

콜레스테릴과 아크릴로일 그룹을 지닌 하이드록시프로필 셀룰로오스들의 합성 및 특성

김장훈 · 정승용 · 마영대[†]

단국대학교 고분자공학과

(2002년 9월 14일 접수, 2004년 1월 20일 채택)

Synthesis and Characteristics of Hydroxypropyl Celluloses Containing Cholesteryl and Acryloyl Groups

Jang Hoon Kim, Seung Yong Jeong, and Yung Dae Ma[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,

#8 Hannam-dong, Yongsan-gu, Seoul 140-714, Korea

[†]e-mail : ydma@dankook.ac.kr

(Received September 14, 2002; accepted January 20, 2004)

초록 : 하이드록시프로필 셀룰로오스를 6-콜레스테릴옥시카보닐펜타노일 클로라이드와 반응시켜 에스터화도가 2.25-2.91 범위의 값을 갖는 6-콜레스테릴옥시카보닐펜톡시프로필 셀룰로오스들을 합성하였다. 또한 6-콜레스테릴옥시카보닐펜톡시프로필 셀룰로오스의 아크릴산 에스터들과 액정질서를 지닌 이들의 광가교 필름들을 합성하였다. 미가교와 가교시료들의 열방성 액정의 특성과 아세톤 중에서의 가교시료들의 팽윤거동을 검토하였다. 하이드록시프로필 셀룰로오스는 쌍방성 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 모든 콜레스테릴을 지닌 미가교 시료들은 단방성 콜레스테릭 상을 형성하였다. 6-콜레스테릴옥시카보닐펜타노일 클로라이드는 단방성 스멕틱 상도 형성하였다. 하이드록시프로필 셀룰로오스는 광학 피치 (λ_m)가 온도상승에 의해 증가하는 우측방향의 나선을 형성하는 반면 모든 미가교 유도체들은 λ_m 이 온도상승에 의해 감소하는 좌측방향의 나선들을 형성하였다. 6-콜레스테릴옥시카보닐펜톡시프로필 셀룰로오스와 이의 아크릴산 에스터의 액정 상의 열적 안정성과 동일한 온도에서의 λ_m 의 크기는 에스터화도가 증가함에 따라 감소하였다. 모든 가교 시료들은 6-콜레스테릴옥시카보닐펜톡시프로필 셀룰로오스의 아크릴산 에스터들과 달리 반사색깔을 나타내지 않았으며 액정질서를 지닌 가교젤의 특징적인 이방성 팽윤을 나타냈다.

ABSTRACT : (6-Cholesterylloxycarbonylpentoxypentyl)celluloses (CHPCs) with degree of esterification (DE) ranging from 2.25 to 2.91 were synthesized by reacting hydroxypropyl cellulose with 6-cholesterylloxycarbonylpentanoyl chloride. The acrylic esters of CHPCs (CHPCEs) and their photocrosslinked films with liquid-crystalline order were also synthesized. The thermotropic properties of mesophase for both uncrosslinked and crosslinked samples and the swelling behavior of the crosslinked samples in acetone were investigated. The hydroxypropyl cellulose exhibited an enantiotropic cholesteric phase, while all the uncrosslinked cholesteryl-bearing samples exhibited a monotropic cholesteric phases; the 6-cholesterylloxycarbonylpentanoyl chloride also showed a monotropic smectic phase. The hydroxypropyl cellulose formed a right-handed helix whose optical pitch (λ_m) increases with temperature, whereas all the uncrosslinked derivatives formed left-handed helices whose λ_m 's decreased with temperature. The thermal stability of the mesophase and the magnitude of λ_m at the same temperature for both CHPCs and CHPCEs decreased with increasing DE. All the crosslinked samples, in contrast with CHPCEs, did not display reflection colors but exhibited an anisotropic swelling characteristic of crosslinked gel retaining liquid-crystalline order.

Keywords : hydroxypropyl cellulose, cholesterol, optical pitch, helicoidal sense, anisotropic swelling.

1. 서론

최근 합성 고분자와¹⁻¹⁴ 부분합성 고분자들로부터¹⁵⁻¹⁸ 제

조한 결사슬형 열방성 콜레스테릭 액정에 관한 기초연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구의 주된 목적은 주사슬과 결사슬의 화학구조가 콜레스테릭 액정의

형성능, 열적 안정성, 광학특성, 나선방향 등에 미치는 영향을 규명함과 동시에 콜레스테릭 피치를 조절하여 분리막, 광학필터, 안료와 래커, 디스플레이, 액정배향막, 데이터 저장 등의 소재로서 활용하고자 함에 있다.

결사슬형 콜레스테릭 액정 고분자는 콜레스테릭 액정 저분자와 같이 chiral 성분과 mesogenic 단위의 결합에 의해 얻을 수 있으며 chiral 중심들의 배열특성에 따라 두 그룹으로 대별된다. 첫 번째 그룹은 chiral 중심과 mesogenic 그룹들을 결사슬로 지닌 단일 중합체 혹은 공중합체들을 포함한다. 콜레스테릭은 값이 저렴할 뿐만 아니라 mesogenic 단위 자체가 chiral 그룹을 지니고 있기 때문에 chirality를 지닌 다른 물질들에 비해 콜레스테릭 액정 고분자를 제조하는데 유용한 소재라고 할 수 있다. 따라서, 콜레스테릭 액정의 형성능을 검토하기 위하여 콜레스테릭 유도체들이 결사슬로 도입된 수많은 합성 고분자들이 합성되었다.^{1,2,4-13,19,20} 이들의 결과에 의하면, 콜레스테릭의 알킬에스터를 mesogenic 단위로 지닌 polyacrylates와 polymethacrylates들을^{1,2} 제외한 유연한 주사슬들^{1,2,7-10} 뿐만 아니라 acetylene¹⁹ 혹은 *p*-phenylene terephthalate와²⁰ 같이 강직한 주사슬에 다양한 콜레스테릭 유도체들을 결사슬로 도입시켜 얻은 모든 단일 중합체는 스멕틱 상만을 형성한다. 그러나 콜레스테릭을 지니며 스페이서의 길이를 달리하는 단량체들 및 콜레스테릭 그룹을 지닌 단량체와 네마틱, 스멕틱 혹은 chiral non-mesogenic 단량체들을 이용하여 합성한 공중합체들은 공중합체의 조성에 의존하며 콜레스테릭 액정 상을 형성한다.^{1,2,4-13} 두 번째 그룹은 chiral 중심들이 polypeptides와 같이 강직한 주사슬 혹은 키틴, 키토산, 셀룰로오스 등과 같이 반강직한 주사슬에 존재하는 유도체들을 포함한다. 이들의 고분자가 지닌 주사슬의 특징으로 인하여 길고 유연한 알킬기를 결사슬로 지닌 polypeptides,¹⁴ 키토산¹⁵ 그리고 셀룰로오스¹⁶⁻¹⁸ 유도체들의 대부분은 열방성 콜레스테릭 액정 상을 형성한다.

상기한 다당류들은 천연에서 풍부히 생산되고 있으므로 chirality를 지닌 분자를 분자사슬에 도입하는 것이 요구되는 합성 고분자들에 비해 콜레스테릭 액정 고분자를 제조하는데 유용한 소재라고 할 수 있다. 현재까지 보고된 다당류 유도체들의 열방성 액정에 관한 연구의 대부분은 non-mesogenic 그룹을 결사슬로 지닌 유도체들에 관한 것들이며 mesogenic 그룹을 결사슬로 지닌 유도체들에 관한 것은 기초단계로서 대단히 적다.²¹ 이들의 물질과는 달리, 최근 강직한 mesogenic 주사슬에 유연한 스페이서를 통하여 강직한 mesogenic 그룹을 결사슬에 도입시킴에 의해서도 새로운 구조 및 열적 안정성을 지닌 액정물질들의 합성이 가능함이 보고되었다.^{14,22,23} 이러한 사

실을 고려할 때, 상기한 다당류들에 다양한 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들은 새로운 특성을 지닌 액정 상을 형성할 것으로 기대된다.

