

6-[4-(4'-(니트로페닐아조)펜옥시카보닐)]펜타노화 다당류들의 합성과 열방성 액정 거동

정승용 · 마영대[†]

단국대학교 고분자공학과

(2006년 8월 10일 접수, 2006년 12월 1일 채택)

Synthesis and Thermotropic Liquid Crystalline Behaviors of 6-[4-(4'-(nitrophenylazo)phenoxy)]pentanoated Polysaccharides

Seung Yong Jeong and Yung Dae Ma[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,

Hannam-ro, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea

(Received August 10, 2006; accepted December 1, 2006)

초록 : 셀룰로오스, 아밀로오스, 키토산, 키틴, 알긴산, 풀루란 또는 아밀로펙틴을 6-[4-(4'-(니트로페닐아조) 펜옥시)]펜타노일 클로라이드(NA6C)와 반응시켜 전치환 또는 거의 전치환 6-[4-(4'-(니트로페닐아조) 펜옥시카보닐)]펜타노화 다당류 유도체들을 합성함과 동시에 이들의 열방성 액정의 거동들을 검토하였다. NA6C의 경우와 같이, 모든 다당류 유도체들은 단방성 네마틱 상들을 형성하였다. 이러한 사실은 다당류 유도체들의 액정 구조는 다당류 골격에 의해 결정되는 것이 아니고 mesogenic 결사슬 그룹들에 의해 결정됨을 시사한다. 이것이 셀룰로오스 유도체들을 제외한 다당류 유도체들이 열방성 네마틱 상을 형성한다고 하는 최초의 보고이다. 다당류 유도체들에 있어서 관찰되는 네마틱 상들의 열적 안정성과 질서도는 아조벤젠 그룹들을 유연한 스페이서를 통하여 유연한 혹은 강직한 골격들에 도입시켜 얻은 고분자들에 대해 보고된 결과들과 현저히 다르다. 이들의 결과를 주사슬과 결사슬의 배열 그리고 주사슬의 유연성의 차이와 관련하여서 검토하였다.

Abstract : Fully or nearly fully 6-[4-(4'-(nitrophenylazo)phenoxy)]pentanoated polysaccharide derivatives were synthesized by reacting cellulose, amylose, chitosan, chitin, alginic acid, pullulan or amylopectin with 6-[4-(4'-(nitrophenylazo)phenoxy)]pentanoyl chloride (NA6C) and their thermotropic liquid crystalline behaviors were investigated. Like in the case of NA6C, all the polysaccharide derivatives formed monotropic nematic phases, suggesting that the mesophase structure of the polysaccharide derivatives is determined by the mesogenic side groups and not by the polysaccharide backbone. This is the first report of polysaccharide derivatives, except cellulose derivative, that form thermotropic nematic phases. The thermal stability and degree of order of the nematic phases observed for polysaccharide derivatives were significantly different from those reported for the polymers in which the azobenzene groups are attached to flexible or rigid backbones through flexible spacers. The results were discussed in terms of the difference in the arrangement of the main and side chains and the flexibility of the main chain.

Keywords : polysaccharides, nitroazobenzene, combined-type liquid crystalline, nematic phase, semi-flexible backbone.

서 론

시판품의 히드록시프로필 셀룰로오스가 유방성 콜레스테릭 상을 형성한다는 사실이¹ 주된 계기가 되어 지난 약 30년간 히드록시프로필 셀룰로오스와 셀룰로오스에 알킬기와 같은 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 많은 유도체들의 열방성 액정 특성이 검토되었다.² 이들의 결과에 의하면 셀룰로오스 사슬의 반강직성에 의해 형

