

광저장 응용을 위한 측쇄 액정 고분자의 합성과 특성 조사. Part I. 합성 및 상거동

이순남 · 박이순 · 김성훈* · 안원술** · 하기룡†

경북대학교 고분자공학과, *경북대학교 염색공학과, **한국과학기술연구원, †계명대학교 화학공학과
(1994년 6월 13일 접수)

Synthesis and Characterization of Side-chain Liquid Crystal Polymers for Optical Storage Applications. Part I. -Synthesis and Phase Behavior.

Soon Nam Lee, Lee Soon Park, Sung Hoon Kim*, Wonsool Ahn**, and KiRyong Ha†

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

*Dept. of Dyeing & Finishing, Kyungpook National University, 702-701, Taegu, Korea

**Polymer Materials Lab., Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 130-650, Korea

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

(Received June 13, 1994)

요약: 우수한 광 피로 저항성을 나타내는 spirooxazine을 광 변색성 단위(S), cyanobiphenyl을 mesogenic 단위(M)로 가지는 측쇄액정 고분자를 중합하여 광 저장 용도로의 사용 가능성에 대하여 연구하였다. 단량체들의 합성은 질량분석법, 원소분석법을 사용하여 확인하였으며, 불균일 공중합체는 AIBN을 개시제로 사용하여, THF에서 용액 중합하였다. 불균일 공중합체중의 S 및 M의 조성은 NMR을 사용하여 결정하였으며, S의 반응성이 M의 반응성 보다 낮음을 확인하였다. 중합된 공중합체의 상거동은 DSC 및 편광 현미경을 사용하여 확인하였으며, 공중합체중의 S의 함량이 증가할수록, smectic $\rightarrow$ isotropic 전이 온도(T_{SI}) 및 엔탈피(ΔH_{SI})의 하강이 일어나고, S의 함량이 8.4 mol%에서 공중합체의 액정성이 거의 소멸됨을 관찰하였다. 편광 현미경 상에서는 S의 함량에 따른 texture의 변화가 3.8mol% 까지는 큰 변화가 없다가, 4.9mol% 부터 큰 변화가 나타났다.

Abstract: Side-chain liquid crystal copolymers(SCLCPs), which have a spirooxazine derivative(S) as a photochromic unit and a cyanobiphenyl derivative(M) as a mesogenic unit, were synthesized to study the possibility of optical memory storage applications. The synthesized spirooxazine and the mesogenic monomers were identified using mass spectrometry and elemental analysis. Random copolymers were synthesized using the following mole ratios of M to S : 100/0, 95/5, 90/10, 85/15, and 80/20. This was done by solution polymerization using 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN) as an initiator and tetrahydrofuran as a solvent. The composition of the SCLCPs were determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy(NMR), and the results showed the reactivity of the S was lower than that of the M. Synthesized SCLCPs showed liquid crystal behavior, which was identified by the differential scanning calorimetry(DSC) and the polarizing optical microscopy(POM). The DSC results showed a decrease of the smectic-to-isotropic transition temperature(T_{SI}) and the transition enthalpy(ΔH_{SI}) as the S content in the SCLCP increased. Moreover, at 8.4 mol% of S, the ΔH_{SI} was almost zero, indicating the disappearance of the liquid crystalline phase at this S content. This effect of S on the liquid crystalline phase was also supported by the POM results.

Keywords : side-chain liquid crystal, optical storage, phase behavior.

서 론

광 기록 재료는 자기 기록 재료에 비하여 정보처리 속도와 용량의 점에서 아주 우수하다고 알려져 있으며,¹ 특히 고분자 액정중 측쇄 액정 고분자(SCLCP)들은 광기록 재료로의 응용 가능성이 크므로 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.² 특히 SCLCP를 display 및 정보 저장용으로 사용하기 위하여 염료 분자와 mesogenic unit를 고분자 주쇄에 연결시켜 제조할 수 있다. 같은 고분자 주쇄에 염료 분자와 mesogenic unit가 공유결합에 의하여 결합 됨으로서, 저분자량 guest-host 계들의 단점인 염료의 액정 host 상에 대한 불충분한 용해도 및 온도에 따른 상 분리 현상을 극복할 수 있는 것으로 알려져 있다.³

염료 분자로서는 가역적으로 색을 변화 할수 있는 능력을 가진 광 변색성 염료들을 사용할 수 있으며, 특히 spirooxazine계 광 변색성 염료들은 spiropyran계 보다 우수한 광 변색성과 광 피로 저항을 나타내는 것으로 알려져있다.⁴ 그리하여 광 피로 저항성이 큰 spirooxazine을 측쇄로 가지는 광 변색성 SCLCP를 합성하여 정보의 광 저장 용도로 사용하기 위한 연구가 최근 활발히 이루어지고 있으며,^{5,6} spirooxazine 염료들은 Fig. 1과 같은 가역적인 광 및 열 변색성을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁷

본 연구에서는 전기 음성도가 큰 -CN기를 가져서 전장에 의한 배향이 쉬운 4-cyanobiphenyl group을 가진 단량체를 mesogen(M)으로, 광 피로 저항성이 큰 spirooxazine계(S) 염료 분자를 광

변색성 염료 단량체로 사용하였다. 이들 M과 S를 유연성이 있는 $-(CH_2)_6-$ spacer를 사용하여 poly-methacrylate 주쇄에 측쇄로 공유 결합시켜 새로운 구조의 광 변색성 SCLCP를 합성하고, 염료의 함량에 따른 유리 전이 온도(T_g), smectic-to-isotropic 상전이 온도(T_{SI}) 및 상전이 엔탈피(ΔH_{SI})의 변화를 측정하였다.