Shaikh 등은^{21a} cellulose acetate, ethyl cellulose, starch 및 hydroxyethyl starch에 콜레스테릭 그룹이 도입된 유도체들의 열적 특성을 검토하여 콜레스테릭 그룹의 치환도가 약 0.7~1.3 정도의 값을 갖는 유도체들은 액정 상을 형성함을 보고하였다. 그러나 이들의 연구에는 결사슬에 도입된 콜레스테릭 유도체에 대한 액정의 형성능과 구조 특성 뿐만 아니라 다당류 유도체들의 액정구조가 전혀 검토되어 있지 않다. 따라서, 이들의 결과로부터는 다당류와 결사슬의 화학구조, 치환도 등이 액정의 형성능 및 구조 특성에 미치는 영향에 대한 정보를 얻을 수 없다.

잘 알려져 있는 바와 같이 hydroxypropyl cellulose (HPC)와 이에 알킬기와 같은 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 HPC 유도체들의 대부분은 열방성 콜레스테릭 액정 상을 형성한다. 그러나 이들이 나타내는 콜레스테릭 액정 상의 열 및 구조 특성은 HPC의 분자특성 뿐만 아니라 HPC에 도입된 결사슬의 화학구조, 길이, 치환도 등에 민감하게 의존한다.¹⁷ 이러한 사실은 분자특성을 달리하는 HPC에 cholesterol인 콜레스테릭 그룹을 도입시킴에 의해 새로운 콜레스테릭 액정의 특성을 지닌 물질의 발견이 가능함을 시사한다. 또한 콜레스테릭 그룹을 지닌 HPC 유도체들은 콜레스테릭 제거용의 소재로서의 활용도 가능하리라 기대된다.²⁴ 이러한 관점에서 본 연구에서는 콜레스테릭 액정 상의 특성이 상세히 검토되어 있는 HPC를¹⁷ 6-cholesteryloxycarbonylpentanoyl chloride (CH6C)와 반응시켜서 에스터화도 (DE)를 달리하는 (6-cholesteryloxycarbonylpentoxypentyl)celluloses (CHPCs)와 CHPC의 아크릴산 에스터들 (CHPCEs)을 합성하였다 (Figure 1). 이들의 유도체들의 콜레스테릭 액정 상의 형성능과 특성을 검토함과 동시에 HPC, non-mesogenic 그룹이 도입된 HPC 유도체 그리고 콜레스테릭 그룹을 결사슬로 지닌 합성 고분자들에 관한 종래의 연구결과들과 본 연구결과들을 비교함에 의해 주사슬의 구조가 콜레스테릭 액정 상의 형성능에 미치는 영향과 결사슬의 화학구조와 치환도가 콜레스테릭 액정 상의 열 및 구조 특성에 미치는 영향에 대한 정보를 얻는 것이 본 연구의 첫 번째 목적이다.

최근 콜레스테릭 액정 상이 나타내는 구조를 가교에 의해 고정화시킨 젤이 많은 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다.^{12,13,15,18,21b,25-28} 가교에 널리 이용되고 있는 관능기는 아크릴로일 그룹이라고 할 수 있다.^{12,13,18,21b,26-28} 따라서, CHPCEs를 광가교에 의해 제조한 젤들과 HPC의 아크릴산 에스터로부터 제조한 젤들이¹⁸ 나타내는 액정 및

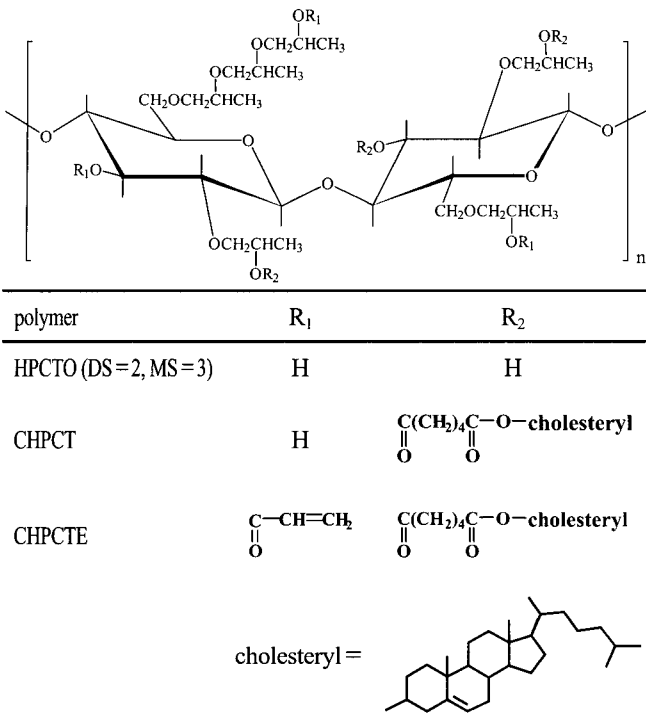


Figure 1. Schematic structures of HPC, CHPC, and CHPCE.

팽윤 특성을 비교, 검토함에 의해 콜레스테릴 그룹이 이들의 특성에 미치는 영향에 대한 정보를 얻는 것이 본 연구의 두 번째 목적이다.

2. 실험

시약 및 재료. CHPC의 합성에는 중합도가 210인 셀룰로오스 (Asahi사)를 이용하여 합성한 하이드록시프로필기의 치환도 (DS)가 2.62 그리고 몰치환도 (MS)가 4.9인 HPC를 이용하였다. 이 시료의 합성법은 전보에¹⁷ 상세히 기술하였다. 콜레스테롤과 adipoyl chloride (ADC; Tokyo Kasei사) 그리고 acryloyl chloride (AC; Aldrich사)은 시판품을 구입하여 그대로 사용하였다. 광개시제인 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA; Aldrich사)은 에탄올을 이용하여 재결정화시켜 반응에 이용하였다. 이 외의 반응 및 생성물의 정제 등에 사용한 용매는 특급 혹은 일급의 시판품을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

분석. FT-IR (ATI-Mattson)는 콜레스테롤, CH6C 그리고 가교시료는 KBr pellet 그리고 CHPC와 CHPCE는 클로로포름 용액을 NaCl 판에 도포, 건조한 필름을 이용하여 측정하였다. 유도체들의 액정의 형성능, 열적 안정성 및 조직 등은 가열판 (Mettler, FT-82)과 온도 조절기 (FT-80)를 부착시킨 편광현미경 (Reichart Co.)의 관찰에 의

해 검토하였다. 시료들의 열적 특성은 가열과 냉각속도를 10 °C/min으로 하여 얻은 differential scanning calorimeter (DSC; Mettler, Model 30)의 열곡선에 의해 검토하였다. 콜레스테릭 액정 상의 광학 피치 (λ_m)와 나선방향은 circular dichroism (CD; JASCO Model J-700)의 스펙트럼에 의해 결정하였다. 시료를 두 장의 slide glass 사이에 넣어 가열판 위에 고정시켜 등방성 액체로의 전이 온도 이상으로 가열하여 제조한 필름상의 시료를 바로 냉각시켜 측정하고자 하는 온도에 방치시켰다. 주어진 온도에 HPC는 약 4 일 그리고 콜레스테릴 그룹을 포함하는 미가교시료들은 액정의 배향속도가 대단히 빠르므로 약 1분간 방치시켜 액정조직을 완전히 배향시켰다. 이와 같이 만든 시료들을 이용하여 전보와¹⁷ 동일한 방법에 의해 CD 측정을 행하였다.

CH6C의 합성. CH6C는 Weidner 등,⁸ Shannon²⁹ 그리고 Lee 등의³⁰ 방법을 참고로 하여 합성하였다. 콜레스테롤 (2.75 g, 7.1 mmol)에 클로로포름 (15 mL)과 피리딘 (1.4 g, 17.7 mmol)을 넣어 교반시켜 균일한 용액을 만들었다. 0 °C로 냉각시킨 용액에 질소기류하에서 클로로포름 (15 mL)/ADC (13 g, 71 mmol)의 혼합용액을 약 30분간에 걸쳐 서서히 적하하였다. 반응물을 상온에서 3시간 동안 교반시킨 다음 15 mL의 클로로포름을 첨가하여 1 N HCl 수용액으로 2-3회 세정하였다. 분별깔때기를 이용하여 회수한 클로로포름 용액층에 포함되어 있는 클로로포름을 증발에 의해 제거하였다. 반응물을 다량의 아세톤에 투입시켜 교반시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액중의 아세톤을 증발시켜 제거하였다. 반응물을 헥세인에 재차 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액중의 헥세인은 증발시켜 제거하였다. 아세톤과 헥세인에 의해 2-3회 반복 처리하여 얻은 얼은 노란색의 생성물을 감압하 상온에서 48시간 건조시켰다.

