

일반논문

두 종류의 중합기와 수소결합을 가지는 원반형 액정의 합성과 광중합

이준협 · 이승준 · 장지선 · 조재영[†]

서울대학교 공과대학 화학생물공학부 및 고차구조형 유기산업재료 연구센터
(2005년 4월 11일 접수, 2006년 9월 20일 채택)

Synthesis and Photopolymerization of Discotic Liquid Crystals Containing Hydrogen Bondings and Two Polymerizable Groups

Jun Hyup Lee, Seung Jun Lee, Jisun Jang, and Jae Young Jho[†]

Hyperstructured Organic Materials Research Center and School of Chemical and Biological Engineering,
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received April 11, 2005; accepted September 20, 2006)

초록 : 플로로글루시놀과 중합가능한 피리딘 유도체의 수소결합을 이용해 디아세틸렌과 아크릴로일 그룹을 함유한 새로운 중합가능한 원반형 액정들을 제조하였고 제조된 액정들의 광중합 거동을 조사하였다. 합성된 원반형 액정 복합체들은 메소겐의 방향족 고리의 개수에 따라 원반형 컬럼상과 장방형 컬럼상을 형성하였다. 원반형 액정 복합체들의 광중합은 액정상에서 자외선을 조사하여 수행하였다. 자외선 조사 후 디아세틸렌과 아크릴로일 그룹이 선택적으로 중합되었으며, 짧은 공액구조의 디아세틸렌 올리고머를 가지는 가교 고분자들이 1,4-반응에 의해 형성됨을 적외선 분광법과 자외선-가시광선 분광분석을 통해 확인하였다. X-선 회절 실험 결과, 페닐피리딘을 함유한 원반형 액정 복합체의 컬럼상 질서는 광중합 후에도 유지되었고, 바이페닐 단위를 지닌 액정 복합체의 장방형 컬럼상 질서는 라멜라 질서로 변화됨을 확인하였다.

Abstract : Polymerizable discotic liquid crystals containing diacetylene and acryloyl groups were formed through hydrogen bonding between phloroglucinol core and polymerizable pyridine derivatives, and their photopolymerization behavior was investigated. The discotic complexes exhibited discotic columnar and rectangular columnar mesophases depending on the number of aromatic rings. Photopolymerization of the discotic complexes was carried out by UV irradiation in the liquid crystalline state. IR and UV-Vis spectroscopy affirmed that diacetylene and acryloyl groups were selectively polymerized, and that crosslinked polymers containing short conjugated diacetylene oligomers were produced by 1,4-addition. X-ray diffraction experiment showed that the columnar order in the discotic complex containing phenylpyridine moiety was maintained after photopolymerization, and that the rectangular columnar order in the discotic complex with biphenyl units was changed to the lamellar order.

Keywords : discotic liquid crystal, hydrogen bonding, photopolymerization.

서론

최근 유방성¹ 및 열방성²⁻¹¹ 액정들에 중합가능한 작용기를 도입하여 액정 질서를 유지시킨 고분자들의 제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이러한 고분자들은 나노구조 재료,¹ 비등방성 필름,^{2,3} 홀로그래피,⁴ 유기 발광 소자,⁵ 마이크로 패터닝^{6,7} 등으로의 응용 가능성 때문에 많은 관심을 모으고 있다. 일반적으로 액정들은 러빙, 전기장, 자기장 등에 의해 거시적으로 정렬될 수 있으며, 중합기를 함유한 액정은 정렬된 액정 상태에서 자외선이나 열 등에

의해 중합되어 액정 질서가 고정될 수 있다. 특히 자외선을 이용한 광중합은 중합 조절이 용이하며 특정 온도에서 넓은 영역에 걸쳐 중합을 할 수 있기 때문에 액정 중합에 널리 이용되고 있다. 아크릴로일,¹⁻⁵ 디아세틸렌,^{6,8-11} 디엔^{12,13} 그룹 등을 함유하는 다양한 광중합기들이 액정상 고정에 쓰이고 있는데, 아크릴로일 또는 디엔 그룹을 함유한 중합가능한 액정들의 경우 알킬 사슬의 말단에 중합기를 부여하여 광개시제 존재 하에서 자외선 조사에 의해 액정 질서를 가지는 가교 중합체가 형성되는 반면, 디아세틸렌 그룹을 도입하는 경우에는 강한 메소겐에 중합기를 포함시켜 광개시제 없이 위상 화학반응을 통해 중합되는 차이점을 가지고 있다. 후자는 특히 컬럼형의 액정상을 가지는 원반형(discotic) 액정의 중합에 많이 이용되고 있다.⁸⁻¹⁰

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

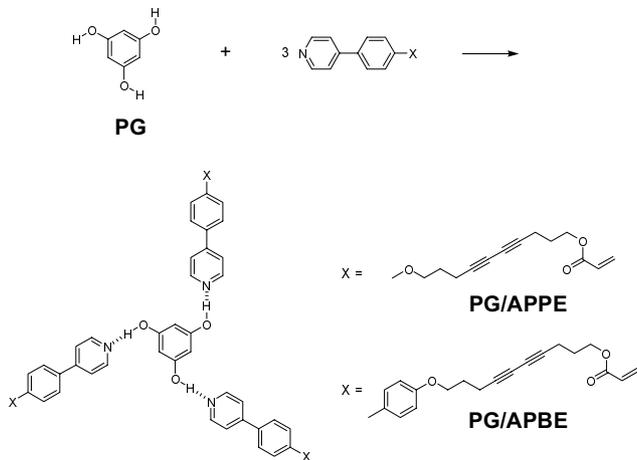


Figure 1. Structure of PG/APPE and PG/APBE complexes.

