

아조벤젠기를 갖는 새로운 측쇄형 액정 Itaconate 중합체의 합성 및 특성분석

박희재 · 김경민 · 한양규[†]

한양대학교 화학과

(1998년 5월 20일 접수)

Synthesis and Characterization of New Side Chain Liquid Crystalline Itaconate Polymers with Azobenzene Moiety

Hee Jae Park, Kyung Min Kim, and Yang Kyoo Han[†]

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

[†]e-mail : ykhan@email.hanyang.ac.kr

(Received May 20, 1998)

요약: *p*-Anisidine과 phenol을 반응시켜 4-hydroxy-4'-methoxyazobenzene을 합성하였다. 이것을 2-(2-chloroethoxy)ethanol과 반응시켜 자외선에 민감한 아조벤젠 그룹을 갖는 새로운 mesogenic alcohol을 합성하였다. Mesogenic alcohol을 itaconic acid 및 methacryloyl chloride와 반응시켜 아조벤젠 그룹을 갖는 두가지의 새로운 광응답성 단량체들을 합성하였다. 두 개의 대칭성 메소겐 그룹을 갖는 새로운 itaconate를 라디칼 개시제 존재 하에서 호모중합시키거나 또는 합성한 methacrylate 단량체나 MMA와 공중합시켜 itaconate 호모중합체, itaconate/methacrylate 공중합체 및 itaconate/MMA 공중합체와 같은 세가지 종류의 새로운 광응답성 측쇄형 액정 고분자를 합성하였다. 합성된 단량체와 중합체들의 구조는 FT-IR 및 ¹H-NMR에 의해 확인하였으며, 그들의 열적 상전이 온도 및 안정성들을 DSC 및 TGA에 의해 조사하였다. 한편 광학편광 현미경에 의해 합성된 새로운 단량체 및 중합체들은 모두 스멕틱 구조를 갖는 열방성 액정성을 보였다.

ABSTRACT: 4-Hydroxy-4'-methoxyazobenzene was synthesized from phenol and *p*-anisidine through a diazotization reaction. It was reacted with 2-(2-chloroethoxy)ethanol to obtain a new mesogenic alcohol having an azobenzene group sensitive to the ultraviolet. Two kinds of new photoresponsive monomers were prepared by the reaction of the mesogenic alcohol with itaconic acid and methacryloyl chloride. The resulting itaconate monomer with two symmetrical mesogens was either homopolymerized or copolymerized with the methacrylate or MMA monomers to synthesize three kinds of new photoresponsive side-chain liquid crystalline polymers with azobenzene group such as itaconate homopolymer, itaconate/methacrylate and itaconate/MMA copolymers. Structures of the monomers and the corresponding polymers were identified by FT-IR and ¹H-NMR spectroscopies. Their phase transition temperatures and thermal stability were also investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). From optical polarizing microscopy, all the prepared monomers and polymers were found to show enantiotropic liquid crystallinity with smectic texture.

Keywords: thermotropic liquid crystallinity, new itaconate monomer, itaconate polymers, smectic texture, azobenzene group.

서 론

액정고분자는 전기, 전자 분야에 유용한 광학적, 전기적 이방성 성질을 보이므로 지금까지 많은 연구가 수행되어 왔다.¹⁻³ 특히 측쇄형 액정고분자는 광학적 정보 저장 매체로의 가능성은^{4,5} 물론 저분자 액정 물질들을 광에 의해 직접 배향할 수 있는 배향막으로 사용할 수 있다는^{6,7} 연구가 보고된 이후, 많은 연구자들의 과제가 되고 있다.

한편 이들 재료로서 알려진 측쇄형 액정고분자들은 고분자 사슬의 반복단위 당 하나의 메소젠 그룹이 측쇄에 도입된 것들이 주로 보고되어 왔다. 그러나 반복단위의 측쇄에 두개 이상의 메소젠 그룹을 도입하면 액정상의 형성이 더욱 용이하고, 또한 이들 단량체를 메소젠을 갖지 않는 단량체와 공중합하였을 때 얻어진 공중합체 내의 액정고분자의 조성이 매우 낮음에도 불구하고 액정 특성을 발현한다.⁸⁻¹⁰ 더우기 측쇄에 도입된 액정그룹 내에 아조벤젠(azobenzene)¹¹ 또는 스피로피란(spiropyran)¹² 같은 빛에 민감한 그룹을 도입할 경우, 특정 파장의 빛에 의해 재료의 복굴절(birefringence) 또는 흡광도와 같은 광학적 성질을 용이하게 변화시켜 정보기록재료로서의 응용이 가능한 장점이 있다. 특히 아조벤젠 그룹은 빛에 대한 감도(sensitivity)가 다른 광응답성 그룹보다 비교적 빠르기 때문에 정보 저장 매체 또는 배향막에 응용되는 고분자의 광응답성 측쇄 그룹으로서 널리 이용되고 있다.

본 연구의 목적은 광이성화 반응을 일으키는 아조벤젠 그룹이 측쇄에 반복단위 당 2개가 도입된 새로운 itaconate계 단량체 및 그들의 측쇄형 액정고분자를 합성하고, 또한 이들 재료의 열적 및 액정 특성을 조사하여 광학적 정보 저장 재료로서의 가능성을 확인하는데 있다.