CHPC의 합성. CHPC는 Malm 등의³¹ 방법을 참고로 하여 합성하였다. 1,4-다이옥산 (20 mL)/피리딘 (5.4 g)의 혼합용액에 1 g의 HPC와 CH6C를 넣어 균일용액을 만들었다. 이 용액을 질소기류하 110 °C에서 18시간 동안 환류시켰다. 반응물을 다량의 물에 주입시켜 침전시켰다. 회수한 침전물을 다량의 메탄올에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액중의 메탄올을 증발시켜 제거하였다. 반응물을 헥세인에 투여하여 여과에 의해 침전물을 회수하였다. 메탄올과 헥세인 처리를 반복하여 얻은 생성물을 감압하 상온에서 48시간 건조시켰다. 유도체들의 DE는 HPC의 anhydroglucose (AHG) 단위의 1 mol에 대한 CH6C의 mol 수를 3, 4, 4.5 혹은 5로 변화시킴으로써 조절하였다. 이하의 기술에 있어서 유도

체들을 CHPC-N (N=1, 2, 3 혹은 4)으로 나타내기로 한다. 예를 들어, CHPC-1과 CHPC-2는 AHG 단위 1 mol 당에 CH6C를 각각 3과 4 mol을 투입하여 합성한 시료를 나타낸다.

CHPCE의 합성. CHPC-N의 AHG단위의 1 mol에 4 mol의 AC를 첨가하여 질소기류하 30 °C에서 6시간 교반시켰다. 반응이 종료된 후, 반응물을 다량의 상온의 물에 침전시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 다량의 헥세인에 넣어 자석교반기로 약 2시간 동안 교반시켰다. 여과에 의해 얻은 용액중의 헥세인은 증발시켜 제거하였다. 물과 헥세인의 처리과정을 2-3회 반복하여 얻은 생성물을 다량의 메탄올에 침전시켜 회수한 생성물을 감압하 상온에서 120시간 건조시켰다. 이하의 기술에 있어서 유도체들을 CHPCE-N (N=1, 2, 3 혹은 4)으로 나타내기로 한다. 예를 들어, CHPCE-1은 CHPC-1과 AC를 반응시켜 얻은 시료를 나타낸다.

가교필름의 제조. CHPCE-N의 1 wt%에 해당되는 DMPA를 메틸렌 클로라이드에 주입시켜 균일한 용액을 제조하였다. 용매의 대부분을 증발시켜 얻은 농축용액을 두 장의 slide glass 사이에 넣어 필름상태로 하였다. 필름의 두께는 유리판의 양끝을 얇은 필름으로 감아서 조절하였다. 모든 CHPCE-N은 약 50 °C 이하의 온도에서 단방성 콜레스테릭 액정 상만을 형성한다 (다음참고). 따라서 시료들을 등방성 액체로의 전이 온도 이상으로 가열한 후 바로 냉각시켜 50 °C에서 약 5일간 방치시켰다. 이와 같이 만든 시료를 전보에¹⁸ 기술한 UV 조사장치를 이용하여 광가교시켰다. 모든 가교필름은 UV 조사시간을 10분으로 하여 합성하였다. 이하의 기술에 있어서 CHPCE-N의 가교필름을 CHPCE-NG로 나타내기로 한다. 예를 들어, CHPCE-1G는 CHPCE-1을 광가교시켜 얻은 시료를 나타낸다.

팽윤도 측정. 두께가 340 μm 그리고 길이와 폭이 1 cm인 CHPCE-NG를 25 °C의 아세톤에 일정시간 동안 침적시켜 회수한 시료의 두께, 길이, 폭 그리고 무게 변화를 전보와^{15,18,25} 동일한 방법에 의해 측정하여 하기의 식으로 정의되는 각종의 팽윤비들을 결정하였다.

$$\Delta S(\%) = (L - L_0) / L_0 \times 100 \quad (1)$$

$$\Delta W(\%) = (W - W_0) / W_0 \times 100 \quad (2)$$

여기서 L 과 L_0 는 각각 용매에 침적시킨 가교젤과 건조젤의 두께, 길이, 혹은 폭을 나타낸다. 이하의 기술에 있어서 길이, 폭, 그리고 두께 방향으로의 ΔS 를 각각 ΔS_L , ΔS_W 그리고 ΔS_T 로 나타내기로 한다. W 와 W_0 는 각

각 침적시킨 젤과 건조젤의 무게를 나타낸다.

3. 결과 및 토론

FT-IR에 의한 유도체들의 확인. Figure 2에 콜레스테롤과 CH6C의 IR 스펙트라를 나타냈다. 콜레스테롤과 달리 CH6C에는 OH (3500 cm^{-1} 부근)의 특성피이크는 사라지고 CH_3 와 CH_2 의 비대칭 (2946 cm^{-1}) 및 대칭 (2869 cm^{-1}) 신축진동과 굽힘진동 (1465, 1378 cm^{-1})에 의한 흡수피이크 이외에 에스터 중의 C=O (1732 cm^{-1})와 C-O (1260, 1173 cm^{-1}) 그리고 C-Cl (699 cm^{-1})의 신축진동에 의한 새로운 특성피이크들이 관찰되는 사실로부터 CH6C가 합성되었음을 알 수 있었다.

Figure 3에 HPC와 CHPC-N의 IR 측정결과를 나타냈다. CHPC-N에는 HPC와 달리 에스터 중의 C=O와 C-O에 의한 새로운 특성피이크들이 관찰되는 사실로부터 CHPC-N이 합성되었음을 알 수 있었다. 한편, HPC의 CH_3 와 CH_2 의 신축진동에 대한 OH의 흡수강도비에 비해 CHPC-N의 경우에는 이들의 상대강도는 AHG단위에 대한 CH6C의 몰수를 증가시켜 합성한 시료일수록 작아지는 경향을 나타낸다. 이러한 사실로부터 DE가 조절된 CHPC-N이 합성되었음을 확인하였다. HPC와 CHPC-N이 나타내는 OH 그리고 CH_3 및 CH_2 의 피이크 최대 강도 값들을 이용하여 전보와¹⁸ 동일한 방법에 의해 평가한 CHPC-N의 DE 값들을 Table 1에 나타냈다.

CHPCE-N의 IR 스펙트라의 예로써 CHPCE-4의 경우를 Figure 4(a)에 나타냈다. CHPC-4와 달리 CHPCE-4의 경우

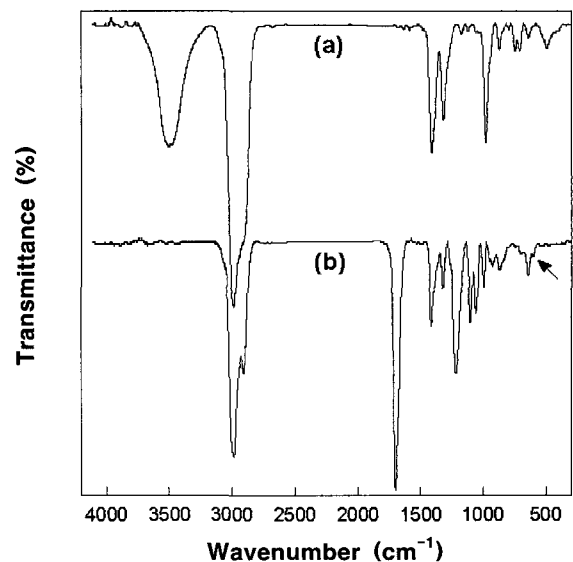


Figure 2. FT-IR spectra of (a) cholesterol and (b) CH6C.

