HWAHAK KONGHAK Vol. 34, No. 2, April, 1996, pp. 154-158
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

측쇄형 액정폴리아세틸렌 유도체의 열안정성 및 액정 성질에 관한 연구

오세용† · Kazuo Akagi* · Hideki Shirakawa*

서강대학교 화학공학과
*쯔꾸바대학교 물질공학과
(1995년 3월 11일 접수, 1995년 10월 26일 채택)

Studies on the Thermal Stability and Liquid Crystalline Properties of Side-Chain Liquid Crystalline Polyacetylene Derivatives

Se-Young Oh†, Kazuo Akagi* and Hideki Shirakawa*

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 100-611, Korea
**Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan*
(Received 11 March 1995; accepted 26 October 1995)

요 약

Ziegler-Natta와 metathesis 촉매를 사용하여 측쇄에 mesogenic moiety로서 cyclohexylphenyl 또는 biphenyl기를 갖는 액정폴리아세틸렌 유도체를 합성하였다. 특히 metathesis 촉매($MoCl_5$-Ph_4Sn)로 합성한 고분자는 trans형의 배위를 가지며, Ziegler-Natta 촉매계의 고분자보다 열안전성이 우수하였다. 시차주사열량계와 편광현미경의 측정으로 모든 고분자의 액정성질을 조사하였다. Alkylcyclohexylphenyl 또는 pentylbiphenyl기를 함유한 고분자는 fan-shaped 구조를 가지는 smectic A 액정상을 나타내었다. 또한 상전이에 따른 엔탈피 변화, cis형에서 trans 구조로의 열 이성화 및 분자량에 관해서 이들 고분자의 분광학적 특성을 분석하였다.

Abstract—We have synthesized liquid crystalline polyacetylene derivatives with a cyclohexyl phenyl or biphenyl group as a mesogenic moiety in the side group by using Ziegler-Natta and metathesis catalysts. Especially, polymers prepared by the metathesis catalyst($MoCl_5$-Ph_4Sn) had trans-rich configuration, and their thermal stability was more excellent than polymers prepared by the Ziegler-Natta catalyst. Liquid crystalline properties of all polymers were investigated through measurements of differential scanning calorimetry(DSC) and polarizing microscopy. The polymers consisting of alkyl cyclohexylphenyl or pentylbiphenyl group are found to show a smectic A liquid crystalline phase with a fan-shaped texture. Spectroscopic characteristics of these polymers were also analyzed with respect to molecular weights, thermal isomerization of the cis to trans form and enthalpy changes associated with phase transitions.

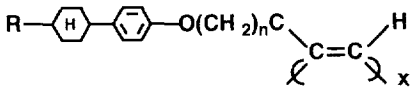
Key words: Polyacetylene Derivatives, Trans-Rich Configuration, Thermal Stability, Isomerization, Liquid Crystalline

1. 서 론

최근 측쇄형 액정고분자(side-chain liquid crystalline polymer)의 연구가 광범위하게 진행되고 있다[1-4]. 그러나 공액고분자 골격(conjugate polymer backbone)을 함유한 액정고분자의 연구[5]는 거의 보고된 바 없다. 측쇄형 공액계의 액정고분자는 측쇄 분자의 배열에 따른 고분자 골격의 배향을 향상시킬 수 있어, 새로운 물리적 특성(전도성, 액정성 등)을 나타내는 다기능성 고분자로 많은 관심을 불러 일으키고 있다.

우리는 Ziegler-Natta[$Fe(acac)_3$-$AlEt_3$ etc.]와 metathesis($MoCl_5$-Ph_4Sn) 촉매로 Scheme 1과 같은 새로운 측쇄형 액정폴리아세틸렌 유도체를 합성하여, 생성된 고분자의 물성 및 구조에 관하여 이전에 보고하였다[6]. 여기서 PPCHR03A는 poly[1-(p-(trans-4'-alkylcyclohexyl)) phenoxy] alkyne을 약해서 표기한 것으로, P, PCH, R, 0, n과 A는 각각 polymer, phenylcyclohexane, alkyl기의 수, ether linkage, methylene 수와 말단 acetylene을 나타낸다. 같은 방법으로 poly(5-p-pentylbiphenoxy-1-pentyne)은 PBP503A로 약하였다.