실 험

시 약. 4-Cyano-4'-hydroxybiphenyl(TCI), 6-bromo-1-hexanol(Aldrich), 6-chloro-1-hexanol(Aldrich), methacryloyl chloride(Fluka), potassium carbonate(Aldrich), sodium iodide(Aldrich), 2,7-dihydroxynaphthalene(Fluka), 1,3,3-trimethyl-2-methyleneindoline(Sigma), triethylamine(TEA, Junsei), $NaNO_2$ (Junsei)는 구입한 시약을 정제 과정 없이 사용하였다. Tetrahydrofuran(THF, Junsei)은 CaH_2 로 탈수시켜 상압 증류하여 사용하고, methanol, ethanol, acetone, dimethylformamide(DMF), acetic acid들은 시약 급을 그대로 사용하였다.

기기 분석.

¹H-NMR 분석 : 단량체의 합성과 공중합체의 조성을 결정하기 위하여, 300 MHz Bruker AM300을 사용하였다. 용매는 $CDCl_3$, 내부 표준으로는 TMS를 사용하였다.

FT-IR 분석 : 시료의 적외선 스펙트럼은 KBr pellet법을 사용하였으며, Midac FT-IR 분광광도계를 사용하여 $2cm^{-1}$ resolution으로 구하였다.

원소분석 : Carlo Elba model 1106 원소분석기를 사용하여, 시료중의 C, H, N의 함량 %를 구하였다.

질량 분석 : Finnigan사의 model MAT95Q 질량분석계를 사용하여, electron energy 70eV, 0.8mA, direct probe(DIP) 온도는 50-250°C, 50-700 amu 범위를 scan 하여 측정하였다.

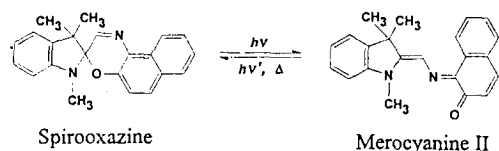


Fig. 1. Illustration of photochromic transformation of spirooxazine.

겔 투과 크로마토그래피(GPC) : 합성된 중합체의 분자량은 Waters styragel HR 5E column을 사용하여, Waters 410 Differential Refractometer와 Waters 510 HPLC pump가 부착된 GPC로 분석하였다. 흐름 속도 1.0 mL/min에서 THF를 용매로 사용하고, polystyrene 표준을 사용하여 중합체의 수평균 및 중량 평균 분자량을 구하였다.

Differential Scanning Calorimetry(DSC) : 합성된 중합체의 T_g , T_{SI} 및 ΔH_{SI} 를 측정하기 위하여 Perkin Elmer DSC-4를 사용하였다. 시료 약 10mg에 대하여 각각 16°C/min 가열 및 냉각 속도로 20-180°C 범위를 scan 하였다. T_g , T_{SI} 및 ΔH_{SI} 는 2차 가열 곡선에서 구하였으며 이때 T_g 는 열 용량 변화의 중간점, T_{SI} 는 흡열 peak의 최대점을 읽어서 정하였다.

Polarizing Optical Microscopy(POM) : 온도에 따른 시료의 texture 변화를 관찰하기 위하여 온도가 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지 조절가능한 Mettler FP82 hot stage가 장착된 Leitz Orthodox II 편광 현미경을 사용하였다.

단량체 및 중합체의 합성.

단량체 합성 : 실험에 사용된 mesogenic 단량체와 광변색성 염료인 spirooxazine계 단량체의 합성 scheme은 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다.

Mesogenic group을 가진 단량체의 합성

4-(Hydroxyhexyloxy)-4'-cyanobiphenyl(1)의 합성⁸ : 4-Cyano-4'-hydroxybiphenyl 5.00g을 ethanol 90mL에 가열 용해시킨 후, K_2CO_3 5.00g을 가하여 30분간 환류하고, 6-bromo-1-hexanol 5.00g을 DMF 16.75mL에 용해시킨 용액을 가한 후, 24시간 동안 교반하면서 환류하여 반응시켰다. 생성된 부산물 KBr을 hot filtration에 의하여 제거시킨 후, 여과액을 증류수에 부어, 4-(hydroxyhexyloxy)-4'-cyanobiphenyl을 석출시켰다. 석출된 침전물을 여과, 건조한 후, benzene으로 재결정하였다.