현재까지 보고된 중합가능한 액정들의 액정상은 네마틱상,^{14,15} 스멕틱상,¹⁶ 콜레스테릭상,⁴ 컬럼상⁸⁻¹⁰ 등을 망라하고 있으며, 막대형^{4,6,16} 또는 원반형의^{2,3,8-10} 분자구조를 갖는 액정들의 중합에 의해 정렬된 구조를 갖는 여러 종류의 고분자들이 제조되어 왔다. 특히 원반형 액정은 이차원적으로 컬럼형의 액정상을 형성할 수 있고, 형성된 컬럼은 높은 전하 이동 특성을 갖는 것으로 알려져 있어¹⁷ 많이 연구되고 있다. 아크릴로일 또는 메타크릴로일 그룹을 함유한 트리페닐렌계 액정을 광중합하여 정공 이동 특성을 갖는 가교 고분자와 원통형 고분자를 제조한 연구,^{5,18} 디아세틸렌 그룹을 지닌 방향족화합물을 액정상에서 위상 화학중합하여 컬럼형 구조를 갖는 고분자들을 제조한 연구 등이 보고되었다.^{8,9}

위의 연구들은 공유결합에 의해 형성된 원반형 액정에 한 종류의 중합기를 도입하여 광중합을 유도한 반면, 본 연구에서는 수소결합에 의해 형성된 원반형 액정에 두 종류의 중합기를 도입하여 광중합과 액정의 형태고정 거동을 살펴보았다. 원반형 액정은 플로로글루시놀(phloroglucinol, PG)을 중심부 분자이자 수소주개(hydrogen donor)로 하고 피리딘 유도체를 주변부 분자이자 수소받개(hydrogen acceptor)로 하는 수소결합에 의해 형성되도록 설계하였다(Figure 1). 원반형 액정의 원반간과 컬럼간의 질서를 모두 고정시키기 위해 두 종류의 광중합기 즉, 디아세틸렌과 아크릴로일 그룹을 원반의 주변부 분자에 도입하였다. 메소겐의 강직성 차이에 따른 액정 특성과 광중합 거동을 살펴보기 위해 메소겐의 방향족 고리의 개수가 다른 두 종류의 원반형 액정 복합체를 제조하였다. 제조된 원반형 액정들의 액정특성은 시차주사열량계와 편광현미경을 통해 조사하였으며 액정구조와 광중합 후의 가교 고분자의 구조는 X-선 회절 실험으로 확인하였다. 또한 광중합 거동은 적외선 분광법과 자외선-가시광선 분광분석을 이용해 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료 모든 시약은 특별한 언급이 없는 한 미국 Aldrich 사 및 일본 Tokyo Kasei사에서 구입한 것을 별도의 정제 없이 사용하였다. Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]

palladium(II) [PdCl₂(dppf)]는 알려진 방법으로 제조하였다.¹⁹ 용매인 피리딘은 닌하이드린 존재 하에 분별 증류하여 사용하였고, *N,N*-디메틸포름아미드(DMF)와 메탄올은 4 Å molecular sieve 존재 하에서 보관하여 사용하였다. 컬럼 크로마토그래피에 사용한 실리카 젤은 Merck 사의 Silica 60(70-230 메쉬)이었다.

분석. ¹H NMR 분석은 JEOL사의 300 MHz JNM-LA300 spectrometer를 이용하였고, IR 스펙트럼은 Perkin Elmer사의 Spectrum 2000 FTIR 분광계를 사용하여 얻었다. 열적 특성을 확인하기 위해 TA Instrument사의 DSC 2920을 사용하였고, 가열과 냉각속도는 10 °C/min로 하여 질소 분위기 하에서 측정하였다. 편광현미경 분석은 Mettler사의 FP882HP 열판과 Mettler FP90 온도 조절 장치가 장착된 Leica사의 LEITZ LABORLUX 12 POLS 현미경을 이용하여 수행하였고, 냉각속도를 1 °C/min로 하여 액정 조식을 관찰하였다. X-선 회절(XRD) 패턴은 온도 조절 장치가 장착된 Bruker 사의 NanoSTAR System과 포항 가속기 연구소의 8C1 POSCO 빔라인을 이용하여 얻었으며 Cu-Kα 방사선을 사용하였다. 냉각속도는 5 °C/min로 하여 측정하였다.

