

단량체 및 이량체액정에서 나타나는 Carbonate 결합기의 열역학적거동

南壽龍·安部明廣

釜山工業大學校 印刷工學科

* 東京工藝大學 工業化學科

Thermodynamic Behaviors of Carbonate Linking Group in Monomer and Dimer Liquid Crystals

Su-Yong Nam · Akihiro Abe

Dept. of Graphic Arts Engineering, Pusan National University of Technology

* Dept. of Industrial Chemistry, Tokyo Institute of Polytechnics

Abstract

Polymeric mesogens having a regularly alternating rigid-flexible repeating structure in the main-chain polymer exhibit distinct even-odd oscillation in their thermodynamic quantities with respect to the number of methylene units in the spacer. The even-odd oscillation depends on the number of methylene groups in the spacer the entropy change at the NI(nematic-isotropic) phase transition becomes less distinct when the linking group is replaced by the carbonate. In our previous work¹⁾, we have suggested that the characteristics arise from the geometrical arrangement of the linkage. In this work, we have prepared a series of carbonate-type monomer and dimer liquid crystals. The thermodynamic behaviors at the NI phase transition have been compared with those previously reported for the ether- or ester-type liquid crystals. For the dimer series, the orientational order parameter of the mesogenic core was determined by using ²H-NMR technique. The origin of the difference observed among linking groups was found to be the geometrical characteristics of chemical structure.

1. 序 論

液晶은 고체와 액체의 중간상이며, 分子配向에 관한 長距離 질서를 유지하고 있는 것이다. 액정이 이와같은 특성을 가지고 있기 때문에 低分子液晶의 경우는 畫像表示 재료로서, 高分子液晶은 機能性 재료로서 널리 이용 되어지고 있다. 따라서 액정은 특징있는 소재나 재료의 하나로서 그 지위를 차지하고 있으며 高機能性化, 高性能化를 위해서는 보다 상세한 物理化學的 성질에 관한 정보가 요구 되어지고 있다. 剛直한 두개의 mesogen을 flexible spacer로 연결한 二量體液晶 혹은 mesogen과 spacer의 反復으로 이루어진 高分子液晶의 경우는 nematic相에서 等方相으로 전이할때 변하는 熱力學적 변화량이 spacer chain의 길이에 따라 뚜렷한 偶奇性(전이온도, enthalpy, entropy등이 奇數일때보다 偶數일때가 크다)을 나타낸다는 것은 이미 잘 알려져 있다²⁻³⁾. 그러나 이와같은 偶奇性은 mesogen과 spacer를 연결하는 連結基에 따라서 크게 영향을 받는다는 것이 Sirigu등^{4 6)}에 의해 보고되어졌다. 즉 mesogen과 spacer의 연결부에 carbonate基를 도입 함으로서 ether基를 도입한 것에 비해서 NI전이에 따른 열역학적 양의 偶奇性이 작다는 것으로 알려져 있다. 그래서 Abe등⁷⁾은 이와같은 偶奇性의 차이를 밝히기 위해서 rotational isomeric state(RIS)解析으로 자유로운 상태에서 spacer 부분이 취할 수 있는 모든 conformation을 구해 본 결과, carbonate-type의 경우에는 ether- 및 ester-type에 비해서 conformer의 분포가 다르다는 것을 보고 하였다. polycarbonate-type이 ether- 및 ester-type에 비해 NI상전이에 따른 열역학적 변화량의 偶奇性이 작다는 것은 連結基의 幾何學的 形態에 의한 것이라고 지적했다. 본 연구에서는 主鎖型液晶의 相轉移에 있어서 mesogen과 spacer를 연결하는 連結基의 役割에 대해서 carbonate-type 단량체 및 이량체 액정을 합성하여 고찰하였다.

2. 實 驗

2.1 單量體液晶 합성법(합성scheme I 참고)

step I : n-alkanechlorocarbonate⁸⁾

정제한 benzene 40ml에 1-pentanol 5.68ml를 넣어 교반하면서 trichloromethylchloroformate (TCF) 3.5ml를 첨가한 후, 40℃에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응종료 후, 미반응물을 감압제거

하여 목적물을 감압증류에 의해 얻었다. 수율 : 85%.

step II : 4-cyanobiphenyl-4'-n-alkanecarbonate(CBC-Mn)⁹⁾

정제한 pyridine 30ml에 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 1g을 용해하여 이 용액을 0-5℃를 유지하도록 氷水로 냉각시켜 step I 에서 합성한 n-alkanechlorocarbonate 1ml를 천천히 떨어뜨려 2시간 동안 반응시켰다. 그리고 실온에서 다시 24시간 동안 반응시킨 후, 반응용액을 冷鹽酸에 再沈澱하여 중화시켰으며 精製는 chloroform을 이용한 column chromatography法으로 하였다. 수율 : 60%.