실험

재 료. *p*-Anisidine (99.0%)는 Lancaster사의 시약을 45 °C의 중류수에 녹여 재결정한 후 사용하였다. Phenol (99% 이상)과 NaNO₂ (97% 이상)는 Aldrich사의 시약을, Na₂CO₃ (99.5%)는 Tedia사의 시약을 정제없이 사용하였다. 용매로 사용된 중류수

는 18 M Ω 초순수를 사용하였다. 2-(2-Chloroethoxy)ethanol (99.0%)은 Aldrich사의 시약을, KOH (85%)와 KI (99.5%)는 Shinyo사의 시약을 정제없이 사용하였다. Methacryloyl chloride (90%)는 Aldrich사의 시약을 정제한 후 사용하였고, HCl 포착제로 사용되는 imidazole (99%)은 Fluka사의 시약을 정제없이 사용하였다. Itaconic acid (99% 이상) 및 triphenylphosphine (99%)은 Aldrich사의 시약을, diethyl azodicarboxylate (DEAD, 40%)는 TCI사의 시약을 정제없이 사용하였다. 반응시 용매로 사용된 tetrahydrofuran (THF)은 sodium과 benzophenone 존재 하에서 증류하여 사용하였다. 개시제로서 사용된 Chameleon사의 benzoyl peroxide (BPO, 98.5%)는 30 °C의 메탄올에 녹여 재결정한 후 사용하였다. Methyl methacrylate (MMA)는 TCI사의 시약 (99.8%)을 감압 하에서 정제한 후 즉시 사용하였다. 중합반응시 용매로 사용된 DMF는 CaH₂로 용매 내에 존재하는 수분을 제거한 후 증류하여 사용하였다. 이 밖의 시약은 1급 시약을 정제없이 사용하였다.

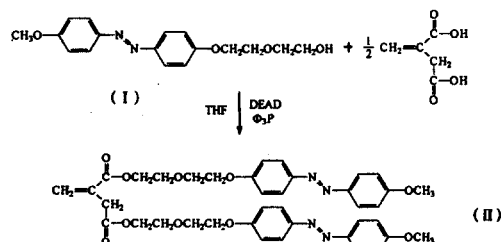
분 석. 합성한 물질들의 구조는 FT-IR (Brucker IFS 48)과 FT-NMR (Gemini Varian-300)을 사용하여 분석하였다. 중합체의 고유점도는 Cannon-Fenske형 점도계를 사용하여 25 °C에서 클로로포름 용매 내에서 측정하였다. 합성된 단량체 및 중합체의 열적 성질은 Polymer Laboratories사의 DSC (승온 속도 10 °C/min) 및 TGA (승온속도 20 °C/min)를 사용하여 질소 분위기 하에서 측정하였다. 합성된 재료들의 액정상 구조는 Nikon사의 hot-stage가 부착된 광학현미경으로부터 확인하였다. 합성된 새로운 단량체 및 중합체들의 최대흡수파장은 클로로포름 용매 내에서 HP 8452 UV/VIS spectrometer로 측정하였다.

Mesogenic Alcohol (I)의 합성. 본 연구자들이 보고한 문헌 방법에 따라 합성한 후¹⁰ 다음과 같이 분리, 정제하였다. 즉 *p*-anisidine과 phenol의 diazotization 반응에 의해 합성된 4-hydroxy-4'-methoxyazobenzene과 2-(2-chloroethoxy)ethanol을 KI 존재 하에 에탄올 용매 속에서 반응시켜 아조벤젠 그룹이 도입된 mesogenic alcohol을 합성하였다. 제조한 crude 고체를 소량의 THF에 녹인 후 에

에틸아세테이트와 클로로포름 용매의 부피 비가 1 : 3 인 용액을 이용해 칼럼크로마토그래피를 실시하여 정제된 고체를 얻었다. 이것을 다시 메탄올에 녹이고 재결정하여 순수한 진한 노란색의 mesogenic alcohol (I)을 얻었다. 수율은 60% (8.33 g)이었고, 녹는점은 118 °C였다.

¹H-NMR(CDCl₃) δ 7.8(d, Ar-H, 4H), 7.0(d, Ar-H, 4H), 4.3-4.2(t, Ar-O-CH₂, 2H), 4.0-3.8(m, CH₃O-Ar, -CH₂-O-, 5H), 3.8-3.7(t, C-CH₂-O, 2H), 3.7-3.6(t, O-CH₂-C, 2H), 2.2(s, OH, 1H); IR(KBr) 3300(O-H), 1593, 1498(Ar C=C), 1253 cm⁻¹(C-O).

4-{4'-(Methoxyphenyl)azo}phenyloxyethoxyethyl Itaconate (II)의 합성.¹³ 상온에서 냉각기가 부착된 3-구 둥근 플라스크에 mesogenic alcohol 5.8 g (18 mM), itaconic acid 1.3 g (10 mM), triphenylphosphine 7.21 g (28 mM)과 THF 125 mL를 넣고 질소분위기 하에서 교반하였다. 혼합용액에 DEAD 12.47 mL (28 mM)을 THF 15 mL와 섞은 용액을 2시간에 걸쳐서 적하깔대기를 통하여 가한 후 20시간동안 교반하면서 반응시켰다. 이것을 회전식증발기로 THF를 제거시키고, 디클로로메탄 400 mL에 다시 녹인 후 5% sodium bicarbonate 용액으로 남아있는 itaconic acid를 중화시키고 증류수(200 mL×4회)로 다시 세척한 다음 회전식 증발기로 디클로로메탄을 증류시켰다. 이것을 24시간동안 40 °C의 진공건조기에서 건조한 후 얻어진 고체를 Soxhlet 추출기를 이용하여 반응 중 부산물로 생성된 triphenylphosphine oxide를 에틸에테르로 24시간동안 추출하여 제거하였다. Thimble 안에 들어있는 고체를 24시간동안 40 °C의 진공건조기에서 건조하였다. 얻은 crude 고

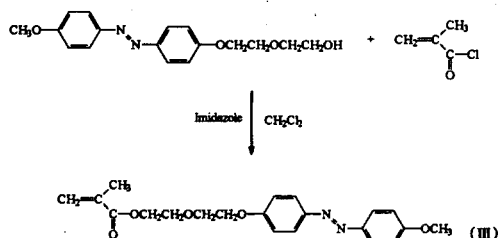


Scheme 1. Synthesis of new itaconate monomer containing two symmetrical mesogen groups.

