

## 4'-Ethoxybenzylidene-4-n-Butylaniline과 4-(n-Butyl)-trans-Cyclohexane Carboxylic Acid Cyanophenol Ester의 이성분계 네마틱액정의 상거동

김성목\*·김종득·박오욱

한국과학기술원 화학공학과  
(1988년 4월 27일 접수, 1988년 8월 22일 채택)

### Phase Behavior of Binary Nematic Liquid Crystal Mixtures of 4'-Ethoxybenzylidene-4-n-Butylaniline and 4-(n-Butyl)-trans- Cyclohexane Carboxylic Acid Cyanophenol Ester

Sung Mog Kim\*, Jong-Duk Kim, and O Ok Park

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of  
Science and Technology, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea  
(Received 27 April 1988; accepted 22 August 1988)

#### 요 약

4'-ethoxybenzylidene-4-n-butylaniline(EBBA)과 4-(n-butyl)-trans-cyclohexane carboxylic acid cyanophenol ester의 이 성분 혼합액정의 상거동을 결정-액정상, 액정상-등방성 용액 상전이 온도를 측정하여 상태도를 구하고 액정상의 구조적 특성을 관찰하였다. 순수성분은 네마틱 영역을 갖고 있으며 편광현미경하에서 Schlieren형의 특징을 보여 주었으며 혼합물은 공융점(eutectic point)을 보여주었다. Azoxy형 PAA와 Schiff-base형 EBBA는 단순 공융점을 갖고 있으나 EBBA와 ester계는 공융점 근처, 25-43mole%에서 네마틱을 갖고 있으며 저온도에서 스멕틱(Smectic)상의 부채살 모양의 특징을 나타내고 있다.

**Abstract**—The phase behavior of binary mixtures of 4'-ethoxybenzylidene-4-n-butylaniline(EBBA) and 4-(n-butyl)-trans-cyclohexane carboxylic acid cyanophenol ester was investigated by determining the transition temperatures of crystal to mesophase and mesophase to isotropic phase and by observing the optical textures of liquid crystalline phases. In the textures of pure compounds, all exhibited well-developed nematic phases having Schlieren patterns and the eutactic behavior of transition from crystal to nematic phase. The mixtures of azoxy group (p-azoxyanisole) and Schiff-base material(EBBA) have a simple eutectic behavior, while the mixtures of EBBA and ester showed mixed polymorphism near the eutectic compositions, including smectic, a fan-shaped texture, and nematic at 25-43 mole %.

#### 1. 서 론

액정이 광 차폐장치에 처음으로 이용된 후, 그 상업

적 이용 범위를 크게 넓혀와 전자시계, 계산기, TV화면, 화상전환장치, 매트릭스 등 정보전달화면에 사용되고 있다[1, 2]. 이들은 외부자장 혹은 전장으로 분자배

\*현주소: 한국광업제련(주)

열을 조절하여 가시광선을 선별 통과시키거나 반사시켜 빛의 세기를 조절함으로써 시각적으로 정보를 전달하는데 이용된다. 여기에 이용되는 액정은 구조적 특성에 따라 스멕틱(Smectic), 콜레스테릭(Colestetric), 네마틱(Nematic) 상으로 나눌 수 있으며 네마틱 액정이 분자 재배열에 따른 반응시간이 빠르기 때문에 널리 사용되고 있다[3]. 그러나 이 액정상 온도범위가 실온 부근이어야 하고 영하 20°C에서 약 60°C에서 이르기까지 상변화가 일어나지 않아야 하는데, 단성분 액정으로는 이러한 범위를 만족할 수 있는 성분이 알려져 있지 않고 따라서 혼합액정을 주로 사용하고 있다[4, 5]. 따라서, 그 분자구조적 특징에 따라 그 물리화학적 성질이 다르고 혼합특성이 달라 이에 대한 연구가 지속적으로 이루어져 왔다.

