

새로운 형태의 액정고분자

박 영 옥

경상대학교 고분자공학과

(1993년 11월 4일 접수)

New Type of Liquid Crystal Polymer

Young W. Park

Department of Polymer Science & Engineering, Kyeongsang National University

(Received November 4, 1993)

요 약 : Cyanoazobenzene계 액정화합물을 측쇄로 가진 α -helical polypeptide를 합성했으며 이 고분자는 rigid rod인 α -helix주쇄와 측쇄에 액정화합물이 triple helix형태로 부착된 새로운 형태의 main-sidechain액정화합물일 것으로 추정된다. 열적 성질을 측정한 결과 thermotropic 성질을 가지고 있음이 확인되었으며 X-선회절 조사결과 측쇄가 상당한 규칙적 배열을 하고 있는 것으로 나타났다.

Abstract : Polypeptide with cyanoazobenzene liquid crystal sidechains was synthesized. This polymer, which supposed to have a rigid rod main chain and triple helical liquid crystal sidechains, can form a new type of main-sidechain liquid crystal polymer. Thermal properties showed that this polymer was thermotropic liquid crystal polymer and X-ray diffraction pattern showed that sidechains had high regular arrangement.

서 론

새로운 형태의 액정고분자를 만들려는 연구가 많이 진행되고 있다.¹ 이들중 주쇄와 측쇄가 모두 액정고분자인 main-sidechain 액정고분자도 있으며 이 경우 주쇄는 일반적인 액정고분자(주로 polyester)이나 주쇄로 α -helical polypeptide를 사용한 경우는 아직 보고되지 않고 있다.

Rigid rod 고분자인 polypeptide는 용액상에서 일정농도 이상일때 nematic이나 cholesteric이 되는 것은 잘 알려져 있다.^{2,3} 또한 측쇄의 길이가 길 경우⁴나 측쇄간의 길이 차이가 클 경우⁵ thermotropic 액정고분자로 됨이 알려져 있다. 이때 유연한 측쇄들이 용매 역할을 함으로서 polypeptide 주쇄가 유동성을 갖는 것으로 설명된다.

또 합성 polypeptide가 nematic이나 cholesteric액정이 아닌 다른 액정상태를 가질 것이라는 보고가

있다.^{6,7} Poly(γ -octadecyl-L-glutamate)의 경우 α -helical 주쇄가 octadecyl 측쇄에 둘러 쌓여있는 hexagonal columnar 구조를 가진다는 보고도 있다.⁷

최근 polypeptide에 여러가지 측쇄를 붙여 이 측쇄의 구조연구에 많은 노력을 기울이고 있다.^{8,9} Polypeptide 측쇄에 붙은 azobenzene의 경우 α -helical 주쇄 주위에 triple helix를 형성한다는 보고가 있다.⁸ 만약 액정화합물을 polypeptide 측쇄에 부착할 경우 이 측쇄 자체는 triple helix를 유지하는 새로운 형태의 액정화합물(helical 액정)이 될 가능성이 있으며 전체 분자로는 hexagonal columnar구조를 유지할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 cyanoazobenzene계 액정화합물을 polypeptide측쇄에 붙여 열적 구조적 성질을 관찰하였다. 이 고분자는 cyanoazobenzene의 가역적 이성화 반응을 이용한 광기억 장치재료로도 개발 가능할 것이며⁹ polypeptide는 자체 배열성과 낮은 확산속도

를 가지고 있어서 고용량 광정보 저장 재료로 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

실 험

4-Hydroxy-4'-Cyanoazobenzene의 합성¹⁰

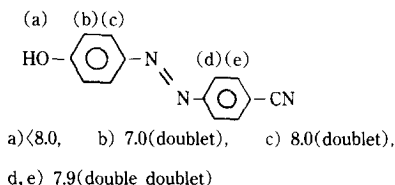
4-Cyanophenyl Diazonium Chloride의 합성 : 300 cc

3구 플라스크에 기계적 교반기와 적하 깔때기 및 온도계를 장치한 후 4-cyanoaniline 10 g을 25 cc 진한 염산(sp. gr. 1.18)과 증류수 150 cc의 혼합물에 용해시킨다. 반응물을 얼음물로 5°C 이하로 냉각시킨다. 7 g의 sodium nitrite를 35 cc 증류수에 용해한 뒤 냉각시킨 후 4-cyanoaniline hydrochloride 용액속으로 서서히 가한다. 이때 계속 심하게 교반하면서 반응기의 온도를 10°C 이하로 유지시켰다.