2.2 二量體液晶 합성법⁹⁾(합성scheme II 참고)

step I : α,ω -alkanedichlorocarbonate

이 합성법은 출발시약만 다르고 그 외에는 單量體液晶 합성법의 step I과 같다. 수율 : 50%.

step II : α,ω -bis[(4,4'-cyanobiphenyl)oxycarbonyloxy]akane

정제한 pyridine 25ml에 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 1.43g을 용해시켰다. 이 용액을 氷水(0-5℃)로 냉각후, step I에서 얻은 α,ω -alkanedichlorocarbonate 0.82g을 천천히 적하시켰다. 그 상태에서 2시간 동안 반응시킨 후, 실온에서 다시 12시간 교반시켰다. 반응종료 후, 냉염산에 재침전시켜 중화시켰다. 침전물을 여별하여 이 용액이 중성이 될때까지 충분히 수세하였다. 얻어진 결정을 chloroform을 이용한 column chromatography법 및 ethanol을 사용한 재결정법에 의해 정제하였다. 수율 : 40%.

2.3 mesogen의 重水素化(합성 scheme III 참고)¹⁰⁾

중수 30ml에 trifluoroacetic anhydride 40ml를 냉각, 교반하면서 첨가한 후, anhydride acetic acid 40ml와 4-hydroxy-4'-cyanobiphenyl 12g을 용해시켰다. 이 용액을 115℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 그리고 반응용액에 물 400ml를 첨가하여 氷浴中에서 20분간 교반 후, 여과, 수세, 건조 시켰다. 생성물은 황백색분말 이었다. 그리고 얻어진 분말에 dichloromethane 800ml와 methanol 8ml를 첨가시켜 60℃에서 2시간 동안 reflux 시켰다. 그리고 24시간 동안 방치한 후, 여과하여 여액을 감압제거하였다. 얻어진 백색분말을 승화정제법으로 정제하였다. 중수소화율 : 94%, 수율 : 13%.

2.4 측정

a) 열측정

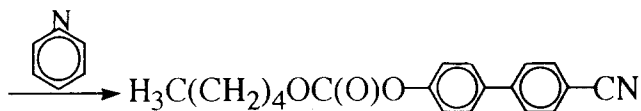
Sample의 광학조직이나 상전이거동은 Olympus社의 BH-2型 편광현미경에 Mettler社의 FP-80型 hot stage를 부착하여 고찰하였다.

열측정은 Perkin-Elmer社의 DSC-2型을 사용하여 질소를 주입시킨 상태에서 10deg/min 昇·降溫속도로 측정하였다. 전이온도 및 전이 enthalpy의 결정기준 sample에는 indium을 사용하였다.

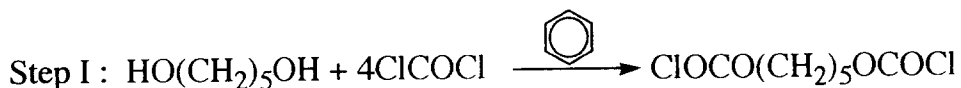
b) ^2H -NMR측정

^2H -NMR측정은 온도가변장치가 부착되어 있는 JEOL JNM-GSX-500 을 사용하여 proton non-decoupling mode에서 측정하였으며 액정상의 배향을 유지시키기 위해서 non-spinning mode에서 측정하였다. 먼저 sample을 일단 等方相까지 加溫하여 완전히 용해상태에 있다는 것을 spectrum으로 확인한 다음 서서히 온도를 내리면서 측정하였다.