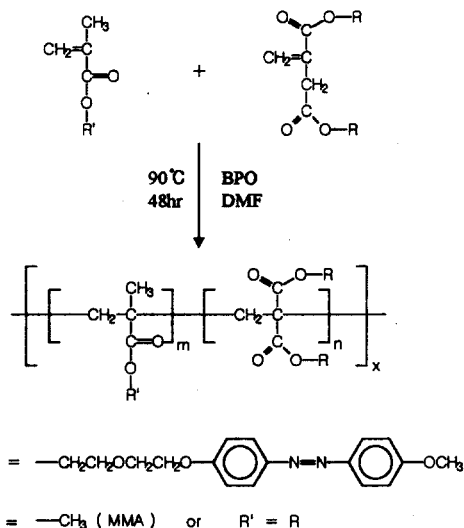
체를 소량의 클로로포름 용매에 녹인 후 클로로포름과 에틸아세테이트의 부피 비가 3 : 1인 용액을 이용해 칼럼크로마토그래피를 실시하여 순수한 itaconate 단량체 (II)를 얻었다 (Scheme 1 참조). 수율은 60% (3.4 g)였고, 녹는점은 114 °C였다.

4-{4'-(Methoxyphenyl)azo}phenyloxyethoxyethyl Methacrylate (III)의 합성. Methacryloyl chloride 0.40 g (3.8 mM)과 디클로로메탄 5 mL를 냉각기가 부착된 3-구 둥근 플라스크에 넣고 0-5 °C로 냉각한 후 질소분위기 하에서 교반하였다. 이 용액에 mesogenic alcohol 1.0 g (3.2 mM)과 imidazole 0.22 g (3.2 mM)이 들어있는 디클로로메탄 용액 20 mL를 적하깔대기를 통하여 40분에 걸쳐 가한 다음, 2시간동안 교반하였다. 그 후, 6시간동안 환류, 교반하였다. 이것을 증류수 (200 mL×4회)로 세척한 후, 회전식 증발기로 디클로로메탄이 10 mL 남을 때까지 제거하였다. 이것을 *n*-헥산과 에틸아세테이트의 부피 비가 5 : 1인 용액을 이용해 칼럼크로마토그래피를 실시하여 순수한 아조벤젠 그룹을 갖는 새로운 메타아크릴레이트 단량체 (III)를 얻었다 (Scheme 2 참조). 수율은 53% (0.64 g)였고, 녹는점은 101 °C였다.

새로운 Itaconate Homopolymer의 제조. 유리 앰플에 합성한 itaconate 단량체 (II) 0.4 g (0.55 mmol)와 라디칼 개시제인 BPO 0.004 g (0.017 mmol; 단량체 농도의 3 mol%)을 넣은 후, DMF 6 mL를 가하여 단량체의 농도가 6.6 wt%가 되도록 하였다. 고체시료가 완전히 녹은 것을 확인한 후, 액체 질소에 넣어 얼리고 진공펌프로 감압하여 용액 속에 들어있는 산소를 제거하였다. 이것을 녹인 다음 다시 액체 질소에 넣어 얼리고 진공펌프로 감압한 후, 앰플을



Scheme 2. Synthesis of new methacrylate with azobenzene group.



Scheme 3. Homo- and copolymerization of new itaconate monomer containing two symmetrical mesogen groups.

밀봉하였다 (freeze-thawing 방법). 이 용액을 90 °C로 예열된 오븐 속에서 48시간동안 라디칼 중합반응을 시켰다. 중합 후 진한 노란색의 용액을 450 mL의 메탄올에 침전시켰다. 침전물을 Soxhlet 추출기에 넣고 메탄올 용매를 사용하여 미반응의 itaconate 단량체를 제거한 다음 얻어진 고체를 24시간동안 40 °C 진공 건조기에서 건조하여 노란색의 itaconate homopolymer를 얻었다 (Scheme 3 참조). 중합 전환율은 34 % (0.136 g)이었다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 7.8(d, Ar-H, 8H), 7.0(d, Ar-H, 8H), 4.4-4.2(m, $-\text{OCH}_2$, $\text{CH}_2\text{O-}$, 8H), 3.9(s, Ar-OCH₃, 3H), 3.8-3.6(m, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, 8H), 2.4(s, $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$, 2H), 1.2($-\text{CH}_2-\text{C-}$, 2H); IR (KBr) 1724(C=O), 1255 cm^{-1} (C-O).

새로운 Itaconate/Methacrylate Copolymer의 제조. 유리 앰플에 합성한 새로운 itaconate 단량체 (II) 0.7 g (0.96 mmol), 새로운 methacrylate 단량체 (III) 0.3703 g (0.96 mmol)과 개시제로서 BPO 0.023 g (0.096 mmol; 단량체 농도의 5 mol%)을 넣은 후, 단량체의 농도가 8 wt%가 되도록 정제한 THF 13.8 mL를 첨가하였다. 고체시료가 완전히 녹은 것을 확인한 후, freeze-thawing 방법으로 앰플을 밀봉하였다. 이 용액을 70 °C로 예열된 오븐 속에

서 12시간동안 라디칼 공중합반응을 시켰다. 중합 후 진한 노란색의 용액을 450 mL의 메탄올에 침전시켰다. 침전물을 호모중합체와 같은 방법으로 추출하여 얻은 고체를 24시간동안 40 °C 진공 건조기에서 건조하여 노란색의 itaconate copolymer를 얻었다 (Scheme 3 참조). 중합 전환율은 56 % (0.6 g)였다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 7.8(d, Ar-H, 8H), 7.0(d, Ar-H, 8H), 4.5-4.2(m, $-\text{OCH}_2$, $\text{CH}_2\text{O-}$, 12H), 3.9(s, Ar-OCH₃, 3H), 3.8-3.6(m, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, 12H), 2.4(s, $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$, 2H), 1.8-1.5(m, $-\text{CH}_2-\text{C-}$, 4H), 1.3-0.9(m, C-CH₃, 3H); IR(KBr) 1730 (C=O), 1252 cm^{-1} (C-O).

