증가)되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. Cyanobiphenyl 그룹을 지닌 결사율 액정 고분자 동족체들의 T_i 도 n이 짝수 경우($n \leq 6$)에는 n이 증가함에 따라 급격히 상승하는 사실도^{4,48,49} 상기의

예측을 지지한다. 한편, $n \geq 5$ 인 CAPETn의 T_N 이 n 이 증가함에 따라 낮아지는 사실은 주로 n 의 증가에 기인한 결사슬 mesogenic 그룹의 충전밀도의 감소(자유체적의 증가)에 기인한 주사슬의 가소화(internal plasticization)에 의해 초래되는 것으로 생각된다.¹¹

알킬기를 지닌 monomesogenic 저분자 화합물들에서 가끔 관찰되는 T_i 의 홀수-짝수 효과는 메틸렌 그룹이 전부 trans 입체형태를 형성한다는 가정하에 분자 장축방향으로의 직선성(분극성)이 n 에 의존하는 사실로부터 초래되는 것으로 보고되어 있다.^{11,42-44,50-53} 이러한 사실을 고려할 때, CAPBn($n=6 \sim 10$)의 T_N 은 $n=8 \sim 10$ 인 범위에서만 약한 홀수-짝수 효과를 나타내는 사실은 알킬기의 말단에 존재하는 Br 그룹에 의해 메틸렌 그룹의 trans 입체형태의 형성능이 현저히 저하되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. α -Bromo- ω -(4-methoxyazobenzene-4'-oxy)alkanes($n=3 \sim 12$)의 경우,⁴⁴ $n=8, 10, 12$ 인 동족체들은 액정 상을 형성하지 않으며 다른 동족체들이 나타내는 T_N (혹은 T_N)은 $n=3 \sim 7$ 범위에서만 약한 홀수-짝수 효과를 나타내며 그리고 α -bromo- ω -(4-nitroazobenzene-4'-oxy)alkanes($n=3 \sim 12$)는 액정 상을 형성하지 않는 것으로 보고되어 있다.⁴³ 한편, 시아노아조벤젠과 유사한 mesogenic 그룹에 알킬기를 도입시켜 얻은 동족체들, 즉 $n=1 \sim 12$ 인 4-n-alkyl-4'-cyanobiphenyls 그리고 4-n-alkoxy-4'-cyanobiphenyls는 모두가 액정 상을 형성할 뿐만 아니라 이들의 유도체들의 T_N (혹은 T_N) 그리고 스펙트럼 상에서 액체 상으로의 전이온도들은 홀수-짝수 효과를 나타낸다.^{42,51} 이러한 사실들도 상기의 예측을 지지한다. 결사슬형 액정 고분자에서 관찰되는 T_i 의 홀수-짝수 효과는 결사슬 그룹의 평균적인 입체형태와 결사슬 그룹이 주사슬의 억압으로부터 벗어나는 정도(결사슬 그룹의 자유도)가 n 에 의존하는 사실로부터 초래되는 것으로 보고되어 있다.^{11,16,31,54} 이러한 사실들로부터 판단할 때, $n=4 \sim 8$ 인 CAPETn의 T_N 은 n 이 짝수인 경우가 n 이 홀수인 경우에 비해 높은 사실은 n 이 짝수인 경우가 n 이 홀수인 경우에 비해 유연격자가 trans 입체형태를 형성하여 시아노아조벤젠 그룹이 주사슬에 수직방향으로 배향되어 있는 분율이 많은 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 한편, 홀수-짝수 효과가 n 이 증가함에 따라 감소하는 사실은 n 이 증가함에 따라 결사슬 그룹의 자유도가 증가되어 trans 입체형태를 형성하는 분율은 감소하고 gauche 입체형태를 형성하는 분율은 증가하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 이러한 예측이 타당할 경우, n 이 증가함에 따라 주사슬에 수직방향으로 mesogenic 그룹이 평행하게 배향되어 있는 분율은 감소하여 결사슬 그룹들간에 작용하는 인력은 감소될 것으로 생각된다. CAPETn($n=6 \sim 10$)의 T_N 은 n 이 증가함에 따라 낮아지는 사실도 이러한 예측을 지지한다.