4-[ω -(2-Methylpropenoxyloxy)hexyloxy]-4'-cyanobiphenyl(2)의 합성⁸ : 200mL 반응 플라스크

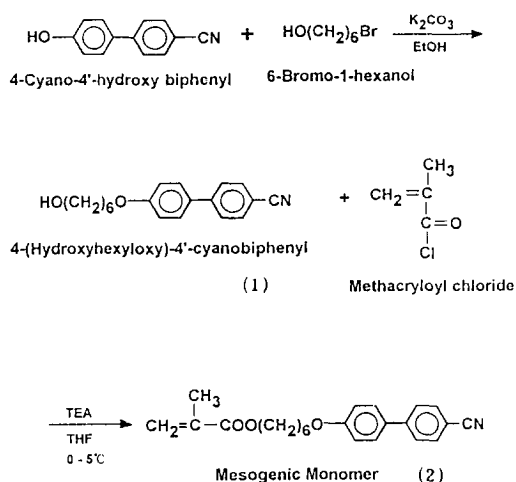


Fig. 2. Reaction scheme for the synthesis of monomer containing mesogenic cyanobiphenyl group.

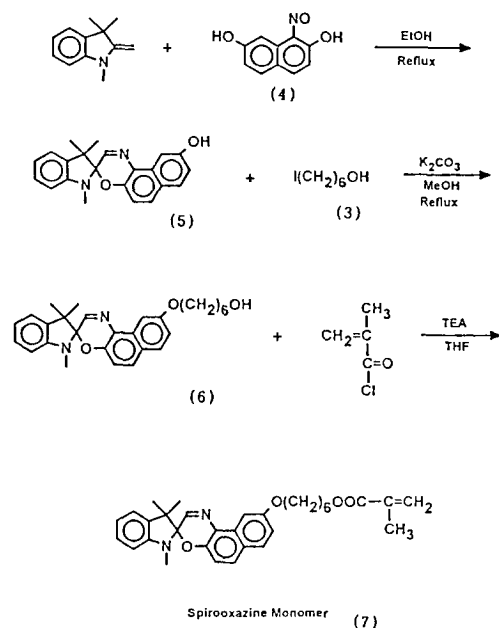


Fig. 3. Reaction scheme for the synthesis of monomer containing photochromic spirooxazine group.

크를 질소로 치환하고, 4-(hydroxyhexyloxy)-4'-cyanobiphenyl(1) 7.00g을 THF 90mL에 실온에서 용해시킨 후, TEA 3.83g을 가하여 20분 정도 교반하고, ice-water bath로 5°C이하로 유지하

였다. Methacryloyl chloride 3.71g을 THF 70 mL에 혼합한 용액을 천천히 적하하고, 적하 완료 후 24시간 교반하여 반응을 완료하였다. 반응이 진행되면서 석출하는 부산물인 TEA 염은 반응 완료 후 여과하여 제거하고, 여액은 rotary evaporator를 사용하여 THF를 제거하고 석출된 생성물을 여과, 건조한 후, methanol을 사용하여 재결정하였다.

Rod 형태의 spirooxazine계 광변색성 색소를 포함하는 단량체의 합성.

6-Iodo-1-hexanol(3)⁹: 액상의 6-Chloro-1-hexanol 25.00g과 NaI 54.86g을 acetone 380mL에서 11시간 동안 환류하였다. 반응이 진행되면서 부산물인 NaCl이 석출되었다. 반응이 완료되면 실온으로 냉각 후, 여과하여 NaCl을 제거하고, 여액은 rotary evaporator를 사용하여 acetone을 제거한 후, CHCl₃를 과량 첨가하여 미반응 NaI를 석출시킨 후, 여과에 의하여 NaI를 제거하였다. 여액은 rotary evaporator로 CHCl₃를 제거하여, 갈색의 액상 화합물인 6-iodo-1-hexanol을 얻었다. 이 생성물은 기체 크로마토 그래피를 사용하여 머무른 시간(retention time)의 차이로, 6-iodo-1-hexanol이 생성되었음을 확인하였다.

1-Nitroso-2,7-dihydroxynaphthalene(4)의 합성¹⁰: 2,7-Dihydroxynaphthalene 8.00g을 acetic acid 100mL와 acetone 50mL의 혼합 용매에 용해시킨 후, 0℃ 이하로 유지하였다. NaNO₂ 13.80g을 H₂O 50mL에 용해시킨 용액을 0℃ 이하로 유지하면서 천천히 적하하고, 30분 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응 완료 후, 여과하면서 물로 수회 세척 한 후, 진공 건조하였다.

9'-Hydroxy-1,3,3-trimethylspiro[indoline-2,3'-[3H]naphtho[2,1-6][1,4]oxazine](5)의 합성^{9,11}: 1-Nitroso-2,7-dihydroxynaphthalene 15.12g을 ethanol 185mL에서 가열 용해하고, 1,3,3-trimethyl-2-methyleneindoline 14.00g을 소량씩 적하 하였으며, 적하 완료 후 5시간 동안 환류하였다. 반응 후, 실온으로 냉각하고, rotary evapora-

tor로 ethanol을 3/4정도 제거시킨 후, methanol을 첨가해서 결정을 석출시켰다. 얻어진 고체를 acetone에 용해시킨 후, 활성탄으로 처리하여 spirooxazine 유도체를 얻었다.