4-Hydroxy-4'-Cyanoazobenzene의 합성 : 500 cc

3구 플라스크에 기계식 교반기와 적하 깔때기 및 온도계를 장치한 후 페놀 10 g을 90 cc의 10% NaOH 용액에 녹인다. 이 용액을 얼음물로 5°C 이하로 냉각시킨다. 이 용액을 심하게 교반하면서 앞에서 만들어진 cyanodiazonium 용액을 여과후 서서히 적하시키면 붉은색 침전물이 생성된다. 다 첨가한 후 30분정도 더 교반한 후 Buchner funnel로 여과한 후 물로 세척하고 건조시킨 다음 ethyl acetate/*n*-hexane 용액속에서 재결정시켜 순수한 화합물을 얻었다. (수율 53%, $T_m = 208.5^\circ\text{C}$)

[NMR] 용매 DMSO- D_6 + 1% TMS(unit : δ)

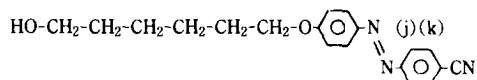


4-(6-Hydroxyhexyloxy)-4'-Cyanoazobenzene의 합성¹¹(6HCA). 5 g의 4-hydroxy-4'-cyanoazobenzene을 95% ethanol에 녹인 후 K_2CO_3 5 g을 가해 30분간 환류시킨다. 6-Bromohexan-1-ol 5 g을 20 ml DMF에 녹인 후 반응기에 첨가한다. 이 혼합

물을 교반하면서 과량의 증류수를 부으면 생성물이 침전된다. 이 침전물을 물로 세척, 건조한 후 ethyl acetate에 녹여서 활성탄으로 처리하고 여과한 다음 재결정시켜서 순수한 화합물을 얻었다. (수율 80%)

[NMR] 용매 DMSO- D_6 + 1% TMS(unit : δ)

(a) (b) (c) (d) (e) (f) (g) (h) (i)



a) 4.4(triplet), g) 4.1(triplet),
b) 3.4(double triplet), h) 7.2(doublet),
c) 1.8(multiplet), i) 8.2(doublet),
d, e, f) 1.4(multiplet), j, k) 7.9(double doublet),

Transesterification(4,5,7,12,14).

Poly(γ -methyl-L-glutamate)(PMLG) 1 g을 50 ml ethylene dichloride에 녹인 후 p-toluene sulfonic acid 1 g과 앞에서 합성한 4-(6-hydroxy hexyloxy)-4'-cyanoazobenzene 5 g을 가한다. 이 용액을 약간의 압력 하 60°C에서 2일간 반응시킨다. 반응이 끝난 후 냉각시킨 다음 과량의 찬 methanol에 부으면 Poly(γ -4-hexyloxy-4'-cyanoazobenzene)-L-glutamate(P6CALG)의 침전물이 얻어진다. 이 침전물을 여과한 뒤 다시 N-methyl pyrrolidinone에 녹인 후 메탄올에 재침전시켜 순수한 고분자(P6CALG)를 얻었다. 건조된 고분자는 용해도가 좋지 않으므로 용액으로 만들어 두는 것이 바람직하다. (치환율 98%)

원소분석 C : 66.2, H : 6.0, O : 14.9, N : 12.9 (단위 : %)

화합물의 확인 및 물성 측정. 만들어진 시료는 NMR과 IR를 사용하여 확인하였다. NMR은 Bruker 300 MHz를 사용하였으며 IR은 Hitachi Model 270-50을 사용하였다. 열적 성질의 측정은 Perkin-Elmer 7 series[(주)서통연구소]를 사용하였다. 원소분석은 Leco CHN-800의 C, H, N분석기를 사용하였다. X선 회절기는 Rigaku-Denki wide angle camera에 Ni로 필터한 $CuK\alpha$ 선을 사용하였다. Hot stage를 가진 Nikon 편광현미경을 사용하여 액정을 확인하였다.

