

Side Chain 액정고분자의 구조 및 열적성질

조 창 기

서 론

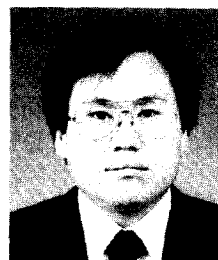
Side chain 액정고분자(SCLCP)는 그 이름이 말해주듯이 non-amphiphilic하거나 amphiphilic한 mesogen들이 고분자의 측쇄에 붙어 있는 것을 말한다. 필요한 구성요소는 mesogen과 고분자 backbone이며 이들의 조합에 따라서 Fig. 1에서 처럼 여러가지 모양의 구조를 가진 SCLCP가 될 수 있다. 1978년 Ringsdorf와 그의 공동연구자들은^{1,2} SCLCP가 제 기능을 발휘하기 위해서는 flexible spacer가 주쇄와 mesogenic side group 사이에 존재하여야 한다는 제안을 하였으며 이때부터 SCLCP의 체계적인 연구가 시작되었다. Flexible spacer 존재의 중요성은 다른 연구자들에 의해서도 재차 확인이 되었으며,³⁻⁵ flexible spacer가 존재하지 않을 경우 액정상의 형성여부의 불가능함이 관찰되었다. 이러한 spacer 개념은 현재까지 무수한 SCLCP의 합성을 직접간접적으로 가능하게 하였으며 mesogen과 polymer backbone의 종류에 따라서 smectic, chiral smectic, nematic, 그리고 cholesteric mesophase들이 보고되었다.

한편 이러한 flexible spacer의 존재는 SCLCP의 특성을 main chain LCP로부터 구분하는데 가장 큰 요소가 되는데, 첫째는 이의 존재에 의하여 side chain mesogen의 유동성이 고분자 주쇄의 제약으로부터 좀더 자유로워 질 수 있다는 것이다. 이는 저분자량 액정화합물에서 고분자 액정이 될 때 보이는 전이온도의 증가 및 점도의 상승을 최소한도로 줄일

수 있다는 것이며 실제 전기광학적 소자의 설계에 있어서 아주 중요한 요소이다. 두번째로 spacer 길이와 mesogen의 구조를 변화시켜 nematic, smectic등 원하는 액정고분자를 합성하기가 비교적 쉽다는 것이다.

이러한 SCLCP의 합성 및 물리적인 성질에 관하여는 이미 많은 총설 및 단행본들이 있고⁶⁻¹⁰ SCLCP는 main chain LCP와 더불어 액정고분자의 영역을 점유하고 있다. SCLCP는 크게 thermotropic LCP와 lyotropic LCP로 나눌 수 있는데 본고에서는 전자에 대하여서만 기술하였다. 후자에 대하여 관심이 있는 독자는 Ringsdorf의 총설을 참조하기 바란다. 또한 액정고분자 전반에 대하여도 진정일 교수의 단행본이 있으므로 이를 참조하기 바란다.¹²

본고에서는 SCLCP의 일반적인 합성법 및 구조에 대한 액정전이온도의 변화 등에 대하여 논하였다.



조 창 기
 1978 서울대 공업화학과 (학사)
 1980 KAIST 화학과(석사)
 1988 미국 Virginia Polytech (이학박사)
 1988~ Du Pont Experimental Station
 1991~ 럭키중앙연구소
 현재 고분자연구소 책임연구원

럭키고분자연구소(Chang Gi Cho, Lucky Ltd, P.O.Box 10, Dae Deog Danji, Science Town, Dae Jeon 305-343, Korea)

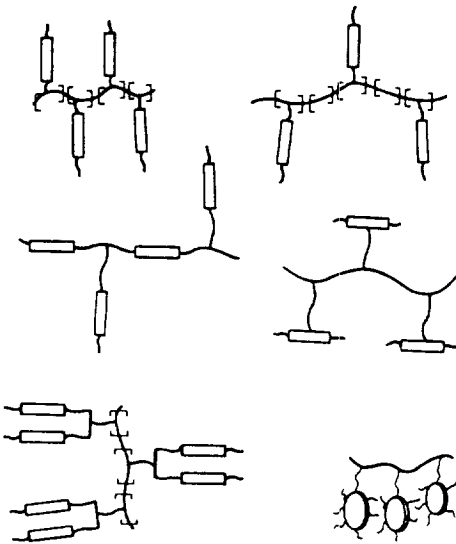


Fig. 1. 여러가지 형태의 SCLCP들.

Mesogen의 종류

Mesogen들은 그 모양에 따라서 크게 rigid rod-like mesogen과 flexible rod-like mesogen의 두가지로 나눌 수 있다. Rigid rod-like mesogen은 말그대로 선형의 rigid한 화합물이며 전통적으로는 biphenyl계 화합물이나, 아니면 rigid한 cyclic unit 두개를 rigid한 bond로 연결한 것이 된다. 연결하는 구조는 주로 multiple bond들이 많이 쓰이며 $\langle C \equiv C \rangle_n$, $-CH=N-$, $-N=N-$, $\langle CH=CH \rangle_n$, $-CH=N-N=CH-$ 등이 그 예이다. 이들은 phenyl group과 conjugation을 할 수 있기 때문에 비등방성 polarizability를 증가시키며 또한 rigidity도 증가시킨다. Ester기는 resonance에 의하여 이중결합의 성격을 부여하므로 여기에 연결된 페닐기들의 free rotation을 약간 어렵게 한다. 따라서 ester기로 연결된 mesogen은 rigid rod-like mesogen의 범주에 속한다.

Rigid한 연결기가 유연한 ethane이나 methyleneoxy기로 바뀔때 이것에 연결된 페닐기들은 free rotation이 가능하고 여러개의 conformational isomer들을 형성한다. 이러한 isomer들은 동적인 평형 상태를 유지하는데 그 중에서 anti와 gauche형의

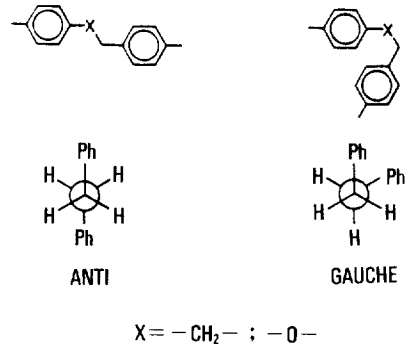


Fig. 2. 낮은 energy를 가지는 conformational isomer들.

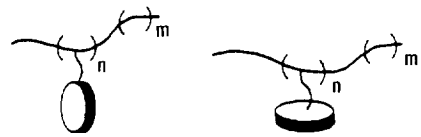


Fig. 3. Disc 형태의 mesogen을 가지는 SCLCP.

isomer들이 낮은 에너지 상태를 갖고 따라서 지배적인 isomer들이 된다. Isotropic solution에서 이들은 3/2의 비율로 존재한다고 하며,¹³ SCLCP에 있어서 anti형은 rod-like mesogen의 역할을 하고 gauche형은 공단량체의 역할을 한다. 이들의 관계는 Fig. 2에 표시되어 있다.

Rod-like mesogen과 다른 것으로 disc-like mesogen이 있는데 이는 Fig. 3과 같다. 이때 disc로서는 그 자체가 원판상을 가지는것, 혹은 pyramid형등이 있고 반원상태의 화합물을 metal로 complexation시켜 원판상의 형태를 가지게 하는 것들이 있다.