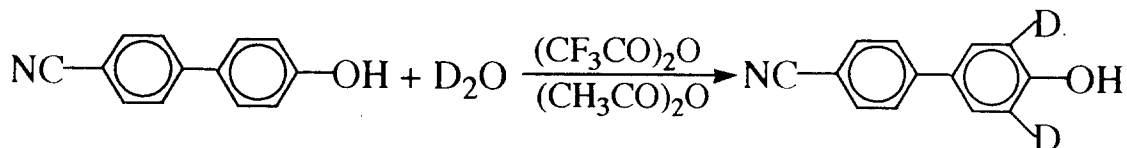
Scheme I



Scheme II



Scheme III



3. 結果 및 考察

單量體液晶 n=8(CBC-M8)의 DSC thermogram을 Fig. 1에 나타냈으며 昇溫이나 降溫時에 두개의 peak가 나타났다. 또 액정온도 영역에서 편광현미경으로 관찰해 본 결과, nematic液晶 특유의 threaded texturer가 관찰되었다. 그러므로 n=8은 enantiotropic-type nematic液晶이라는 것을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 2는 n=9(CBC-M9)의 DSC thermogram 결과이며 이 경우에는 저온으로부터 결정-smectic相(S_A), smectic-nematic相, nematic-等方相의 順으로 전이를 나타내고 있었다. n=5,7는 enantiotropic-type, n=6은 monotropic-type nematic液晶이었으나 n=10은 enantiotropic-type smectic液晶을 나타내었다.

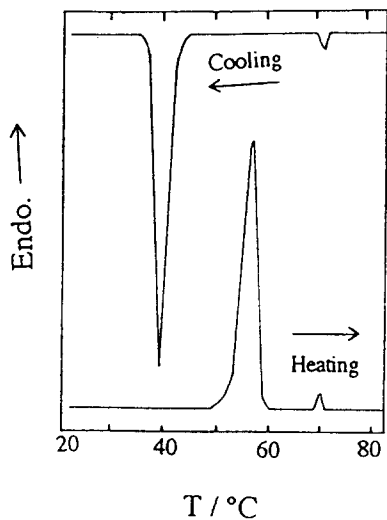


Fig. 1. DSC thermograms of CBC-M8 observed at a heating and cooling rate of 10°C/min.

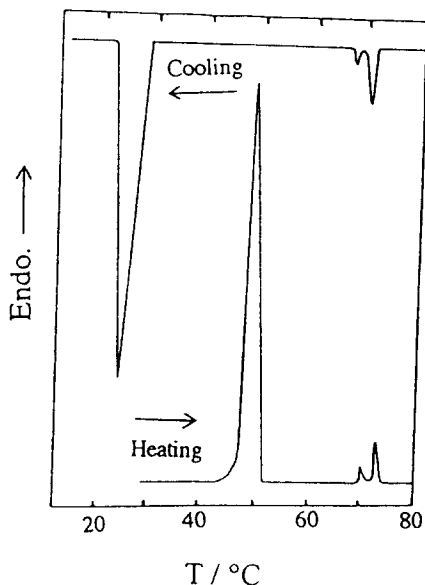


Fig. 2. DSC thermograms of CBC-M9 observed at a heating and cooling rate of 10°C/min.

Fig. 3에 carbonate- 및 ether-type¹¹⁾單量體液晶의 NI相轉移溫度을 나타내었으며 Fig. 4에는 NI相轉移에 따른 entropy변화를 ether-type¹¹⁾의 결과와 함께 plot하였다. ether-type의 경우, 轉移溫度는 methylene基數 n가 커짐에 따라서 偶奇振動하면서 증가하지만 carbonate-type의 경우는 거의 진동하지 않고 서서히 증가하고 있다는 것을 알 수 있었다. 한편 NI相轉移에 따른 entropy變化는 carbonate-type이 조금 크지만 n의 偶奇에 의한 진동은 ether-type과 거의 같게 나타났다. CBC-Mn(n=5~8)의 상전이에 따른 熱力學적 변화량을 DSC로 측정하여 얻어진 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 괄호안에 숫자는 降溫時의 값이다.

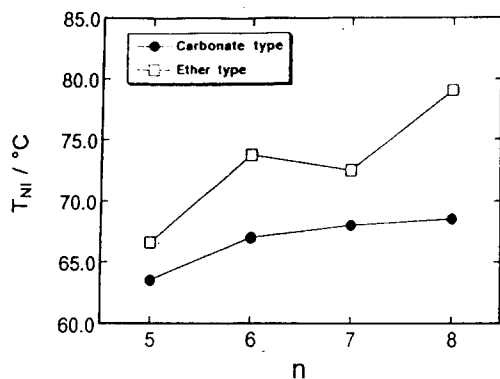


Fig. 3. The nematic-isotropic phase transition temperatures T_{NI} plotted against the number of methylene units n .