새로운 Itaconate/MMA Copolymer의 제조.

공중합 1: 유리 앰플에 합성한 itaconate 단량체 0.4 g (0.55 mmol), MMA 0.137 mL (1.28 mmol)와 개시제로서 BPO 0.013 g (0.060 mmol; 단량체 농도의 3 mol%)을 넣은 후, 단량체의 농도가 7 wt%가 되도록 정제한 DMF 7.4 mL를 첨가하였다.

공중합 2: 유리 앰플에 합성한 itaconate 단량체 0.4 g (0.55 mmol), MMA 0.529 mL (4.95 mmol)와 개시제로서 BPO 0.0400 g (0.17 mmol; 단량체 농도의 3 mol%)을 넣은 후, 단량체의 농도가 7 wt%가 되도록 정제한 DMF 12.6 mL를 첨가하였다.

위 용액이 들어 있는 앰플을 freeze-thawing 방법으로 밀봉하였다. 이 용액을 90 °C로 예열된 오븐 속에서 48시간동안 라디칼 공중합 반응을 하였다. 중합 후 진한 노란색의 용액을 450 mL의 메탄올에 침전시켰다. 침전된 고체를 24시간동안 40 °C 진공 건조기에서 건조한 다음 Soxhlet 장치를 사용하여 THF와 메탄올 용매로 MMA 호모중합체 및 미량의 itaconate 단량체를 제거하였다. 남은 고체를 건조시켜 조성비가 다른 두 종류의 노란색 itaconate/MMA 공중합체를 얻었다. 중합 전환율은 각각 10 % (0.052 g), 18 % (0.159 g)였다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 7.8(d, Ar-H, 8H), 7.0(d, Ar-H, 8H), 4.4-4.2(m, $-\text{OCH}_2$, $\text{CH}_2\text{O-}$, 8H), 3.9(s, Ar-OCH₃, 3H), 3.8-3.6(m, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, 8H), 3.5(s, $-\text{OCH}_3$, 3H), 2.4(s, $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$, 2H), 2.0-1.6(m, $-\text{CH}_2-\text{C-}$, 4H), 1.4-0.6(m, C-CH₃, 3H); IR (KBr) 1731(C=O), 1250 cm^{-1} (C-O).

결과 및 고찰

액정 단량체의 합성 및 구조확인. 본 연구의 목적을 달성하기 위하여 광응답성 그룹으로서 자외선(UV)에 민감한 아조벤젠을 선택하였다. 또한 아조벤젠기가 도입된 단량체의 액정성질의 발현은 spacer의 길이에 매우 의존한다는 본 연구자들의 결과를 참조하여 아조벤젠기에 ethyleneoxy 그룹의 길이가 조절된 mesogenic alcohol (I)을 합성하였다.¹⁰ 이것을 Mitsunobu 반응을 통하여¹³ itaconic acid와 반응시켜 2개의 대칭성 mesogen 그룹이 측쇄에 도입된 새로운 광응답성 itaconate 액정 단량체 (II)를 합성하였다 (Scheme 1). 이외에 mesogenic alcohol과

methacryloyl chloride와 반응시켜 새로운 methacrylate 액정 단량체 (III)를 제조하였다 (Scheme 2).

Fig. 1(a)는 새로운 itaconate 단량체의 ¹H-NMR 스펙트럼으로서 2.2 ppm에서 나타났던 mesogenic alcohol의 OH기에 의한 수소피크가 사라지고, 대신 vinyl기에 결합된 두개의 수소가 6.4 및 5.7 ppm에서 각각 단일피크로 분리되어 나타났다. 또한 vinyl기 옆에 결합한 메틸렌기의 수소가 3.4 ppm에서 단일피크로 새롭게 나타났다. 한편 에스테르기와 phenoxy기에 결합된 2종류의 메틸렌기는 4.4~4.3과 4.2~4.1 ppm 사이에서 다중피크와 삼중피크로 각각 나타났다. 이외에 에테르기의 바로 옆에 존재하는 메틸렌기 및 메톡시기의 수소들이 3.9~3.7 ppm 사이