SCLCP의 합성방법

SCLCP를 합성하는 방법에는 보통 고분자의 합성에서 볼 수 있는 모든 방법이 다 사용되며 고분자 modification에 사용되는 방법들이 또한 모두 사용된다. 따라서 연쇄 중합 또는 축합 중합을 사용하여 mesogen을 포함한 단량체들을 중합할 수 있고 이미 만들어진 고분자에 치환반응을 통하여 side mesogenic group을 부착할 수 있다(Fig. 4).

연쇄 중합 반응에 의하여 SCLCP를 중합하는 경우

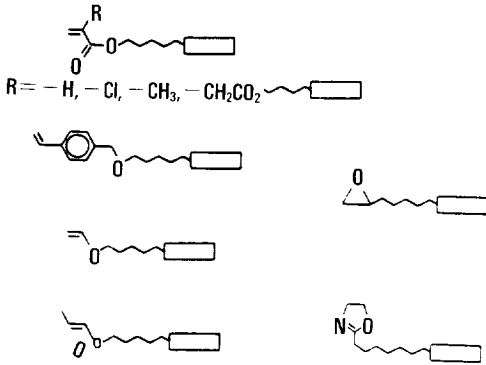


Fig. 4. 중합에 의하여 SCLCP를 형성하는 monomer 들.

사용되는 단량체들은 주로 methacrylates, acrylates, acrylamides, chloroacrylates,¹⁴ itaconates,¹⁵ styrene 유도체들,¹⁶ vinyl ethers, epoxides, 그리고 oxazoline 등이 있다. 이들중 acrylate와 styrene계 단량체들은 주로 라디칼 중합에 의하여 중합이 되는데 중합체의 분자량, 분자량분포, tacticity등의 조절을 위하여 음이온 중합이나^{5,17} group transfer 중합 (GTP)^{18,19} 등을 사용한다. 그러나 benzoate ester 등과 같은 화학적으로 약한 결합이 있을 때 음이온 중합이나 GTP는 사용할 수 없다. Vinyl ether,^{20,21} epoxide,²² 그리고 oxazoline²³의 경우는 주로 양이온 중합방법에 의하여 중합이 되고 최근 living 양이온 중합방법에 의한 vinyl ether계 SCLCP의 합성도 보고되고 있다.²⁴

단계 중합에 의하여 SCLCP를 중합한 경우 주로 사용되는 반응은 acidolysis 또는 alcoholysis에 의한 polyester의 생성반응이다.^{25,26} Acidolysis의 예로는 mesogen이 치환된 hydroquinone diacetate와 terephthalic acid와 같은 diacid의 반응이 있고 alcoholysis의 예로는 mesogen이 치환된 diethylmalonate와 diol과의 반응이 있다.

고분자와의 반응에 의하여 치환기를 도입하는 방법에는 크게 친핵성 치환 반응과 hydrosilation 반응이 있다. 이때 고분자의 반응성은 이론적으로 저분자량의 functional group과 같아야 하나 실제로는

neighboring group effects, stereoisomerism, local polarity, 그리고 고분자와 reagent간의 친화도 등등 여러가지 요소가 반응에 영향을 미친다.

친핵성 치환반응은 다시 두가지로 나눌 수 있는데 이것은 고분자 주쇄에 있는 관능기가 친전자체로 작용하느냐 아니면 친핵체로 작용하느냐에 따라서 구분이 되며 Table 1에 정리되어 있다. 한편 이러한 반응은 주로 상전이 촉매를 사용하며, liquid-liquid 반응이나^{27~30} solid-liquid 반응³¹이 될 수 있다. Liquid-liquid 반응에서 bromoalkyl ester들이 사용될 경우 부반응이 많이 일어나며³² 때문에 가급적이면 ester 결합을 갖는 mesogen들은 hydrolytic한 환경

Table 1. 고분자반응에 의하여 SCLCP를 형성하는 것들

Polymer	Mesogen

에 놓이지 않게 하여야한다. Solid-liquid 반응에서는 이러한 부반응의 생성이 적다고 알려졌으며^{33~35} 이는 상전이 촉매반응의 원리를 잘 이용한 것이다.^{36,37}

Hydrosilation 반응은 고분자 반응중에서 가장 많이 이용되는 것 중의 하나이며 특히 T_g 가 낮은 SC-LCP를 합성할 경우 주로 사용된다. 그러나 반응 자체는 부반응들을 많이 수반하고 반응수를 또한 정량적이 되지 못한다.^{38~41} 반응에는 주로 Pt나 Pd계 촉매가 사용된다.

SCLCP의 구조와 mesophase의 안정성

저분자량 액정과 고분자 액정의 차이점

저분자량 액정과 고분자량 액정의 가장 큰 차이점은 점도가 틀리다는 것이며 고분자의 경우 약 $10^2 \sim 10^3$ 배 정도의 점도증가를 보인다. 고분자 액정이 외부장에 의하여 구조 배열을 일으킬 경우 이러한 점도 때문에 그 배열속도의 저하가 야기되며, 액정분야에 종사하는 많은 사람들이 고분자 액정의 응용에 회의적인 견해를 가지는 것이 바로 이 때문이다. 그러나 액정고분자는 그 자체가 고분자이기 때문에 부수되는 여러가지 장점을 많이 가지고 있으며 그 자체로서 하나의 새로운 화합물계를 형성한다.

저분자량 액정의 경우 상변이 관계는 일반적으로 Fig. 5a와 같이 표시될 수 있고 액정상은 T_m 과 T_{cl} 사이에서 관찰되며 유동성을 갖는다. 또한 주쇄 액정고분자의 많은 수가 이 경우에 포함되며 저분자량의 액정에 비하여 높은 점도를 갖는다. 한편 비결정성인 고분자의 경우 상변이는 Fig. 5b, c에 표시된 것과 같으며 액정상은 T_g 와 T_{cl} 사이에서 관찰된다. 대부분의 SCLCP가 이 범주에 속하며 고분자 자체는 액정상의 영역에서 elastomer로 존재하든지 아니면 viscous melt 상태로 존재한다. 만약 T_g 이상에서 mesogen들을 배열시키고 이 상태에서 온도를 T_g 이하로 낮추면 액정구조가 고분자 matrix에 얼어붙어 배향이 고정되는 결과를 가져오는데, 이러한 구조는 기계적, 광학적, 전기적 성질 등의 이방성을 가진 고체물질들을 합성하는데 이용된다. Fig. 5c의 경우는

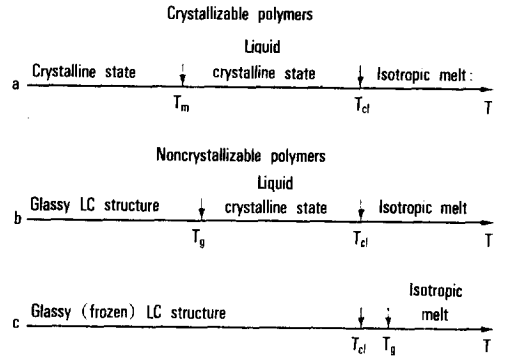


Fig. 5. T_g 와 melting temperature T_m , 그리고 clearing point T_{cl} 과의 관계.