9'-Hydroxyhexyloxy-1,3,3-trimethylspiro[indoline-2,3'-[3H]naphtho[2,1-6][1,4]oxazine](6)의 합성: 합성된 spirooxazine 유도체(5) 4.22g을 methanol 170mL에 가열 용해하고, K₂CO₃ 1.20g을 첨가하여 20분 동안 환류한 후, 6-iodo-1-hexanol 4.42g을 가하여 12시간 동안 환류하였다. 반응 후 냉각하면 흰색의 생성물이 석출하였으며, 여과 건조 후 methanol로 재결정하였다.

9-[ω-(2-Methylpropenyloxy)hexyloxy]-1,3,3-trimethylspiro[indoline-2,3'-[3H]naphtho[2,1-6][1,4]oxazine](7)의 합성: 200mL 반응 플라스크를 질소로 치환하고, spirooxazine 유도체(6)를 THF 50mL에 실온에서 용해시킨 후, TEA 0.69g을 가하여 30분 동안 교반하고, ice-water bath로 5℃ 이하로 유지하였다. Methacryloyl chloride 1.41g을 THF 12mL에 혼합한 용액을 천천히 적하하고, 적하 완료 후 24시간 동안 교반하여 반응을 완료시켰다. 반응 후, rotary evaporator를 사용하여 용매를 제거하고, 증류수를 첨가한 후, TEA를 적하하여 반응액을 중화하고, 여과, 수세, 건조하였다.

위에서 합성된 물질들에 대한 수율, 용융점, 질량분석(molecular ion, M⁺(m/e)) 및 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 원소분석 결과 및 질량분석 결과는 원하는 화합물들이 합성되었음을 나타내고 있다. 합성된 (3)번 화합물은 갈색의 액체이므로 기체 크로마토그래피로 합성을 확인하였다.

중합체 합성¹²: 위에서 합성된 M 및 S계 단량체를 사용하여 중합체를 합성하는 방법은 Fig. 4에 나타나 있다. 즉 M의 단일 중합체와 M 및 S의 공중합체는, 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN)(0.3 mol%)을 개시제, THF를 용매로 사용하여 자유라디칼 용액중합(단량체 농도:15%)법으로 60℃에서 질소 기류하에서 50mL의 반응기를 사용하여

Table 1. Characterization of Synthesized Compounds

Compound No.	Yield (%)	Tm(℃)	Calculated Molecular Weight	M ⁺ (m/e) (found)		Elemental Analysis					
				base	Molecular	Calc.			Found		
						C	H	N	C	H	N
(1)	66	94-95	295.16	195.1	295.2	77.26	7.17	4.74	77.30	7.20	4.76
(2)	50	74-75	363.18	195.1	363.2	76.01	6.93	3.85	75.51	6.96	3.84
(4)	96	245(dec)				63.49	3.72	7.40	62.68	3.79	6.65
(5)	25	206	344.15	344.1	344.1	76.72	5.85	8.14	77.01	5.82	8.13
(6)	47	144-45	444.24	159.0	444.2	75.64	7.26	6.30	75.90	7.23	6.33
(7)	30	55.8	512.27	159.0	512.2	74.97	7.08	5.47	74.58	7.17	5.04

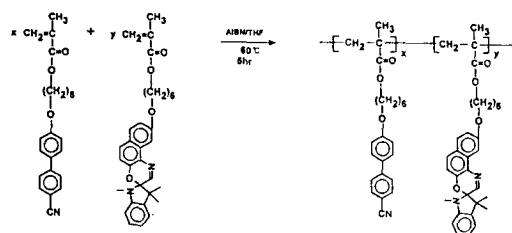


Fig. 4. Copolymerization of mesogenic and photochromic monomers.

Table 2. Yield of Copolymers

Molar feed ratio(M : S)	Yield
100 : 0	50%
95 : 5	35%
90 : 10	35%
85 : 15	25%
80 : 20	15%

중합하였다. 생성되는 공중합체의 조성을 변화시키기 위하여 M과 S 단량체의 공급 mol 비율을 100/0, 95/5, 90/10, 85/15 및 80/20으로 변화시켜 가면서 5시간 중합하였다. 중합체는 methanol에 침전시켜 석출하고, 재침전하여 미반응의 단량체를 제거한 후, 진공 건조시켰다. 합성된 중합체들의 수율은 Table 2와 같았다. Table 2에서 보면, 공급된 단량체중의 S의 mol%가 증가할 수

록, 5시간 반응에 의해 생성되는 중합체의 수율이 감소함을 나타낸다. 이는 M 단량체에 비해 상대적으로 낮은 S 단량체의 반응성에 기인한다고 생각된다.