일반적으로 치환폴리아세틸렌의 사슬은 중합과 동시에 무질서한 상태로 배열된다. 따라서 iodine으로 도핑(doping)한 치환폴리아세틸렌은 치환기의 입체적 장애와 사슬간의 접촉저항이 커서, 폴리아세틸렌($\sigma = 10^4$-10^5 S/cm)[7]에 비해서 매우 낮은 전기전도도($\sigma = 10^{-6}$-10^{-8} S/cm)를 나타낸다. 그러나 Scheme 1과 같이 액정기를 가지는 치환폴리아세틸렌의 측쇄 분자를 전기장 또는 자기장을 이용하여 한 방향으로 배열시키면 고분자 골격의 배향이 향상될 것이고, 결과적으로 분자 내 전기전도도가 증가된 다기능성(가용성, 전도성 및 액정성) 고분자를 개발할 수 있을 것이다.



R=H, n=1 PPCH001A

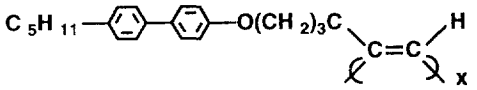
R=H, n=3 PPCH003A

R=H, n=4 PPCH004A

R=n-Propyl n=3 PPCH303A

R=n-Pentyl n=3 PPCH503A

R=n-octyl n=3 PPCH803A



PBP503A

Scheme 1. Mono-substituted polyacetylenes.

본 연구에서는 Scheme 1에 나타낸 고분자의 열적 안정성과 액정 분자의 구조에 관하여 논하고자 한다.

2. 실 험

2-1. 단량체 및 고분자 합성

PCHR0nA(R=H, n=1, 3, 4; R=n-propyl, n-pentyl, n-octyl, n=3)와 BP503A의 단량체 합성은 이전에 보고하였다[6, 8]. Ziegler-Natta[$Fe(acac)_3$-$AlEt_3$ etc.] 또는 metathesis($MoCl_5$-Ph_4Sn) 촉매의 톨루엔 용액에 단량체를 첨가하여 실온에서 21시간 중합을 하였다. 중합용액을 다량의 메탄올에 떨어뜨려 생성된 고분자를 침전시키고, 세척 및 여과 후 진공 건조시켰다. 중합용매로 사용된 톨루엔은 Tokyo Kasei Chem. Co.의 1급 시약을 아르곤 가스 분위기에서 소량의 나트륨을 첨가하여 증류한 후 사용하였고, 모든 중합조작은 아르곤 가스 분위기에서 행하였다.

2-2. 고분자의 열안정성 측정

고분자의 열안정성을 조사하기 위하여 아르곤 가스 분위기에서 고분자에 70, 90, 120, 180℃로 각각 50분 동안 열처리를 한 후, NMR, UV-visible, GPC 분광학 장치를 사용하여 고분자의 구조 및 분자량의 변화를 비교 검토하였다.

NMR 측정은 1% tetramethylsilane(TMS)이 들어있는 $CDCl_3$를 용매로 이용하여 JEOL FT-NMR spectrometer를 사용하였다. UV-visible은 클로로포름 용액에서 Hitachi 3500 spectrometer를 사용하여 측정하였다. 고분자의 분자량 분포는 Jasco HPLC 870-UV detector와 Shodex A-80M column을 갖춘 Jasco Gel Permeation Chromatography(GPC)를 사용하여 THF를 mobile phase로 30℃의 분석조건에서 측정하였고, polystyrene calibration curve를 이용하여 수평균분자량을 얻었다.