고분자의 T_g 가 액정의 clearing point보다 높은 경우이며 액정상은 관찰되지 않는다. 이때 T_{cl} 은 virtual transition이라고 불리기도 하며 mesogenic group과 고분자 주쇄 사이에 spacer가 없을 경우가 대부분이다. 한편 polymer matrix 자체가 반응성이 있는 prepolymer에 의하여 형성이 될 경우, 고분자의 curing process가 진행됨에 따라서 T_g 가 상승한다. 따라서 T_g 와 T_{cl} 의 관계는 Fig. 5b의 상태에서 Fig. 5c의 상태로 바뀐다. 이러한 계의 한에는 가교결합에 의한 mesogen의 freezing을 들 수 있으며 또한 sol-gel process에 의한 비선형광학재료의 freezing도 이와 비슷한 원리라 할 수 있다.⁴²

SCLCP의 경우 중합도가 증가함에 따라서 액정상의 clearing point가 증가하다가 어느 이상의 중합도가 되면 더 이상의 증가를 보이지 않는다.^{43,44}(Fig. 6). 이는 저분자량물질의 경우 양끝에 있는 mesogen들의 역할이 상대적으로 중요하기 때문이며 comb-like 구조가 완전하지 않기 때문이다. Enthalpy나 entropy 변화의 분석결과에 의하면, 저분자량의 LCP에 있어서 액정상은 주로 분자간의 mesogenic side group들의 상호작용에 의하여 야기되고, 분자량이 어느 임계점을 넘으면 분자내 mesogen들의 상호작용에 의하여 액정상이 나타나기 때문이라 한다.

또한 SCLCP와 저분자량액정과 의 두드러진 차이

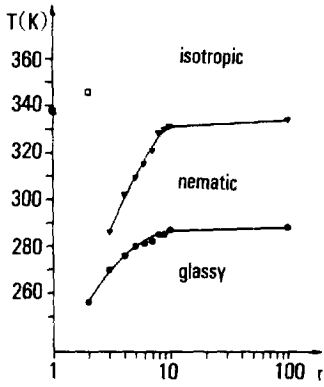
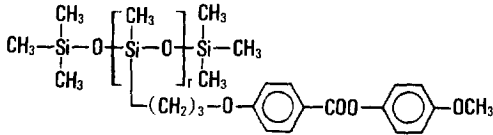


Fig. 6. 액정전이온도와 중합도 r과의 관계(□는 결정 →isotropic).

점은 mesophase의 온도영역의 차이에 있는데, SC-LCP의 경우 Fig. 7에서 보이는 것 같이 저분자량 액정에서 보다 광범위한 영역에서 mesophase가 나타난다.^{45~47} Spacer의 길이가 어느 이상이 될 때 생성된 고분자의 T_g 는 저분자량 액정의 T_m 보다 낮아지며 clearing point 역시 저분자량 액정의 그것보다 높아진다. 이것은 spacer를 가지는 SCLCP가 대부분 무결정이기 때문이며 또한 comb-like LCP에 있는 mesogen들의 분자정렬 상태가 상당히 안정하기 때문이다. Spacer의 길이가 길어지면서 mesogen들의 상호작용은 고분자주쇄의 간섭으로부터 좀더 자유로워지고 따라서 안정성이 증가하는 만큼 cleaning point가 상승한다. 그러나 comblike 구조내에서의 변화이기 때문에 오직 미량의 증가만이 관찰된다. 한편 spacer의 길이가 전체 SCLCP의 T_g 에 미치는 영향은 매우 크다.

Spacer 개념에 의한 고분자 주쇄와 Mesogen의 Decoupling

Flexible main chain backbone과 mesogenic side group이 연결되어 LCP를 형성할 경우 main chain은 고분자 chain의 특성인 random coil conformation을

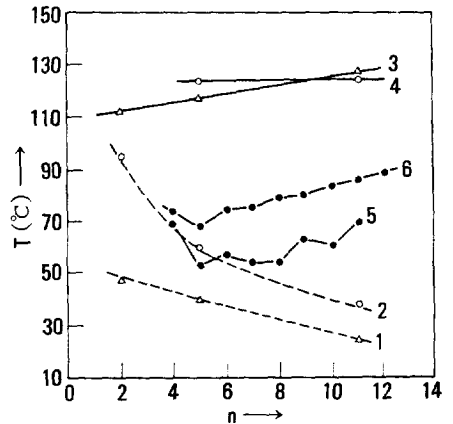
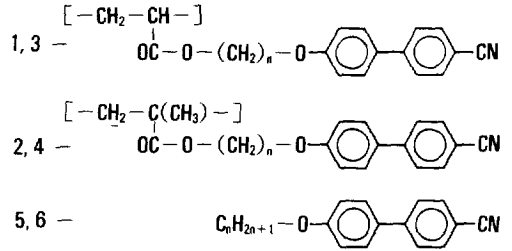


Fig. 7. Spacer의 길이와 T_g (1, 2), clearing point(3, 4, 6), 그리고 melting point(5)와의 관계.

형성하려고 하고 mesogen들은 anisotropic 배열을 하려고 한다. 주쇄에 직접 mesogen이 붙어있을 경우가 양자는 그 conformation이나 배향에 서로 영향을 주게되며 많은 경우 액정상을 형성하지 못한다. 따라서 mesogen들의 효과적인 배향을 위해서는 이들이 주쇄의 운동으로 부터 떨어져야 하며 이 양자 사이에 아주 유연한 spacer가 존재하여야 한다.^{1,2,48} 아주 이상적인 경우 mesogen의 배열이나 형성되는 액정상의 종류 및 열적안정성이 polymer backbone과 무관하여야 한다. 이와같은 spacer 개념은 여러 SCLCP의 합성에 크게 기여를 하였는데 spacer의 길이가 길어지면서 mesogenic group의 독립성이 증가한다. Model study에 의하면 flexible spacer의 존재가 system의 conformational freedom을 증가시킨다고 한다.

그러나 현재까지 완전한 decoupling은 어려운 실정인데 이것은 spacer가 주쇄와 측쇄의 운동을 연결

하는 연결자 역할을 하기 때문이다.^{49~53} Spacer의 일부는 mesogen과 같이 anisotropic한 배향을 하여 안정성을 증가시키고 나머지중 일부는 주쇄를 가소화하는데 참여한다.^{22,53,54} Denterated된 액정 고분자 backbone의 중성자 scattering 연구에 의하면 nematic phase의 radius of gyration의 anisotropy는 약 25%라고 보고되어 있고,⁵⁵ aligned smectic phase에서 backbone은 매우 anisotropic하며 smectic layer내에 제한되어 있다고 알려져 있다.⁵⁶ 한편 고분자의 T_g 이하에서 mesogen은 phenyl ring의 rotational jump와 같은 운동만을 제외하고는 그 운동이 얼어버린다.⁵¹

한편 이러한 side chain의 mesogen과 main chain과의 관계는 miscibility와 밀접한 관계가 있을 것이란 추측이 있는데,^{57~61} 이때, SCLCP는 일반적인 graft copolymer와 비교가 된다. Graft copolymer에 있어서 graft와 backbone이 miscible할때 공중합체는 single phase morphology를 보이고 graft와 backbone segments가 immiscible할때 copolymer는 microphase가 분리된 biphasic morphology를 가지며 두 성분의 성질을 동시에 가진다.⁶² 따라서 SCLCP가 single phase morphology를 가질 경우 side chain mesogen과 backbone의 운동은 완전히 자유로울 수가 없으며 전체적인 물성은 양자 질량의 평균한 것이 된다. 측쇄의 microdomain이 polymer backbone의 microdomain과 완전히 phase separate된 SCLCP의 경우 side group이 결정화하지 않는다면 두개의 T_g 를 갖는 system이 되고 그 구조는 무정형 고분자에 저분자량 액정체가 분산되어 있는 상태를 닮는다. 즉 polymer backbone의 T_g 이하에서 액체 상태로 존재하는 액정상을 얻을 수가 있는 것이다.