결과 및 고찰

FT-IR에 의한 중합 확인. Fig. 5의 (a)는 M 단량체, (b)는 S 단량체, (c)는 PMS(4.9%) 공중합체의 2300-1200cm⁻¹ 영역의 FT-IR 스펙트럼을 각각 나타내고 있다. PMS(4.9%)의 IR 스펙트럼인 Fig. 5(c)를 보면, -CN 3중 결합 연선에 의한 흡수를 2224cm⁻¹, ester의 C=O 연선이 1725cm⁻¹, phenyl ring의 연선이 1603cm⁻¹, -C-O-C- 연선이 1248cm⁻¹에서 강하게 나타났다. 그러나 Fig. 5(a)의 M 단량체에 존재하는 CH₂=C-(CH₃)기의 C=C 연선에 의한 1634cm⁻¹의 흡수 band는 Fig. 5(c)에서는 나타나지 않으므로, 중합체가 생성된 것을 알 수 있었다. 또한 PMS(4.9%)의 적외선 스펙트럼을 PMS(0%)의 적외선 스펙트럼을 사용하여 2224cm⁻¹의 -CN 흡수 band가 없어질때 까지 감하였더니, 1626 및 1213cm⁻¹ 등의 흡수 band들이 남았다. 이들은 Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이, S 단량체의 특징적인 흡수 band들이므로, M 및 S의 공중합체가 생성되었음

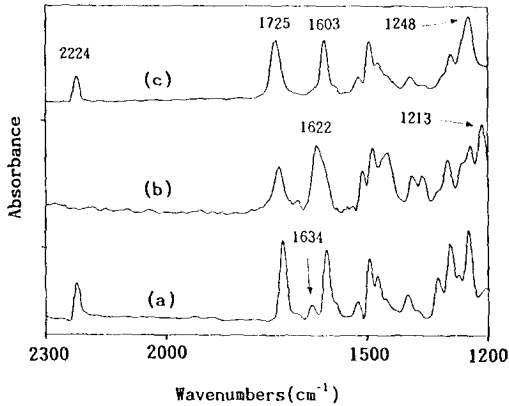


Fig. 5. FT-IR absorption spectra of (a) M monomer, (b) S monomer, (c) PMS(4.9%) copolymer (2300-1200cm⁻¹ region).

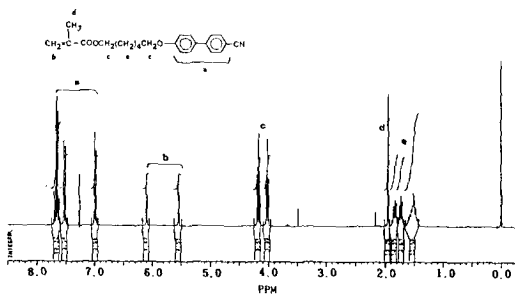


Fig. 6. ¹H NMR spectrum of mesogenic monomer.

을 확인할 수 있었다.

NMR에 의한 공중합체중의 S 조성 결정. M/S의 공급 비에 따른 공중합체중의 S의 조성을 측정하기 위하여 ¹H-NMR 스펙트럼을 측정하여 Fig. 6, Fig. 7 및 Fig. 8에 나타내었다. 측정된 NMR 스펙트럼 각 peak는 Kakishita등^{13,14}의 논문을 참조하여 Table 3 및 Table 4와 같이 배정하였다. 공중합체의 NMR 스펙트럼인 Fig. 8의 3.92 ppm 영역에서 broad 하게 나타나는 peak는 -O-에 붙어 있는 methylene의 H에 기인하며(Table 3과 Table 4의 c), S 및 M 각 단량체 1 분자에는 4개의 이와 같은 -H가 존재한다. 또한 S 단량체에만 N-CH₃의 -H가 2.75 ppm에 나타나므로 공중

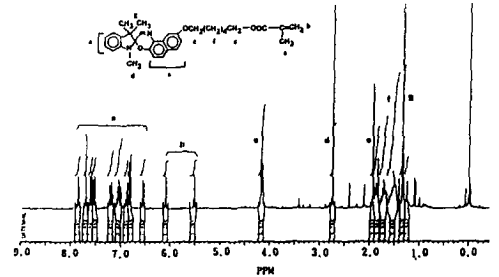


Fig. 7. ¹H NMR spectrum of spirooxazine monomer.

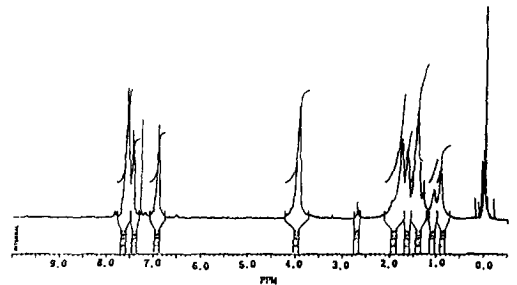


Fig. 8. ¹H NMR spectrum of copolymer(4.9mol% S).