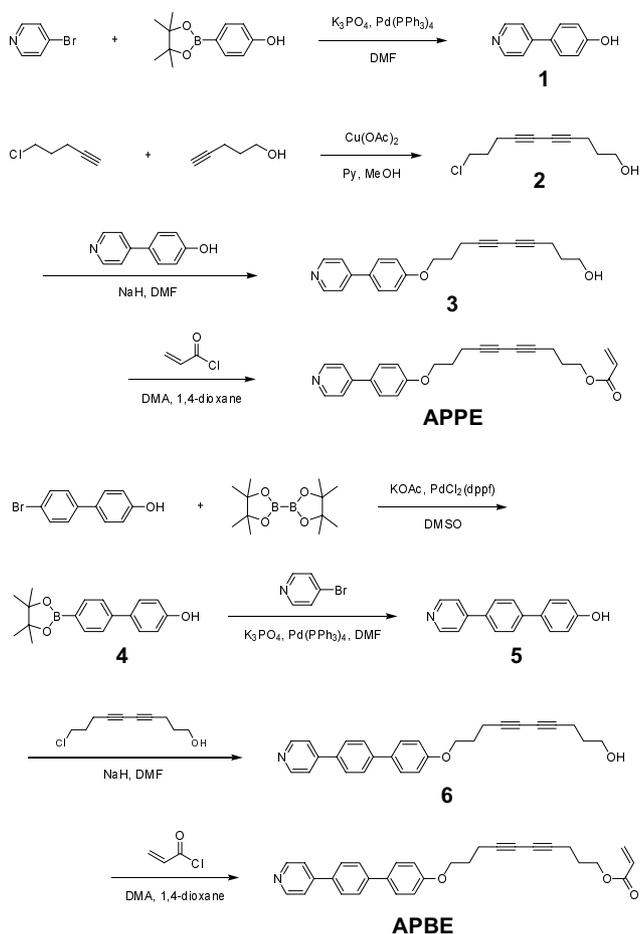
Acrylic acid 10-(4-pyridin-4-yl-phenoxy)-deca-4,6-diynyl ester(APPE)의 합성. APPE의 합성 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 화합물 1을 합성하기 위하여 4-bromopyridine hydrochloride 2 g(10.3 mmol), tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0) 0.7 g(0.6 mmol), potassium phosphate 6.5 g(30.6 mmol)과 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-yl)phenol 2.7 g(12.3 mmol)을 500 mL의 1구 둥근 플라스크에 질소 분위기하에서 용매인 100 mL의 dimethylformamide(DMF) 및 100 mL의 증류수와 함께 넣고 90 °C에서 3시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 DMF와 증류수는 감압 하에 제거하고, 반응물은 과량의 에틸 아세테이트로 추출하고, 재결정으로 불순물을 제거하여 4-pyridin-4-yl-phenol 1.3 g(수율 74%)을 얻었다.

¹H NMR (acetone-d₆): δ 8.55(d, 2H), 7.64(d, 2H), 7.57(d, 2H), 6.95(d, 2H).

화합물 2의 합성을 위해 250 mL의 1구 둥근 플라스크에 60 mL의 피리딘과 60 mL의 메탄올을 copper(II) acetate 17.7 g(97.4 mmol)와 함께 넣고 질소 분위기 하에서 교반하였다. 그 후에 5-chloro-1-pentyne 4 g(39.0 mmol)과 4-pentyn-1-ol 3.3 g(39.2 mmol)을 반응 용기에 넣어 온도는 40 °C로 유지하여 48시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 반응물을 에테르로 추출하였고, 테트라히드로푸란/헥산(50/50 v/v)을 전개 용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 10-chloro-deca-4,6-diyn-1-ol 3.7 g(수율 51%)을 분리하였다.

¹H NMR(CDCl₃): δ 3.74(t, 2H), 3.64(t, 2H), 2.46(t, 2H), 2.41(t, 2H), 1.99(m, 2H), 1.7 (m, 2H).

화합물 3의 합성을 위해 100 mL의 1구 둥근 플라스크에 화합물 1 1.0 g(5.8 mmol)과 sodium hydride 0.18 g(7.5 mmol)을 넣고 질소 분위기 하에서 10 mL의 DMF를 용매로 1시간 동안 교반하였다. 그 후에 화합물 2 1.5 g(8.1 mmol)을 상온에서 반응 용기에 적하하였다. 반응 종결 후 반응물은 클로로포름으로 추출하고, 재결정으로 정제하여 10-(4-pyridin-4-yl-phenoxy)-deca-4,6-diyn-1-ol 1.0 g(수율 54%)을 얻었다.



Scheme 1. Synthesis of the polymerizable pyridine derivatives.

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 8.62(d, 2H), 7.61(d, 2H), 7.47(d, 2H), 7.01(d, 2H), 4.11(t, 2H), 3.75(t, 2H), 2.51(t, 2H), 2.39(t, 2H), 2.03(m, 2H), 1.78(m, 2H).

APPE의 합성을 위해 화합물 3 0.93 g(2.9 mmol)과 20 mL의 1,4-dioxane을 100 mL의 1구 둥근 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에서 교반하였다. 교반 후 *N,N*-dimethyl aniline 0.39 g(3.2 mmol)을 반응 용기에 넣고 60 °C로 가열하였다. 그 후 acryloyl chloride 0.29 g(3.2 mmol)을 주사기를 이용하여 적하한 후 2시간 동안 반응을 진행하였다. 반응물은 클로로포름으로 추출하고 클로로포름/메탄올(20/1 v/v)을 전개 용매로 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 acrylic acid 10-(4-pyridin-4-yl-phenoxy)-deca-4,6-diyne ester 0.32 g(수율 30%)을 분리하였다.

$^1\text{H NMR(CDCl}_3\text{)}$: δ 8.61(d, 2H), 7.60(d, 2H), 7.47(d, 2H), 7.01(d, 2H), 6.41(d, 1H), 6.11(dd, 1H), 5.83(d, 1H), 4.25(t, 2H), 4.11(t, 2H), 2.51(t, 2H), 2.39(t, 2H), 2.03(m, 2H), 1.91(m, 2H); MS m/z 373(M^+); Calculated for $C_{24}H_{23}NO_3$: C: 77.19%, H: 6.21%, N: 3.75%; Found C: 76.94%, H: 6.65%, N: 3.76%.

Acrylic acid 10-(4'-pyridin-4-yl-biphenyl-4-yloxy)-deca-4,6-diyne ester(APBE)의 합성. Scheme 1에 나타난 바와 같이 APPE

와 유사한 방법으로 APBE를 합성하였다. 화합물 4를 합성하기 위하여 1구 둥근 플라스크에 4'-bromo-(1,1'-biphenyl)-4-ol 1.4 g(5.6 mmol), bis(pinacolato)diboran 1.5 g(5.9 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 0.13 g(0.16 mmol)과 potassium acetate 1.7 g(17.3 mmol)을 넣은 후 질소 분위기에서 용매인 30 mL의 dimethyl sulfoxide와 함께 70 °C에서 교반하였다. 반응물을 벤젠으로 추출하고 클로로포름을 전개 용매로 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 4'-[4,5-dimethyl-(1,3,2)dioxaborolan-2-yl]-biphenyl-4-ol 1.1 g(수율 66%)을 분리하였다.