2-3. 고분자의 액정 성질 측정

액정상으로 전이되는 온도와 엔탈피는 Perkin-Elmer DSC 7을 사용하여 30℃에서 90℃까지 승온속도 5℃/min로 측정하였다. Linkam THMS 600 hot stage와 Nikon polarizing microscope를 사용하여 액정상의 구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

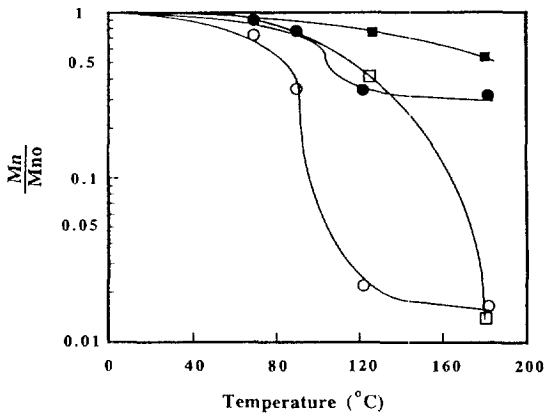


Fig. 1. Thermal degradation of PPCH003A and PPCH303A by thermal heating at 70, 90, 120 and 180°C for 50 min.
● : $MoCl_5$-Ph_4Sn(PPCH003A), ○ : $Fe(acac)_3$-$AlEt_3$(PPCH003A),
■ : $MoCl_5$-Ph_4Sn(PPCH303A), □ : $Fe(acac)_3$-$AlEt_3$(PPCH303A)

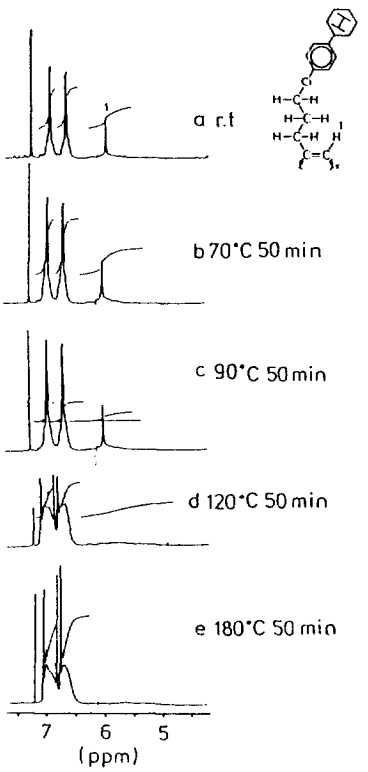


Fig. 2. The change of ^{1}H-NMR spectrum of the heat treated PPCH 003A prepared by the $Fe(acac)_3$-$AlEt_3$ catalyst.

3-1. 열안정성

치환폴리아세틸렌의 열안정성을 조사하기 위하여 아르곤 가스 분위기에서 70, 90, 120, 180℃로 각각 50분 동안 PPCH003A와 PPCH303A에 열처리를 한 후 GPC를 사용하여 고분자의 분자량 변화를 살펴본 결과, Fig. 1과 같이 $Fe(acac)_3$-$AlEt_3$ 촉매로 중합한 고분자의 분자량은 열처리 온도의 증가에 따라 점차 감소하다가, 120℃와 180℃ 근처에서 크게 감소하였다. 한편 열처리에 따른 PPCH003A의 ^{1}H-NMR 스펙트럼 변화를 도시해 보면 Fig. 2와 같이 cis형 올레핀 구조에 해당되는 5.99 ppm의 수소피크가 열처리 온

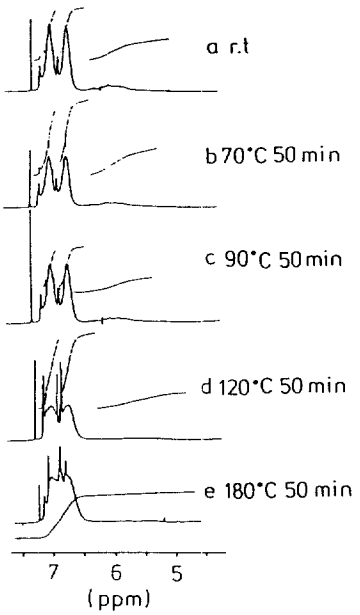


Fig. 3. The change of ^{1}H-NMR spectrum of the heat treated PPCH 003A prepared by the $MoCl_5$-Ph_4Sn catalyst.