혼합물에서의 액정상의 유지는 분자의 배열(pack-ing) 능력과 배향(orientation)에 따른 에너지 감소에 기인하며[6] 두 성분이 같은 상변화와 유사구조를 갖고 있으면 서로 완전히 섞여 전 조성에 걸쳐 균일한 중간상을 나타낼 것이다. 액정 혼합물에 따라서는 액정-등방성 전이온도( $T_{ni}$ )가 조성에 따라 거의 선형으로 변화하거나[5], 서로 구조가 다른 경우 이 온도는 조성에 따라 아래 혹은 위로 휘어 선형에서 벗어나는 경우가 많다[7, 8]. Dave 등[8]은 혼합 이성분계의 상전이와 구조적 특성은 그 성분의 말단기가 갖는 극성화도와 크기에 따라 정해지며 이 값들이 크면 보다 넓은 혼합 영역을 갖는다고 하였다. 한편, 한 액정에 다른 액정을 첨가하면 혼합물의 녹는 점이 단일성분일 때 비해 낮아지는데 그 정도는  $T_{ni}$ 보다 더 많이 떨어져 공융점(eutectic point)을 나타낸다. 이 혼합물이 이상적이라고 가정하여 Hsu와 Johnson[5, 9, 10]은 고액 평형관계로부터 유도된 Schroder-van Laar식을 이용하여 혼합물의 결정-액정 전이온도를 결정하였다. 즉

$$\ln X_i = \frac{\Delta H_i}{R} \left[ \frac{1}{T_{cn}} - \frac{1}{T_{cn,i}} \right] \quad (1)$$

여기서  $X_i$ 는 몰분율,  $\Delta H_i$ 는 단 성분 i에서의 엔탈피 변화량,  $T_{cn,i}$ 는 단 성분 i에서의 결정-네마틱 전이온도,  $T_{cn}$ 는 혼합물의 결정-네마틱 전이온도이다. 그러나 이 식은 액상선과 고상선에서의 혼합열을 무시하였고 혼합물도 이상 용액의 상거동을 한다고 가정하였으므로 다른 구조와의 액정에서와 같이 착물의 생성이나[11] 스멕틱상 등의 다른 상거동을 갖는 경우에는 네마틱-결정 전이온도( $T_{cn}$ )를 예측하기가 어렵게 된다. 따라서 액상의 활동도 계수를 고려하여 식 (1)을 보정하

여 한다.

본 연구에서는 단성분 액정이 갖는 네마틱 액정의 범위와 구조 그리고 이성분 액정의 온도범위, 구조적 변화를 관찰하였다. 액정의 연결부분이 다른 p-azoxyanisole(PAA)-4'-ethoxybenzylidene-4-n-butylaniline(EBBA), EBBA-4-(n-butyl)-trans-cyclohexane carboxylic acid cyanophenol ester(Ester) 등 Azoxy-Schiff-base, Schiff-base-ester계의 특징을 갖는 두 혼합 액정계를 DSC와 편광현미경을 이용하여 상거동의 변화를 조사하였다.

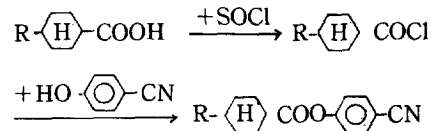
## 2. 실험방법

### 2-1. 시 약

본 실험에 사용된 액정성분인 p-azoxyanisole(PAA)는 Aldrich사에서 4'-ethoxybenzylidene-4-n-butylaniline(EBBA)는 TCI사에서 구입하였으며 더 이상 정제하지 않고 사용하였으며 4-(n-butyl)-trans-cyclohexane carboxylic acid cyanophenol ester는 본 실험실에서 합성하였다. 이 에스터의 합성에 사용된 4-(n-butyl)-trans-cyclohexane carboxylic acid와 cyanophenol은 TCI사에서 Thionyl chloride는 Kanto Chemical Co.에서 구입하였다.

### 2-2. Carboxylic acid ester의 제조

실험에 사용한 ester의 주요 합성반응은 4-(n-butyl)-trans-cyclohexane carboxylic acid와 cyanophenol을 주원료로 하며 2단계 반응을 거친다[12, 13]. 주 반응식은



이고, 여기서 R은  $\text{C}_4\text{H}_9$ -이며, ester의 제조과정은 다음과 같다.