$^1\text{H NMR(CDCl}_3\text{)}$: δ 7.87(d, 2H), 7.56(d, 2H), 7.51(d, 2H), 6.92(d, 2H), 1.36(s, 12H).

화합물 4를 사용해 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 수행하여 화합물 5 4'-pyridin-4-yl-biphenyl-4-ol을 얻었다. 수율 61%.

$^1\text{H NMR}((\text{CD}_3)_2\text{SO})$: 8.64(d, 2H), 7.88(d, 2H), 7.75(d, 2H), 7.72(d, 2H), 7.59(d, 2H), 6.91(d, 2H).

화합물 2와 5를 사용해 화합물 3의 합성법과 동일하게 수행하여 화합물 6 10-(4'-pyridin-4-yl-biphenyl-4-yloxy)-deca-4,6-diyne-1-ol을 얻었다. 수율 49%.

$^1\text{H NMR(CDCl}_3\text{)}$: 8.62(d, 2H), 7.61(m, 4H), 7.56(m, 4H), 7.01(d, 2H), 4.11(t, 2H), 3.75(t, 2H), 2.51(t, 2H), 2.40(t, 2H), 2.04(m, 2H), 1.78(m, 2H).

화합물 6을 사용해 APPE의 합성 방법과 동일하게 실험하여 acrylic acid 10-(4'-pyridin-4-yl-biphenyl-4-yloxy)-deca-4,6-diyne ester(APBE)를 합성하였다. 수율 26%.

$^1\text{H NMR(CDCl}_3\text{)}$: 8.68(d, 2H), 7.73(m, 4H), 7.59(m, 4H), 7.01(d, 2H), 6.44(d, 1H), 6.16(dd, 1H), 5.85(d, 1H), 4.25(t, 2H), 4.11(t, 2H), 2.51(t, 2H), 2.40(t, 2H), 2.04(m, 2H), 1.91(m, 2H); MS m/z 449(M^+); Calculated for $C_{30}H_{27}NO_3$: C: 80.15%, H: 6.05%, N: 3.12%; Found C: 79.97%, H: 6.52%, N: 2.89%.

액정 복합체의 제조 액정 복합체는 플로로글루시놀(PG)과 합성된 피리딘 유도체(APPE와 APBE)를 1 : 3의 몰비로 아세톤 용매에 완전히 녹여 용액 상에서 60분 동안 sonication한 후 아세톤 용매를 감압 하에서 제거하여 제조하였다. 제조된 두 종류의 원반형 액정 복합체들의 구조를 Figure 1에 나타냈으며 각각 PG/APPE와 PG/APBE로 명명하였다.

광중합 광중합을 위한 시편은 폴리이미드 필름 위에 소량의 액정 시료를 올려 놓고 등방성 액체가 될 때까지 가열한 후, 액정을 나타내는 온도까지 분당 2 °C로 냉각하여 제조하였다. 제조된 시편은 안정된 액정상이 발현되도록 1시간 동안 액정을 나타내는 온도에서 열처리하였다. 복합체의 중합은 석영 판이 장착된 Mettler사의 FP882HP 열판 위에 제조된 시편을 질소 분위기 하에서 액정 온도인 63 °C에서 자외선(UVP B-100AP, 160 W)을 12시간 동안 조사하여 수행하였다.

결과 및 토론

수소결합 형성 및 액정특성 PG와 수소결합된 원반형 액정들의 IR 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. PG의 경우 Figure 2(a)

에 나타낸 바와 같이 자기 수소결합에 의한 히드록시기의 신축 진동이 3370 cm^{-1} 부근에서 넓은 흡수띠로 나타나는 반면, 원반형 액정 복합체에서는 히드록시기와 피리딘 간의 더 강한 수소결합으로 인해 히드록시기의 신축 진동이 2900 cm^{-1} 부근을 중심으로 한 넓은 흡수띠의 낮은 파수로 이동하였다(Figure 2의 (b), (c)). 이러한 결과는 페놀과 피리딘 간의 수소결합으로 제조한 고분자 블렌드에서 보고된 IR 결과와 유사하며,²⁰ 이로부터 PG와 피리딘 유도체간의 이중 분자간 수소결합이 생성되어 원반형 액정 복합체가 성공적으로 제조됨을 확인할 수 있었다.

DSC와 편광현미경을 이용해 제조된 원반형 액정 복합체의 액정 특성을 살펴보았다. 합성된 피리딘 유도체인 APPE와 APBE는 가열과 냉각 시에 용융과 결정화만이 관찰되었으며, 액정상에 해당하는 전이와 조직이 나타나지 않았다. 반면에 PG와 수소결합을 형성한 액정 복합체들에서는 액정상들이 발견되었다. Table 1에 PG/APPE와 PG/APBE 복합체의 액정 상전이 온도와 엔탈피를 나타내었고 Figure 3에 DSC의 thermogram들을 나타냈다. PG/APPE 액정 복합체의 경우, 가열 시에 액정상으로 판단되는 상전이가 관찰되지 않았으며 $74.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 등방성 액체로 변화하였고 냉각 시에 $69.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 액체상에서 액정상으로의 전이가 나타났다(Figure 3(a)). 액정상으로의 전이 엔탈피가 높게 관찰되었는데(14.1 J/g), 이는 PG/APPE의 액정상에서 높은 질서도가 존재함을 시사하였다. PG/APBE 액정 복합체의 경우에도 가열 시에 액정상으로 판단되는 상전이가 관찰되지 않았으며 결정에서 등방성 액체로의 전이가 $165.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 관찰되었고 냉각 시에 액체상에서 액정상으로의 전이와 작은 열적 변화를 가진 또 다른 전이가 각각 $149.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $124.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 나타났다(Figure 3(b)). 액정상으로의 상전이 엔탈피가 PG/APPE 복합체보다 낮은 것으로 미루어 보아 PG/APBE 복합체가 PG/APPE 복합체에 비해서는 낮은 질서도의 액정상을 형성하는 것