이상과 같이 microphase separate된 SCLCP를 만들기 위해서는 miscibility의 조건외에도 mass ratio가 어느 정도 범주에 들어야 하는데 이를 위해서는 Fig. 8에 보여진 것처럼 2개의 spacer가 각각 주쇄와 측쇄에 있어야 한다. 한편 이와 같은 개념에 의하여 Ringsdorf와 Schnellor는 copolysiloxane을 합성하였는데 그들은 hydrosilation 반응에 의하여 mesogen

을 poly(methyl-co-dimethyl siloxane)에 부착하였다.^{63,64} 이때 main chain spacer는 oligodimethyl siloxane segment들이고 side chain spacer는 paraffin이었다. 생성된 고분자는 두개의 T_g 를 보이는데 이중 하나는 mesogen을 포함하는 oligodimethyl siloxane block의 T_g 이고 나머지 하나는 oligodimethyl siloxane block의 T_g 로 나누어진다. 이와 같이 T_g 의 분할이 달라진것은 처음에 고안한 구조대로 합성반응이 진행되지 않았기 때문이라고 볼 수 있다. 한편 Perces 등은 많은 copolysiloxane 들을 합성하였는데,^{57~61} 그들은 낮은 T_g 를 주쇄에 의한 T_g 로 그리고 높은 T_g 를 side group들의 조합적인 운동에 의한 T_g 로 구분을 하였다.

이러한 두개의 T_g 를 보이는 SCLCP에 있어서 block 형태의 microstructure 형성이 사실이라면 oligodimethylsiloxane의 T_g 가 측쇄에 무관하게 일정하여야 한다. 그러나 DSC에 의한 열분석에 의하면 side group의 종류에 따라서 T_g 가 변하는 것이 관찰된다.^{58~61,65} 따라서 이 두개의 T_g 에 대한 다른 해석으로 두개중 하나는 T_g 이고 나머지 하나는 β transition일 것이라는 추측도 가능한데, 이는 WLF⁶⁶ equation을 이용하여 나머지 하나의 transition이 T_g 인지 β transition 인지를 판별하는 방법에 의하여 구분이 가능하다. Hahn⁶⁵은 이러한 'relaxation map' ($\log f$ vs. $1/T$)의 방법을 사용하여 두개의 transition이 모두 T_g 라는 것을 보여주었다. 한편 이들의 고분자가 보이는 T_g 중 높은 T_g 는 side group의 중량 분율이 증가함에 따라서 증가를 하는데 이는 측쇄가 독립적인 운동을 갖는 측쇄 고분자의 일반적인 특성이다.

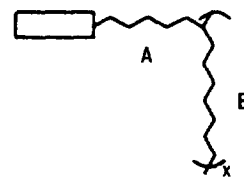
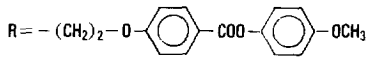


Fig. 8. Spacer가 이상적으로 분배된 SCLCP ; A) side chain spacer, B) main chain spacer.

Table 2. Polymer Backbone의 종류와 액정안정성과의 관계

Polymer backbone	Phase transitions(°C)	ΔT
$-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOR}}{\text{C}}}\right)_n$	g 96N121i	25
$-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{COOR}}{\text{C}}}\right)_n$	g 47N77i	30
$-\left(\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2\text{R}}{\text{Si}}}\right)_n$	g 15N61i	46



Backbone Polymer의 종류와 액정의 안정성

같은 mesogen이 각기 다른 polymer backbone에 부착되었을 경우 액정의 안정성은 Table 2에서 보는 것과 같다.⁶⁸ 이 때 정확한 분자량은 알려지지 않았으나 T_g와 isotropization 온도는 backbone의 유연성이 증가하면서 감소하는 것을 보여준다. 그리고 전체적인 nematic phase의 열안정성(ΔT)은 증가한다. 한편 mesogen의 종류와 spacer 길이가 달라질 경우 그 경향이 변하는데 그 예가 Table 3에 보여진 것과 같다.^{69~71} Table에서 보듯이 isotropization 온도는 backbone의 유연성이 증가하면서 증가하며 mesophase 자체가 nematic에서 smectic으로 변한다. 따라서 이 두개의 Table에서 보듯이 backbone의 종류외에도 mesogen의 종류 및 spacer의 길이 등이 액정상의 안정성에 관여를 한다. 일반적으로 isotropization 온도는 backbone의 유연성이 증가하면서 증가하는데, 비슷한 조건하에서 가장 높은 isotropization 온도는 가장 유연한 polymer backbone으로 부터 얻어진다.

한편 backbone의 tacticity가 LC의 안정성에 미치는 영향이 Table 4에 표시되어 있다.¹⁷ 여기서 볼 수 있듯이 atactic의 경우 상변이 온도들이 감소하는 경

Table 3. Polymer Backbone의 종류와 액정안정성과의 관계

Polymer	Phase transitions(°C)
$-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOR}}{\text{C}}}\right)_n$	g 55-60 N 107-110i
$-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{COOR}}{\text{C}}}\right)_n$	g 33N 133i
$-\left(\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{R}}{\text{Si}}}\right)_2$	g 55S 185i

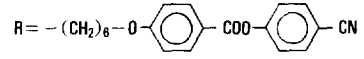


Table 4. PMMA Tacticity와 액정의 안정성

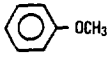
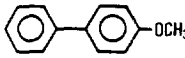
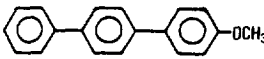
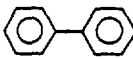
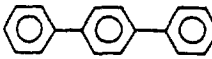
Tacticity	Phase transitions(°C)
Atactic	K 117 S 127-131i
Isotactic	K 131 S 135i

향을 보이는데 액정상보다는 결정상이 영향을 많이 받는다.

Mesogen의 길이와 액정의 안정성

Table 5에서 볼 수 있듯이 비슷한 형태의 mesogen의 경우 길이가 길어지면 mesophase의 열안정성이 증가한다. 또한 mesogen의 길이가 길어짐에 따라서 좀더 규칙적인 상(결정이나 액정)들이 나타난다.⁷² 한편 알킬기가 mesogen의 일부로서 존재할 경우 저분자량의 액정에서 볼 수 있는 odd-even 현상이 나타난다. Biphenyl의 4' 위치에 알킬기가 있을 때 메틸기를 제외한 탄소수가 짝수이면 그 배열의 biphenyl과 평행하게되어 분자끼리의 충진이 쉽게 된다. 이와 같은 이유로 짝수의 (CH₂)기를 갖는 것

Table 5. Mesogen의 길이와 액정의 안정성

R	Phase transitions(°C)
	g 15 N 61i
	K 139 N 319i
	K 200 N 360i
	K 95 N 125i
	K 200 N 360i

은 홀수의 (CH₂)기를 갖는 것에 비하여 isotropization 온도가 높다(Fig. 9).