Butyl cyclohexane carboxylic acid 4.4g과 Thionyl chloride 7.5ml를 200ml 플라스크에 넣고 65-75°C에서 약 4시간 환류시키며 가열한 다음 대기중에 1시간 가량 방치한다. 과량으로 들어간 Thionyl chloride를 제거하기 위하여 70°C에서 2-12시간 감압 증류하여 생성물(Acid chloride)을 약 4.8g을 회수하였다. p-cyanophenol 3.1g을 얼음으로 냉각해 주면서 불활성 유기용매 Diethylether 50ml에 녹이

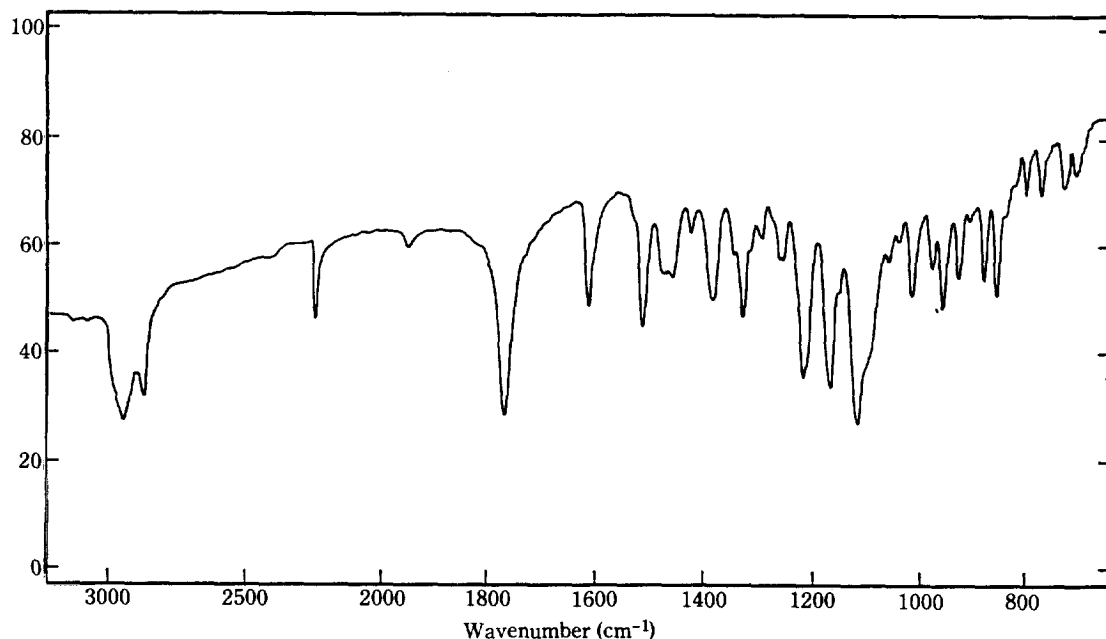


Fig. 1. IR spectrum of 4-(n-butyl)-trans-cyclohexane carboxylic acid cyanophenol ester.

고 Triethyl amine 8.5 ml를 첨가한 다음, Acid chloride를 Diethyl ether 12.3 ml에 녹여 냉각된 용액을 첨가하여 ester화 반응을 시키고 0°C 부근에서 12 시간 이상 보관한다. 이 반응생성물을 5 N 염산과 10% 가성소다로 3차례 반복하여 세척한 후 물로 씻어 에탄올과 헥산으로 3차례 이상 재결정화 하여 침상의 생성물 6.8 g을 얻고 IR과 NMR로 확인하였다. Fig. 1은 합성 ester의 IR인데 carbonyl기의 신축, 진동에 의한 강한 흡수곡선이 ester의 존재를 확인시켜 주고 있다.

### 2-3. 전이온도와 상의 구조

구입한 PAA와 EBBA는 더 정제하지 않고 사용하였으며 합성한 액정은 3차례 이상 재결정하여 정제하여 사용하였다. 전이온도를 측정하기 위하여 Du Pont 910 Differential Scanning Calorimetry (DSC)를 사용하였으며 전 실험에 걸쳐 10°C/min로 가열 혹은 냉각하였다. 가열속도에 따라 최대 약 1°C의 편차를 나타내었으나 0°C/min로 외삽하여 얻은 결과와의 오차는 2°C 이내이며 시료의 양은 4-10 mg이며 전이온도는 3 번 이상 가열시의 흡열선의 평균값을 사용하였으며 별도로 편광현미경을 이용하여 각 온도에서의 상의 구조변화를 확인하였다.