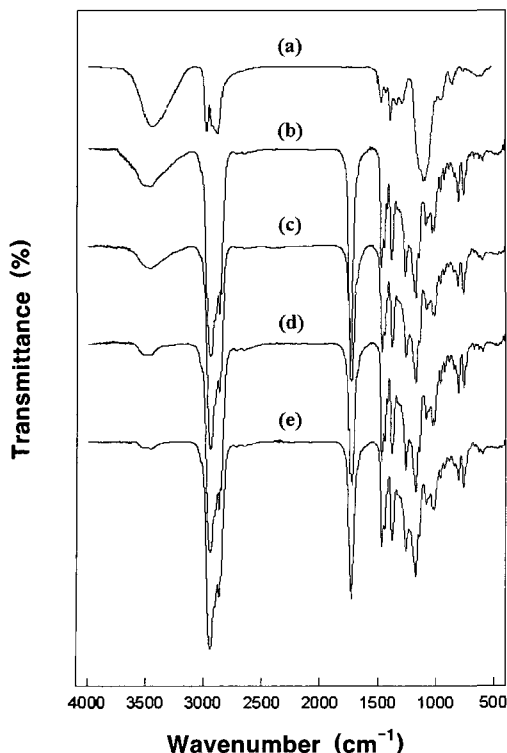


Figure 3. FT-IR spectra of (a) HPC, (b) CHPC-1, (c) CHPC-2, (d) CHPC-3, and (e) CHP C-4.

Table 1. Thermal and Mesophase Properties of HPC, CH6C, CHPC-N, and CHPCE-N^a

sample code	DE ^b	transition temp. in °C ^c						mesophase ^d	helicoideal temp. sense ^e	range ^f
		T _{as}	T _m	T _{cr}	T _{cs}	T _i	T _{ic}			
HPC ^g		<20				145	C	right	25-120	
CH6C			88	35	42	81	S, C	left	43-81	
CHPC-1	2.25		78	33		76	C	left	35-75	
CHPC-2	2.58		76	32		74	C	left	35-70	
CHPC-3	2.85		72	30		71	C	left	35-70	
CHPC-4	2.91		70	27		69	C	left	30-65	
CHPCE-1		<20				60	C	left	25-55	
CHPCE-2		<20				57	C	left	25-55	
CHPCE-3		<20				55	C	left	25-50	
CHPCE-4		<20				52	C	left	25-50	

^aAmong the samples, only HPC exhibited an enantiotropic cholesteric phase and the remainder a monotropic one. ^bDegree of esterification determined by FT-IR measurement. ^cDetermined by DSC measurement and optical polarizing microscopic observation (see text for details). T_{as}: anisotropic liquid-to-solid transition temperature, T_m: melting temperature, T_{cr}: crystallization temperature, T_i: isotropization temperature, T_{ic}: isotropic liquid-to-cholesteric phase transition temperature, T_{cs}: cholesteric-to-smectic phase transition temperature. ^dC: cholesteric, S: smectic. ^eBy CD measurement. ^fTemperature ranges for cholesteric color responses. ^gFrom reference 17.

에는 OH의 특성피이크는 관찰되지 않으며 C=C (1630 cm⁻¹ 부근)에 의한 새로운 피이크가 관찰되었다. 다른 시

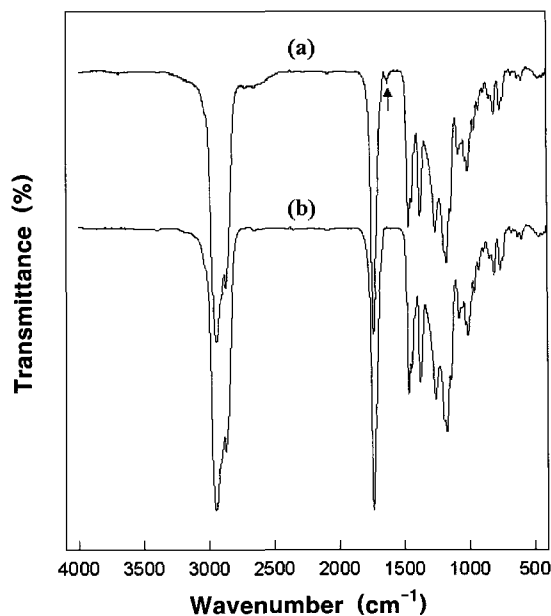


Figure 4. FT-IR spectra of (a) CHPCE-4 and (b) CHPCE-4G.

료들도 동일한 현상을 나타내었다. 이러한 사실로부터 CHPCE-N에 존재하는 OH가 아크릴로일 그룹으로 완전히 치환된 CHPC-N이 생성되었음을 알 수 있었다. Figure 4 (b)에 CHPCE-4G의 IR 스펙트럼을 나타냈다. CHPCE-4 과 달리 CHPCE-4G에는 C=C에 의한 특성피이크가 관찰되지 않는 사실로부터 CHPCE-4에 존재하는 모든 C=C는 가교반응에 참여하였음을 알 수 있었다. 다른 가교 시료들도 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 결과는 동일한 온도에서 DMPA를 첨가하지 않을 경우에 HPC의 아크릴산 에스테르와¹⁸ CHPCE-N의³² 가교에 소요되는 5시간에 비해 대단히 짧으며 DMPA의 소량 첨가에 의해 가교반응은 단시간 내에 종결됨을 의미한다.

유도체들의 액정 형성능 및 열적 특성. CH6C를 가열 하면서 편광현미경에 의해 관찰할 경우, 시료는 액정 상으로 판단되는 조직을 형성하지 않으며 88 °C에서 등방성 액체로 변하였다. 액체상의 시료를 냉각시킬 경우에 관찰되는 조직들을 Figure 5의 (a)~(f)에 나타냈다. 약 43~81 °C의 온도범위에서 시료는 (a)에 나타낸 바와 같은 polygonal focal conic 조직을 형성하였다. 이 조직에 응력을 가할 경우, 시료는 Grandjean 조직 (b)를 형성하며 콜레스테릭 액정 상의 특유한 반사색깔을 나타냈다. 약 39~42 °C의 온도범위에서 시료는 (c)에 나타낸 바와 같은 조직을 형성하며 반사색깔을 나타내지 않았다. 약 37 °C에서 시료는 (d)에 나타낸 바와 같은 스펙트럼 A 상으로 전이 시에 흔히 관찰되는 focal-conic fan과 homeotropic 조직 ((d) 중의 검은 부분)이 공존하는 상을 형성한 후³³

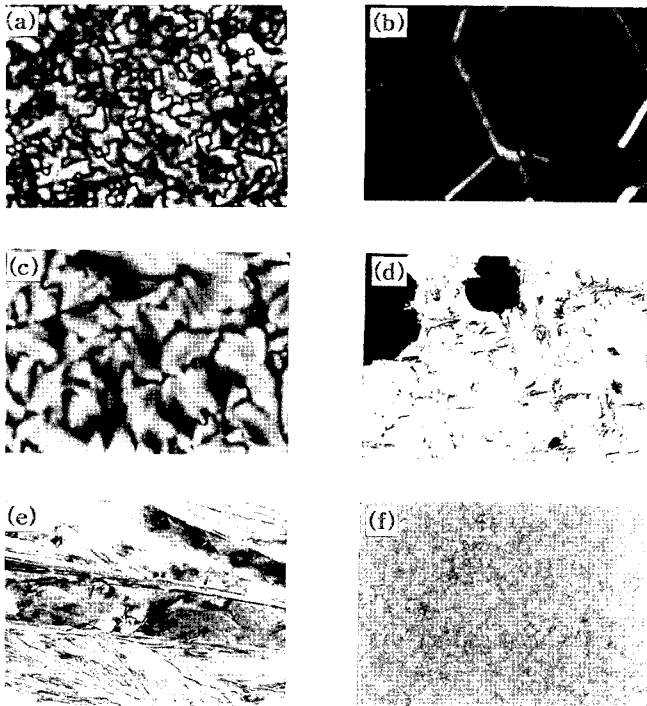


Figure 5. Optical microscopic textures observed on slow cooling from the isotropic state: (a) untreated CH6C at 75 °C, (b) treated CH6C at 75 °C, (c) CH6C at 39 °C, (d) CH6C at 37 °C, (e) CH6C at 34 °C, and (f) CHPCE-2G at 90 °C.