Figure 10이 보여주듯이, CAPETn($n=4 \sim 8$)의 T_N 에 비해 T_{Nk} 는 현저한 홀수-짝수 효과를 나타낸다. 이러한 사실은 네마틱 상에서 결정 상으로 변화됨에 의해 n 이 짝수인 경우가 n 이 홀수인 경우에 비해 유연격자가 trans 입체형태를 형성하는 분율이 현저히 증가하여 결사슬 그룹들의 충전구조의 규칙성이 증가되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, n 이 증가함에 따라 CAPETn의 T_{Nk} 혹은 T_m (Table 1)이 나타내는 홀수-짝수 효과는 감소할 뿐만 아니라 T_{Nk} 가 낮아지는 경향을 나타내는 사실은 주로 n 이 증가함에 따라 결사슬 그룹의 자유도가 증가되어 trans 입체형태를 형성하는 분율은 감소하고 gauche 입체형태를 형성하는 분율은 증가하여 결사슬 그룹

들간에 작용하는 인력이 감소되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 이러한 예측이 타당할 경우, CAPBn($n=6 \sim 10$)의 T_N 은 거의 홀수-짝수 효과를 나타내지 않는 반면 T_{Nk} 과 T_m (Table 1)은 현저한 홀수-짝수 효과를 나타내는 사실은 CAPETn 중의 결사슬 그룹들과 달리 주사슬의 억압이 없는 CAPBn의 충전구조의 규칙성은 액체 상 혹은 네마틱 상에서 결정 상으로 변화됨에 의해 현저히 향상됨을 시사한다.

CAPBn($n=6 \sim 10$)과 CAPETn($n=2 \sim 10$)이 T_N 에서 나타내는 ΔH 값들 그리고 $n=2 \sim 10$ 인 CAPBn과 CAPETn이 T_{Nk} 혹은 T_k 에서 나타내는 ΔH 값들(Table 1)을 이용하여 평가되는 엔트로피 변화(ΔS) 값들을 n 의 함수로서 Figure 11에 나타냈다. 다양한 주사슬과 mesogenic 그룹으로 구성된 결사슬형 액정 고분자들이^{11,16,31,48,49,54} 나타내는 현상과 유사하게 CAPETn($n=4 \sim 10$)이 T_N 에서 나타내는 ΔS 는 홀수-짝수 효과를 나타내며 n 이 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타낸다. 이러한 사실은 n 이 증가함에 따라 결사슬 그룹이 주사슬의 억압으로부터 벗어나 네마틱 상에서의 결사슬 그룹들의 배열 질서도가 증가하며 n 이 짝수인 경우가 n 이 홀수인 경우에 비해 T_N 에서 gauche에서 trans 입체형태로의 변화가 많이 일어나는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{11,31,54} CAPETn의 경우와 달리 CAPBn이 T_N 에서 나타내는 ΔS 는 거의 일정하며 $n=8 \sim 10$ 범위에서만 약한 홀수-짝수 효과를 나타낸다. 이러한 사실은 Br 그룹에 의해 홀수-짝수에 의한 이방성 분극성의 차이가 현저히 감소되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{42,43,55} 한편, $n=6 \sim 10$ 인 CAPETn이 T_N 에서 나타내는 $\Delta S=1.6 \sim 2.7$ J/kmol은 CAPBn의 $\Delta S=1.3 \sim 1.7$ J/kmol에 비해 클 뿐만 아니라 현저한 홀수-짝수 효과를 나타낸다. 이러한 사실도 가상의 'trimer'들에³⁹ 의해 CAPETn 중의 결사슬 그룹들이 CAPBn 분자들에 비해 이방성이 증가됨과 동시에 많은 trans 입체형태를 형성하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{11,31,39,49}

Figure 11이 보여주듯이, CAPBn과 CAPETn이 T_N 에서 나타내는 ΔS 값들에 비해 T_{Nk} 혹은 T_k 에서 나타내는 ΔS 값들이 클 뿐만 아니라 T_{Nk} 혹은 T_k 와 동일하게(Figure 9) 현저한 홀수-짝수 효과

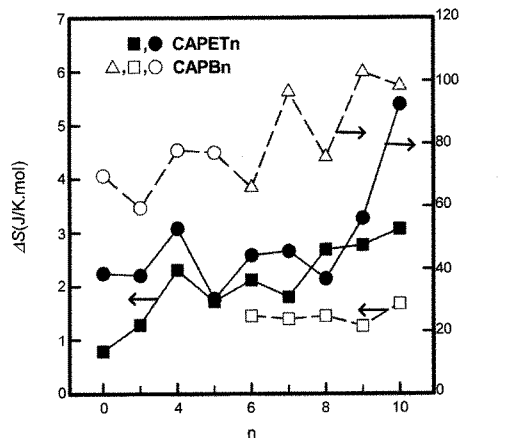


Figure 11. Plot of transition entropy change (ΔS) of CAPBn and CAPETn against n : (■, □) at T_N ; (●, △) at T_{Nk} ; (○) at T_k .