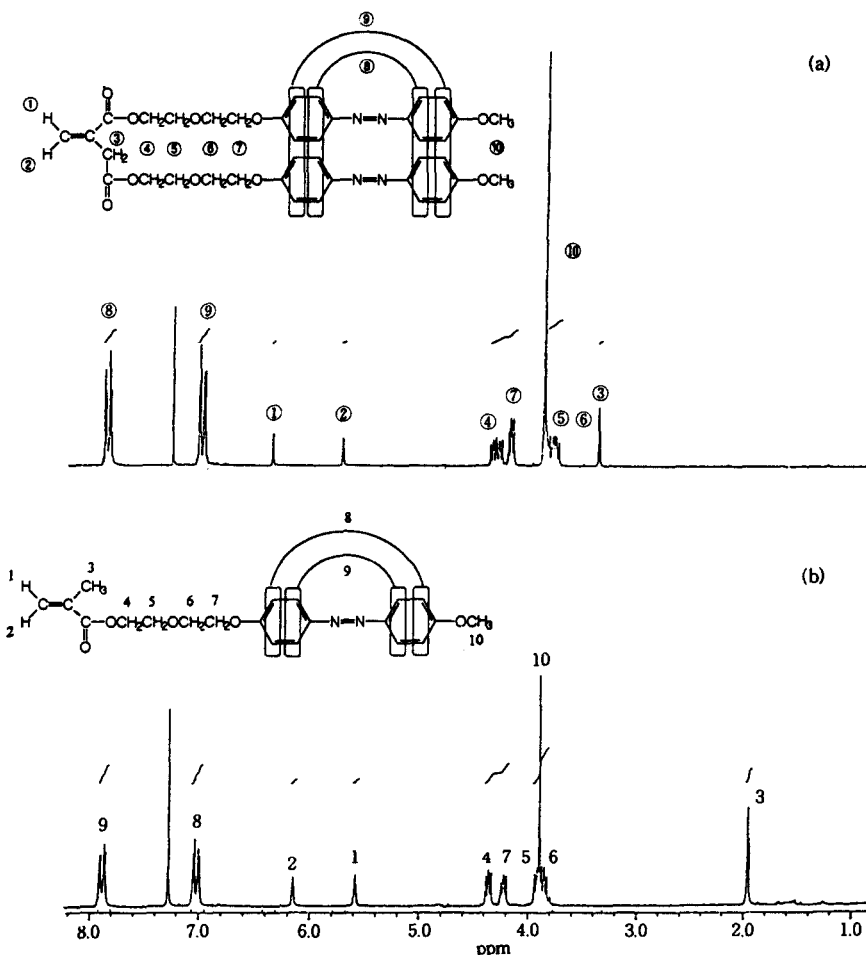


Figure 1. 300 MHz ¹H-NMR spectrum of new itaconate (a) and methacrylate (b) monomers.

에 다중피크로 나타났다. 그리고 아조벤젠의 수소는 7.8 및 7.0 ppm에서 각각 이중피크로 분리되어 나타났다. 이들 특성피크들의 수소 적분비가 예상했던 구조와 잘 일치한 사실로부터 원하는 단량체가 순수하게 얻어졌음을 알았다.

한편 Fig. 1(b)는 새로운 methacrylate 단량체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼으로서 mesogenic alcohol에 존재했던 OH기 수소피크가 사라지고, 대신 vinyl에 결합된 두개의 수소가 6.2와 5.6 ppm에서 각각 단일피크로 나타났다. 또한 1.95 ppm에서 탄소-탄소 이중결합에 결합된 메틸기의 수소가 단일피크로 새롭게 나타났다. 이외에 spacer로 도입된 메틸렌기, 아조벤젠기 및 메톡시기의 수소피크들은 itaconate 단량체와 거의 동일한 위치에서 나타났다. 이들 특성피크들의 수소 적분비도 예상했던 단량체의 구조와 잘 일치하였다.

또한 이들 단량체들의 구조는 IR 스펙트럼의 특징적인 흡수피크로부터 확인할 수 있었다. 즉 mesogenic alcohol의 IR 스펙트럼에 존재했던 3300 cm^{-1} 부근의 넓은 OH기의 흡수띠가 사라지고 대신 1733 cm^{-1} 에서 강한 C=O 결합 흡수띠와 1643 cm^{-1} 에서 아주 약한 vinyl C=C 결합 흡수띠가 새롭게 나타난 것으로부터 itaconic acid가 2개의 mesogenic alcohol과 에스테르 결합을 한 것을 알 수 있었다. 또한 3000 cm^{-1} 전후로 방향족과 지방족의 CH 결합 흡수띠를 관찰할 수 있었으며, 방향족 고리 내의 C=C 결합 흡수띠는 1594 cm^{-1} 과 1499 cm^{-1} 에서 나타났고, C-O 결합 흡수띠는 1255 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 한편 새로운 methacrylate 단량체도 mesogenic alcohol의 IR 스펙트럼에 존재했던 3300 cm^{-1} 부근의 넓은 OH기 흡수띠가 사라지고, 1707 cm^{-1} 에 강한 C=O 결합 흡수띠와 1637 cm^{-1} 에 약한 C=C 결합 흡수띠가 새롭게 나타났다. 방향족 고리 내의 C=C 결합 흡수띠는 1596 cm^{-1} 과 1499 cm^{-1} 에서 또한 C-O 결합 흡수띠는 1260 cm^{-1} 에서 각각 관찰되었다.

축쇄형 액정고분자의 합성. 본 연구의 최종 목적인 광학적 정보 저장 매체로 응용가능한 고분자 박막을 제조하기 위하여, 합성한 새로운 itaconate 단량체를 라디칼 개시제인 BPO 존재 하에서 호모중합시키거나 또는 methacrylate 단량체 (Ⅲ) 또는 MMA와 공

중합시켜 itaconate 호모중합체, itaconate/methacrylate 공중합체 및 itaconate/MMA 공중합체와 같은 세가지 종류의 새로운 광응답성 축쇄형 액정고분자를 제조하였다 (Scheme 3).

먼저 아조벤젠 그룹을 갖는 동일한 메소겐 그룹이 축쇄에 2개 도입된 itaconate 호모중합체를 합성한 결과, 고유점도(η_{inh})가 0.05 dL/g 로서 분자량이 매우 낮은 것으로 추정된다. 이것은 다음의 두가지 이유에 기인된다고 생각된다. 첫째, itaconate 단량체 내에 도입된 부피가 큰 메소겐 그룹들 사이의 입체적 장애 때문에 고분자 사슬의 길이가 성장하는데 제약을 받을 것으로 생각된다. 둘째, 새로운 itaconate 단량체의 유기용매에 대한 용해도 (Table 2 참조)가 나쁘기 때문이다. 물론 클로로포름과 디클로로메탄과 같은 용매에 대한 용해도는 매우 좋으나, 라디칼 중합반응시 chain transfer 반응이 잘 일어나기 때문에 중합반응의 용매로는 적당하지 않았다. 이런 분자량이 매우 낮은 itaconate 호모중합체를 클로로포름 용매에 녹여 고분자 박막을 제조한 결과, 결정성이 너무 커서 표면이 매우 불균일하였기 때문에 광학적 정보 저장의 매체로는 사용할 수 없었다.