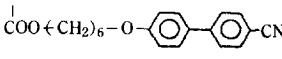
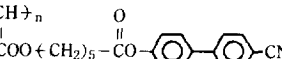
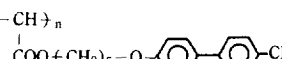
Spacer외의 Connecting Group과 액정의 안정성

Mesogen과 spacer 사이에 ether나 ester기 같은 것이 존재하고 또한 backbone과 spacer 사이에도 ether나 ester기 같은 것이 존재하는데 이러한 연결기의 flexibility나 polarizability에 따라서 LCP의 성질이 영향을 받는다. Table 6은 중간 크기의 spacer를 갖는 polyacrylate계 LCP의 상전이 온도를 보여주는데 연결기가 -CH₂O-에서 ester기로 바뀌면서 LC 상의 종류가 달라진다. 그리고 ester의 경우 ether 보다 낮은 isotropization 온도를 갖는다. Spacer의 길이가 충분히 길어질 경우 3개 모두 smectic을 보이며 연결기에 따라서 isotropization 온도만 변화한다. 일반적으로 ester기가 연결기로 사용된 경우 낮은 isotropization 온도를 보여준다. 한편 backbone과 spacer 사이에 존재하는 연결기는 보통 backbone에 따라서 그 종류가 결정되기 때문에 서로 비교연구를 하기가 곤란하다.

Nematic과 Smectic 구조의 형성

SCLCP중 대부분은 smectic을 형성하고 극히 일

Table 6. Spacer와 Mesogen 사이의 연결자와 액정의 안정성

Polymer	Phase transitions(°C)
$\left(\text{CH}_2-\text{CH} \right)_n$ 	g 32 N _B , 80S _A 124N 132i
$\left(\text{CH}_2-\text{CH} \right)_n$ 	g 30 N 115i
$\left(\text{CH}_2-\text{CH} \right)_n$ 	g 40 N 119i

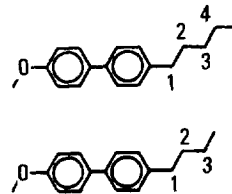


Fig. 9. Alkyl기가 치환된 biphenyl의 odd-even conformation.

부분만 nematic을 형성한다. 일반적으로 spacer의 길이가 2~6개의 (CH₂)에 해당하고 mesogen에 짧은 치환기가 있을 때(CH₃, OCH₃, CN 등), LCP는 nematic을 형성한다. 그리고 고중합도에서 smectic을 보이는 것이라도 중합도가 작을 때는 nematic을 형성하는 것이 많다.

중합도가 충분히 클때 SCLCP는 comb-like polymer가 되어 smectic을 형성하기가 아주 좋은데, 이때 적당한 모델을 선정하여 통계열역학을 적용하면 smectic 구조를 갖는 조건의 예측이 가능하다. Fig. 10과 같이 SCLCP의 model을 설정한다면 mesogenic group들에 의해서만 smectic layer가 가능하다는 가정을 하고 spacer와 주쇄는 mesogenic layer 사이에 isotropic한 상태로 존재한다고 가정하면, tetrahedral lattice model을 사용하여 isotropic과 smectic 상과의 free energy 차이를 계산할 수 있고 따라서 상평형조건을 구할 수 있다.⁹ 그림에서 χ_1, χ_2, χ_3 는

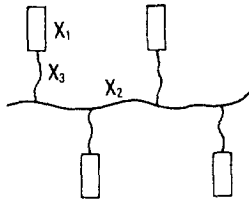


Fig. 10. SCLCP의 model.

각각 C-C 결합길이에 비례하는 만큼의 거리를 나타낸다. 즉 x_1 은 mesogen의 길이를, x_2 는 주쇄의 길이 및 유연성을, 그리고 x_3 는 spacer의 길이 및 유연성을 나타낸다. Mesogen의 길이가 $x_1=3, 4, 5$ 일때 x_2 와 x_3 의 변수를 사용하여 phase diagram을 그리면 Fig. 11과 같고, 이때 smectic 구조가 예측되는 곳은 원점을 중심으로한 부채꼴 면적의 안에서이다. 그림에서 볼 수 있듯이 mesogen의 길이가 3 이어야만 겨우 smectic이 예상되고 mesogen의 길이가 길어지면서 smectic이 예상되는 범위가 넓어진다. 예상되는 범위는 또한 spacer의 길이가 길어지고 backbone의 rigidity가 증가함에 따라서 증가한다. 한편 이 그림은 smectic layer 형성에 따른 enthalpy 변화를 고려하지 않은 것이며 실제로는 이를 고려해 주어야 한다. 또한 실제 SCLCP의 경우 spacer의 일부가 smectic layer에 포함되므로 이를 고려해 주어야 한다.

Paired Mesogen을 갖는 액정고분자

하나의 flexible spacer에 2개의 mesogen이 부착되었을 경우 mesophase의 형성은 상당히 용이해진다.^{15, 54, 73, 74} 이와같은 액정상의 안정화는 특히 그 공중합체에서 두드러지게 나타나는데, 단일 mesogen을 갖는 단량체와 mesogen을 갖지않는 단량체가 공중합체를 형성할 경우 액정상을 가지려면 mesogen을 갖는 단량체의 함량이 10mole% 이상이 되어야 한다. 그러나 paired mesogen을 사용하여 공중합체를 형성시켰을 경우 그 단량체 함량이 3% 이상만 되면 공중합체는 mesophase를 형성한다. 이 관계는 Fig. 12에 잘 나타나 있다. 한편 그 이유는 paired mesogen을 갖는 SCLCP가 microphase separa-

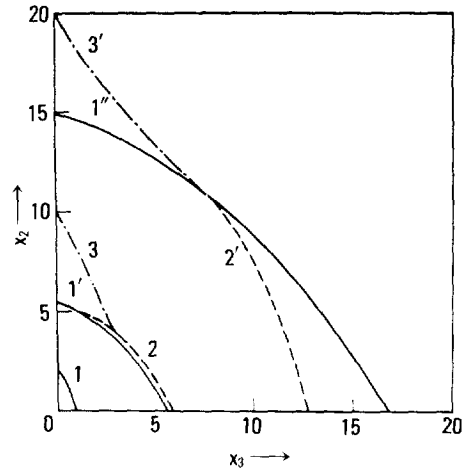


Fig. 11. Comb-like SCLCP의 smectic-isotropic 상전이 diagram : $x_1=3(1), 4(1', 2, 3)$, 그리고 $5(1'', 2', 3')$; 1, 1', 그리고 $1''-x_2$ 와 x_3 는 flexible chain; 2와 $2'-x_2$ 는 flexible chain이고 x_3 는 semiflexible chain; 3과 $3'-x_2$ 는 semiflexible chain이고 x_3 는 flexible chain.