## 3. 결과 및 검토

### 3-1. 전이온도

단성분의 DSC 열분석도를 Fig. 2에 나타내었는데

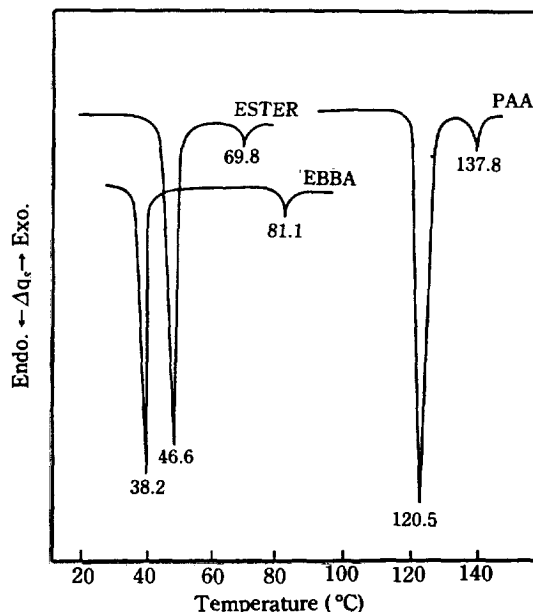


Fig. 2. DSC thermograms of single compounds.

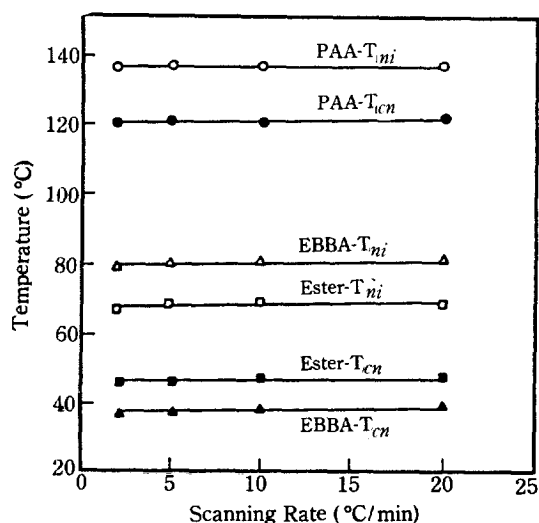


Fig. 3. Dependence of the transition temperatures on the cooling rates.

낮은 온도쪽의 결정-액정 전이온도 ( $T_{cn}$ )와 높은 온도쪽의 액정-액체 전이온도 ( $T_{ni}$ )가 선명히 나타나 있으며  $T_{cn}$ 이  $T_{ni}$ 에 비하여 큰 전이 엔탈피 값을 갖고 있음을 알 수 있다. PAA, EBBA, ester의  $T_{ni}$  전이온도는 각각 137.8, 81.1, 69.8°C이고,  $T_{cn}$  전이온도는 120.5, 38.2, 46.6°C로서 문헌치보다 조금 높게 나왔으나[5, 14, 15] 가열속도를 10°C/min로 한 결과이며 이를 2, 5, 10, 20°C/min에서 각각 구하여 0°C/min로 외삽한 결과를 Fig. 3에 나타내었는데 여기서 구한 값은 오차 범위내에서 일치하였다. 4-(n-butyl)-trans-cyclohexane carboxylic acid cyanophenol ester에 대하여 이 두 전이온도 사이의 온도인 50°C에서 편광현미경을 통하여 관찰한 결과를 Fig. 4에 제시하였는데 네마틱상의 전형적인 구조적 특징을 나타내는 Schlieren형을 보여주고 있어 이 범위에서 네마틱상의 구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

### 3-2. 이성분계의 상거동

두 성분을 각각 정량하여 DSC 시료셀에 담은 뒤 균일한 혼합상태를 얻기 위하여 단성분액정의 가장 높은 전이온도보다 10°C 정도 높은 온도에서 녹인 뒤 냉동장치에서 응고시키는 과정을 3차례 정도 반복하여 냉동조에 4-12시간 보관한 다음 전이온도를 단성분에서와 같은 요령으로 측정하였다. 이 혼합액정은 2개 이상의 흡열 전이점을 보여주고 있었으며 온도가 증가함에 따라 1) 결정성 고체로부터 네마틱상과 결정상의 영역으로의