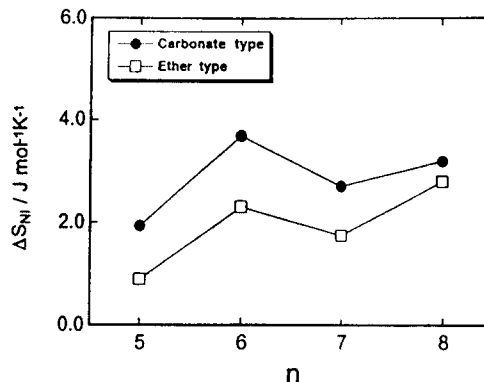


Fig. 4. The entropy changes ΔS_{NI} at the nematic-isotropic phase transition plotted against the number of methylene units n .

Table 1. Thermodynamic data for the phase transitions of CBC-Mn(n=5~8)^{a)}

n	T_{CN} °C	ΔH_{CN} kJ mol ⁻¹	ΔS_{CN} Jmol ⁻¹ K ⁻¹	T_{NI} °C	ΔH_{NI} kJmol ⁻¹	ΔS_{NI} Jmol ⁻¹ K ⁻¹
5	48.7 (15.7)	22.59 (20.21)	70.2 (67.0)	64.0 (63.5)	0.59 (0.65)	1.8 (1.9)
6	89.0 (7.3)	58.87 (44.65)	162.6 (159.2)	---- (67.0)	---- (1.26)	---- (3.7)
7	53.3 (---)	21.05 (---)	64.5 (---)	68.5 (68.0)	0.90 (0.92)	2.6 (2.7)
8	51.0 (40.0)	30.21 (28.87)	93.2 (92.2)	69.0 (68.5)	1.05 (1.09)	3.0 (3.2)

^{a)} Values in the parentheses were obtained from the cooling curve of DSC thermogram.

Ether- 및 ester-type¹²⁻¹³⁾ 單量體液晶은 n=8일때 smectic相을 형성하지만 carbonate-type의 경우는 n=9일때 smectic相이 나타났다. 이것은 carbonate-type의 경우가 ether- 및 ester-type와 비교하여 nematic相을 형성하기 쉽다는 것을 示唆하고 있다. 결정과 nematic相의 상대적인 규칙을 나타내는 $\Delta S_{NI}/\Delta S_{total}$ 은 CBC-Mn의 경우 0.03 ± 0.01 정도이며 다른 低分子液晶의 0.04 ± 0.01 ¹⁴⁾과 거의 동일한 값이었다.

二量體液晶CBC-n(n=5~9)의 熱力學的舉動에 대해서는 Abe¹⁵⁾등에 의한 보고가 있었으나 본 연구에서는 보다 상세한 偶奇性を 검토하기 위해서 n=5,6을 다시 합성하고 n=7~9는 Abe등의 sample을 다시 精製하여 사용하였다. 이들 sample을 DSC측정결과로부터 얻어진 熱力學量을 Table 2에 정리하였다.

Table 2. Thermodynamic data for the phase transitions of CBC-n(n=5~9) series^{a)}

n	T_{CN}	ΔH_{CN}	ΔS_{CN}	T_{NI}	ΔH_{NI}	ΔS_{NI}
	°C	kJ mol ⁻¹	Jmol ⁻¹ K ⁻¹	°C	kJmol ⁻¹	Jmol ⁻¹ K ⁻¹
5	188.0	65.69	142.5	192.5	5.73	12.3
	(162.5)	(82.17)	(188.7)	(192.0)	(6.11)	(13.1)
6	183.0	74.10	156.6	189.0	7.16	154.4
	(170.0)	(82.76)	(186.8)	(188.0)	(7.70)	(16.7)
7	181.0	66.78	147.1	----	----	----
	(127.0)	(73.18)	(182.9)	(180.5)	(5.90)	(13.0)
8	176.0	69.75	150.7	----	----	----
	(139.0)	(79.04)	(191.8)	(177.0)	(6.86)	(15.3)
9	159.0	58.00	134.1	169.6	6.32	14.3
	(115.0)	(74.35)	(191.6)	(169.7)	(6.57)	(14.8)

a) Values in the parentheses were obtained from the cooling curve of DSC thermogram.