성되는 액정 상의 열적 안정성과 구조특성은 non-mesogenic 그룹의 화학구조, 결합양식, 치환도 등에 민감하게 의존한다. 이러한 사실 및 아밀로오스, 키틴 그리고 키토산 유도체들은 액정 상을 형성하기에 충분한 강직성을 지니고 있는 사실을^{2b} 고려할 때, 천연에서 풍부히 생산되고 있는 셀룰로오스 이외의 다른 다당류들에 다양한 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들의 열적 특성을 검토함에 의해 새로운 특성을 지닌 액정물질의 발견 및 다당류의 화학구조가 액정 상의 형성능과 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 가능하리라 생각된다. 그러나 이러한 관점에서 수행된 연

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ydma@dankook.ac.kr

구는 대단히 적을 뿐만 아니라 키토산 유도체들에 한정되어 있다.^{2b,d}

Reck와 Ringsdorf에³ 의해 주사슬과 결사슬이 mesogenic 그룹들로 구성된 복합형 액정 고분자들의 특성은 주사슬과 결사슬의 협동효과에 의해 지배되므로 결사슬형 액정 고분자들의 특성과 판이한 사실이 보고된 이래 지난 약 20년간 많은 복합형 액정 고분자들의 특성이 보고되었다.⁴ 이들의 연구결과에 의하면 복합형 액정 고분자의 열적 안정성, 구조특성, 액정 상을 형성하는 온도범위 등은 주사슬과 결사슬의 화학구조와 결합양식, 스페이서의 화학구조와 길이 등에 민감하게 의존한다. 이러한 사실들을 고려할 때, 다당류에 다양한 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들은 새로운 특성을 지닌 열방성 액정 상을 형성할 것으로 생각된다. 최근 본 연구진은 에스터화도(DE)가 약 2.1 이상인 히드록시프로필 셀룰로오스와⁵ 히드록시프로필 키토산의⁶ 6-cholesteryloxycarbonylpentanoic acid 에스터들 그리고 DE가 3 또는 거의 3인 셀룰로오스, 아밀로오스, 키틴, 키토산, 알긴산, 풀루란 그리고 아밀로펙틴의 8-cholesteryloxycarbonylheptanoic acid 에스터들의⁷ 열방성 액정 특성을 보고하였다. 아밀로펙틴 유도체를 제외한 모든 유도체들은 광학피치가 가시광 파장영역에 존재하며 온도상승에 의해 감소하는 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 아밀로펙틴 유도체는 광학피치가 가시광 파장영역을 벗어나는 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성한다. 이러한 사실은 DE가 3 혹은 거의 3인 상기한 다당류와 다당류 유도체들의 알킬 에스터들이 나타내는 액정 상의 형성능 또는 구조특성과 판이하며^{2,7} 콜레스테릭 그룹을 지닌 다당류 유도체들의 콜레스테릭 상의 특징은 다당류의 구조보다는 주로 cholesterologen인 결사슬에 도입된 콜레스테릭 그룹에 의해 지배됨을 시사한다.

아조벤젠 화합물은 비교적 합성이 용이할 뿐만 아니라 mesogenic이며 광이성화 속도가 대단히 빠른 특징을 지니고 있다.⁸ 이러한 사실이 주된 요인이 되어 아조벤젠 그룹을 지닌 많은 결사슬형,^{4a,8} 주사슬형^{4a,9-13} 그리고 복합형^{4a,b,4e-h,4j-m} 액정 고분자들의 열적 특성이 보고되었다. 이들의 연구의 주된 목적은 주사슬과 결사슬의 화학구조와 주사슬과 결사슬의 결합양식이 액정의 구조 특성, 안전성, 광학 특성 등에 미치는 영향을 검토함과 동시에 광 스위치, 정보기록, 액정 배향막, Langmuir-Blodgett 필름, 발광 등의 소재로서 활용하고자 함에 있다.^{4l,8,14-16} 이들의 합성 고분자들의 연구결과에 비해 아조벤젠 그룹을 지닌 다당류 유도체들의 특성에 관한 연구는 기초단계로서 대단히 적을 뿐만 아니라¹⁷ [4-(phenylazo)phenyl]carbamoylated amylose를^{17ab} 제외하고는 모두가 셀룰로오스 유도체에 한정되어 있다. 더욱이 액정 특성이 검토된 예는 대단히 적을 뿐만 아니라^{17a-d} 에틸셀룰로오스의 4-methoxyazobenzene-4'-oxyacetic acid 에스터를^{17d} 제외하고는 유방성 액정에 관한 것들이다.