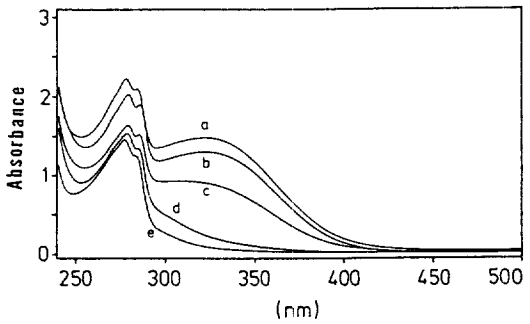


Fig. 4. The change of UV-visible spectrum of PPCH003A prepared by the $Fe(acac)_3$-$AlEt_3$ catalyst due to the heat treatment for 50min.
(a) room temperature, (b) 70℃, (c) 90℃, (d) 120℃, (e) 180℃.

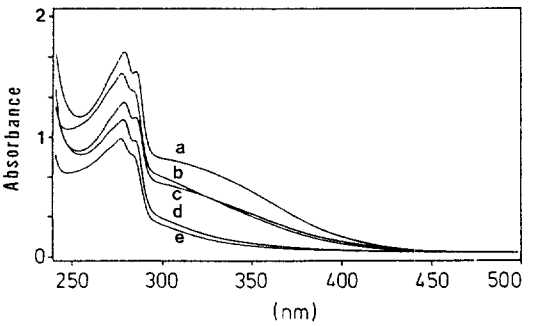


Fig. 5. The change of UV-visible spectrum of PPCH003A prepared by the $MoCl_5$-Ph_4Sn catalyst due to the heat treatment for 50 min.
(a) room temperature, (b) 70℃, (c) 90℃, (d) 120℃, (e) 180℃.

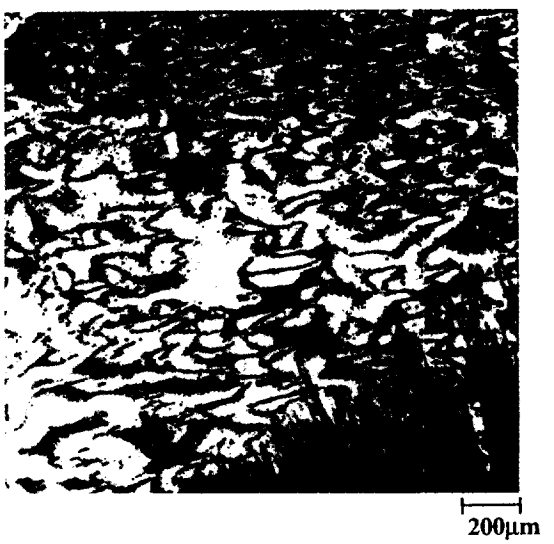


Fig. 6. Polarizing optical micrograph of PCH803A monomer.
Magnification X 100. Schlieren texture of nematic phase obtained after cooling to 29℃.

도의 증가에 따라 점차 감소하여 120℃에서 사라지고, PPCH303A의 경우에는 180℃에서 완전히 사라진다. 시차주사열량계(DSC)의 측정에 의하면 이 온도는 cis형에서 trans 구조로 이성화반응이 일어나는 온도에 해당되는 것을 알 수 있었고[8], 다른 고분자(PPCH 004A, PPCH503A, PPCH803A)에서도 같은 결과를 나타내었다. 이러한 결과로부터 Fe계의 고분자는 열처리 온도의 증가에 따라 이전에 보고한 poly-4-phenyl-1-butyne과 마찬가지로[9] cis형에서 trans 구조로 이성화반응이 일어나고, 도중에 고분자 골격의 절단반응이 동반되는 것으로 사료된다. $MoCl_5$-Ph_4Sn 촉매로 중합한 PPCH003A도 Fig. 3과 같이 열처리 온도의 증가에 따라 cis형의 수소피크가 사라지지만 중합체의 cis 함유량이 작아 열처리에 따른 분자량의 감소폭이 작았고, 특히 trans형 구조를 형성하고 있는 PPCHR03A(R=n-propyl, n-pentyl, n-octyl)[6]는 열처리에 따라 분자량의 감소가 거의 없었다. 따라서 trans 구조를 가지는 metathesis 촉매계의 고분자는 Ziegler-Natta 촉매계의 고분자보다 열적 안정성이 우수한 것을 알 수 있었다.