따라서 itaconate 호모중합체보다 결정성이 낮고 또한 분자량이 큰 중합체를 제조하기 위하여, itaconate 단량체와 새로운 methacrylate 단량체 (Ⅲ) 또는 광학적 투과성이 우수한 MMA와 공중합 반응을 수행하였다. 먼저 itaconate 단량체와 새로운 methacrylate 단량체 (Ⅲ)를 feed ratio가 1/1인 몰비로 공중합시켰을 때, 얻어진 itaconate/methacrylate 공중합체의 중합전환율은 약 56%이었고, 고유점도(η_{inh})는 0.14로서 itaconate 호모중합체보다는 다소 높은 분자량의 중합체가 얻어졌다. 합성된 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼으로부터 itaconate의 방향족 그룹의 수소피크와 methacrylate의 메틸기 피크의 수소 적분비를 조사한 결과, 공중합체 내의 itaconate와 methacrylate의 조성비는 1대 7.7임을 알 수 있었다. 이것은 공중합시 methacrylate 단량체의 반응성이 itaconate보다 훨씬 크다는 것을 의미한다.

한편 itaconate 단량체와 광학적 특성이 우수한 MMA를 feed ratio 3/7, 1/9 (몰비)로 변화시켜 공중합시킨 결과, 고유점도가 각각 0.15 및 0.2로서 비

교적 분자량이 높은 공중합체를 얻었다. 그러나 공중합체로의 전환율은 각각 10% 및 18%로 낮게 얻어졌다. 이것은 공중합반응시 거의 대부분이 MMA의 호모중합체가 얻어지기 때문이다. 이런 사실은 itaconate/MMA 공합체 내의 조성비를 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼으로부터 조사한 결과와 일치한다. 즉 itaconate의 방향족 수소피크와 MMA의 메톡시 및 메틸렌기의 수소피크들의 비로부터 공중합체의 조성비를 계산하였을 때 feed ratio가 3/7 및 1/9인 경우, 공중합체 내의 itaconate/MMA 조성비는 각각 1/5.4 및 1/22이었다. 이것은 MMA의 중합반응성이 itaconate보다 훨씬 크기 때문이다. 한편 공중합 반응에서 두가지 단량체의 상대적 반응성 (relative reactivity)을 Fineman-Ross 식에서¹⁴ 계산한 결과, itaconate와 MMA의 반응성은 각각 0.11과 19.0이었다. 이런 결과는 itaconate 단량체에 광응답성 그룹으로 도입된 mesogenic 그룹이 매우 커서 입체적 장애에 의한 반발력이 크기 때문으로 생각된다.

열적성질 및 액정거동. Table 1은 DSC와 hot-stage가 부착된 편광현미경에 의해 측정된 새로운 단량체 및 중합체들의 상전이온도 값을 비교한 것이다. Fig. 2는 DSC에 의해 측정된 열곡선으로서 itaconate 호모중합체의 유리전이온도 (T_g)와 용융온도 (T_m)는 각각 71 °C와 98 °C로 관찰되었다. 반면에 itaconate 단량체로부터 제조된 공중합체들의 T_g 는 거의 변화가 없었지만 T_m 은 다소 감소하였다. 한편 액정상을 나타내는 상전이온도는 DSC의 열곡선에서는 거의 관찰할 수가 없었으며, 편광현미경으로만 확인되었다.

Table 1. Phase Transition Temperature of New Monomers and Polymers

materials	phase transition (°C) ^a		T_g^b	T_m^b
	on heating cycle	on cooling cycle		
itaconate monomer	k 90 s 114 i	i 101 s 84 k	-	114
methacrylate monomer	k 80 s 100 i	i 76 s 64 k	-	101
poly(itaconate)	k 93 s 101 i	i 84 s 74 k	64	98
poly(itaconate-co-methacrylate)	k 87 s 107 i	i 77 s 62 k	67	92
poly(itaconate-co-MMA) ^c	k 82 s 93 i	i 83 s 60 k	63	91

^a Observed by optical polarizing microscope. ^b Detected by DSC thermogram. ^c Composition ratio of itaconate to MMA: 1/5.4.

Fig. 3은 itaconate 중합체들의 TGA 열곡선으로서 호모중합체보다는 itaconate 공중합체들의 열적 안정성이 우수하였다. 즉 itaconate 호모중합체 (a)

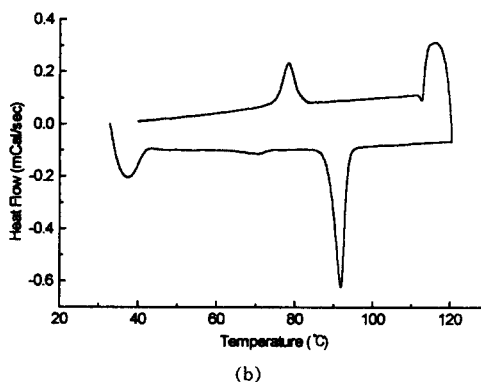
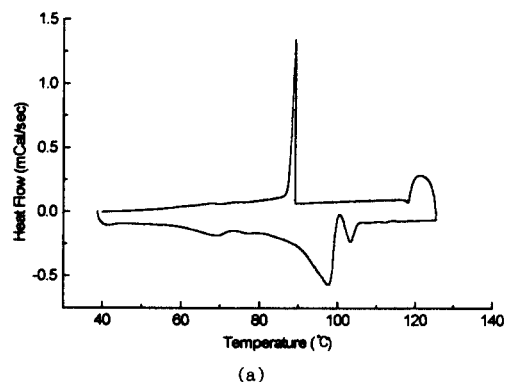


Figure 2. DSC thermogram of itaconate homopolymer (a) and itaconate/methacrylate (composition ratio: 1/5.4) copolymer (b).