Table 3. NMR Assignment of M Monomer

Assignment	Range (ppm)
a	6.9-7.7(multiplet)
b	5.5-6.2(doublet)
c	4.0(triplet), 4.2(triplet)
d	2.15(singlet)
e	1.5-1.94(multiplet)

Table 4. NMR Assignment of S Monomer

Assignment	Range (ppm)
a	6.5-7.9(multiplet)
b	5.5-6.1(doublet)
c	4.15(triplet), -4.19(triplet)
d	2.75(singlet)
e	1.9(singlet)
f	1.5-1.8(multiplet)
g	1.3(singlet)

합체중의 S의 함량은 아래식 (1)을 사용하여 계산하였다.

Table 5. Molar Composition of the PMS Copolymers as a Function of the Monomer Mixture Composition

Copolymer	% of S in co-monomer feed	% of S in copolymer
PM	0	0
PMS(2.0%)	5	2.0
PMS(3.8%)	10	3.8
PMS(4.9%)	15	4.9
PMS(8.4%)	20	8.4

$$\frac{(2.75\text{ppm의 N-CH}_3\text{에 의한 peak 면적})/3}{(\text{공중합체중의 } 3.92\text{ppm 영역의 peak 면적})/4}$$

$$\times 100(\%) = \text{공중합체중의 S의 mol\%} \quad (1)$$

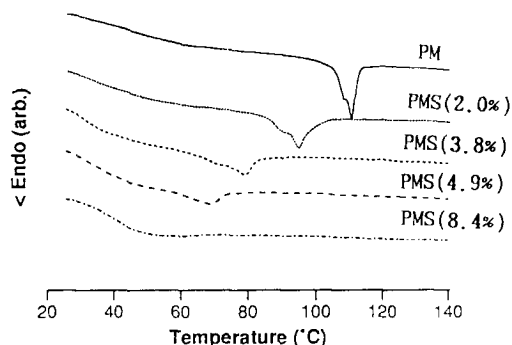
공급된 단량체 혼합물의 S의 mol%에 따른 공중합체중의 S의 mol%는 Table 5와 같았다. (공중합체중의 S mol%)/(공급된 단량체 혼합물의 S mol%)의 비는 약 0.4였다. 이는 bulky한 S 단량체의 입체장애 때문에, spirooxazine 단위로 끝나는 고분자 라디칼은 자기와 같은 S 단량체보다 mesogenic 단량체인 M 단량체에 훨씬 더 잘 결합하기 때문으로 생각된다.¹⁵

중합체의 분자량 측정. GPC를 사용하여 측정된 합성된 중합체들의 분자량은 Table 6에서 보이는 바와 같았다. 수 평균 분자량($\bar{M}_n$)은 8,600-25,800, 중량 평균 분자량($\bar{M}_w$)은 19,800-55,000 정도의 범위로서 분자량이 비교적 작고, 다분산성 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 의 값은 1.94-2.43의 범위를 나타내었다.

중합체의 액정 거동. PMS(2.0%) 소량을 microglass slide 사이에 넣고, 등방성 상인 120°C로부터 2°C/min의 속도로 냉각하면서 직교 편광 현미경으로 관찰한 결과 약 105.4±0.2°C에서 액정상이 생성되는 것을 관찰할 수 있었으며, 이 액정상은 이 온도보다 5°C 정도 낮은 온도에서도 poking에 의해 점성 흐름이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.¹⁶ 또한 같은 시료에 대하여 가열시에도 105.4±0.2°C 온도에서 액정상이 소멸되는 것을 관찰하였다.

Table 6. Molecular Weight of Photochromic Polymers from GPC Results

Polymer	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
PM	0.88	2.05	2.33
PMS(2.0)	2.58	5.50	2.13
PMS(3.8)	1.38	2.68	1.94
PMS(4.9)	1.27	3.09	2.43
PMS(8.4)	0.86	1.98	2.30

**Fig. 9.** DSC thermograms of the copolymers during 2nd heating.**Table 7.** DSC Data of Photochromic Copolymers

Polymer	T_g (°C)	T_{SI} (°C)	ΔH_{SI} (J/g)
PM	48	110.0	4.69
PMS(2.0%)	40	94.5	4.23
PMS(3.8%)	34	78.5	2.97
PMS(4.9%)	36	68.4	1.26
PMS(8.4%)	38	no peak	0

액정 중합체의 열 전이. 중합체의 전이 온도와 엔탈피 변화는 DSC를 사용하여 측정하였다. M만의 단일 중합체인 PM은 smectic phase를 나타내는 것으로 알려져 있으며,¹⁷ Fig. 9의 DSC thermogram에서 보는 바와 같이 $T_g = 48^\circ\text{C}$, $T_{SI} = 110^\circ\text{C}$ 에서 관찰되었다. 한편 광변색성 단량체인 S가 들어간 공중합체의 경우에는 S의 함량이 2.0, 3.8, 및 4.9%로 증가함에 따라 thermogram에서의 T_{SI} 는 94.5, 78.5 및 68.4°C로 낮아졌으며, S

의 함량이 더욱 증가하여 8.4%의 S 함량을 가진 공중합체는 T_g 만 나타나고 T_{SI} 는 거의 보이지 않았다. 또한 thermogram으로 부터 상전이 엔탈피 ΔH_{SI} 도 Table 7에서 보듯이 S의 증가에 따라 점점 감소하는 경향을 보였다.