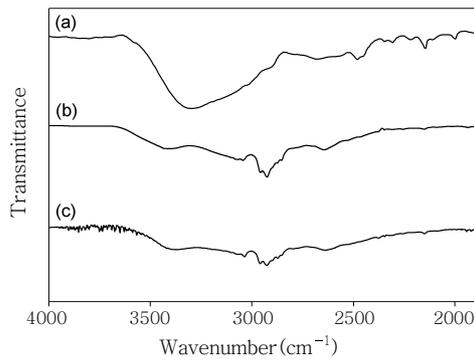


Figure 2. IR spectra of (a) PG, (b) PG/APPE, and (c) PG/APBE.

Table 1. Phase Transition Temperatures and Enthalpies (J/g) of PG/APPE and PG/APBE Complexes^a

Complex	Phase transition temperature ($^{\circ}\text{C}$)			
	heating		cooling	
PG/APPE	K 57.7 (13.6)	K 74.1 I (11.3)	I 69.5 M (14.1)	
PG/APBE	K 112.0 (4.4)	K 165.9 I (14.2)	I 149.1 M (5.6)	124.4 M (1.8)

^aK: crystalline. M: mesophase. I: isotropic.

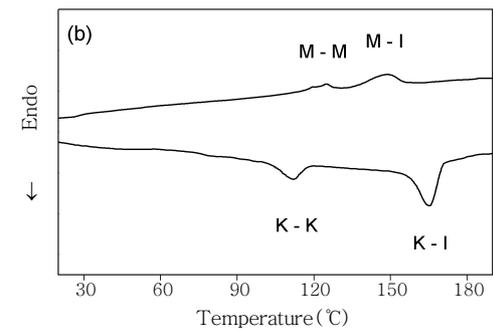
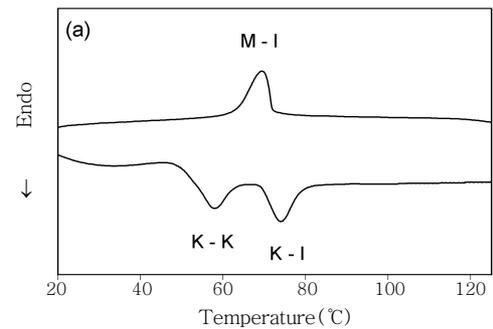


Figure 3. DSC thermograms of (a) PG/APPE and (b) PG/APBE.

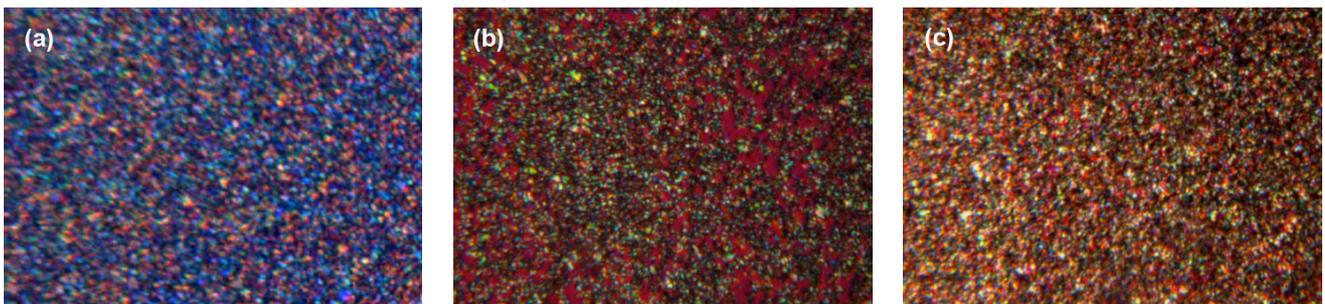


Figure 4. Polarized optical micrographs of (a) PG/APPE at $63\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) PG/APBE at $135\text{ }^{\circ}\text{C}$, and (c) PG/APBE at $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($200\times$ magnification).

으로 생각되었다. PG/APBE 액정 복합체의 액정상으로서의 전이 온도가 PG/APPE 복합체보다 높게 관찰되었는데, 이는 방향족 고리의 개수가 더 많은 바이페닐 단위를 함유한 PG/APBE의 메소겐의 강직성에 기인하는 것으로 생각된다.

이 두 액정 복합체들을 액체상에서 냉각시킬 때 관찰되는 조직들을 Figure 4에 나타내었다. PG/APPE는 Figure 4(a)에 나타낸 바와 같이 69 °C에서 점도가 있는 미세 조직을 형성하기 시작하여 상온까지 그 조직을 유지하였다. PG/APBE의 경우에는 152 °C부터 점도가 있는 미세 조직이 부분적으로 나타났으며(Figure 4(b)), 더욱 냉각시킬 경우 Figure 4(c)에 나타낸 바와 같은 미세 조직이 전체적으로 발현되어 상온까지 유지되었다. 이 두 액정 복합체의 광학 조직은 미세 조직으로 유사하였으며 매우 작은 도메인을 갖고 있었기 때문에 편광 현미경의 결과만으로 액정상의 차이를 판별할 수 없었다.