그리고 NI전이에 의한 entropy변화량을 ether-¹⁶⁻¹⁷⁾ 및 ester-type¹⁸⁻¹⁹⁾의 결과와 비교한 것을 Fig.5에 plot했다.

또한 비교를 위해서 Sirigu⁴⁻⁶⁾등의 高分子液晶의 결과도 Fig. 6에 plot하였다. 二量體液晶 및 高分子液晶에서는 확실하게 mesogen과 spacer를 연결하는 官能基에 의한 偶奇性の 차이가 존재한다는 것을 알 수 있었다.

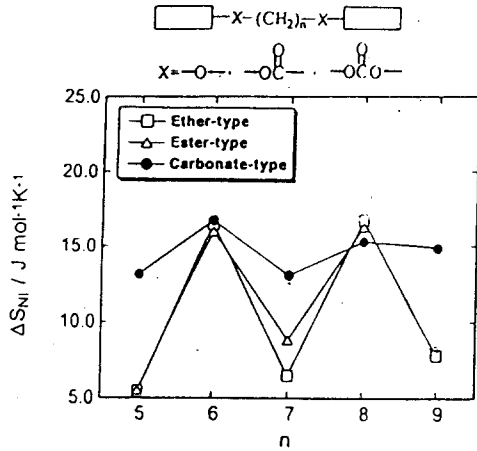


Fig. 5. The entropy changes ΔS_{NI} at the nematic-isotropic phase transition plotted against the number of methylene units n in the spacer for dimer liquid crystals.

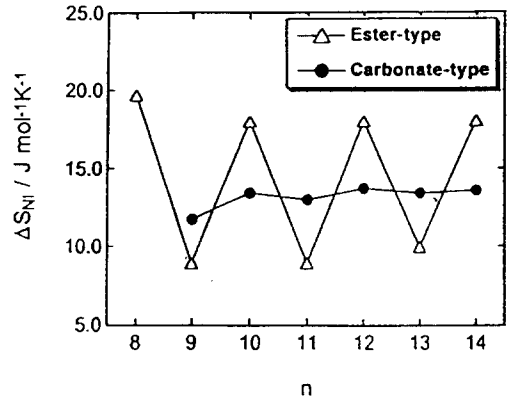


Fig. 6. The entropy changes ΔS_{NI} at the nematic-isotropic phase transition plotted against the number of methylene units in the spacer for polymer liquid crystals.

Fig. 7에 carbonate-type 單量體, 二量體液晶 및 ether-type 單量體, 二量體液晶의 NI轉移에 따른 entropy 변화를 비교하여 나타내었다. 單量體液晶에서는 mesogen과 spacer를 연결하는 官能基에 의한 차이가 二量體液晶에 비해 그 차이가 상당히 작다는 것을 알 수 있었다.

高分子液晶에서 나타나는 偶奇性的 차이는 분자구조에 의한 것으로 計算에 의해서만 추측되어졌기 때문에 實驗과 理論兩面에서 명확하게 그 원인을 밝히기 위해서는 分子 level에서의 정보가 필요하다. 따라서 ²H-NMR法을 이용하여 그 원인을 검토하였다.

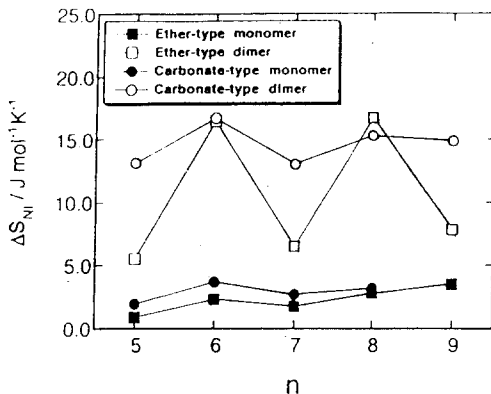


Fig. 7. The entropy changes ΔS_{NI} at the nematic-isotropic phase transition plotted as a function of n : carbonate-type monomer and dimer, ether-type monomer and dimer.