이러한 경향은 공단량체인 S가 불규칙하게 공중합체에 도입됨으로 인하여 M만의 중합체인 PM보다 공중합체의 액정상의 상대적인 양이 감소함을 나타내고 있으며, 특히 M보다 길이가 길고 크기가 더 큰 S가 도입됨으로서 mesogenic side group을 차폐(screen)하여 생기는 부분적인 액정상의 파괴 현상 때문인 것으로 생각된다.¹⁸ 이러한 부분적인 액정상 파괴 현상은 공중합체 chain내의 S의 함량이 증가할 수록 심하여지고, 8.4%의 S 함량에서는 mesogen이 전혀 작용할 수 없을 정도로 intra- 및 inter-chain간 상호 간섭이 심한 것으로 생각된다. 이것은 다음의 직교 편광 현미경 관찰에서 더 분명히 알수 있다. 또한 공중합체의 경우에는 peak 형상은 PM과 비슷하지만, PM의 경우보다 peak broadening 현상이 심한 것을 관찰할 수 있었다.

액정 중합체의 상 평형 그림 작성. Table 9의 DSC 결과로 부터 중합체의 상 평형 그림(phase diagram)을 작성하면 Fig. 10과 같았다. 합성된 측쇄 액정 중합체의 S의 함량 증가에 따른 T_{SI} 의 감소는, 공중합체중의 S의 농도가 0-4.9mol%의 범위에서 아래식 (2)를 결정 계수 0.9985로 잘 만족하였다.

$$T_{SI}(^{\circ}\text{C}) = 110.6 - 8.5 \times (\text{spirooxazine mol}\%) \quad (2)$$

중합체의 T_{SI} 는 식 (2)에 따라, spirooxazine의 함량에 따라 급격하게 감소하지만, T_g 의 감소는 급격하지 않기 때문에, spirooxazine의 함량증가에 따라 중합체의 smectic 영역이 Fig 10.에서 보는 바와 같이 감소하다가 spirooxazine 함량 8.4mol %에서 소멸됨을 나타내고 있다. T_g 의 경우에는 S의 함량이 증가함에 따라, 중합체의 액정성이 파괴되어 T_g 가 점점 감소하다가, PMS(8.4%)의 경우

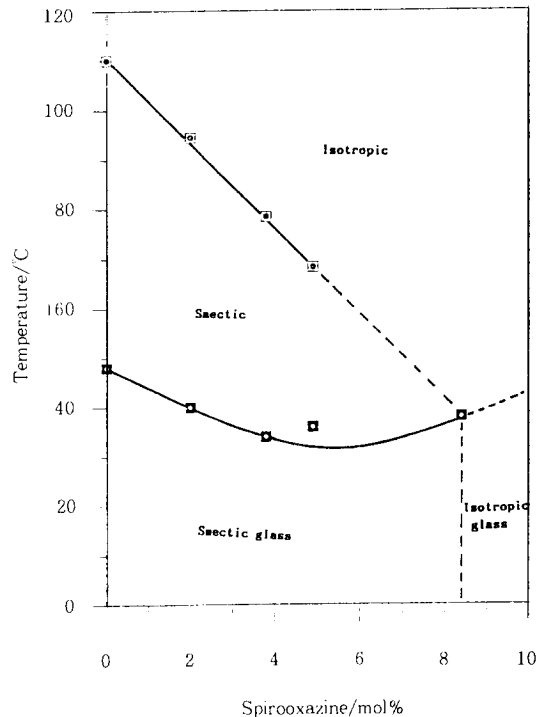


Fig. 10. Phase diagram of synthesized photochromic liquid crystal polymer.

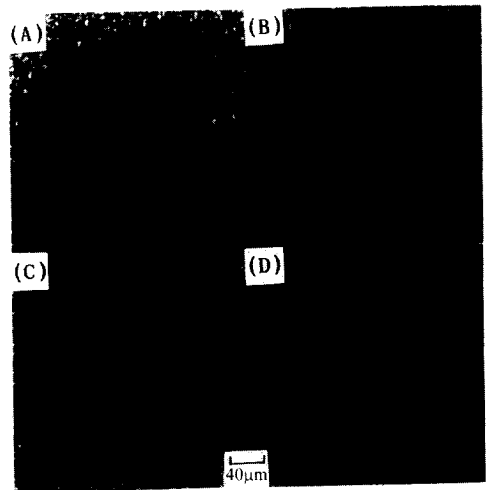


Fig. 11. Optical polarizing micrographs of the PMS copolymers during cooling. (Cooling rate: 2°C/min): (A)PM(at 100°C), (B)PMS(2.0%)(at 80°C), (C)PMS(3.8%)(at 60°C), (D)PMS(4.9%)(at 50°C).

에는 T_g 가 조금 증가하는 경향을 보였다. 이는 M보다 크기가 더 큰 S의 함량 증가때문으로 생각된다.