과를 나타내며 n 이 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타낸다. 이러한 현상도 액체 상 혹은 네마틱 상이 결정 상으로 변화됨에 의해 CAPETn의 결사슬 그룹과 CAPBn 분자들의 충전구조의 규칙성이 증가하며 폴리메틸렌 그룹들의 평균적인 입체형태와 이방성이 n 에 의존하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 이러한 예측이 타당할 경우, T_N 에서의 ΔS 값들은 CAPETn($n=6\sim 10$)의 경우가 CAPBn의 경우에 비해 큰 반면 T_M 에서의 ΔS 값들은 CAPBn의 경우가 CAPETn에 비해 큰 사실은 주로 결정 상의 형성에 기인한 폴리메틸렌 그룹들의 충전구조의 규칙성의 증가는 주사슬의 억압을 받은 폴리메틸렌 유연격자에 비해 CAPBn 중의 폴리메틸렌 그룹들의 경우가 현저함을 시사한다. 본 연구자들이 아는한 결사슬형 액정 고분자 그리고 결사슬형 액정 고분자의 반복단위와 동일하거나 유사한 모델 화합물이 T_m (혹은 T_k)과 T_m 에서의 ΔS 가 홀수-짝수 효과를 나타낸다고 하는 보고는 전무한 실정이다. 따라서, 결사슬형 액정 고분자와 저분자 화합물의 동족체들의 결정 상의 형성능과 질서도의 차이를 분자량과 관련지어 이해하기 위하여는 주사슬과 mesogenic 그룹의 화학구조, 주사슬과 결사슬 그리고 mesogenic 그룹과 유연격자의 결합양식을 달리하여 얻은 동족체들과 이들의 반복단위와 동일하거나 유사한 모델 화합물들의 동족체들을 이용하여 결정 상의 형성능과 T_m 에서의 ΔH 값에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

결 론

시아노아조벤젠에 알킬브롬을 에테르 결합으로 도입켜 얻은 동족체들(CAPBn, $n=2\sim 10$)을 폴리(비닐 알코올)과 반응시켜 얻은 완전치환 동족체들(CAPETn, $n=2\sim 10$)을 합성함과 동시에 이들의 열적 특성을 검토하였다. 본 연구결과와 시아노아조벤젠옥시 그룹을 폴리메틸렌 유연격자를 통하여 폴리아크릴레이트 그리고 폴리메타크릴레이트에 도입시켜 얻은 종래의 연구결과들을 비교함에 의해 다음과 같은 사실들을 알아냈다.

1) $n \leq 5$ 인 CAPBn은 액정 상을 형성하지 않는 반면 CAPB6는 쌍방성 네마틱 상 그리고 $n \geq 7$ 인 CAPBn은 단방성 네마틱 상들을 형성하였다. CAPBn과 달리 CAPET5는 쌍방성 네마틱 그리고 나머지 모든 CAPETn은 단방성 네마틱 상들을 형성하였다. 이러한 사실은 시아노아조벤젠옥시알킬 그룹이 폴리에틸렌 사슬에 에테르 결합으로 도입됨에 의해 결사슬 그룹들간의 상호작용력이 증가되어 액정 상의 형성능이 향상됨을 시사한다.

2) $6 \leq n \leq 10$ 인 동족체들이 나타내는 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도는 CAPETn의 경우가 CAPBn의 경우에 비해 약 30 °C가 높은 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 'polymer effect'에 의해 CAPETn 중의 결사슬 그룹들의 이방성이 증가되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

3) CAPBn($n=6\sim 10$)의 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도는 n 에 민감하게 의존하지 않았다. 이러한 사실은 n 의 증가에 의한 분자장축방향으로의 분자 분극성의 증가와 알킬 사슬의 굽힘의 감소(packing entropy의 감소)가 균형을 이루는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. CAPBn과 달리 CAPETn의 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도는 n 에 민감하게 의존하며 $2 \leq n \leq 4$ 에서는 n 이 증가함에 따라 급격히 높아지는 반면 $n \geq 5$ 에서는 n 이 증가함에 따라 낮