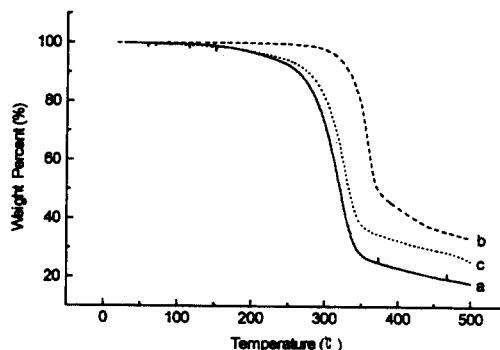


Figure 3. TGA thermogram of itaconate homopolymer (a), itaconate/methacrylate copolymer (b), and itaconate/MMA copolymer (c).

의 경우 약 227 °C에서 5%의 무게감소를 보였지만, itaconate/methacrylate 공중합체 (b) 및 조성비가 1/5.4인 itaconate/MMA 공중합체 (c)들은 240 °C와 318 °C로 열적 안정성이 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 4는 Table 1에 나타나는 액정상의 전이온도 구간에서 편광현미경으로 촬영한 새로운 단량체 및 중합체들의 액정 texture 사진이다. Itaconate/

MMA 공중합체인 경우 조성비가 1/5.4인 공중합체의 사진이다. 합성된 모든 단량체 및 중합체들은 전형적인 focal-conic 및 fan-shaped 구조를 갖는 smectic texture를 보였다. 따라서 광응답성 그룹으로서 아조벤젠 그룹을 갖는 새로운 itaconate 단량체 및 중합체들은 스멕틱 액정구조를 갖는 열방성 (thermotropic) 측쇄형 액정고분자임을 확인하였다.

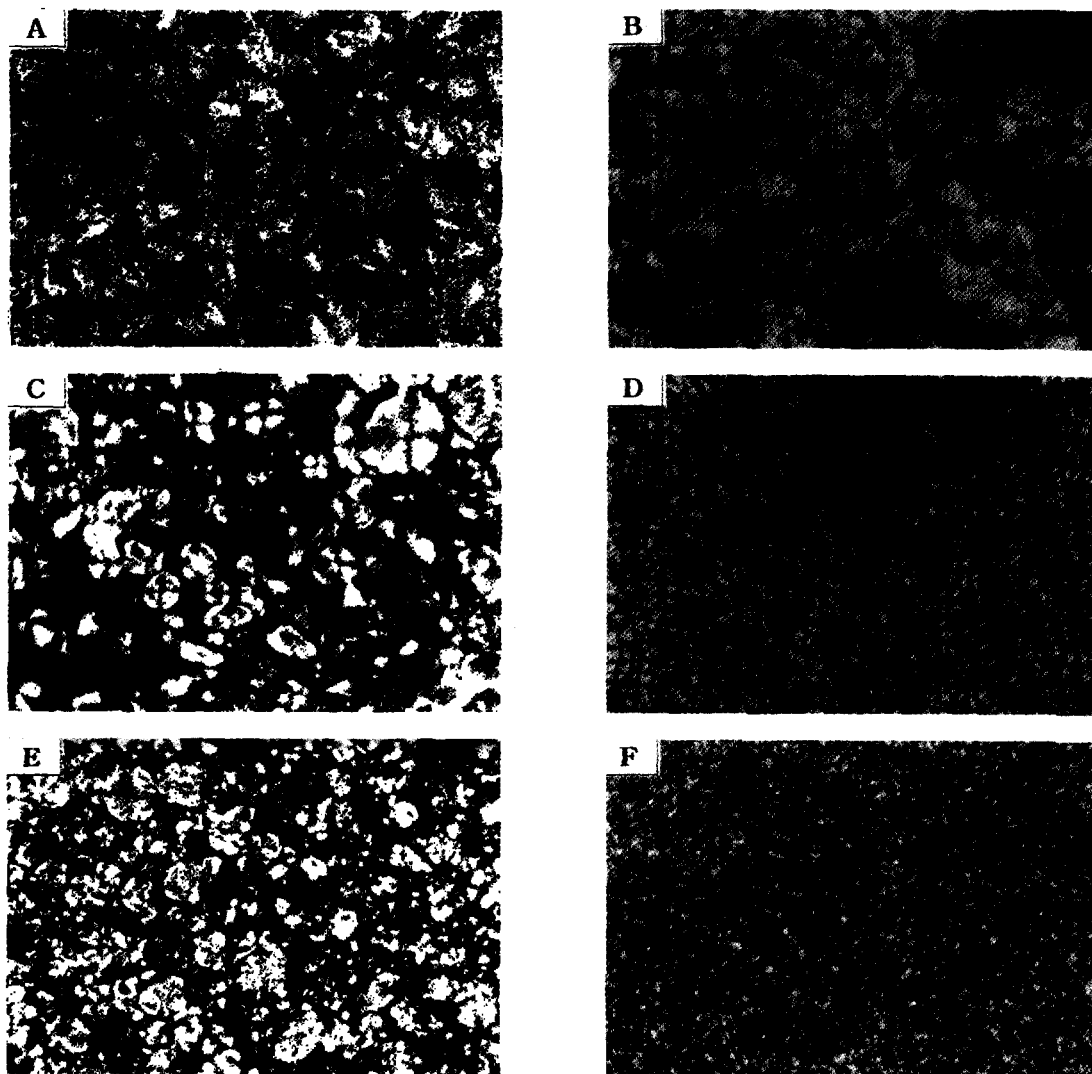


Figure 4. Optical polarizing micrographs (bold, on heating cycle; italic, on cooling cycle): A($\times 100$), itaconate monomer at 93 °C; B($\times 100$), methacrylate monomer at 67 °C; C($\times 100$), itaconate homopolymer at 96 °C; D($\times 200$), itaconate/methacrylate copolymer at 72 °C; E($\times 200$), itaconate/MMA copolymer at 92 °C; F($\times 200$), itaconate/MMA copolymer at 73 °C.