다당류와 결사슬 mesogenic 그룹의 화학구조, 주사슬과 결사슬의 결합양식, 스페이서의 화학구조와 길이 등이 액정 상의 형성능과 특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 본 연구자들은 체계적인 연구를 진행중에 있다. 이러한 궁극적인 목적을 달성하기 위한 일환으로서 본 연구에서는 셀룰로오스, 아밀로오스, 키틴, 키토산, 알긴산, 풀루란 또는 아밀로펙틴을 6-[4-(4'-(nitrophenylazo)phenoxy)]pentanoyl chloride와 반응시켜 얻은 DE가 3 혹은 거의 3인

유도체들을 합성함과 동시에 이들의 열적 특성을 검토하였다. 본 연구결과와 아조벤젠 그룹을 지닌 결사슬형 그리고 복합형 액정 고분자들의 액정 특성에 대한 종래의 연구결과와 비교함에 의해 주사슬과 결사슬의 화학구조, 결사슬의 결합양식, 치환도 등이 액정 상의 형성능, 구조 특성, 열적 안정성 등에 미치는 영향에 대한 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다.

실 험

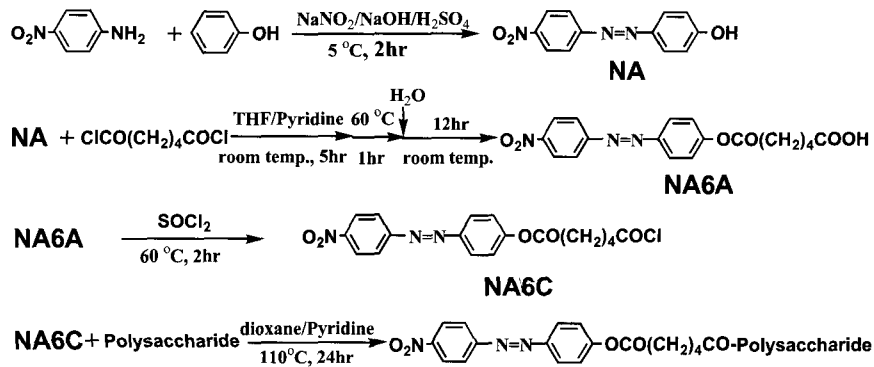
시약. 셀룰로오스(Asahi사, Avicel PH 101, MW=3.36×10⁴), 키토산(Katokichi사, 10B, 탈아세틸화도=100%), 아밀로오스(SIGMA사), 알긴산(Aldrich사, MW=4.8~18.6×10⁴), 풀루란(Hayashibara Biochemical Laboratory사, MW=1.0×10⁵), 키틴(Tokyo Kasei사) 그리고 아밀로펙틴(Tokyo Kasei사)은 시판품을 구입하여 감압하 80 °C에서 48시간 건조하여 반응에 이용하였다. 테트라하이드로퓨란(THF)은 시판품을 증류하여 반응에 이용하였다. Phenol(Aldrich사), 4-nitroaniline(Aldrich사), sodium nitrite(Aldrich사), adipoyl chloride(Tokyo Kasei사), thionyl chloride(Tokyo Kasei사) 및 이외의 반응 및 생성물의 정제에 사용한 시약과 용매는 특급 또는 일급의 시판품을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