Fig. 4, 5에 Fe와 Mo 촉매로 중합한 PPCH003A의 열처리에 따른 UV-visible 스펙트럼 변화를 나타내었다. 고분자 주쇄의 π-π^* 흡수대의 λ_{max}에 해당되는 300-324 nm의 피크가 열처리에 따라 단파장으로 이동되고 흡수강도도 감소하였으며, 흡수대의 꼬리 부분도 420-440 nm에서 320-350 nm의 단파장 영역으로 이동되었다. 흡수대의 파장 위치와 polyene의 공액길이(conjugate length)와의 상관관계로부터 420-440 nm 영역에 해당되는 유효 공액길이는 11-14 정도로 보고되어 있다[10]. PPCH003A의 중합도는 매우 큰 값을 나타내지만, 치환기의 입체적 장애에 의해서 고분자 골격의 평면성이 깨지기 때문에 짧은 유효 공액길이를 가진다고 생각된다. 이 값이 열처리에 따라 6-7로 짧아지고, 이와 같은 blue shift는 열처리에 의하여 고분자 골격이 절단되는 것을 입증해 준다.

3-2. 액정 구조

단량체와 고분자의 액정 성질은 DSC와 편광현미경을 사용하여 검토하였다. 본 연구에서 합성한 단량체 중 PCH503A와 PCH803A는 Fig. 6과 같이 schlieren 구조를 가지는 nematic 액정상을 나타내었다. 단량체에서 액정상을 보이지 않던 것이라도 중합체에서는 [PPCHR03A(R=n-propyl, n-pentyl, n-octyl), PBP503A] fan-shap-

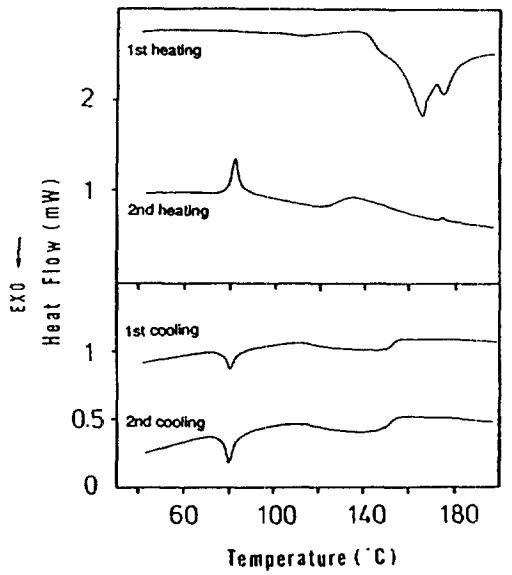


Fig. 7. DSC thermogram of PPCH803A prepared by the $Fe(acac)_3$-$AlEt_3$ catalyst at a rate of 5°C/min.

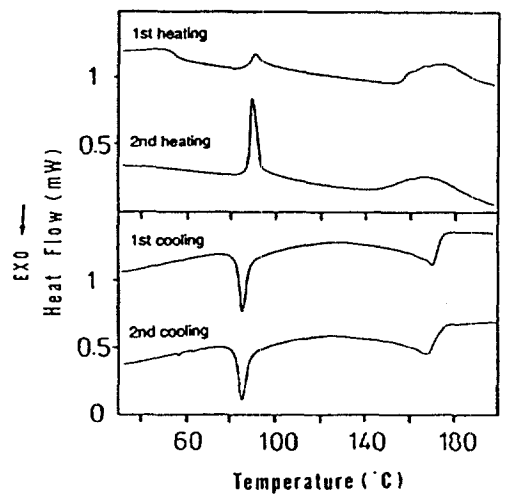


Fig. 8. DSC thermogram of PPCH803A prepared by the $MoCl_5$-Ph_4-Sn catalyst at a rate of 5°C/min.

ed 구조의 smectic A 액정상을 나타내었다. 이와 같이 고분자에서 분자의 질서도가 더욱 뛰어난 smectic 액정상을 나타내는 이유는 중합이 진행되면서 사슬간의 상호작용에 의하여 액정분자의 배열 및 packing이 발생되기 때문인 것으로 생각된다. 한편 단량체의 액정은 냉각과정에서만 액정상을 보이는 monotropic 성질을 가지는 반면에, 중합체에서는 냉각과 가열과정 모두에서 액정상을 가지는 enantiotropic 성질을 나타내었다.