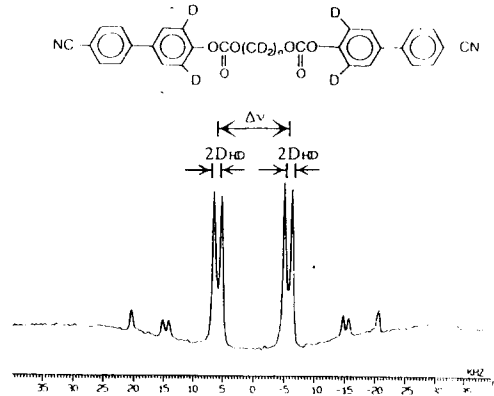


Fig. 8. ²H-NMR spectra observed for CBC-6 at 185.9°C.

Mesogen benzene環 3,5位 및 모든alkylspacer를 重水素化한 carbonate-type二量體液晶(CBC-5,6)의 $^2\text{H-NMR}$ 측정으로부터 얻어진 spectra를 Fig. 8(CBC-6)에 나타내었다. 중간에 크게 나타나 있는 spectra는 mesogen에 의한 것이며 이들의 peak는 meta位の proton과 雙極子相互作用에 의해 先端이 작게 분열되어져 있음을 알 수 있으며, 그 밖의 작은 peak들은 spacer에 의한 것이었다.

Mesogen軸의 order parameter는 benzene環의 3,5位 重水素核에 의한 四極子分裂幅 및 雙極子分裂幅으로부터 구할 수 있다. 이들의 分裂幅은 C-D結合vector 및 H-D結合vector와 磁場이 이루는 각도의 평균에 의해서 결정되므로 雙極子 및 四極子分裂幅을 이용하여 mesogen軸의 order parameter 및 그 二軸性을 구할 수 있다. mesogen軸의 order parameter 및 그 二軸性은 일반적으로 다음과 같은 식으로 나타낸다^{20 22)}.

$$D_{\text{HD}} = -\gamma_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{D}} \cdot h \cdot S_{\text{ZZ,R}} / (4\pi^2 \Gamma_{\text{HD}}^3) \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta v = (3/2)[S_{\text{ZZ,R}} \cdot q_{\text{zz}} + (1/3)(S_{\text{XX,R}} - S_{\text{YY,R}})(q_{\text{xx}} - q_{\text{yy}})] \dots\dots\dots (2)$$

여기서

$$q_{\text{xx}} = q_{\text{bb}} \cdot \sin^2\gamma + q_{\text{cc}} \cdot \cos^2\gamma$$

$$q_{\text{yy}} = q_{\text{aa}} \dots\dots\dots (3)$$

$$q_{\text{zz}} = q_{\text{bb}} \cdot \cos^2\gamma + q_{\text{cc}} \cdot \sin^2\gamma$$

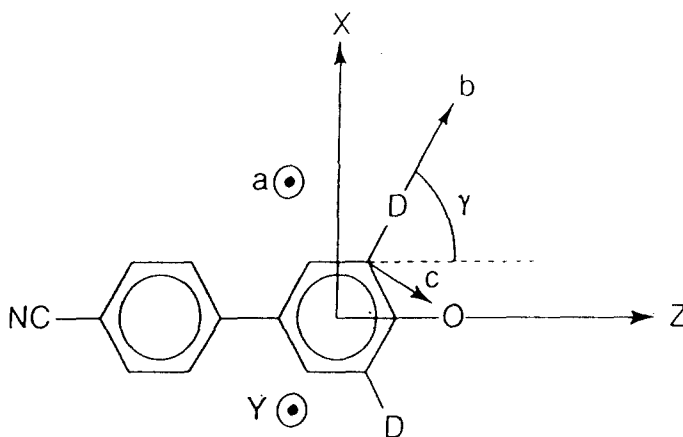


Fig. 9. Illustration of the molecular coordinate systems.

이 변환에 필요한 좌표는 Fig. 9와 같이 나타낼 수 있다. 위의 식에서 사용되어진 parameter²⁰⁾는 다음과 같다. $\gamma_{\text{H}} = 2.6752 \times 10^8 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{s} \cdot \text{A}$ (水素의 磁器回轉比), $\gamma_{\text{D}} = 4.1065 \times 10^7$

$\text{kg}^{-1} \cdot \text{s} \cdot \text{A}$ (重水素의 磁器回轉比), $h = 6.6262 \times 10^{-34}$ Js (plank정수), $r_{\text{HD}} = 2.48 \text{ \AA}$ (水素와 重水素의 핵간거리)로 된다. 여기서 $\gamma = 60^\circ$ 라고 하면, $q_{aa} = -96.3 \text{ kHz}$, $q_{bb} = 181 \text{ kHz}$, $q_{cc} = -84.7 \text{ kHz}$ 로 주어진다.