바로 focal-conic fan 조직을 형성하였다. 시료를 더욱 냉각시킬 경우, 약 35 °C에서 결정 (e)화가 일어날 때까지 액정조직에는 변화가 없는 것으로 나타났다. 결정상태의 시료를 재차 가열할 경우에는 등방성 액체로의 변화만이 일어나며 액체상의 시료를 서서히 냉각시킬 경우에는 상기한 (a)~(e) 조직들이 관찰되었다. 한편, 결정화가 일어나기 전의 온도에서 시료를 가열할 경우에는 (a)~(d) 조직들이 냉각 시와 거의 동일한 온도에서 관찰되었다. 이러한 사실들은 CH6C는 단방성 콜레스테릭 액정 상과 스멕틱 상을 형성함을 의미한다.

모든 CHPC-N은 CH6C와 동일하게 시료를 가열 시에는 액정 상을 형성하지 않고 액체 상의 시료를 냉각시킬 경우에는 약 30~70 °C의 온도범위에서 Figure 5의 (a)와 같은 액정 조직을 형성하며 반사색깔을 나타냈다. 그러나 CH6C와 달리 모든 시료들은 약 30 °C 부근에서 결정 (Figure 5(e))을 형성할 때까지 스멕틱 상으로 판단되는 조직은 형성하지 않았다. HPC 자체가 쌍방성 콜레스테릭 액정 상을 형성하는 것과 달리¹⁷ 모든 CHPCE-N도 CHPC-N과 동일하게 단방성 콜레스테릭 액정 상만을 형성하였다. 그러나 CHPCE-N에 비해 CHPCE-N은 낮은 온도범위, 즉 약 25 °C에서 50~60 °C의 범위에서 콜

레스테릭 액정 상을 형성할 뿐만 아니라 결정은 형성하지 않고 약 20 °C 부근에서 고체상으로 변화했다.

상기한 HPC 유도체들과 동일하게 CH6C의 치환도가 약 1.5이상인 셀룰로오스 유도체들 뿐만 아니라 이들의 유도체에 존재하는 OH를 아크릴로일 그룹으로 치환시켜 얻은 유도체들도 단방성 콜레스테릭 액정 상을 형성하는 것으로 보고되어 있다.³² 이들의 결과와는 달리 한 경우를¹² 제외한 유연한 주시슬^{12,7-10} 및 강직한 주시슬에^{19,20} 콜레스테롤 유도체들이 결사슬로 도입된 단독고분자들은 콜레스테릭 액정 상을 형성하지 않으며 유연한 주시슬에 콜레스테롤 유도체들과 다양한 mesogenic 혹은 non-mesogenic 그룹들이 결사슬로 도입된 특성의 조성을 갖는 공중합체들만이 콜레스테릭 액정 상을 형성한다. 이러한 결과들은 크고 강직한 콜레스테릴 그룹들의 chiral 상호작용에 의해 지배되는 나선의 비틀림력은 주시슬과 결사슬의 화학구조, 주시슬과 콜레스테릴 그룹 사이의 스페이스의 길이, mesogenic과 non-mesogenic 그룹의 종류 뿐만 아니라 HPC 유도체들과 달리 셀룰로오스 유도체들의 경우에는 콜레스테릴 그룹의 치환도에도 민감하게 의존함을 시사한다.

CHPCE-2G가 나타내는 복굴절의 강도가 사라지는 온도 이상으로 가열하여 냉각시킬 경우, 시료는 Figure 5(f)에 나타낸 바와 같은 polygonal 조직을 형성하였다. 등방성 젤에서 액정젤의 상태로의 전이 혹은 역으로의 전이는 가역적으로 일어났다. 다른 가교젤들도 동일한 현상을 나타냈다. 가교젤들이 나타내는 액정조직은 CHPCE-N이 나타내는 액정조직 (Figure 5(a))과 판이할 뿐만 아니라 CHPCE-N과 달리 반사색깔도 나타내지 않았다. 한편, HPC의 아크릴산 에스테로부터 제조한 콜레스테릭 젤의 경우에는 가교로 인한 λ_m 의 변화는 거의 없는 것으로 보고되어 있다.¹⁸ 이러한 사실을 고려할 때, 상기한 CHPCE-NG들이 나타내는 현상은 콜레스테릴 그룹에 비해 작고 길이가 짧은 아크릴로일 그룹들이 가교반응을 일으킴에 의해 CHPCE-N 분자들의 나선구조가 현저하게 변화되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 상기한 현상들은 가교가 가능한 관능기의 종류, 관능기와 콜레스테릴 그룹에 도입된 치환기의 화학구조와 길이 등을 변화시킴에 의해 새로운 특성을 지닌 액정젤의 합성이 가능함을 시사한다.^{12,13}

Figure 6의 (a)~(e)에 CH6C와 CHPC-N의 DSC 열곡선들을 나타냈다. CH6C의 경우, 승온 시에는 결정에서 등방성 액체로의 전이 온도 ($T_m=88$ °C)로서 판단되는 열적 변화만이 관찰되는 반면 냉각 시에는 액체상에서 콜레스테릭 액정 상으로의 전이 온도 ($T_{ic}=81$ °C), 콜레스테릭 액정 상에서 스멕틱 상으로의 전이 온도 ($T_{cs}=42$ °C)

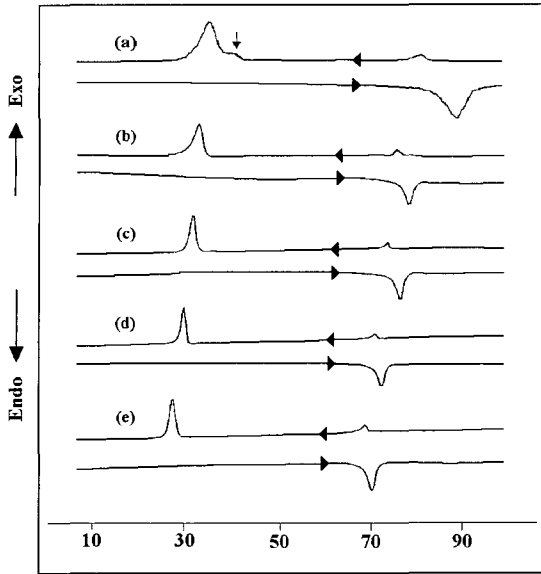


Figure 6. DSC thermograms of (a) CH6C, (b) CHPC-1, (c) CHPC-2, (d) CHPC-3, and (e) CHPC-4.

및 스멕틱 상에서 결정으로의 전이 온도 ($T_{cr}=35\text{ }^{\circ}\text{C}$)로 판단되는 열적 변화가 관찰되었다 (Figure 6(a)). 한편, CHPC-N의 경우에는 T_m , T_{ic} 및 T_{cr} 에 해당되는 열적 변화는 관찰되나 T_{cs} 로 생각되는 열적 변화는 관찰되지 않았다. 이러한 사실로부터도 상기한 편광현미경에 의한 관찰결과를 재확인할 수 있었다. 한편, CHPCE-N의 DSC 열곡선 상에는 T_m , T_{ic} 그리고 T_{cr} 로서 판단되는 현저한 열적 변화가 관찰되지 않았다. HPC와¹⁷ 본 연구에서 합성한 모든 미가교시료들에 대해 DSC 측정 혹은 편광현미경의 관찰에 의해 결정된 상 전이 온도들을 Table 1에 종합하여 나타냈다.