아지는 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 $n \leq 4$ 에서는 n 이 증가함에 따라 시아노 그룹들간의 쌍극자-쌍극자 반발력의 감소에 기인한 결사슬 그룹들간의 인력의 증가에 의해 초래되는 반면 $n \geq 5$ 에서는 n 의 증가에 따른 결사슬 그룹들의 충전밀도의 감소에 기인한 주사슬의 가스화에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

4) CAPBn의 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도와 전이온도에서의 엔트로피 변화는 $8 \leq n \leq 10$ 에서만 대단히 약한 홀수-짝수 효과를 나타냈다. 이러한 사실은 Br 그룹에 의해 메틸렌 그룹들의 trans 입체형태의 형성능이 현저히 저하되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. CAPBn과 달리 CAPETn의 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도와 전이온도에서의 엔트로피 변화는 $4 \leq n \leq 8$ 에서 현저한 홀수-짝수 효과를 나타내며 n 이 증가함에 따라 엔트로피 변화는 증가하였다. 이러한 사실은 가장적인 'trimer'들에 의해 메틸렌 그룹들이 trans 입체형태를 형성하는 분율은 증가하며 n 이 증가함에 따라 결사슬 그룹이 주사슬의 억압으로부터 벗어나 네마틱 상에서의 분자배향의 질서도는 증가함을 의미한다.

5) CAPBn 그리고 CAPETn의 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도와 전이온도에서의 엔트로피 변화에 비해 네마틱 상 혹은 액체 상에서 결정 상으로의 전이온도와 이들의 전이온도에서의 엔트로피 변화는 현저한 홀수-짝수 효과를 나타냈다. 이러한 사실은 액체 상 혹은 네마틱 상에서 결정 상으로 변화됨에 의해 trans 입체형태를 형성하는 분율은 급격히 증가함을 시사한다.

6) CHPETn과 달리 시아노아조벤젠옥시 그룹을 폴리아크릴레이트 혹은 폴리메타크릴레이트에 유연격자를 통하여 도입시켜 얻은 동족체들($n=2\sim 12$)은 결정 상을 형성하지 않을 뿐만 아니라 $n \geq 4$ 에서는 스펙트럼 상을 형성하는 것으로 보고되어 있다. 또한, 이들의 동족체들이 나타내는 n 의 증가에 의한 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도와 전이온도에서의 엔트로피 변화도 CAPETn에 비해 완이하다. 이러한 사실은 시아노아조벤젠옥시 그룹을 결사슬로 지닌 고분자 동족체들의 액정 구조, 열적 안정성, 그리고 메틸렌 그룹들의 입체형태는 주사슬의 화학구조와 n 보다는 주로 주사슬과 결사슬 그룹의 결합양식에 민감하게 의존함을 시사한다.

감사의 글: 이 연구는 2008년도 단국대학교 총동창회지원 연구비로 연구되었음.

참 고 문 헌

1. H. Finkelmann, M. Happ, M. Portugall, and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.*, **179**, 2541 (1978).
2. V. Percec and C. Pugh, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B. McArdle, Editor, Chapman and Hall, New York, Chap. 3, p 30 (1989).
3. V. P. Shibaev, *Liquid-Crystal Polymers*, N. A. Plate, Editor, Plenum Press, New York and London, Chap. 6, p 193 (1993).
4. C. Pugh and A. L. Kiste, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol 3, Chap. III, p 123 (1998).
5. V. Percec and D. M. Tomazos, *Comprehensive Polymer*