Fig. 7에 $Fe(acac)_3$-$AlEt_3$ 촉매로 중합한 PPCH803A의 DSC 측정 결과를 나타내었다. 첫 번째 가열과정 중 167-176℃에서 보이는 큰 발열피크는 cis형에서 trans 구조로의 열 이성화에 따른 반응열에 해당된다. 편광현미경을 사용하여 175-195℃에서 고분자가 융해되는 것을 확인하였으나, DSC curve에서 그에 따른 흡열피크는 이성화 반응에 해당되는 발열피크에 감추어져 보이지 않았다. 두 번째 가열과정에서 나타나는 두 개의 흡열피크는 결정에서 액정상으로의 전이와 clearing point에 해당되며, 첫 번째 가열과정에서 나타났던

Table 1. DSC results of PPCHR03A prepared by the $Fe(acac)_3$-$AlEt_3$ and $MoCl_5$-Ph_4Sn catalysts[a]

Catalyst	Polymer	Phase transition(℃) and corresponding enthalpy changes(J/g)			
		first cooling		second heating	
		k-s_A	s_A-i	k-s_A	s_A-i
$Fe(acac)_3$-$AlEt_3$	PPCH303A	60(0.7)	107(4.5)	70(0.7)	102(3.3)
	PPCH503A	98(1.1)	146(6.3)	100(1.3)	128(6.2)
	PPCH803A	81(3.2)	151(6.3)	83(3.3)	142(5.8)
	PBP503A	126(3.3)	180(3.1)	129(4.9)	171(1.0)
$MoCl_5$-Ph_4Sn	PPCH303A[b]		133(4.2)		134(3.7)
	PPCH503A[b]		160(6.2)		160(4.5)
	PPCH803A	8.6(3.4)	171(6.7)	91(3.7)	166(6.4)
	PBP503A	132(4.4)	189(4.5)	135(6.7)	180

[a] K=crystalline, S_A=smectic, and i=isotropic. [b] No distinct DSC peak associated with the phase transition between the crystalline phase and smectic A phase was observed.

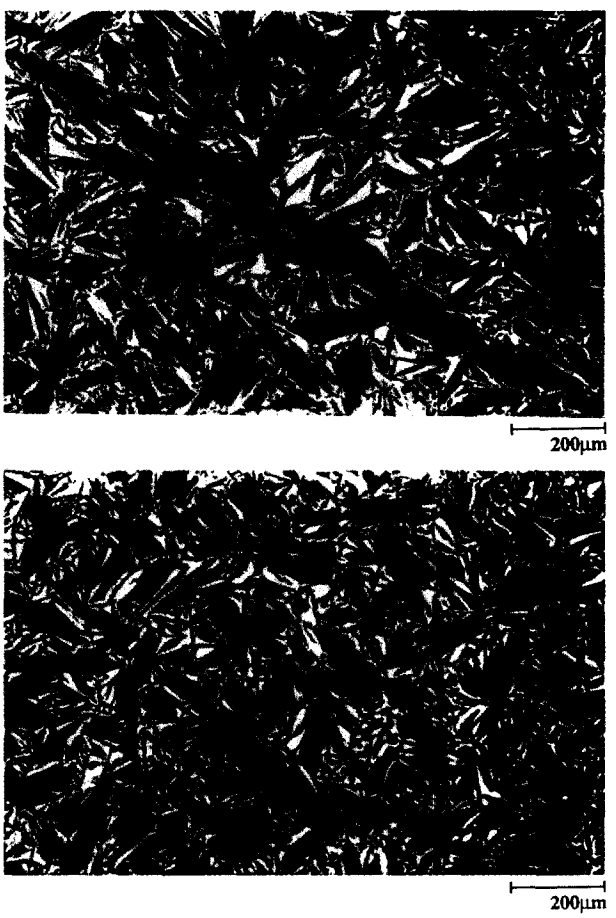


Fig. 9. Polarizing optical micrographs of PPCH803A prepared by the $Fe(acac)_3$-$AlEt_3$(bottom) and $MoCl_5$-Ph_4Sn(upper) catalysts. Magnification X200. Fan-shaped texture of smectic A phase obtained after cooling to 123°C(Fe) and 136°C(Mo).