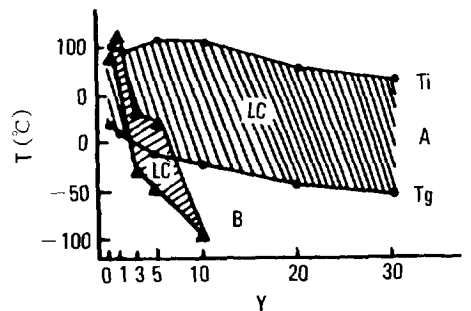
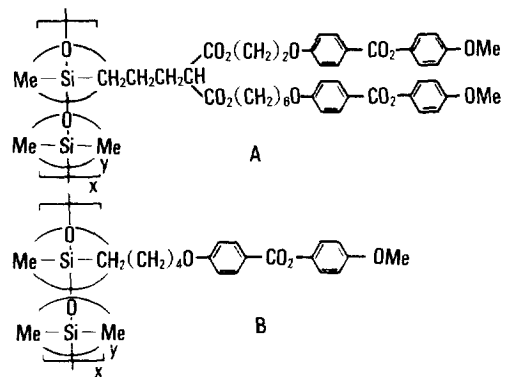


Fig. 12. Paired mesogen을 가진 공중합체와 single mesogen을 가진 공중합체의 액정 안정성의 비교.

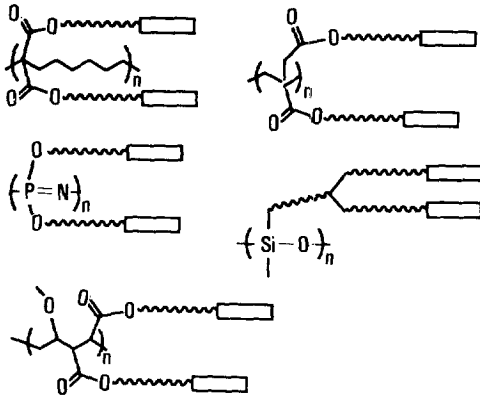


Fig. 13. Paired mesogen을 가진 SCLCP의 여러 형태.

ted된 계를 형성하기 때문이며,^{75,76} 그 구조상 mesogen의 운동과 spacer 및 주쇄 backbone의 운동이 서로 분리되기 때문이다. 즉 paired mesogen을 갖는 SCLCP는 spacer 개념이 잘 적용될 수 있는 계이기 때문이다. Fig. 13은 paired mesogen들이 잘 알려져 있는 SCLCP들이며 여기서 볼 수 있듯이 그 구조가 조금씩 다르다. Polymer backbone으로는 polyphosphazenes,^{77~80} poly(vinyl ether-co-maleate)s,²⁸ polyitaconates,³⁰ polysiloxane,^{54,73} 그리고 poly(malonic ester)s⁸¹ 등이 사용되었다.

액정공중합체

액정기능을 위한 공중합체

공중합 방법은 새로운 LC system을 만드는 도구로서 이용되며 크게 두가지 종류의 공중합체를 만드는데 사용된다. 그 하나는 mesogen을 가진 단량체와 mesogen을 가지지 않은 단량체와의 공중합체이고 나머지 하나는 각각 mesogen을 가진 단량체들의 공중합체이다. 이때 첫번째 형태의 공중합체는 주로 공중합체에서의 mesogen의 농도를 희석시키기 위하여 이용되며 액정상을 이룰 수 있는 최소 mesogen의 농도는 두 단량체의 종류에 따라 달라진다. 현재까지 알려진 바에 의하면 polysiloxane backbone을 가진 SCLCP의 경우 최소 mesogen 농도는 9 mole%라고

보고되어 있다.⁶³ 몇가지 예외를 제외하고는 일반적으로 nonmesogenic 단량체의 첨가가 액정상의 형태를 변화시키지는 않으며 전체 고분자의 T_g 는 두 단량체의 함량비에 따라서 결정된다. 그리고 nonmesogenic homopolymer의 T_g 가 mesomorphic homopolymer의 T_g 보다 낮을 경우 nonmesogenic monomer의 함량증가는 mesophase의 열적안정성을 높여준다. 또한 SO_2 와 같은 화합물은 mesogen이 있는 이중결합과 반응하여 교대 공중합체를 형성하는데 이러한 공중합체는 random 공중합체와 그 성질이 다르다.⁸²

Mesogen을 가진 단량체들간의 공중합체는 중합가능 group, mesogen, 그리고 spacer의 종류에 따라서 4가지로 분류할 수 있는데, i) 중합기 및 mesogen은 같고 spacer의 길이가 다른 경우, ii) mesogen과 spacer가 같고 중합기가 다른 경우, iii) mesogen 자체가 다른 경우, 그리고 iv) constitutional isomeric mesogen을 사용한 경우 등으로 나눌 수 있다. i)과 ii)의 예가 Fig. 14에 표시되어 있는데 이는 nematic PA-5와 smectic PA-11 또는 smectic PM-5와의 공중합체를 나타낸다.⁹ Spacer 길이만 다른 PA-5/PA-11 공중합체의 경우 PA-11의 함량이 30% 이상이 되면 smectic 구조를 보이고 공중합체의 isotropization 온도나 enthalpy는 중량 평균치를 나타낸다. 그러나 backbone이 다른 PA-PM-5 공중합체의 경우 PM-5 함량이 70%가 넘어야 smectic 구조를 보이고 isotropization 온도나 enthalpy는 최소값을 보인다. iii)의 경우 많은 예가 있으며^{4,83~85} ii)의 경우에서 처럼 isotropization 온도가 최소값을 갖고 많은 경우 불연속선을 보인다. 이때 한 mesogenic monomer가 chiral한 것이고 다른 mesogenic monomer가 nematic일 경우 cholesteric 액정이 얻어지는데,^{86~89} 이러한 공중합 방법은 cholesteric 액정 고분자를 얻는 방법중에서 현재까지 제일 좋은 방법으로 알려져있다. 한편 iv)의 경우는 몇가지 예만 있을 뿐이다.

액정의 기능을 위한 공중합체

저분자량 물질의 host-guest 혼합물에서 처럼

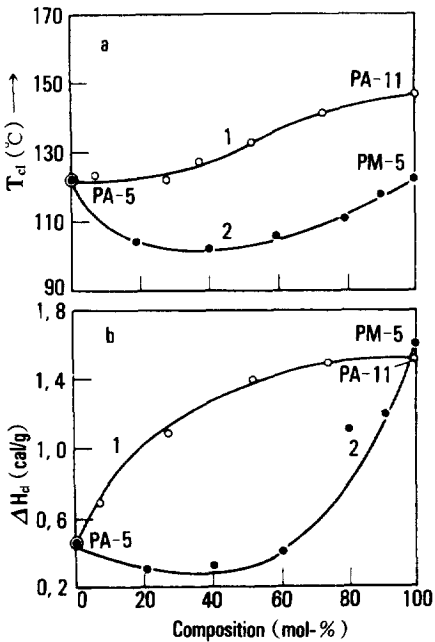
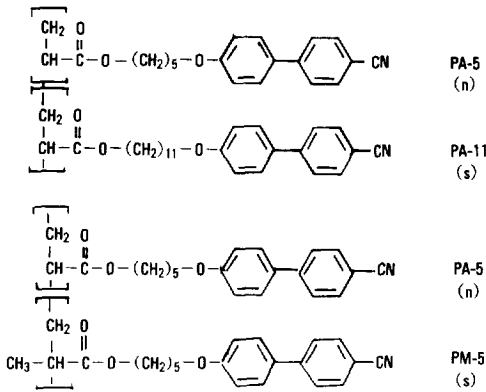