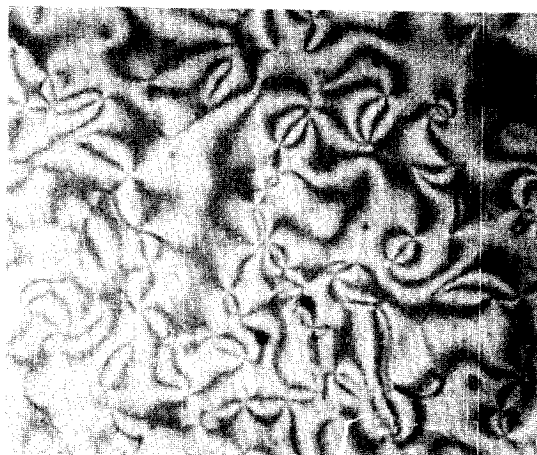


Fig. 4. Schlieren texture of nematic 4-(n-butyl)-trans-cyclohexane carboxylic acid cyanophenol ester at 50°C, under crossed polarizer ( $\times 100$ ).

상전이, 즉 공용조성의 혼합물의 용해, 2) 2상 영역에서 두 단성분들이 완전히 혼합되는 네마틱상으로의 전이, 3) 네마틱에서 하나의 균일한 등방성 액체로의 전이가 일어난다.

#### 3-2-1. PAA-EBBA 혼합물

PAA와 EBBA의 각 조성에서 DSC 열분석도를 Fig. 5에 도시하였는데 결정-네마틱 전이가 일어나고 있는 온도는 전 조성에서 변화하지 않아 이 온도에서 결정(2상)과 공용혼합물이 공존하는 삼상지역이 있음을 알 수 있다. 액정에서 네마틱 전이가 일어나는 전이온도 ( $T_{cn}$ )는 조성에 따라 변화하고, 높은 온도에서 네마틱-등방성 액체의 전이온도 ( $T_{ni}$ )를 보여주고 있다. 중간지역에 조성에 따라 공용온도에서  $T_{cn}$ 에 걸쳐 광범위한 지역에 흡열전이 상전환을 하고 있음을 알 수 있으며 그 영역 또한 변화해 가고 있다.  $T_{cn}$ 에서  $T_{ni}$  사이의 시료를 편광현미경상에서 상의 구조를 관찰한 결과 Fig. 4에서 나타낸 Schlieren형의 내부구조가 있음을 확인하였다. 이러한 결과를 종합하여 상의 상태를 만들고 Hsu와 Johnson[5, 9, 10]의 결과(실선)와 비교한 것을 Fig. 6에 도시하였다. 이 혼합물들은 32°C에서 공용혼합물로의 전이를 나타내고 공용혼합물의 조성은 결정성 고체-네마틱 전이온도 곡선을 외삽하여 32°C와 만나는 조성으로써 8 mole%였다.  $T_{ni}$  곡선은 아래 쪽으로 휘어 있는데 이는 이 성분이 각각 Azoxy와 Schiff base계의 서로 다른 구조를 갖는 비 이상성 혼합물이기 때문이다. 이상적인 경우  $T_{ni,m}$ 은 단성분의

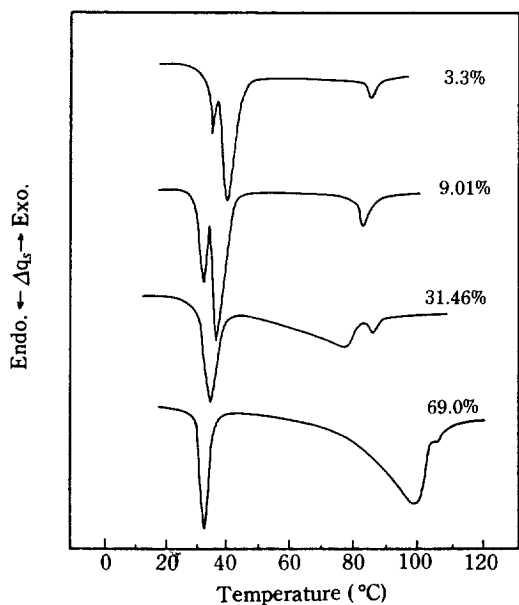


Fig. 5. DSC thermograms of binary mixtures of p-azoxyanisole and 4'-ethoxybenzylidene-4-n-butylaniline.