- Science, First Supplement*, S. L. Aggarwal and R. Russo, Editors, Pergamon Press, Oxford, Chap. 14, p 229 (1992).
6. V. Shibaev, A. Bobrovsky, and N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729 (2003).
 7. S. K. Tesodha, C. K. Sadashiva Pillai, and N. Tsutsumi, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 45 (2004).
 8. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 35 (2006).
 9. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **33**, 144 (2009).
 10. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 169 (2008).
 11. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 489 (2008).
 12. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **33**, 58 (2009).
 13. V. P. Shibaev and Ya. S. Fridzon, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B. McArdle, Editor, Chapman and Hall, New York, Chap. 9, p 260 (1989).
 14. H. Hattori and T. Uryu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 337 (2000).
 15. T. Kaneko, H. Nagasawa, J. P. Gong, and Y. Osada, *Macromolecules*, **37**, 187 (2004).
 16. T. Yamaguchi, T. Asada, H. Hayashi, and N. Nakamura, *Macromolecules*, **22**, 1141 (1989).
 17. M. Li, E. Zhou, J. Xu, and X. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2185 (1996).
 18. C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 545 (1993).
 19. T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2037 (2003).
 20. A. Natanshon and P. Rochon, *Chem. Rev.*, **102**, 4139 (2002).
 21. K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000).
 22. J. Liu, K. Sun, Z. Li, J. Gao, W. Su, J. Yang, J. Zhang, P. Wang, and Q. Zhang, *Polymer*, **45**, 4331 (2004).
 23. P. Forcen, L. Oriol, C. Sanchez, R. Alcalá, S. Hvilsted, K. Jankova, and J. Loos, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 1899 (2007).
 24. K. Rameshbabu and P. Kannan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 2760 (2007).
 25. F. J. Rodriguez, C. Sanchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, M. Millaruelo, L. Oriol, and E. Lorincz, *Opt. Mater.*, **28**, 480 (2006).
 26. M. Ratloh, J. Stumpe, L. Stachanov, S. Kostromin, and V. Shibaev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **352**, 149 (2000).
 27. O. Tsutsumi, T. Kitsunai, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Macromolecules*, **31**, 355 (1998).
 28. N. A. Nikonorova, T. I. Borisova, and V. P. Shibaev, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 226 (2000).
 29. C. T. Imrie, T. Schlee, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 539 (1993).
 30. H. Ringsdorf and H.-W. Schmidt, *Makromol. Chem.*, **185**, 1327 (1984).
 31. A. A. Craig, I. Winchester, P. C. Madden, P. Larcey, I. W. Hamley, and C. T. Imrie, *Polymer*, **39**, 1197 (1998).
 32. H.-K. Lee, A. Kanazawa, T. Schiono, T. Ikeda, T. Fujisawa, M. Aizawa, and B. Lee, *J. Appl. Phys.*, **86**, 5927 (1999).
 33. L. Andruzzi, A. Altomare, F. Ciardelli, R. Solaro, S. Hvilsted, and P. S. Ramanujam, *Macromolecules*, **32**, 448 (1999).
 34. J. Liu, K. Sun, Z. Li, J. Gao, W. Su, J. Yang, J. Zhang, P. Wang, and Q. Zhang, *Polymer*, **45**, 4331 (2004).
 35. R. Rahmann, *Polym. Inter.*, **43**, 103 (1997).
 36. M. Han, M. Kidowaki, K. Ichimura, P. S. Ramanujam, and S. Hvilsted, *Macromolecules*, **34**, 4256 (2001).
 37. A. Altomare, L. Andruzzi, F. Ciardelli, M. Mader, N. Tirelli, and R. Solaro, *Macromol. Symp.*, **137**, 33 (1999).
 38. A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **32**, 6215 (1999).
 39. C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 545 (1993).
 40. T. Takada, T. Fukuda, J. Watanabe, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **28**, 3394 (1995).
 41. J.-W. Lee, J.-I. Jin, B.-W. Jo, J.-S. Kim, W.-C. Zin, and Y.-S. Kang, *Acta Polym.*, **50**, 399 (1999).
 42. G. W. Gray, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, G. R. Luckhurst and G. W. Gray, Editors, Academic Press, New York, Chap. 1, p 1 (1979).
 43. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 504 (2008).
 44. P. A. Henderson, A. G. Cook, and C. T. Imrie, *Liq. Cryst.*, **31**, 1427 (2004).
 45. F. Dowell and D. E. Martire, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1094 (1979).
 46. Z. Komiya and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **26**, 1393 (1993).
 47. R. Zentel, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol **3**, Chap. 3, p 52 (1998).
 48. A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **28**, 3617 (1995).
 49. C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 3803 (1993).
 50. T. Imrie and G. R. Luckhurst, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol **2B**, Chap. X, p 801 (1998).
 51. P. J. Collings and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, G. W. Gray, G. W. Goodby, and A. Fukuda, Editors, Taylor and Francis Ltd., London, Chap. 3, p 43 (1997).
 52. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Chemical Materials (Dankook University)*, **4**, 19 (2007).
 53. E. M. Barrall II and J. F. Johnson, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, G. W. Gray and P. A. Winsor, Editors, Ellis Harwood, Chichester, England, Vol **2**, Chap. 10, p 254 (1974).
 54. A. A. Craig and C. T. Imrie, *J. Mater. Chem.*, **4**, 1705 (1994).
 55. E. Chiellini and M. Laus, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol **3**, Chap. 2, p 26 (1998).