Fig. 14. 공중합체 5-11(1)과 공중합체 5-5(2)의 조성에 대한 T_d (a), ΔH_d (b)의 의존성.

dye 분자를 포함하는 단량체와 mesogen을 포함하는 단량체를 반응시켜 공중합체를 얻을 수 있다.^{54, 90~93} 이 방법에 의하면 dye의 함량조절이 자유로우며 또한 공중합체의 T_g 이하에서 anisotropic 성질을 갖는 glass를 얻을 수 있다. 한편 spiro-*pyran*과 같은 photochromic 화합물도 공중합체 형태로 만들 수 있다.^{94, 95} Spiro-*pyran*은 빛을 받아 isomerization되는데 이때 mesogen의 존재에 의하여 결정화

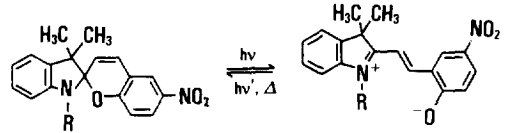


Fig. 15. Spiropyran과 merocyanine의 광화학적 가역 반응.

가 용이하게 된다. Spiropyran의 구조는 Fig. 15와 같다.

결론

SCLCP는 main chain LCP와 비교하여 그 성질이 저분자량액정과 비슷하고 고분자가 가지는 여러가지 장점 특히 fabrication이 쉽다는 장점을 가지고 있다. 현재 행하여지고 있는 SCLCP의 연구 동기중 가장 큰 이유는 이들이 가지고 있는 electro-thermo-optical effects를 이용하여 새로운 장치를 개발하자는데 있으며 electro-optical display, optical data storage, optical non-linear device 등 여러방면에서 그 응용가능성을 타진하는데 있다. 그러나 SCLCP는 저분자량 LC와 비교하여 높은 점도를 가지고 있기 때문에 빠른 switching time이 요구되는 용도로는 부적당하다고 알려져 있다. 한편 spacer 개념은 이러한 문제점에 대하여 어느 정도의 돌파구를 마련해주는 것으로 생각될 수 있으며 이 개념을 잘 이용하면 microphase separated system을 구성할 수 있다. 즉 이는 polymer matrix에 저분자량 액정의 droplets이 분산되어 있는 계와 비슷한 system의 구성이 가능하다는 것을 시사해준다.

현재까지 많은 SCLCP들이 합성되었고 그 물성에 대한 많은 자료들이 축적되었다. 그러나 아직까지 무궁무진한 연구분야가 남아 있으며 특히 mesogen 이외의 다른 functional group들과 연계되는 분야는 아직 시작 단계에 불과한 상태이다. 이들 새로운 분야의 연구는 SCLCP를 이용한 새로운 물질의 개발이라는 데 그 의의가 있으며 이를 통한 새로운 기술의 출현이 기대된다.

참 고 문 헌

1. H. Finkelmann, M. Happ, M. Portugall, and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.*, **179**, 2541 (1978).
2. H. Finkelmann, H. Ringsdorf, W. Siol, and J. H. Wendorff in "Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media", ACS Symp. Ser. 74, Ed. by A. Blumstein, American Chemical Society, Washington D. C., 1978, p 22.
3. F. Cser, *J. Phys. (Orsay, Fr)*, **40**, C3-459 (1979).
4. J. Horvath, K. Nyitrai, F. Cser, and G. Hardy, *Eur. Polym. J.*, **21**, 251 (1985).
5. V. Frosini, G. Levita, D. Lupinacci, and P. L. Magagnini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **66**, 21 (1981).
6. R. Zentel in "Comprehensive Polymer Science", Vol. 5, Eds. Sir G. Allen and J. C. Benington, Pergamon Press, New York, 1989, p 723.
7. C. B. McArdle, editor, "Side Chain Liquid Crystal Polymers", Chapman and Hall, New York, 1989.
8. H. Finkelmann and G. Rehage, *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 99 (1984).
9. V. P. Shibaev and N. A. Platé, *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 173 (1984).
10. N. A. Platé and V. P. Shibaev, "Comb Shaped Polymers and Liquid Crystals", Plenum, New York, 1988.
11. H. Ringsdorf, B. Schlarb, and J. Venzmen, *Angew. Chem. Int. Edn, Engl.*, **27**, 113 (1988).
12. 김정일, "액정중합체", 민음사, 1986.
13. R. Eidenschink, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **123**, 57 (1985).
14. R. Zentel and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **5**, 393 (1984).
15. B. Hisgen and H. Ringsdorf, 13th Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, 1983.
16. V. Percec, J. M. Rodriguez-Parada, and C. Ericsson, *Polymer Bull.*, **17**, 347 (1987).
17. B. Hahn, J. H. Wendorff, M. Portugall, and H. Ringsdorf, *Coll. Polym. Sci.*, **259**, 875 (1981).
18. W. Kreuder, O. W. Webster, and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 5 (1986).
19. C. Pugh and V. Percec, *ACS Polym. Prepr.*, **26(2)**, 303 (1985).
20. J. Rrdriguez-Parada and V. Percec, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 1363 (1986).
21. V. Percec and D. Tomazos, *Polym. Bull.*, **18**, 239 (1987).
22. F. Cser, K. Nyitrai, J. Horvath, and G. Mardy, *Eur. Polym. J.*, **21**, 259 (1985).
23. J. Rodriguez-Parada and V. Percec, *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.*, **25**, 2269 (1987).
24. V. Percec, A. D. S. Gomes, and M. Lee, *J. Polym. Sci., Polymer Chem.*, **29**, 1615 (1991).
25. B. Reck and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 291 (1985).
26. S. Berg, V. Krone, and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 381 (1986).
27. P. Keller, *Macromolecules*, **17**, 2937 (1984).
28. P. Keller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 707 (1985).
29. P. Keller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **2**, 101 (1985).
30. P. Keller, *Macromolecules*, **18**, 2337 (1985).
31. P. Keller, *Macromolecules*, **20**, 462 (1987).
32. S. Chen and Y. F. Maa, *Macromolecules*, **21**, 904 (1988).
33. C. Pugh and V. Percec, *Polym. Bull.*, **16**, 513 (1986).
34. C. Pugh and V. Percec, *Polym. Bull.*, **16**, 521 (1986).
35. C. Pugh and V. Percec, in "Chemical Reactions on Polymers", Eds. J. L. Benham and J. F. Kirste, ACS Symp. Ser. 364, ACS, Washington D. C., 1987, p 97.
36. L. J. Mathias and C. E. Carraher, Jr., "Crown