결과 및 고찰

액정화합물. Fig. 1은 4-(6-hydroxy hexyloxy)-4'-cyanoazobezene의 DSC 그림이다. 액정전이 온도는

1차 가열의 경우 K 144.6 I

냉각 가열의 경우 K 134.7 N 142.3 I

2차 가열의 경우 K 148.2 I

으로 나타났다.

이 화합물은 monotropic nematic 액정화합물이며 hot stage를 사용하여 편광현미경으로 관찰한 결과 homeotropic배열(유리판에 수직하게 배열)을 하고 있는 것으로 나타났다. 그 이유는 액정화합물의 양 말단에 극성기가 붙어 있어 유리표면과의 상호작용이 크기 때문으로 생각된다.

고분자의 합성. Polypeptide 합성법에는 두가지가 있다. 하나는 NCA법^{9,14}이고 다른 하나는 transesterification(or ester exchange)법^{4,5,7,12,14}이다. NCA방법은 반응과정이 길고 까다로우며 본 연구에서는 비교적 쉬운 transesterification방법을 사용했다. Polypeptide의 transesterification법은 random coil 고분자의 치환반응과 달리 완전한 치환이 가능하며^{7,14} 치환율 조절이 비교적 쉽고 α -helix를 유지하며 반응중 분자량 감소가 거의 일어나지 않아 많이 사용되고 있다.

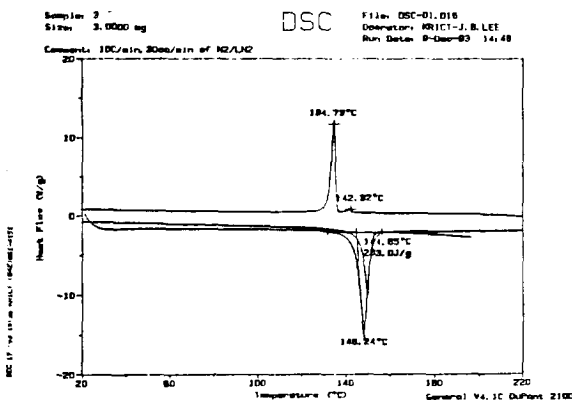


Fig. 1. DSC diagram of 4-(6-hydroxyhexyloxy)-4'-cyanoazobenzene.

이때 생성된 P6CALG는 결정화도가 높아 용매에 용해되지 않으므로 원소분석에 의해 치환율을 결정 한 결과 98% 정도 치환된 것으로 나타났다.

Fig. 2는 이 고분자(P6CALG)의 IR spectrum인데 3500 cm^{-1} 의 O-H 신축진동이 없어지고 3300 cm^{-1} 에서 N-H(amide) 신축진동이 나타난 것으로 보아 미반응 액정화합물이 없음을 알 수 있고 1740 cm^{-1} 에서 ester C=O 신축진동, 1660 cm^{-1} 에 amide I band, 1550 cm^{-1} 에서 amide II band가 나타난 것으로 보아 α -helix를 유지하고 있음을 알 수 있고(random coil의 경우 $1733, 1656, 1535\text{ cm}^{-1}$, α -helix의 경우 $1736, 1656, 1551\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타남)¹⁶ 1180 cm^{-1} 의 ester C-O 신축진동이외의 peak는 P6CALG와 6 HCA의 peak가 같이 나타났다. 즉, ester 교환반응이 많이 일어났음을 알 수 있다.

고분자의 물성측정 및 구조 측정. Fig. 3은 치환반응에서 얻어진 고분자(P6CALG)의 DSC곡선이다. 50°C 부근에서 유리전이 온도가 나타났는데 이 전이온도 이하에서는 측쇄인 cyanoazobenzene 화합물이 유리상이고 이 전이온도 이상에서는 측쇄가 유동성을 가진다. 주쇄인 α -helical polypeptide는 측정 온도 범위에서 어떤 전이도 일어나지 않는다.