Table 2. Solubility of New Monomers and Polymers^a

samples	solvent									
	CHCl ₃	DMF	benzene	ethyl acetate	THF	acetone	dioxane	MeOH	ethyl ether	n-hexane
itaconate monomer (II)	⊙	○	△	△	△	△	△	△	×	×
methacrylate monomer (III)	⊙	○	△	△	△	△	△	⊙	×	×
poly(itaconate)	⊙	○	△	△	×	△	△	×	×	×
poly(itaconate-co-methacrylate)	⊙	○	△	△	×	△	△	×	×	×
poly(itaconate-co-MMA) ^b	⊙	○	△	△	×	△	△	×	△	△

^a ⊙ : very soluble; ○ : soluble; △ : slightly soluble; × : insoluble. ^b Composition ratio of itaconate to MMA: 1/5.4.

용해 특성. 합성한 새로운 단량체와 이들 단량체들로부터 제조된 측쇄형 액정중합체들의 용매에 대한 용해성질은 3% 용액에서 측정되었다. Table 2의 결과 모든 단량체와 중합체들은 클로로포름 용매에서는 매우 잘 녹았으며, DMF에서는 녹는데 다소 시간이 걸렸다. 또한 벤젠, 에틸아세테이트, 아세톤 등에는 가열할 때 부분적으로 용해되었다. 그러나, 에틸테르, *n*-헥산 등에는 용해되지 않았다. 반면에 메탄올에는 itaconate 및 methacrylate 단량체들은 모두 비교적 잘 용해되었지만 중합체들은 녹지 않았다. 또한 THF에도 합성된 중합체들은 녹지 않았다. 따라서 메탄올과 THF를 단량체 및 중합체의 추출 용매로 사용하였다.

UV 특성. Fig. 5는 메소젠 그룹으로 아조벤젠기를 갖는 itaconate 단량체의 클로로포름 용액 (41 μ mol/L)를 실온에서 측정된 자외선 흡수 스펙트럼이다. 즉, 아조벤젠 그룹의 트랜스 구조에 의한 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이가 358 nm (λ_{max})에서 최대 흡수피크로 나타난 반면에, 450 nm 부근에서 시스 구조에 의한 $n \rightarrow \pi^*$ 전이가 약하게 나타나는 것으로부터 상온에서는 안정한 trans-azobenzene 구조로 존재함을 알 수 있었다.¹⁰

일반적으로 아조벤젠은 자외선 조사에 의해 트랜스

구조가 시스로 변하는 광이성화 반응이 일어난다. 특히 선형 편광 (linearly polarized) 자외선을 아조벤젠 그룹이 포함된 측쇄형 액정고분자에 조사하면, 아조벤젠의 광이성화 반응에 의해 고분자의 사슬이 편광된 빛에 대하여 수직으로 배향된다. 이런 광학적 현상은 아조벤젠 그룹이 포함된 액정고분자의 박막에 원하는 정보를 기록, 소거, 재기록할 수 있는 가역적 (reversible) 정보저장 방법으로 응용된다.¹⁵ 따라서 본 연구에서 합성한 itaconate 고분자들을 가역적 정보저장 매체로의 응용성을 조사할 것이며, 자세한 내용은 추후 보고할 예정이다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 한국과학재단 특정연구과제(96-0300-10-01-3)의 연구지원으로 수행되었으며, 이에 감사드린다.

참 고 문 헌

1. C. B. Mardle, "Side Chain Liquid Crystals", Blackie and Sons, Glasgow, 1989.
2. A. Blumstein, "Polymeric Liquid Crystals", Plenum, New York, 1985.
3. J. Billard, A. Blumstein, and S. Vilasagar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett.)*, **72**, 163 (1982).
4. V. P. Shivaev, S. G. Kostromin, N. A. Plate, S. A. Ivanov, V. Y. Vetrov, and I. A. Yakolev, *Polym. Commun.*, **24**, 364 (1983).
5. M. Eich and J. H. Wendorff, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 467 (1987).
6. M. Schadt, H. Seiberle, and A. Schuster, *Nature*, **381**, 61 (1996).
7. D. C. Rich, E. Sichel, and P. Cebe, *Polym. Preprint ACS*, **38**(1), 414 (1997).

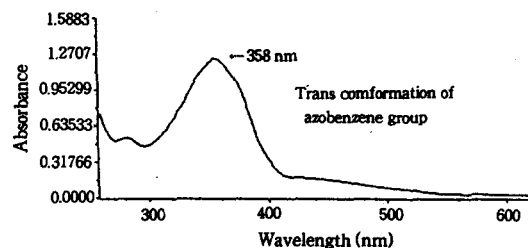


Figure 5. UV absorption spectrum of itaconate monomer in chloroform (41 μ mol/L).

8. M. Engel, B. Hisgen, R. Keller, W. Kreder, B. Reck, H. Ringsdorf, H. W. Schmidt, and P. Tschirner, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1009 (1985).
9. S. Diele, B. Hisgen, B. Rech, and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **7**, 267 (1986).
10. Y. K. Han, D. Y. Kim, and Y. H. Kim, *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 1177 (1992).
11. M. Eich and J. H. Wendorff, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 59 (1987).
12. V. Krongauz and E. Goldburt, *Macromolecules*, **14**, 1382 (1981).
13. Mitsunobu, *Org. Synthesis*, **1**, 384 (1981).
14. M. Fineman and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950).
15. Y. K. Han, D. Y. Kim, and Y. H. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **254**, 445 (1994).