- Ether and Phase Transfer Catalysis in Polymer Science", Plenum, New York, 1984.
37. V. Percec, in "Phase Transfer Catalysis. New Chemistry, Catalysts and Applications", ACS Symp. Ser. 326, ed. C. M. Starks, ACS, Washington D. C., 1987, p 96.
 38. B. C. Auman, V. Percec, H. A. Schneider, and H. J. Cantow, *Polymer*, **28**, 1407 (1987).
 39. B. C. Auman, V. Percec, H. A. Schneider, W. Jishan, and H. J. Cantow, *Polymer*, **28**, 119 (1987).
 40. G. W. Gray, D. Lacey, G. Nestor, and M. S. White, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 71 (1986).
 41. G. Nestor, M. S. White, G. W. Gray, D. Lacey, and K. J. Toyne, *Makromol. Chem.*, **188**, 2759 (1987).
 42. K. S. Lee, Korea-Japan Joint Forum 91, Oct., 1991, Seoul, p 3.
 43. S. G. Kostromin, R. V. Tal'rose, V. P. Shibaev, and N. A. Platé, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 803 (1982).
 44. V. Frosini, G. Levita, D. Lupinacci, and P. Masagnini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **66**, 341 (1981).
 45. V. P. Shibaev, Ya. S. Freidzon, and N. A. Platé, *Vysokomol. Soedin Ser. A.*, **20**, 82 (1982).
 46. V. P. Shibaev, S. G. Kostromin, and N. A. Platé, *Eur. Polym. J.*, **18**, 651 (1982).
 47. Ya. S. Freidzon, A. V. Kharitonov, V. P. Shibaev, and N. A. Platé, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **88**, 87 (1982).
 48. H. Finkelmann, H. Ringsdorf, and J. H. Wendorff, *Makromol. Chem.*, **179**, 273 (1978).
 49. C. Boeffel, B. Misgen, U. Pischorn, M. Ringsdorf, and M. W. Spiess, *Israel J. Chem.*, **23**, 388 (1983).
 50. C. Boeffel, H. W. Spess, B. Hisgen, H. Ringsdorf, H. Ohm, and R. G. Kirste, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 777 (1986).
 51. H. Geib, B. Hisgen, U. Pischorn, H. Ringsdorf, and H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 917 (1982).
 52. K. H. Wassmer, E. Ohmes, M. Portugal, H. Ringsdorf, and G. Koche, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1511 (1985).
 53. H. W. Spiess, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1617 (1985).
 54. M. Engel et al., *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1009 (1985).
 55. R. G. Kirste and H. G. Ohm, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 179 (1985).
 56. P. Keller, B. Carvalho, J. P. Cotton, M. Lambert, F. Moussa, and G. Pepy, *J. Phys. Lett.*, **46**, L-1065 (1985).
 57. C. S. Hsu and V. Percec, *Polym. Bull.*, **17**, 49 (1987).
 58. C. S. Hsu and V. Percec, *Polym. Bull.*, **18**, 91 (1987).
 59. C. S. Hsu and V. Percec, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 331 (1987).
 60. B. Hahn and V. Percec, *Macromolecules*, **20**, 2961 (1987).
 61. V. Percec, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **155**, 1 (1988).
 62. L. M. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", John Wiley, New York, 1986.
 63. H. Ringsdorf and A. Schneller, *Brit. Polym. J.*, **13**, 43 (1981).
 64. H. Ringsdorf and A. Schneller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 557 (1984).
 65. B. Hahn and V. Percec, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **157**, 125 (1988).
 66. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd eds., John Wiley, New York, 1980.
 67. L. Monnerie, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1563 (1985).
 68. H. Finkelmann, B. Luhmann, G. Rehage, and H. Stevens, in "Liquis Crystals and Ordered Fluids", Vol. 4, eds. A. C. Groffin and J. F. Johnson, Plenum, New York, 1984, p 715.
 69. P. Davidson, P. Keller, and A. M. Levelut, *J. Phys.*, **46**, 939 (1985).
 70. P. Le Barny, G. Ravanx, J. C. Dubois, J. P. Parneix,

- R. Nienmo, C. Legrand, and A. M. Levelut, *SPIE*, **682**, 56 (1986).
71. P. A. Gemmell, G. W. Gray, and D. Lacey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **122**, 205 (1985).
72. M. A. Apfel, H. Finkelmann, G. M. Janini, R. J. Laub, B. H. Lüthmann, A. Price, W. L. Roberts, T. J. Shaw, and C. A. Smith, *Anal. Chem.*, **57**, 651 (1985).
73. S. Diele, B. Hisgen, B. Reck, and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 267 (1986).
74. S. Diele, S. Oelsner, F. Kuschel, B. Hisgen, H. Ringsdorf, and R. Zentel, *Makromol. Chem.*, **188**, 1993 (1987).
75. S. Westphal, S. Diele, A. Mädicke, F. Kuschel, U. Scheim, K. Rühlmann, B. Hisgen, and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 489 (1988).
76. S. Diele, S. Oelsner, F. Kuschel, B. Hisgen, and H. Ringsdorf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **155**, 399 (1988).
77. C. Kim and H. R. Allcock, *Macromolecules*, **20**, 1726 (1987).
78. H. R. Allcock and C. Kim, *Macromolecules*, **22**, 2596 (1989).
79. R. E. Singler, R. A. Willingham, R. W. Lenz, A. Furukawa, and M. Finkelmann, *Macromolecules*, **20**, 1727 (1987).
80. R. E. Singler, R. A. Willingham, C. Noel, C. Friedrich, L. Bosio, and E. Atkins, *Macromolecules*, **24**, 510 (1991).
81. Y. K. Han, Korea-Japan Joint Forum 91, Oct., 1991, Seoul, p 36.
82. D. Braun, R. P. Herr, and N. Arnold, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 359 (1987).
83. K. Nyitrai, F. Cser, M. Lengyel, E. Seyfried, and G. Hardy, *Eur. Polym. J.*, **13**, 673 (1977).
84. G. Hardy, F. Cser, and K. Nyitrai, *Israel J. Chem.*, **18**, 233 (1979).
85. G. Hardy, F. Cser, K. Nyitrai, and E. Bartha, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **21**, 321 (1982).
86. H. Finkelmann and G. Rehage, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 733 (1980).
87. A. M. Mousa, Ya. S. Freidzon, V. P. Shibuev, and N. A. Platé, *Polymer Bull.*, **6**, 485 (1982).
88. H. Finkelmann, Y. Koldehoff, and H. Ringsdorf, *Angew. Chem.*, **17**, 935 (1978).
89. V. P. Shibaev, H. Finkelman, A. V. Kharitons, M. Portugall, N. A. Platé, and H. Ringsdorf, *Vysokomol. Soedin.*, **A23**, 919 (1982).
90. H. Ringsdorf, and H. W. Schmidt, *Makromol. Chem.*, **185**, 1327 (1984).
91. H. Ringsdorf, H. W. Schmidt, G. Bauer, R. Kiefer, in "Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers, ed. L. L. Chapoy, Elsevier Applied Science, London, 1985, p 253.
92. H. Ringsdorf, H. W. Schmidt, G. Bauer, R. Kiefer, and F. Windscheid, *Liq. Cryst.*, **1**, 319 (1986).
93. H. Ringsdorf, H. W. Schmidt, H. Ellingsfeld, and K. H. Etzbach, *Makromol. Chem.*, **188**, 1355 (1987).
94. I. Cabrera and V. Krongauz, *Nature(London)*, **326**, 582 (1987).
95. I. Cabrera and V. Krongauz, *Macromolecules*, **20**, 2713 (1987).