또한 고분자 전체로는 50°C 이상에서 주쇄가 액체인 측쇄에 용해된 상태인 thermotropic 액정이 되나

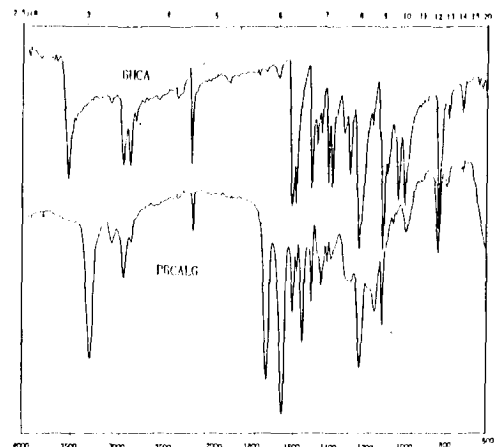


Fig. 2. IR spectra of P6CALG and 6HCA.

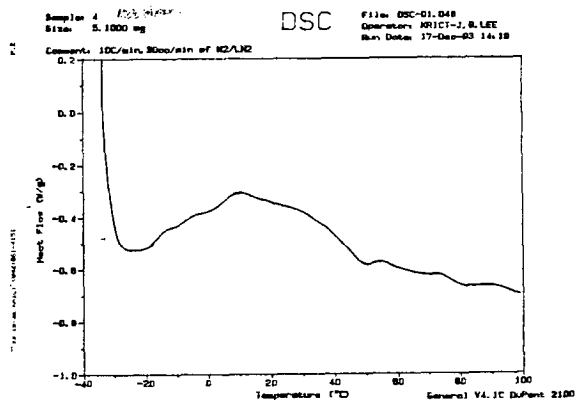


Fig. 3. DSC diagram of P6CALG.

유동성이 거의 없었다. 이것은 hexagonal columnar 구조의 대표적인 현상⁷과 일치한다. X-선회절법에 의해 배향되지 않은 고분자 시료를 실온에서 관찰한 결과 4.2Å에서 강한 회절무늬가 나타났다. (Fig. 4) 이것은 cyanoazobenzene이 유리상에서 규칙적으로 배열됨에 의한 것이며 그 간격이 4.2Å임을 나타낸다.

실제로 유리상은 무정형에서 그대로 고정화한 것이므로 측쇄인 azobenzene계는 유리전이 온도 이상에서도 규칙적으로 배열되어 있다고 볼 수 있다. 즉 측쇄도 액정상태를 유지함을 알 수 있다.

Polypeptide에서 측쇄들의 규칙적인 배열은 분자

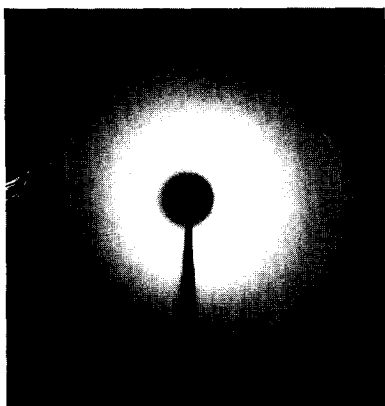


Fig. 4. Wide angle X-ray diffraction pattern of P6 CALG.

내 배열일 가능성이 높다. 그 이유는 측쇄가 helix주위에 방사상으로 배열되어 있어서 다른 분자의 측쇄들과 많이 겹쳐질 수 없으며 또한 pitch간 간격이 좁아 입체장애가 크며 helix가 비틀리는 특성도 있으므로 분자간 측쇄들의 배열에는 상당한 한계가 있다. 분자간 측쇄들 간에는 같은 pitch내 측쇄들은 방사상임으로 규칙적인 배열이 힘들고 pitch간 거리는 항상 일정하고 규칙적이므로 pitch간 거리는 배열이 이루어진다고 볼 수 있다.⁸ 이들 조건을 만족시키려면 Fig. 5에서 보는 것처럼 측쇄들이 α -helix 주위에 triple helix형태로 배열할 경우 가능하다.⁸ 이와 같은 측쇄의 helix배열에 대해서 연구한 논문들이 많이 발표되고 있다.^{8,15} 이들 측쇄가 액상일 경우(액정상태)에서는 이와 같은 triple helix형을 유지할 것으로 생각되며 약간의 유동성을 가질 것으로 추정된다. 즉 측쇄의 액정상태가 새로운 액정형태(helical 액정)일 가능성이 높다.