Table 1로부터 알 수 있듯이, HPC가 나타내는 액정 상에서 등방성 액체로의 전이 온도 ($T_i=145\text{ }^{\circ}\text{C}$)는 CHPC-N의 T_{ic} 에 비해 대단히 높다. 이러한 현상은 HPC가 CHPC-N에 비해 셀룰로오스에 도입된 결사슬의 길이가 짧아 결사슬들의 선형성이 상대적으로 강하므로 결사슬간의 van der Waals력 및 OH그룹간의 수소결합이 강하게 작용하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{17,18} 한편, CHPC-N의 T_{ic} 는 DE가 증가할수록 낮아지는 경향을 나타낸다. DE가 증가할수록 결사슬의 평균길이는 길어지며 OH 그룹간 또는 OH와 C=O 그룹간의 수소결합력 그리고 C=O 그룹간의 쌍극자-쌍극자간의 상호작용력은 감소될 것으로 생각된다. 따라서, DE가 증가할수록 분자간력은 약해져 액정상의 열적 안정성이 감소되는 것으로 생각된다.^{17,18} T_{ic} 는 CHPC-N이 CHPCE-N에 비해

높으며 DE가 큰 값을 갖는 CHPC-N으로부터 합성한 CHPCE-N일수록 낮은 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 주로 OH 그룹간의 수소결합력이 사라져 액정상의 열적 안정성이 감소되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

편광현미경의 관찰에 의해 결정된 CHPCE-NG의 T_i 를 Table 2에 나타냈다. 가교젤들의 T_i 는 CHPCE-N의 T_{ic} (Table 1)에 비해 대단히 높으며 가교밀도가 높은 시료일수록 높은 경향을 나타낸다. 이러한 결과는 가교로 인하여 분자운동이 억압되므로 가교밀도가 증가할수록 입체형태 (conformational) 엔트로피가 감소되는 결과로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{15,18,25}

λ_m 의 온도 의존성. 미가교시료들에 대해 온도의 함수로서 얻은 CD 스펙트라의 예로써 HPC, CH6C, CHPC-2 그리고 CHPCE-2의 경우를 Figure 7의 (a)~(d)에 나타냈다. 온도에 무관하게 HPC는 음의 CD 피크를 나타내는 것과는 달리 다른 시료들은 양의 CD 피크를 나타낸다. 모든 CHPC-N과 CHPCE-N은 온도에 무관하게 양의 CD 피크를 나타내는 것으로 나타났다. 이러한 사실은 HPC 자체는 HPC의 알킬에스터와 알킬에테르 유도체들과¹⁷ 동일하게 우측방향의 나선구조를 형성하는 반면 콜레스테릴 그룹을 지닌 모든 시료들은 좌측방향의 나선구조를 형성함을 의미한다. 이러한 사실 및 유연한 주사슬에 콜레스테릴 그룹만이 결사슬로 도입된 단일 중

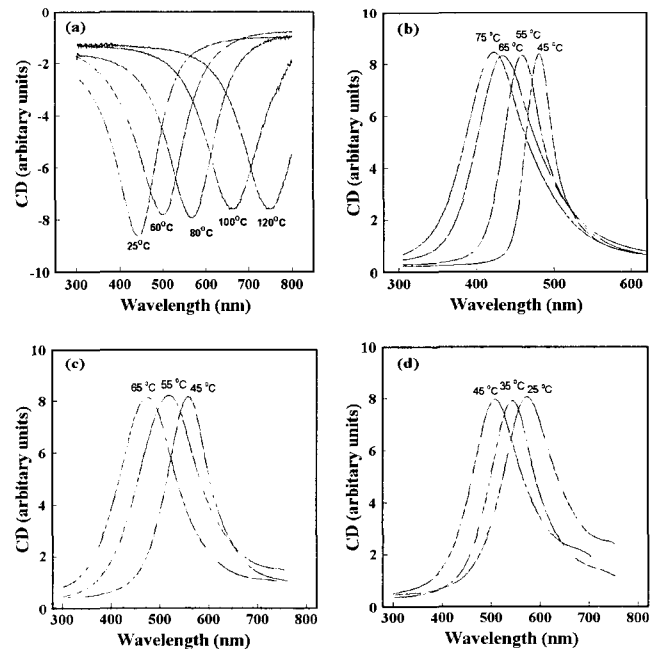


Figure 7. CD spectra of (a) HPC, (b) CH6C, (c) CHPC-2, and (d) CHPCE-2 at different temperatures.

합체³⁴ 혹은 콜레스테릴과 nematogenic 그룹들이 결사슬로 도입된 공중합체들은^{2,35,36} 모두가 좌측방향의 나선구조를 형성하는 사실로부터 판단할 때, CHPC-N과 CHPCE-N의 나선방향은 콜레스테릴 그룹의 고유한 입체구조에 의해 지배되는 것으로 생각된다.

CD 스펙트럼의 최대 반사파장에 의해 결정된 미교가 시료들의 λ_m 은 온도의 함수로 Figure 8에 나타냈다. CHPCE-NG의 λ_m 은 가시광 영역을 벗어나므로 CD 측정에 의해 결정할 수 없었다. HPC의 λ_m 은 온도가 상승함에 따라 증가한다. 동일한 현상이 HPC의 알킬에스터와 알킬에테르 유도체들에 대해서도 보고되어 있다.^{17,18} 이들의 결과와는 달리 CH6C 뿐만 아니라 모든 CHPC-N과 CHPCE-N의 λ_m 은 온도가 상승함에 따라 감소한다. 또한, 콜레스테릴 그룹을 지닌 모든 고분자 시료들이 나타내는 λ_m 이 가시광 영역에 존재하는 온도범위는 HPC에 비해 저온측으로 이동될 뿐만 아니라 CH6C의 경우와 거의 동일하게 대단히 좁아지는 경향을 나타낸다.

콜레스테릭 피치 (p)와 콜레스테릭 액정 상의 평균 굴절률 (n) 그리고 λ_m 간에는 $\lambda_m=np$ 의 관계가 성립한다.³⁷ n 은 약 1.5로서 거의 일정한 값을 가지므로¹⁷ λ_m 의 크기는 p 에 의해 지배된다고 할 수 있다. 한편, pseudonematic 층간의 거리 (D)와 층간의 비틀림각 (q) 그리고 p 간에는 $p=2\pi D/q$ 의 관계가 성립한다. 일반적으로 D 와 q 는 온도에 의존하며 이들의 온도 의존성은 콜레스테릭 액정

상을 형성하는 물질의 종류에 의존한다. 따라서, HPC, CHPC-N 그리고 CHPCE-N이 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 의 크기는 셀룰로오스에 도입된 결사슬의 평균길이와 화학구조의 차이로 인한 D 와 q 의 차이로부터 초래되는 것이라 할 수 있다.

$n=1.5$ 로 가정할 경우, HPC가 40 °C에서 나타내는 p 는 약 310 nm일 것으로 추정된다 (Figure 8). 이러한 사실 및 HPC의 분자직경이 약 10 Å인 사실을 고려할 때,^{18,25} 1 pitch 당 약 310개의 HPC 분자들이 pseudonematic 층을 형성하고 있는 것으로 추정된다. 한편, HPC의 알킬에스터 유도체들과^{18,25} 콜레스테릴의 알킬에스터 유도체를 결사슬로 지닌 폴리메타크릴레이트의³⁸ 주사슬과 주사슬간의 거리는 탄소수가 1개 증가함에 따라 약 1 Å이 증가하는 것으로 보고되어 있다. 또한, 유연한 주사슬 및³⁸ 강직한 주사슬에^{19,20} 결사슬로 도입된 콜레스테릴 그룹의 길이는 약 22 Å인 것으로 보고되어 있다. 따라서, CHPC-N이 40 °C에서 나타내는 q 가 DE에 무관하게 HPC의 q 와 동일하다고 가정할 경우, CHPC-N의 p 는 약 1200 nm정도일 것으로 추정된다. 이와 같이 평가된 p 는 CHPC-N이 40 °C에서 나타내는 p 값들에 비해 약 3배가 크다. 이러한 사실은 HPC와 CHPC-N이 동일한 온도에서 나타내는 p 의 차이에 대한 근본적인 요인은 D 의 증가에 의한 것이 아니고 HPC에 콜레스테릴 그룹이 도입됨에 의해 q 가 급격히 증가하는 사실로부터 초래됨을 의미한다.