액정 중합체의 texture. Fig. 11은 중합된 각 시료들에 대하여 두께 $5\mu\text{m}$ 정도가 되도록 cover glass 사이에 넣고 시료를 hot stage내에서 120°C 이상의 isotropic phase까지 가열하여 용융시킨 후, $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 천천히 냉각하면서 관찰하고, DSC의 열분석 결과를 참고로하여, 각 시료의 액정 거동을 보이는 온도에서 찍은 사진을 나타내었다. Fig. 11에서 보면 (B), (C), 및 (D) micrograph들의 texture가 smectic 상을 나타내는 것으로 알려진 (A)와 거의 같은 texture를 나타내었다. 또한 nonmesogenic 단량체가 도입됨으로서 SCLCP의 국소적인 mesogen의 질서도는 깨어지지만, 액정상 type는 거의 변화하지 않는다고 알려져 있으므로,¹⁹ PMS(2.0%), PMS(3.8%), PMS(4.9%)도 smectic 상을 나타낸다고 생각된다.

한편 현미경을 통하여 관찰되는 S의 함량에 따른 사진과, 앞에서의 DSC 열분석을 통하여 얻은 결과를 함께 생각하여 보면, S가 도입된 공중합체에서는 국소적인 질서도의 파괴에 의하여 공중합체의 액정성이 크게 감소하는 것을 알수 있다. 이는 (A)→(B)→(C)→(D)로 갈수록 직교 편광 현미경 상에서 검게 보이는 부분이 많아지는 것으로 확인 할수 있는데, S의 함량이 2.0, 3.8 및 4.9mol%로 증가할 수록 국소적 질서도가 더 많이 파괴되고, S가 8.4mol%의 경우는 광을 거의 투과하지 않아 어둡게 보이게 되는데, 이로부터 S의 함량 증가에 따른 액정성의 파괴 현상을 더 잘 관찰할 수 있었다.

결 론

광변색성 염료인 spirooxazine(S)과 mesogenic side group(M)을 가지는 측쇄 액정 공중합체를 합성하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을수 있었다.

1. 합성된 mesogenic 단량체와 광변색성 단량체를 중합하여, 불규칙 공중합체를 제조하였으며, 수평균 분자량이 8,600-25,800 범위에 있었다.
2. 공중합체의 조성을 NMR로 분석한 결과, 중합 반응 혼합물의 S/M비보다 공중합체의 S/M비가 적은 공중합체가 생성되었다.
3. 공중합체의 열적성질을 DSC로 측정한 결과, 광 변색성인 spirooxazine의 함량이 증가할 수록 mesogen의 영향이 묶여져서, $T_{SI}(^\circ\text{C})$ 및 $\Delta H_{SI}(\text{J/g})$ 의 감소가 관찰되었다.
4. 공중합체의 spirooxazine 함량이 8.4mol%에서는 mesogen의 질서도가 완전히 깨어져, meso phase가 거의 소멸하였다.

감사의 글 : 이 논문은 92년도 한국과학재단 연구비지원에 의한 결과임. 과제번호: 921-1000-003-2. 그리고 본 중합체의 액정성 규명에 많은 도움을 주신 한국화학연구소의 진 문영 박사님에게도 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. S. Soane, Z. Martynenko, "Polymers in Microelectronics; Fundamentals and Applications", p.282, Elsevier Science Publishers (1989).
2. C. B. McArdle, "Side Chain Liquid Crystal Polymers", p. 357, Blackie and Son Ltd. (1989).
3. H. Ringsdorf, H. Schmidt, *Makromol. Chem.*, **185**, 1327 (1984).
4. H. Durr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 413 (1989).
5. S. Yitzchaik et al., *Liquid Crystals*, **8**(5), 677 (1990).
6. Y. Munakata et al., *Polymer Journal*, **22**(9), 843 (1990).
7. G. H. Brown(Ed.), "Photochromism", Wiley Interscience, New York, 1971.
8. V. P. Shibaev, S. G. Kostromin, and N. A. Plate, *Eur. Polym. J.*, **18**, 651 (1982).
9. R. Nakao et al., *The Chemical Society of Japan*, **10**, 1078 (1992).

10. 特開昭, 63-51492.
11. 特公昭, 45-28892.
12. Ivan Cabrera and Valeri Krongauz, *Macromolecules*, **20**, 2713 (1987).
13. T. Kakishita et al., *The Chemical Society of Japan*, **10**, 1131 (1992).
14. T. Kakishita et al., *Kobunshi Ronbunshu*, **51**(1), 59 (1994).
15. G. Odian, "Principles of Polymerization", p. 460, 3rd Ed, John Wiley & Sons, Inc., (1991).
16. A. M. Donald and A. H. Windle, "Liquid Crystalline Polymers", p. 154, Cambridge University Press (1992).
17. V. P. Shibaev and N. A. Plate, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1589 (1985).
18. A. M. Donald and A. H. Windle, "Liquid Crystalline Polymers", p. 90, Cambridge University Press (1992).
19. L. R. Dix, *Trends in Polymer Science*, **1**(1), 25 (1993).