α -helix는 pitch간 간격이 5.4Å이고 이웃 pitch에 있는 치환기 사이의 최소거리는 5.1Å이다. (Fig. 5) Cyanoazobenzene간의 거리를 4.2Å으로 유지하기 위해서는 Fig. 5에서처럼 측쇄가 주쇄의 각도가 55.4°를 이루며 비스듬히 누워 있다고 설명할 수 있다.

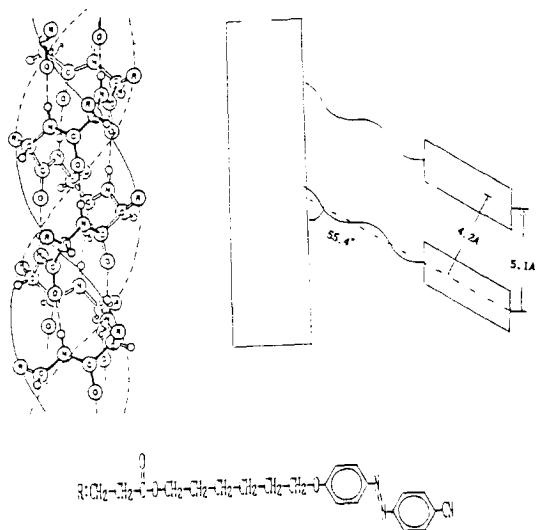


Fig. 5. The structure of P6CALG.

결 론

Cyanoazobenzene계 액정화합물을 측쇄로 가진 α -helix polypeptide(P6CALG)는 분자내 측쇄들간의 배열이 잘 일어났으며 유리전이온도가 50°C였다. 이 온도이하에서는 측쇄는 유리상이고 이상에서는 측쇄가 액정상태이며, 주쇄는 thermotropic 액정상태일 것이다. 이 액정상태의 측쇄는 α -helix 주쇄 주위에 triple helix로 배열될 것으로 추정되며 지금까지 알려지지 않은 새로운 형태의 액정이 될 가능성이 높다. X-선회절 무늬에서 cyanoazobenzene은 주쇄에 55.4° 만큼 비스듬히 누워 있다고 생각된다.

이와 같은 구조의 확인은 주쇄가 한 방향으로 배열된 시료의 X-선회절 조사로 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단(신진연구 : 913-0307-013-1)의 후원으로 수행되었으므로 이에 감사드리며 아울러 data분석 및 조언을 해주신 화학연구소 진문영 박사께도 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. I. G. Voigt-Martin, H. Durst, B. Reck and H. Ringsdorf, *Macromolecules*, **21**, 1620 (1988).

2. L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949).
3. P. J. Flory, *Proc. R. Soc. London*, **A234**, 60 (1956).
4. J. Watanabe, H. Ono, I. Uematsu and A. Abe, *Macromolecules*, **18**, 2141 (1985).
5. J. Watanabe, Y. Fukuda, R. Gehani and I. Uematsu, *Macromolecules*, **17**, 1004 (1984).
6. F. Livolant, A. M. Levelut, J. Doucet and J. P. Benoit, *Nature*, **339**, 724 (1989).
7. J. Watanabe and Y. Takashina, *Macromolecules*, **24**, 3423 (1991).
8. M. Sisido, Y. Ishikawa, K. Itoh and M. Harada, *Macromolecules*, **24**, 3999 (1991).
9. M. Sisido, Y. Ishikawa, K. Itoh and S. Tazuke, *Macromolecules*, **24**, 3993 (1991).
10. A. I. Vogel, "A Textbook of Practical Organic Chemistry", 3rd. ed., Longmans, 1973.
11. H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz and J. Billard, *Z. Naturforsch.*, **40a**, 149 (1985).
12. M. D. Poliks, Y. W. Park, and E. T. Samulski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **153**, 321 (1987).
13. Y. W. Park and E. T. Samulski, unpublished results.
14. J. Watanabe, H. Ono, I. Uematsu and A. Abe, *Macromolecules*, **18**, 2141 (1985).
15. J. A. Lefelar, J. R. Knox and E. T. Samulski, *Biopolymer*, **22**, 1071 (1983).
16. H. Block, "Poly(γ -benzyl-L-glutamate) and Other Glutamic Acid Containing Polymers", *Gordon and Breach Sci.*, Publishers, New York (1983).