이성화반응의 발열피크가 없어진 것으로 보아, 열처리에 의해서 고분자 구조가 cis형에서 trans형으로 변한 것을 알 수 있었다. Isotropic상으로부터 첫 번째 냉각과정에서는 146℃에서 액정상으로의 전이와 98℃에서 결정상으로 전이되는 두 개의 발열피크가 발견되었다. $MoCl_5$-Ph_4Sn 촉매로 중합한 PPCH803A의 첫 번째

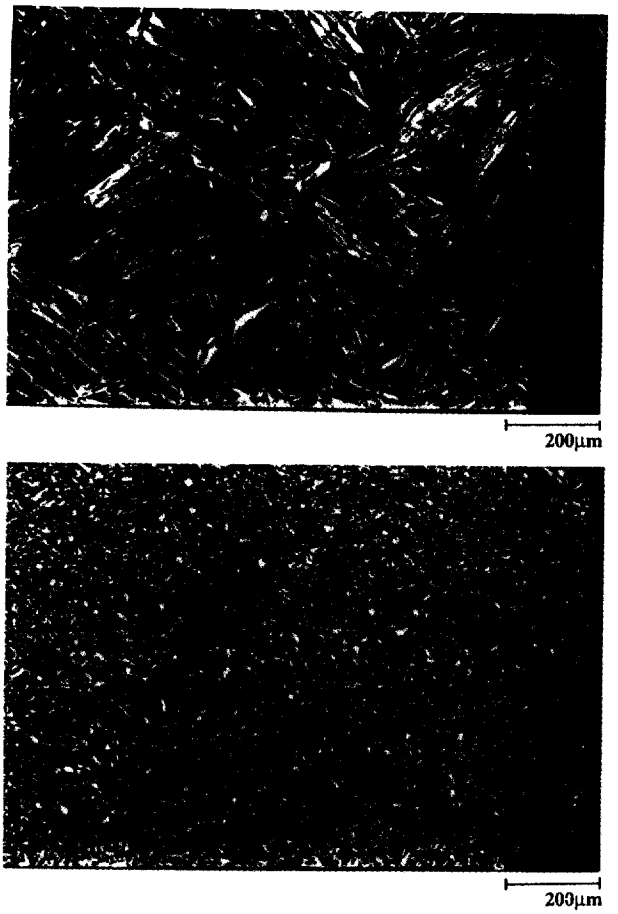


Fig. 10. Polarizing optical micrographs of PBP503A prepared by the $Fe(acac)_3$-$AlEt_3$(bottom) and $MoCl_5$-Ph_4Sn(upper) catalysts. Magnification X200. Fan-shaped texture of smectic A phase obtained after cooling to 121°C(Fe) and 135°C(Mo).

가열과정에서는 Fig. 8과 같이 149-190℃ 근처에서 고분자의 융해에 해당되는 완만한 흡열피크가 발견되었고, Fe계의 고분자에서 나타났던 이성화반응의 발열피크는 보이지 않았다. 따라서 Mo계 촉매가 trans형의 고분자를 생성하는 것은 DSC 측정으로도 확인되었다. 첫 번째 냉각과정 중 isotropic상은 171℃에서 액정상으로 전이되었다.

PPCHR03A와 PBP503A를 DSC로 측정한 결과를 정리하면 Table 1과 같이 isotropic상에서 액정상으로 전이되는 온도 및 엔탈피는 alkyl기(R)의 증가에 따라 증가하는데, 이것은 고분자의 융점이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. Mo계의 고분자는 열에 비교적 안정하기 때문에 Fe계의 고분자보다 분자량 감소가 작아 높은 온도에서 액정상으로 전이되었고, 결과적으로 넓은 범위에서 액정상을 가지는 것을 알 수 있었다. 특히 첫 번째 냉각과 두 번째 가열과정에서 액정상으로 전이되는 온도와 액정상에서 isotropic상으로 전이되는 두 온도가 잘 일치하였다.