액정 조직들의 정확한 구조를 분석하기 위해 XRD 실험을 수행하였고, 그 회절패턴들을 Figure 5에 나타내었다. PG/APPE의 미세 조직이 관찰되었던 55 °C에서 측정된 회절패턴인 Figure 5(a)을 보면 46.0 Å에서 (100) 면에 해당하는 강하고 날카로운 하나의 피크만이 관찰되었다. 이 피크는 컬럼과 컬럼간의 질서에서 기인된 것이며, 고차 피크들의 부재에 의해 컬럼들의 이차원적인 배열을 명확히 결정할 수 없었기 때문에 PG/APPE의 액정 구조는 원반형 컬럼상으로 판단되었다. 하지만, 높은 상전이 엔탈피 값과 육방형 컬럼상에서 고차 피크들이 작거나 흔히 관찰되지 않는다는 보고로부터²¹ PG/APPE의 원반형 컬럼상은 육방형 컬럼상으로 추측되었다. 육방형 격자로 가정하고 계산한 디스크의 지름($D = d_{100} \times 2/\sqrt{3}$)도 53.1 Å으로 간단한 분자 계산을 통해 구한 PG/APPE의 디스크 지름인 54 Å과 유사하였다. 이러한 컬럼상은 수소결합으로 형성된 디스크들의 컬럼의 축 방향으로의 $\pi-\pi$ 상호 작용에 의해 형성된 것으로 생각되었다.

115 °C에서 측정된 PG/APBE의 회절패턴(Figure 5(b))에서 52.6과 32.4 Å의 두 개의 강한 피크들이 관찰되었는데, 이 피크들은 각각 장방형 컬럼상의 (110)과 (020) 면에 해당하는 것으로 분석하였고 격자상수 a와 b는 각각 105.2와 64.8 Å으로 계산되었다. 이러한 장방형 컬럼상의 형성은 디스크 내의 더 많은 방향족

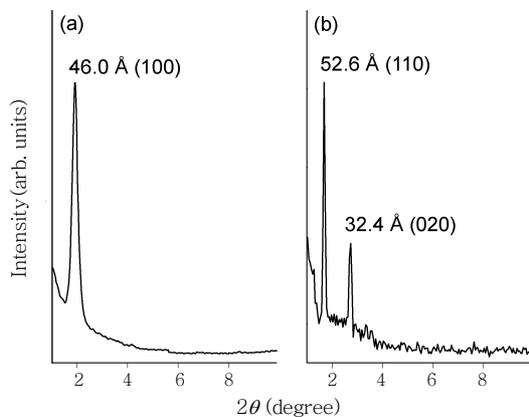


Figure 5. XRD patterns of (a) PG/APPE at 55 °C and (b) PG/APBE at 115 °C.

성분으로 인한 디스크의 방향족 핵들간의 강한 $\pi-\pi$ 상호 작용에 기인한 것으로 생각되었다. 디스크의 핵들간의 강한 상호 작용은 핵들간의 더 근접한 접촉을 가능하게 하는 장방형 구조로 컬럼들이 배열되도록 유도한다고 보고되었다.²² 이와 같이 유사한 조직을 보인 두 액정 복합체들의 액정상이 원반형 컬럼상과 장방형 컬럼상으로 서로 다른 것으로 나타났다.

광중합. 제조된 원반형 액정 복합체들의 광중합 거동을 살펴보기 위해 액정 상태에서 자외선을 조사한 후 적외선 분광분석기와 자외선-가시광선 분광분석기를 이용해 이들의 스펙트럼을 측정하였다. Figure 6에 광중합 전의 PG/APPE 액정 복합체와 12시간 동안 자외선을 조사한 시료의 IR 스펙트럼을 비교하여 나타내었다. Figure 6(a)에서 볼 수 있듯이 PG/APPE 액정 복합체는 탄소-탄소 삼중결합의 대칭과 비대칭 신축 진동에 의해 각각 2150과 2250 cm^{-1} 부근에서 두 개의 흡수띠를 나타내며 탄소-탄소 이중결합의 신축 진동에 의한 흡수띠를 1636 cm^{-1} 에서 나타내었다. 또한, 탄소-탄소 이중결합에 존재하는 수소에 의한 평면내 진동과 평면 위 아래 진동에 해당하는 흡수띠가 각각 1294와 1411 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 광중합 후의 IR 스펙트럼(Figure 6(b))을 살펴보면, 2150과 2250 cm^{-1} 부근에서 탄소-탄소 삼중결합의 대칭과 비대칭 신축 진동에 의한 흡수띠의 세기가 50% 이상 감소하였다. 또한 2250 cm^{-1} 부근에서 1,2-반응에 의한 새로운 아세틸렌 그룹의 신축 흡수띠가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 염료가 치환된 아세틸렌과 디아세틸렌 화합물의 1,4-중합을 연구한 문헌의 결과와²³ 유사하며, 이로부터 1,4-반응에 의해 디아세틸렌 그룹이 중합되었음을 확인할 수 있었다.