HPC의 알킬이소시아네이트들의 주사슬과 주사슬간의 거리는 치환도에 거의 의존하지 않는 것으로 보고되어 있다.³⁹ 한편, poly(γ -benzyl L-glutamate-co- γ -dodecyl L-glutamates)가 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 의 차이는 공중합체의 조성변화에 의한 주사슬과 주사슬간의 거리의 변화에 의한 것이 아니고 주로 q 의 변화에 의해 초래되는 것으로 보고되어 있다.⁴⁰ 이러한 사실들을 고려할 때, CHPC-N에 아크릴로일 그룹이 도입됨에 의해 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 의 크기가 작아지는 사실은 (Figure 8의 (c)와 (d)) D 의 변화보다는 주로 q 의 증가에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

상술한 바와 같이, 온도가 상승함에 따라 HPC의 λ_m 은 증가하며 CHPC-N과 CHPCE-N의 λ_m 은 감소한다. 열팽창에 의한 D 의 증가율 ($d\ln D/dT$)이 약 $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 로서 대단히 작은 사실을 고려할 때,¹⁸ 상기한 현상은 주로 온도상승에 의한 q 의 변화, 즉 HPC의 경우에는 q 의 감소 그리고 CHPC-N과 CHPCE-N의 경우에는 q 의 증가에 의해 초래됨을 시사한다. Figure 8의 (c)와 (d)를 비교함에 의해 알 수 있듯이, CHPC-N과 CHPCE-N이 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율에는 현저한 차이가 없다.

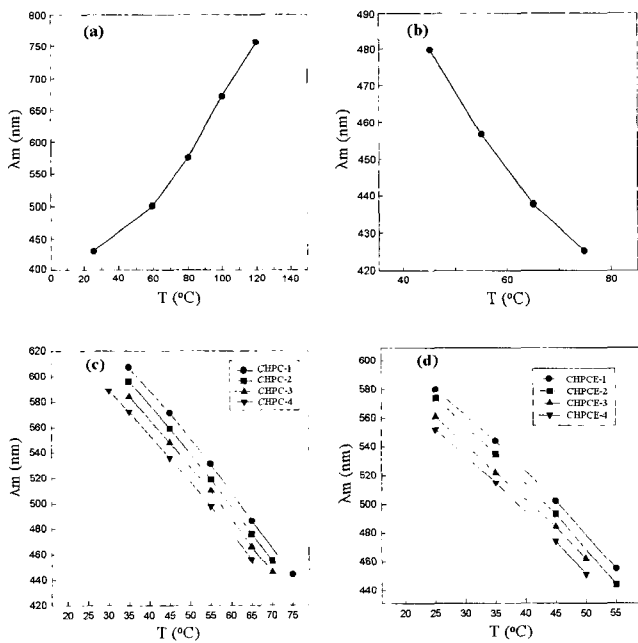


Figure 8. Temperature dependence of the optical pitch (λ_m) for (a) HPC, (b) CH6C, (c) CHPC-N, and (d) CHPCE-N.

이러한 사실은 온도상승에 의한 q 의 증가율은 DE와 아크릴로일 그룹의 함량에 거의 의존하지 않음을 시사한다. λ_m 의 온도 의존성은 결사슬의 화학구조, 결합양식과 치환도 뿐만 아니라 주사슬의 구조, 공중합체의 조성 등의 복잡한 인자들에 의해 민감하게 지배되는 것으로 생각된다.^{3,4,7,17,18,25,40} 따라서, 이 문제에 대한 보다 명확한 해답을 얻기 위하여는 DE, 스페이서의 길이, non-mesogenic 단위 등을 달리하여 합성한 유도체들을 이용하여 D 와 q 의 온도 의존성에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

CHPCE-NG의 팽윤특성. 가교시료들이 아세톤 중에서 나타내는 ΔW 와 팽윤시간의 관계를 Figure 9에 나타냈다. 약 20시간 경과되면 팽윤은 평형에 도달됨을 알 수 있다. 가교필름들이 평형상태에서 나타내는 ΔW 와 ΔS 값들을 Table 2에 종합하여 나타냈다. ΔS 값을 이용하여 다음의 식에 의해 계산되는 체적팽윤비 (ΔV)도 Table 2에 함께 나타냈다.

$$\Delta V(\%) = (V - V_0) / V_0 \times 100 \quad (3)$$

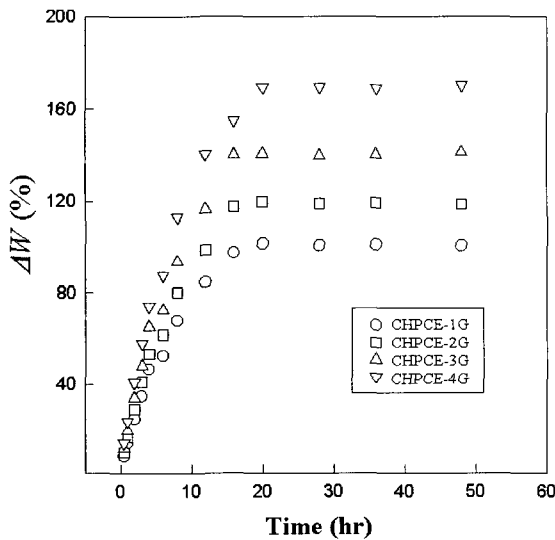


Figure 9. Time dependence of weight swelling ratio, ΔW , for CHPCE-NG in acetone at 25 °C.

Table 2. Thermal and Swelling Properties of CHPCE-NG^a

sample code	T_i^b (°C)	ΔS_L (%)	ΔS_W (%)	ΔS_T (%)	ΔV (%)	ΔW (%)	ρ_g (g/cm ³)
CHPCE-1G	112	42.1	42.4	45.6	195	102	1.51
CHPCE-2G	111	46.7	46.8	50.1	223	120	1.46
CHPCE-3G	108	51.3	51.2	55.2	255	141	1.43
CHPCE-4G	105	57.5	57.6	62.5	303	170	1.40

^aSwelling experiment was carried out in acetone at 25 °C. ^bIsotropization temperature determined by optical polarizing microscopic observation.

여기서 V 와 V_0 는 각각 용매에 침적시켜 평형에 도달된 가교젤과 건조젤의 체적을 나타낸다. $(V - V_0)$ 가 젤 내부로 침투한 아세톤에 의한 체적변화로 가정할 경우, 가교젤의 밀도 (ρ_g)와 아세톤의 밀도 (ρ) 간에는 $\rho_g = (\Delta V / \Delta W) \rho$ 의 관계가 성립한다. 아세톤의 밀도 ($\rho = 0.788$ g/cm³)와 Table 2의 ΔW 와 ΔV 값을 이용하여 계산되는 ρ_g 값을 Table 2의 마지막 행에 나타냈다. 이들의 ρ_g 값과 $\rho_g = W_0 / V_0$ 에 의해 계산한 ρ_g 값은 소수점이하 2자리까지 거의 일치하는 것으로 나타났다. 이러한 사실은 가교젤과 용매의 혼합과정으로 인한 체적변화가 무시된다고 하는 가정은 타당함과 동시에 Table 2에 나타낸 ΔS 값들은 합리적인 값임을 시사한다.

CHPCE-NG의 ρ_g 값은 1.40~1.51 g/cm³ 범위에 있으며 가교밀도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타낸다. 동일한 현상이 콜레스테릭 구조를 가교에 의해 고정화시킨 젤들에 대해서도 보고되어 있다.^{15,18,25} 이러한 결과들은 가교밀도에 무관하게 ρ_g 가 일정하다는 가정 하에⁴¹ ΔW 값으로부터 산출된 ΔV 값에는 커다란 오차를 포함하게 됨을 시사한다.