이러한 방법으로 구한 mesogen軸의 order parameter ($S_{zz,R}$) 및 그 二軸性 ($S_{xx,R} - S_{yy,R}$) 을 還元溫度 ($T_r = T/T_{NI}$)로 Fig. 10(CBC-5) 및 Fig. 11(CBC-6)에 각각 나타내었다.

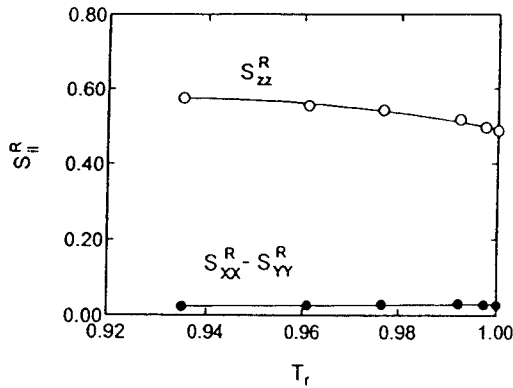


Fig. 10. The order parameter of the mesogenic core as a function of the reduced temperature $T_r = T/T_{NI}$ for CBC-5

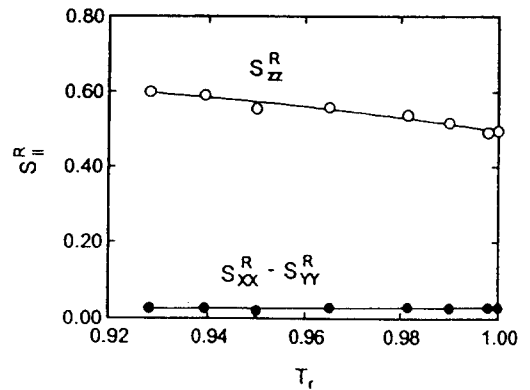


Fig. 11. The order parameter of the mesogenic core as a function of the reduced temperature $T_r = T/T_{NI}$ for CBC-6

Fig. 10, 11에 나타난 것과 같이 CBC-5,6 모두다 還元溫度 T_r 가 1.00에서 0.92의 범위내에서 order parameter는 0.49 에서 0.60 정도로 상승하지만 mesogen基의 구조적인 특징에도 의존하는 그 二軸性은 이 온도 범위에서 약 0.007 ± 0.001 정도이며 $S_{zz,R}$ 에 비교해서 상당히 작다는 것을 알 수 있다.

T_{NI} 轉移溫度 부근의 mesogen軸 order parameter를 ether⁻¹⁰⁾ 및 ester-type¹⁸⁻¹⁹⁾와 비교한 결과를 Fig. 12에 나타내었다.

Carbonate-type의 경우는 ether- 및 ester-type와 비교해 볼때 methylene基數 n의 偶奇에 따른 변화가 상당히 작다는 것을 알 수 있다. 이것은 carbonate-type의 경우 mesogen軸이 磁場과 이루는 각도가 奇數와 偶數의 차이가 작기 때문이라고 생각할 수 있다. 이와같은 사실은 分子模型을 만들어 보면 쉽게 알 수 있다.

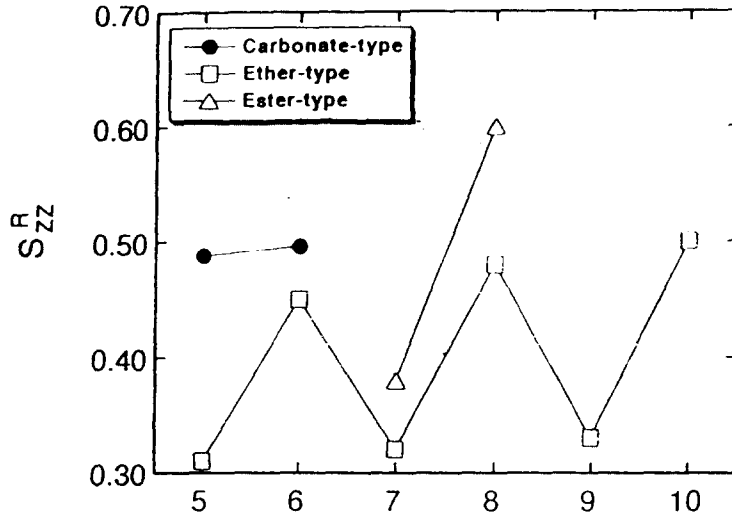


Fig. 12. The order parameter of the mesogenic core axis measured in the vicinity of T_{NI} for dimer liquid crystals.