아크릴로일 그룹의 경우 광중합 후에 1636, 1411과 1294 cm^{-1} 의 특성 피크들의 세기가 50% 이상 감소하였고 아크릴로일 그룹의 광중합을 수행한 문헌의 결과와⁵ 일치하였다. 이로부터 PG/APPE 액정 복합체의 알킬 사슬 말단에 존재하는 아크릴로일 그룹이 자외선에 의해 성공적으로 중합됨을 확인하였다. PG/APBE 액정 복합체도 이와 유사한 결과를 나타냈으며 이상의 결과로부터 디아세틸렌과 아크릴로일 그룹이 자외선에 의해 선택적으로 중합됨을 알 수 있었다. Figure 7에 컬럼상에서의 디아세틸렌과 아크릴로일 그룹의 광중합에 대한 모식도를 나타내었다. 광조사 시 알킬 사슬의 중간에 위치한 디아세틸렌 그룹은 컬럼의 축 방향으로의

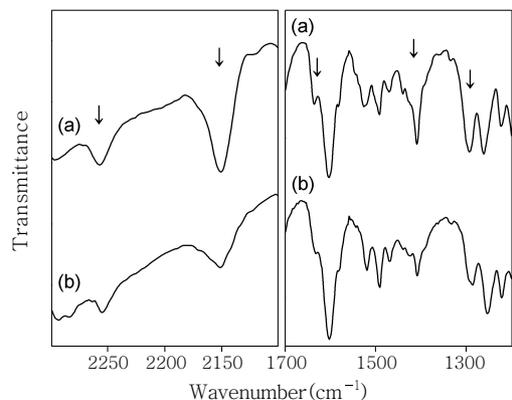


Figure 6. IR spectra of (a) PG/APPE complex and (b) cross-linked polymer after UV irradiation for 12 h.

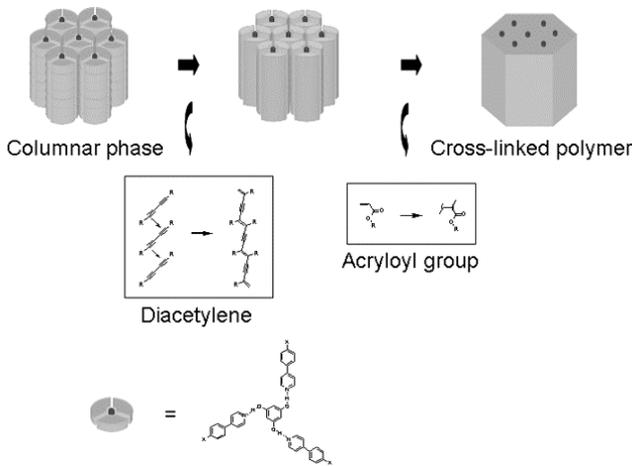


Figure 7. Schematic representation of photopolymerization in the columnar phase.

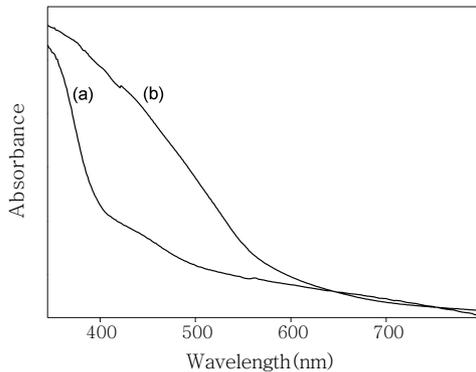


Figure 8. UV-vis absorption spectra of (a) PG/APPE complex and (b) crosslinked polymer of PG/APPE.

1,4-첨가 반응을 통해 중합되어 컬럼 형태를 유지시킬 것으로 생각되고, 알킬 사슬의 말단에 위치한 아크릴로일 그룹은 컬럼과 컬럼 사이에서 라디칼 반응을 통해 가교되어 컬럼과 컬럼을 연결시킬 것으로 생각된다.

Figure 8에 광중합 전과 후의 PG/APPE 액정 복합체의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 나타내었다. Figure 8(a)에서 볼 수 있듯이 광중합 전의 액정 복합체는 최대 흡수 파장이 약 500 nm에서 나타난 반면, 12 시간 동안 광중합한 후에는 최대 흡수 파장이 약 650 nm까지 확장되는 것을 알 수 있다(Figure 8(b)). 이는 디아세틸렌 그룹이 1,4-반응에 의해 중합되면서 짧은 공액구조의 디아세틸렌 올리고머가 생성되어 적색 이동이 일어났기 때문인 것으로 판단되었고 PG/APBE 액정 복합체에서도 유사한 결과를 얻었다.

광중합 후에 형성된 가교 고분자들의 구조 변화를 확인하고자 X-선 회절 실험을 수행하였다. Figure 9에 PG/APPE와 PG/APBE 액정 복합체의 중합된 시료들에 대한 회절 패턴들을 나타내었다. PG/APPE의 가교 고분자의 경우, Figure 9(a)에 나타난 바와 같이 44.6 Å에서 (100) 면에 해당하는 강한 피크가 관찰되었으며 이는 광중합 전의 PG/APPE 액정 복합체에서 나타난 (100) 면의 산란 피크와 유사하였다. 이로부터 액정 복합체의 원반형 컬럼상의 액정

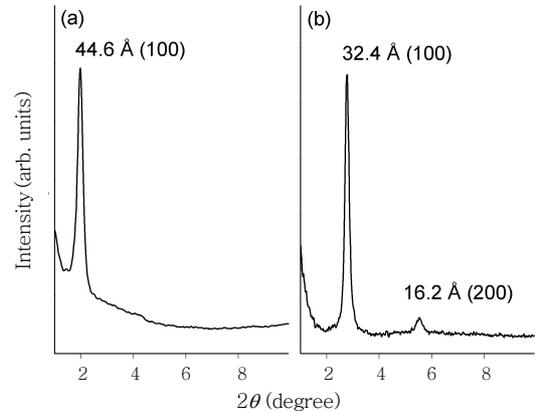


Figure 9. X-ray diffraction patterns of (a) crosslinked polymer of PG/APPE and (b) crosslinked polymer of PG/APBE at room temperature.