$T_{ni}$ 들을 이용하여 각 조성의 선형조합으로 계산하기도 하나 대부분의 경우 한 방향으로 회계 된다. Dave 등 [8]은 이러한 혼합액정계의 상거동과 구조적 특성이 말 단기의 극성화도와 크기에 따라 결정된다고 하였다.

### 3-2-2. EBBA-Ester 혼합물

합성된 ester와 EBBA의 혼합물을 PAA-EBBA와 같은 방법으로 DSC 열분석도, 상태도 그리고 편광현미경 사진을 각각 Fig. 7, 8, 9에 나타내었다. 이 Schiff-base계와 ester계 연결고리를 갖는 경우는 PAA-EBBA와는 달리 DSC 열분석도 (Fig. 7)에 EBBA 농도가 진한 쪽에 최저 전이온도가 크게 변화하

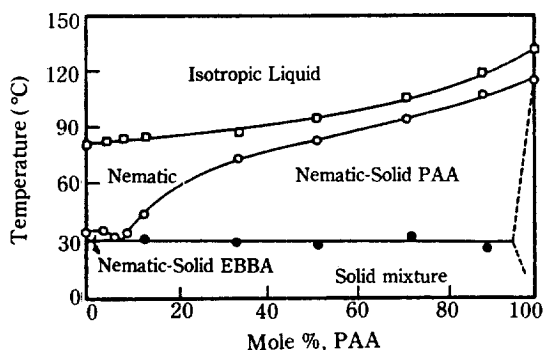


Fig. 6. Binary phase diagram of p-azoxyanisole and 4'-ethoxybenzylidene-4-n-butylaniline.

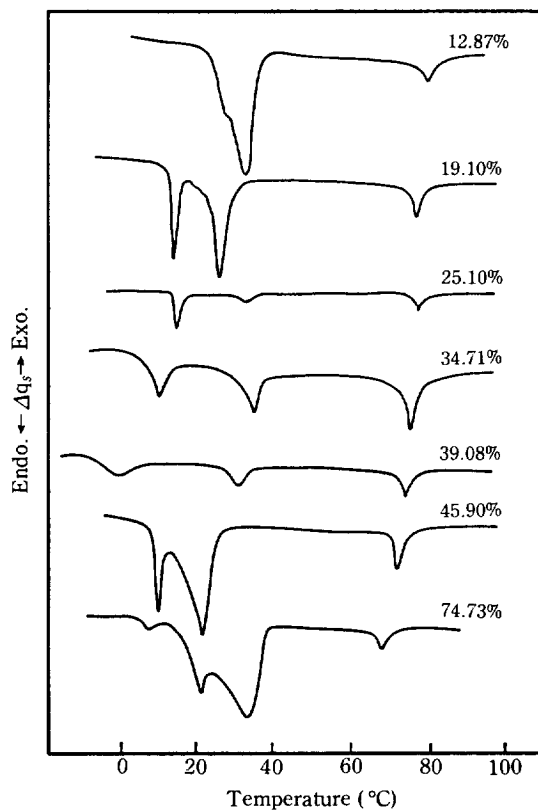


Fig. 7. DSC thermograms of mixtures of 4'-ethoxybenzylidene-4-n-butylaniline and 4-(n-butyl)-trans-cyclohexane carboxylic acid cyanophenol ester.

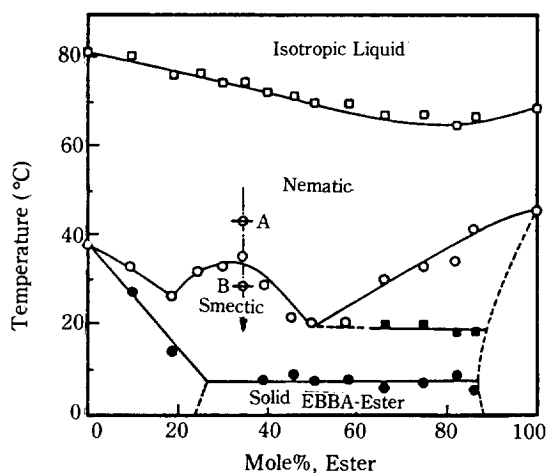


Fig. 8. Binary phase diagram of mixture of 4'-ethoxybenzylidene-4-n-butylaniline and 4-(n-butyl)-trans-cyclohexane carboxylic acid cyanophenol ester.