4. 結 論

主鎖型液晶의 상전이에 있어서 mesogen과 spacer를 연결하는 官能基의 役割을 밝히기 위해서 carbonate-type單量體 및 二量體液晶에 대해서 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 單量體液晶의 상전이에서도 연결부의 특징이 나타나는가를 검토하기 위해서 carbonate-type單量體液晶을 합성하여 T_{NI} 전이에 따른 熱力學的의量을 구해서 ether- 및 ester-type와 비교해 본 결과 큰 차이가 없다는 것을 알 수 있었다.

2) carbonate-type二量體液晶에서는 T_{NI} 전이온도 및 전이에 따른 열역학적량이 ether- 및 ester-type와 비교해 본 결과, 偶奇性的의 差異가 확실하게 존재한다는 것을 알 수 있었다.

3) 상기 2)와 같은 결과로부터 그 원인을 밝히기 위해서 $^2\text{H-NMR}$ 法을 이용하여 mesogen軸의 order parameter를 구하였다. 그 결과를 ether- 및 ester-type와 비교한 결과, carbonate-type의 경우는 methylene基數 n의 奇數와 偶數에 差異가 거의 없다는 것을 알 수 있었다. 이것은 carbonate基의 構造에 의한 것으로 생각할 수 있으며, 이와같은 이유로 因하여 T_{NI} 전이에 따른 熱力學的의量에 있어서의 偶奇性的의 差異가 작은 것으로 사료되어진다.

References

- 1) A. Abe and H. Furuya, *Koubunshi Ronbunshu*, **43**, 247(1986)
- 2) A. Blumstein and O. Thomas, *Macromolecules*, **15**, 1264(1982)
- 3) J. I. Jin, E. J. Cho, S. C. Ryu and R. W. Renz, *Polym. J.*, **18**, 63(1986).
- 4) A. Roviello and A. Sirigu, *Macromol. Chem.*, **183**, 895(1982)
- 5) C. Carfagna, P. Iannelli, A. Roviello and A. Sirigu, *J. Thermal, Anal.*, **30**, 1317(1985)
- 6) J. A. Buglione, A. Roviello and A. Sirigu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **106**, 169(1984).
- 7) A. Abe, *macromolecules*, **17**, 2280(1984)
- 8) J. H. Saunder, R. J. Slocombe and E. E. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3796(1951).
- 9) K. Abe, master's thesis, Tokyo Institute of Technology(1987).
- 10) J. W. Emsley, G. R. Luckhurst and G. N. Shilstone, *Mol. Phys.*, **53**, 1023(1984).
- 11) Taken from the table edited by A. Beguim, J. Billard, F. Bomamy, P. Cuvelier, J. C. Dubois and P. Le Barny, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **115**, 121(1984).
- 12) J. C. Dubois and A. Zann, *J. Physique Colloq.* **37**, C3-35(1976)
- 13) H. Furuya, Master's thesis, Tokyo Institute of Technology(1985).
- 14) R. B. Blumstein, M. D. Poliks, E. M. Stickles, A. Blumstein and F. Volino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **129**, 375(1985).
- 15) K. Abe, H. Furuya and A. Abe, *Polymer Preprints, Japan*, **36**, 4(1987).
- 16) J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, G. N. Shilstone and I. Sage, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters*, **102**, 223(1984)
- 17) A. C. Griffin, S. R. Vaidya, R. S. L. Hung and S. Gorman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters*, **1**, 131(1985).
- 18) H. Toriumi, H. Furuya and A. Abe, *Polymer Journal*, **17**, 895(1985)
- 19) H. Furuya, Doctor's thesis, Tokyo Institute of Technology(1988).
- 20) A. Abe, N. Kimura and M. Nakamura, *Makromol. Chem., Theory Simul.*, **1**, 401(1992)
- 21) J. W. Emsley, K. Hamilton, G. R. Luckhurst, F. Sundholm, B. A. Timimi and D. L. Turner, *Chem. Phys. Letters*, **104**, 136(1984)
- 22) C. J. R. Counsell, J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, H. S. Sachdev, *Mol. Phys.*, **63**, 33(1988)