구조가 광중합 후에도 유지됨을 알 수 있었다. PG/APBE의 가교 고분자의 경우에는 32.4와 16.2 Å에서 (100)과 (200) 면에 해당하는 피크들이 관찰되었다(Figure 9(b)). 이 회절 패턴은 광중합 전의 액정 복합체의 회절 패턴과 다르며 두 피크들의 격자 간격비가 $32.4 \text{ \AA} : 16.2 \text{ \AA} = 1 : 2^{1/2}$ 이었기 때문에 PG/APBE의 가교 고분자의 구조는 라멜라 구조로 판단된다. 이러한 구조변형은 PG/APPE 액정 복합체보다 더 높은 액정 온도에서의 광중합 시 존재하는 중합기를 함유하는 알킬 사슬의 큰 유동성에 기인하는 것으로 생각된다. 이로부터 장방형 컬럼상 질서가 광중합에 의해 동반된 구조변형으로 라멜라 질서로 변화됨을 확인할 수 있었고 규칙적인 구조의 고정이 효과적으로 이루어지지 못함을 알 수 있었다.

결론

디아세틸렌과 아크릴로일 그룹을 갖는 원반형 액정들을 플로로글루시놀과 중합가능한 피리딘 유도체의 이중 분자간의 수소결합을 통해 합성하였으며, 이 원반형 액정들의 액정특성 및 광중합 거동을 살펴보았다. 페닐피리딘을 함유한 PG/APPE 액정 복합체의 경우 원반형 컬럼상을 형성하였고 바이페닐 단위를 지닌 PG/APBE 복합체의 경우에는 장방형 컬럼상이 나타났다. 원반형 액정 복합체들을 액정상에서 광중합한 결과, 디아세틸렌과 아크릴로일 그룹이 선택적으로 중합되었으며 1,4-반응에 의해 짧은 공액구조의 디아세틸렌 올리고머를 함유한 가교 고분자들이 생성됨을 확인할 수 있었다. 또한 PG/APPE 액정 복합체의 원반형 컬럼상 질서는 광중합 후에도 유지되었으며 PG/APBE 액정 복합체의 장방형 컬럼상 질서는 중합에 의한 구조변형으로 인해 라멜라 질서로 변화되었다.

감사의 글 : 이 연구는 고차구조형 유기산업재료 연구센터를 통한 한국과학재단의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다. 포항방사광가속기에서의 실험은 과학기술처와 포항공대의 지원을 받았습니다.

참 고 문 헌

1. D. L. Gin, W. Gu, B. A. Pindzola, and W.-J. Zhou, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 973 (2001).
2. C. D. Favre-Nicolin and J. Lub, *Macromolecules*, **29**, 6143 (1996).
3. M. Okazaki, K. Kawata, H. Nishikawa, and M. Negoro, *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 398 (2000).
4. U. Theissen, S. J. Zilker, T. Pfeuffer, and P. Strohriegel, *Adv. Mater.*, **12**, 1698 (2000).
5. A. Bacher, C. H. Erdelen, W. Paulus, H. Ringsdorf, H.-W. Schmidt, and P. Schuhmacher, *Macromolecules*, **32**, 4551 (1999).
6. B. G. Kim, S. Kim, J. Seo, N.-K. Oh, W.-C. Zin, and S. Y. Park, *Chem. Commun.*, 2306 (2003).
7. H. J. Cho, K. Seo, C. J. Lee, H. Yun, and J. Y. Chang, *J. Mater. Chem.*, **13**, 986 (2003).
8. J. Y. Chang, J. H. Baik, C. B. Lee, and M. J. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3197 (1997).
9. J. Y. Chang, J. R. Yeon, Y. S. Shin, M. J. Han, and S.-K. Hong, *Chem. Mater.*, **12**, 1076 (2000).
10. I. H. Hwang, S. J. Lee, and J. Y. Chang, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **41**, 1881 (2003).
11. C.-H. Lee, N.-H. Jeong, K.-D. Nam, and T. Kitamura, *J. Ind. Eng. Chem.*, **5**, 40 (1999).
12. B. A. Pindzola, B. P. Hoag, and D. L. Gin, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4617 (2001).
13. B. P. Hoag and D. L. Gin, *Macromolecules*, **33**, 8549 (2000).
14. J. W. Schultz and R. P. Chartoff, *Polymer*, **39**, 319 (1998).
15. M. Ukon, T. Sugino, T. Watanabe, H. Monobe, and Y. Shimizu, *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 698 (2002).
16. B. C. Baxter and D. L. Gin, *Macromolecules*, **31**, 4419 (1998).
17. N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, M. V. Jesudason, P. F. Knowles, and G. Williams, *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 94 (1988).
18. X.-S. Feng and C.-Y. Pan, *Chem. Phys. Chem.*, **3**, 539 (2002).
19. T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, and K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 158 (1984).
20. A. Sato, T. Kato, and T. Uryu, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **34**, 503 (1996).
21. J. Barberá, R. Giménez, and J. L. Serrano, *Chem. Mater.*, **12**, 481 (2000).
22. H. Zheng, C. K. Lai, and T. M. Swager, *Chem. Mater.*, **7**, 2067 (1995).
23. H. M. Barentsen, M. van Dijk, P. Kimkes, H. Zuilhof, and E. J. R. Sudhölter, *Macromolecules*, **32**, 1753 (1999).