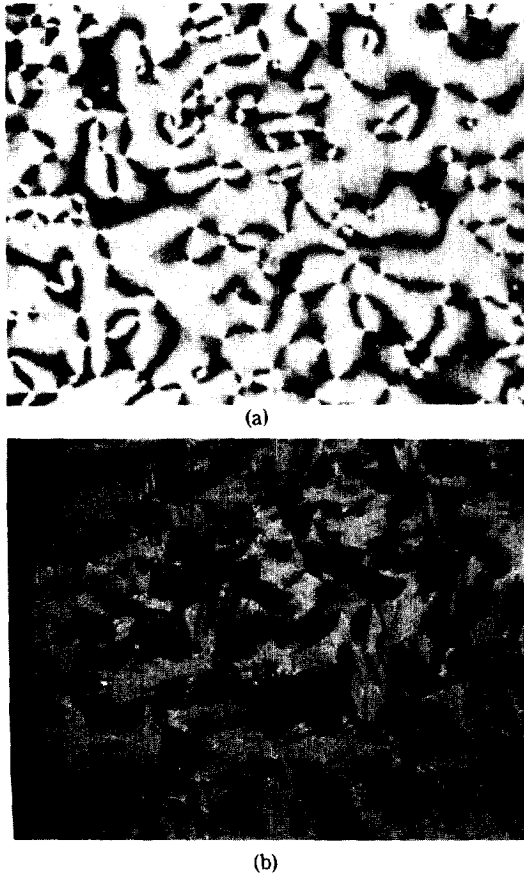


Fig. 9. Photographs of mixture of 4'-ethoxybenzylidene-4-n-butylaniline and 4-(n-butyl)-trans-cyclohexane carboxylic acid cyanophenol ester at 34.7 mole%, under crossed polarizer( $\times 100$ ).

(a) at 42°C through cooling, Nematic, Schlieren texture, (b) at 28°C through cooling, Smectic, fan shaped texture.

고 있음이 관찰되었고 ester의 농도가 진해짐에 따라 약 30 mole%에 이르기까지 감소한 후 일정한 온도가 유지되었다. 네마틱-등방성 액체의 상전이온도도 혼합물의 경우 낮은 온도를 갖고 있었으며 특히 이들 사이의 전이, 넓은 흡열전이 곡선은 하나 혹은 둘의 피크를 갖고 있었다. 이 그림을 이용하여 각 농도에서 상전이온도를 구하면 Table 1과 같고 T-X 상태를 그려보면 Fig. 8과 같다. 그림에서 원표시 이상의 온도에서는 순수 네마틱 상이 확인되었으나 25-40 mole% 범위의 적정온도에서는 스멕틱상이 관찰되었다. Fig. 9는 Fig. 8 상의 ester 농도 34.7 mole%에서 각각 온도가 DSC 열분석도 상의 전이온도 이상인 A점 (Fig. 9a, 42°C)

Table 1. Transition temperatures of 4'-ethoxybenzylidene-4-n-butylaniline(EBBA) and 4-(n-butyl)-trans-cyclohexane carboxylic acid cyanophenol (ester)

Mole % of ester	Transition temperatures (°C)			
	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub> (=T <sub>cn</sub> )	T <sub>4</sub> (=T <sub>ni</sub> )
0.00			38.2	81.1
9.87		27.5	33.0	80.0
19.10		14.0	26.0	76.0
24.74		15.9	32.4	76.3
29.96	9.0		33.0	74.0
34.71	9.0		35.4	74.4
39.83	9.1		29.0	71.0
45.90	9.2		11.5	71.2
50.07	7.5		21.0	69.5
58.31	8.0		21.0	69.0
66.33	6.0	20.0	30.5	67.0
74.73	7.0	20.0	33.4	67.0
82.20	9.0	18.0	34.0	65.0
86.51	5.0	18.0	42.0	66.5
100.0			46.5	68.5

과 이하인 B점 (Fig. 9b, 28°C)에서 편광현미경의 배율을 100으로 하여 촬영한 사진인데, Fig. 9b의 경우 Fig. 4와는 달리 부채살 무늬를 갖는 형이 나타났으며 이는 전형적인 스멕틱상의 특징을 나타낸다. 이러한 스멕틱상은 이들 분자의 말단기에서의 강한 극성 혹은 착물의 형성에 기인하는 경우도 있다[11].