Fig. 9, 10에 Mo과 Fe 촉매로 중합한 PPCH803A와 PBP503A의 편광현미경 사진을 나타내었다. 편광현미경 관찰에서 액정상으로 전이되는 온도는 DSC 측정 결과와 거의 비슷한 값을 나타내었다. Mo계의 PPCH803A를 clearing point인 195℃에서 냉각시키면 165-169℃ 근처에서 smectic A 액정상이 전형적으로 보여주는 fan-shaped 구조가 나타나고, 실온까지 그 구조의 변화는 거의 없었다. Fe계의 고분자는 열처리에 따른 분자량 감소가 크기 때문에 Mo계의 고분자보다 작은 domain을 가지는 같은 구조의 액정상을 나타내었다. PBP503A 및 다른 고분자에서도 액정상으로 전이되는 온도 근처에서 fan-shaped 구조를 나타내어[11], 본 연구에서 합성한 액정치환폴리아세틸렌은 smectic A 액정상을 가지는 것을 알 수 있었다. 한편 편광현미경 관찰에서는 두 번째 가열과정중 액정상에서 isotropic상으로 전이되는 온도의 10-20℃ 전에서 액정상과 isotropic상의 두 가지 상이 혼합된 구조를 나타내었다[11].

5. 결 론

측쇄에 액정기를 가지는 아세틸렌 유도체를 Ziegler-Natta와 metathesis 촉매로 중합하여, 생성된 고분자의 열적 안정성 및 액정성질에 대해서 조사하였다. PPCH003A와 PPCH303A의 열안정성 결과로부터 열처리에 따른 중합체의 분해는 cis형에서 trans형으로의 이성화반응 중 고리화 및 방향족화 반응에 따른 고분자 골격의 절단반응이 동반되기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 Ziegler-Natta계의 고분자는 metathesis계의 고분자보다 cis 함유율이 높고, cis형에서 trans형으로 이성화반응에 해당되는 활성화에너지가 작으므로 열적으로 불안정하다는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서 합성한 고분자 중 alkylcyclohexylphenyl기 또는 alkylbiphenyl기를 함유한 PPCHR03A와 PBP503A는 중합과 동시에 액정분자의 배열 및 packing에 의해서 질서도가 뛰어난 smectic A 액정상을 나타내었다. 특히 Mo계의 고분자는 열적 안정성이 좋아 넓은 범위에서 안정한 구조의 액정상을 유지하여, 고분자 사슬의 배열에 따른 전기전도도의 향상이 뛰어났다.

참고문헌

1. Ciferri, A., Krigbaum, W. R. and Meyer, R. B.: "Polymer Liquid Crystals", Academic Press, New York(1982).
2. Coles, H. J. and Simon, R.: *Polymer*, **26**, 1801(1985).
3. Allcock and Kim, H. R.: *Macromolecules*, **22**, 2596(1989).
4. Ballauff, M.: *Angew., Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 253(1989).
5. Moigne, J. L. and Hilberer, A.: *Makromol. Chem.*, **192**, 515(1992).
6. Oh, S. Y., Ezaki, R., Akagi, K. and Shirakawa, H.: *J. Polym. Sci., part A, Polym. Chem.*, **31**, 2977(1993).
7. Oh, S. Y., Akagi, K. and Shirakawa, H.: *Synth. Met.*, **32**, 245(1989).
8. Oh, S. Y., Akagi, K. and Shirakawa, H.: 화학공학 제출중.
9. Oh, S. Y., Oguri, F., Akagi, K. and Shirakawa, H.: *J. Polym. Sci., part A, Polym. Chem.*, **31**, 781(1993).
10. Sondheimer, F., Ben-Efraim, D. A. and Wolovsky, R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1675(1961).
11. Oh, S. Y., Akagi, K., Shirakawa, H. and Araya, K.: *Macromolecules*, **26**, 6203(1993).