Table 2로부터 알 수 있듯이, ΔW , ΔV 그리고 ΔS 값들은 ρ_g 값이 증가할수록, 즉 가교밀도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 통상의 고무와 같은 등방성 젤에서 관찰되는 것과 동일하다. 한편, 등방성 젤과는 달리 ΔS_W 와 ΔS_L 은 거의 같은 반면 ΔS_T 는 이들의 값에 비해 약 1.1배가 크다. 이러한 이방성 팽윤현상은 콜레스테릭 젤들에 있어서 흔히 관찰되는 현상으로서,^{15,18,25,42} pseudonematic 층내의 CHPCE 분자간의 가교가 pseudonematic 층간의 CHPCE 분자간의 가교, 즉 피치 방향으로의 가교보다 우선적으로 일어나는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.⁴²

4. 결론

약 20~120 °C의 온도범위에서 콜레스테릭 상의 특유한 반사색깔을 나타내는 HPC와 CH6C를 반응시켜 DE가 조절된 CHPC-N을 합성하였다. 또한, CHPC-N과 AC를 반응시켜 CHPC-N에 존재하는 OH기를 아크릴로일기로 완전히 봉쇄시킨 CHPCE-N을 합성함과 동시에 이들을 광가교시킴으로써 CHPCE-NG를 합성하였다. 시료들의 열 및 광학 특성 그리고 아세톤 중에서의 CHPCE-NG의 팽윤 특성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) HPC는 우측방향의 나선구조를 지니며 λ_m 이 온도상승에 의해 증가하는 쌍방성 콜레스테릭 액정 상을 형성하는 반면 모든 CHPC-N과 CHPCE-N은 CH6C와 동일하게 좌측방향의 나선구조를 지니며 λ_m 이 온도상승에 의

해 감소하는 단방성 콜레스테릭 액정 상을 형성한다. CH6C는 콜레스테릭 액정 상 이외에 단방성 스멕틱 상도 형성한다.

2) HPC와 동일하게 콜레스테릴 그룹을 지닌 모든 미가교시료들은 콜레스테릭 액정 상의 특징적인 반사색깔을 나타낸다. 그러나 HPC에 비해 CHPC-N과 CHPCE-N들이 나타내는 콜레스테릭 액정 상의 열적 안정성은 낮아질 뿐만 아니라 콜레스테릭 액정 상을 형성하는 온도범위도 좁아진다.

3) CHPC-N이 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 은 DE가 증가하면 감소한다. CHPCE-N이 콜레스테릭 액정 상을 형성하는 온도구간은 CHPC-N에 비해 저온측으로 이동된다. 또한 DE가 동일할 경우, 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 은 CHPCE가 CHPC에 비해 작은 경향을 나타낸다. 그러나 CHPC-N과 CHPCE-N들이 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율에는 현저한 차이가 없다.

4) CHPCE-NG는 CHPCE-N과 달리 반사색깔을 나타내지 않았다. 이러한 사실은 콜레스테릴 그룹에 비해 작고 길이가 짧은 아크릴로일 그룹들이 가교반응을 일으킴에 의해 CHPCE-N 분자들이 형성하는 나선구조에 현저한 변화가 일어남을 시사한다.

5) CHPCE-NG의 밀도는 통상의 등방성 젤과 동일하게 가교밀도가 증가할수록 증가한다. 그러나 CHPCE-NG는 등방성 젤과 달리 이방성의 팽윤현상을 나타낸다. 이러한 사실로부터 CHPCE 분자들간에 2차원적인 가교가 우선적으로 일어남을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 2002년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

References

1. V. P. Shibaev and Ya. S. Freidzon, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B. McArdle, Editor, Chapman and Hall, New York, Chap. 9, p 260 (1989).
2. Ya. S. Freidzon and V. P. Shibaev, *Liquid-Crystal Polymers*, N. A. Plate, Editor, Penum Press, New York, Chap. 7, p 251 (1993).
3. T. Mihara, K. Nomura, K. Funaki, and N. Koide, *Polym. J.*, **29**, 309 (1997).
4. A. Yu. Borovsky, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, **26**, 1749 (1999).
5. A. Yu. Borovsky, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, **25**, 679 (1998).
6. A. Yu. Borovsky, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, **27**, 57 (2000).
7. S. Weidner, D. Wolff, and J. Springer, *Liq. Cryst.*, **20**, 587

- (1996).
8. S. Weidner, D. Wolff, and J. Springer, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1337 (1996).
9. S. Weidner, D. Wolff, and J. Springer, *Liq. Cryst.*, **22**, 193 (1997).
10. H. Hattori and T. Uryu, *J. Polym. Sci., Part A; Polym. Chem.*, **38**, 887 (2000).
11. U. Singh, C. Hunte, and H. Gleeson, *Liq. Cryst.*, **28**, 697 (2001).
12. T. Pfeuffer, D. Hanft, and P. Strohriegl, *Liq. Cryst.*, **29**, 1555 (2002).
13. A. Stohr and P. Strohriegl, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 783 (1998).
14. H. Kosho, Y. Tanaka, T. Ichizuka, S. Kawauchi, and J. Watanabe, *Polym. J.*, **31**, 199 (1999).
15. Y.-D. Ma and K.-H. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 418 (2000).
16. T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995).
17. S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer(Korea)*, **25**, 279 (2001).
18. S.-Y. Jeong, J.-H. Choi, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **26**, 523 (2002).
19. S. Koltzenbrug, F. Stelzer, and O. Nuyken, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 821 (1999).
20. S.-W. Cha, J.-I. Jin, D.-C. Kim, and W.-C. Zin, *Macromolecules*, **34**, 5342 (2001).
21. (a) V. A. E. Shaikh, N. N. Maldar, S. V. Lonikar, C. R. Rajan, and S. Ponrathnam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 195 (1998). (b) M. Mu and R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2055 (2000). (c) C. Wu, Y. Huang, and S. Chen, *Polym. Bull.*, **48**, 33 (2002). (d) G. Ungar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **396**, 155 (2003).
22. V. Percec, A. D. Asandei, D. H. Hill, and D. Crawford, *Macromolecules*, **32**, 2597 (1999).
23. (a) J. Stumpe, T. Fisher, and H. Menzel, *Macromolecules*, **29**, 2831 (1996). (b) J.-W. Lee, J.-I. Jin, B.-W. Jo, J.-S. Kim, W.-C. Zin, and Y.-S. Kang, *Acta Polym.*, **50**, 399 (1999). (c) J. Watanabe and T. Tominaga, *Macromolecules*, **26**, 4032 (1993).
24. M. Yalpani, *Chem. Ind.*, Feb. **5**, 85 (1996).
25. K.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **25**, 545 (2001).
26. S.-T. Kim and H. Finkelman, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 429 (2001).
27. F. Brandenburger, B. Matthes, K. Seifert, and P. Strohriegl, *Liq. Cryst.*, **28**, 1035 (2001).
28. G. Maxein, S. Mayer, and R. Zentel, *Macromolecules*, **32**, 5747 (1999).
29. P. J. Shannon, *Macromolecules*, **16**, 1677 (1983).
30. J.-W. Lee, J.-I. Jin, M. F. Achard, and F. Hardouin, *Liq. Cryst.*, **28**, 663 (2001).
31. C. J. Malm, J. W. Mench, D. L. Kendall, and G. D. Hiatt, *Ind.*

- Eng. Chem.*, **43**, 684 (1951).
32. J.-H. Kim, M. Sc. dissertation, Dankook University, 2000.
 33. C. Noel, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B. McArdle, Editor, Chapman and Hall, New York, Chap. 6, p 159 (1989).
 34. N. A. Plate, *Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals*, Plenum Press, New York, Chap. 4, p 197 (1987).
 35. H. Finkelmann and G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1**, 31 (1980).
 36. M. L. Tsai and S. H. Chen, *Macromolecules*, **23**, 1908 (1990).
 37. H. de Vries, *Acta Crystallogr.*, **4**, 219 (1951).
 38. T. Yamaguchi, T. Asada, H. Hayashi, and N. Nakamura, *Macromolecules*, **22**, 1141, (1989).
 39. J. L. Lee, E. M. Pearce, and T. K. Kwei, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1033 (1998).
 40. J. Watanabe, M. Goto, and T. Nagase, *Macromolecules*, **20**, 298 (1987).
 41. S. Suto and M. Yoshinaka, *J. Mater. Sci.*, **8**, 4644 (1993).
 42. S. Suto and K. Suzuki, *Polymer*, **38**, 391 (1997).