대부분의 이론적 설명[16, 17]은 네마틱-등방성 액체의 전이에 대한 개략적인 설명에는 유용하게 이용되고 있으나 좀 더 복잡한 전이가 예상되는 경우 등은 잘 설명하지 못하고 있다. 특히 EBBA-Ester계와 같은 복합체는 온도를 내릴 때 등방성에서 네마틱, 네마틱에서 스멕틱 그리고 결정의 상전이가 일어나는 다형태성 (polymorphism)이 순수성분에서는 보고되어 있으나 이러한 혼합물의 경우에는 잘 연구되어 있지 않으며 이론적인 연구는 아직 시작단계에 불과하다. Hsu와 Johnson[5, 9, 10]은 이 혼합물이 이상적이라고 가정하여 식 (1)과 같이 고액평형관계로부터 유도된 Schrodter-van Laar식을 이용하여 혼합물의 결정-액정 전이 온도를 결정하여 공융점을 추산할 수 있으나 이상적인 용액에 국한된다.

#### 4. 결 론

4'-ethoxybenzylidene-4-n-butylaniline(EBBA)

과 4-(n-butyl)-trans-cyclohexane carboxylic acid cyanophenol ester의 이성분 혼합액정의 상거동을 결정-액정상, 액정상-등방성용액 상전이온도를 열분석도를 이용하여 상태도를 구하였다.

순수성분은 네마틱 영역을 갖고 있으며 편광현미경하에서 Schlieren형의 특징을 보여 주었으며 이성분 혼합물의 상태도는 결정-네마틱 상전이가 일어날 때 공융점 (eutectic point)을 갖고 있으며 넓은 범위에서 네마틱-결정의 공존영역이 확인되었다.

Azoxy형 PAA와 Schiff-base형 EBBA는 단순 공융점을 갖고 있으나 EBBA와 ester계는 공융점 근처, 25-40 mole%에서 복잡한 상거동을 나타내었으며 스멕틱 (Smectic) 상의 부채살 모양이 관찰되었다.

## NOMENCLATURE

$T_{cn}$	: Crystal-nematic transition temperature
$T_{ni}$	: Nematic-isotropic transition temperature
$\Delta H_i$	: Enthalpy change of species i
$X_i$	: Mole fraction of species i
R	: Gas constant
PAA	: p-azoxyanisole
EBBA	: 4'-ethoxybenzylidene-4-n-butylaniline
ester	: 4-(n-butyl)-trans-cyclohexane carboxylic acid cyanophenol ester
DSC	: Differential scanning calorimetry

## REFERENCES

1. Kaneko, E.: *Molecular Crystal and Liquid Crystals*, **139**, 81 (1986).

2. 김종득, 박오욱: 전기학회지, **36**(4), 36 (1987).
3. Brown, G.H. and Doane, J.W.: *Applied Physics*, **4**, 1 (1974).
4. Onusseit, H. and Stegemeyer, H.: *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **111**, 31 (1984).
5. Hsu, E.D. and Johnson, J.F.: *ibid.*, **20**, 177 (1973).
6. Brown, G.H.: "Advanced in Liquid Crystals", Vol 2, Academic Press, New York, 1976.
7. Gray, G.W. and Mosley, A.: *Journal of Chemical Society, Perkin II*, 97 (1976).
8. Dave, J.S. and Lohar, J.M.: *Journal of Chemical Society (A)*, 1473 (1967).
9. Hsu, E.D. and Johnson, J.F.: *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **25**, 145 (1974).
10. Hsu, E.D. and Johnson, J.F.: *ibid.*, **27**, 95 (1975).
11. Shirakawa, T., Arai, M., and Tokuda, T.: *ibid.*, **104**, 131 (1984).
12. 田直: Jap. Pat. 55-9057, 1980.
13. Sugimori, S.: UK Pat. GB2070593, 1981.
14. Kaszczuk, L.A., Bertolini, G.J., Johnson, J.F., and Griffin, A.C.: *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **88**, 183 (1982).
15. Gray, G.W. and McDonnell, D.G.: *ibid.*, **53**, 147 (1979).
16. Onsager, L.: *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949).
17. Saupe, A. and Maier, W.: *Z. Naturf.*, **16a**, 816 (1961).