분석. FTIR(ATI-Mattson) 스펙트라는 KBr pellet법으로 측정하여 얻었다. ¹H-NMR(200 MHz, Gemmi-2000) 스펙트라는 tetramethylsilane(TMS)를 기준물질로 하여 시료들의 CDCl₃ 용액(5 wt%)을 상온에서 측정하여 얻었다. 유도체들의 액정의 형성능, 열적 안정성 및 조직 등은 기열판(Mettler, FT-82)과 온도 조절기(FT-80)를 부착시킨 편광현미경(Reichert Co.)의 관찰과 가열과 냉각 속도를 5 °C/min으로 하여 얻은 differential scanning calorimeter(DSC; Mettler, Model 30)의 열곡선에 의해 검토하였다. 유도체들의 열적 안정성은 질소기류하에서 가열 속도를 5 °C/min으로 하여 thermogravimetric analyzer(TGA; Mettler, Model TG-50)에 의해 얻은 열곡선에 의해 검토하였다.

합성. 아조화합물과 아조화합물을 지닌 다당류 유도체들의 합성 과정을 Scheme 1에 나타냈다. 각 유도체들의 상세한 합성과정은 하기와 같다.

4-[(4'-(Nitrophenyl)azo)]phenol(NA) : 문헌에¹⁸ 보고된 합성법을 참고로 하여 NA를 합성하였다. 50% H₂SO₄ 수용액(50 mL)에 4-nitroaniline(13.8 g, 0.1 mol)을 첨가하여 제조한 용액에 NaNO₂(6.9 g, 0.1 mol)/H₂O(50 mL) 용액을 반응온도가 5 °C 이상이 되지 않도록 서서히 적가하였다. 동일한 온도하에서 반응물에 NaOH(8.0 g, 0.2 mol)/H₂O(80 mL) 수용액에 phenol(9.4 g, 0.1 mol)을 첨가하여 제조한 용액을 서서히 적가하였다. 적가가 종료된후 반응물을 상온하에서 2시간 교반시켰다. 반응물을 물에 주입시킨후 용액을 5%의 HCl 수용액에 의해 중화시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 diethyl ether에 재침전시켰다. 물과 diethyl ether에 의해 반복처리하여 얻은 빨간색의 생성물을 감압하 60 °C에서 48시간 건조시켰다.

6-[4-(4'-(Nitrophenylazo)phenoxy)]pentanoic acid(NA6A) : Cholesteryloxycarbonylalkanoic acid의 합성에 제안된 방법¹⁹ 참



Scheme 1. Synthetic route of azobenzene-containing polysaccharide derivatives.

고로하여 NA6A를 합성하였다. Adipoyl chloride(18.3 g, 0.1 mol)/THF(10 mL)/피리딘(2 mL)의 용액에 NA(2.45 g, 0.01 mol)/THF(10 mL) 용액을 적가하여 상온에서 5시간 교반시킨 후, 반응온도를 60 °C로 상승시켜 1시간 동안 교반시켰다. 상온으로 냉각시킨 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 12시간 동안 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 다량의 메탄올에 재침전시켰다. 물과 메탄올로 반복처리하여 회수한 반응물을 아세톤에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액중의 아세톤은 증발시켜 제거하였다. 아세톤으로 반복처리하여 얻은 오렌지색의 생성물을 감압하 60 °C에서 48시간 건조시켰다.

6-[4-(4'-(Nitrophenylazo)phenoxy)]pentanoyl chloride(NA6C) : NA6A(4 g, 0.01 mol)에 thionyl chloride(2.4 g, 0.02 mol)와 dimethylformamide 2~3 방울을 첨가하여 60 °C에서 2시간 동안 교반시켰다. 반응물중에 포함되어있는 용매와 미반응 thionyl chloride는 감압하 60 °C에서 증발시켜 제거한 후, 반응물을 헥세인에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액중의 헥세인은 증발시켜 제거하였다. 헥세인으로 반복처리하여 얻은 오렌지색의 생성물을 감압하 상온에서 48시간 건조시켰다.

6-[4-(4'-(Nitrophenylazo)phenoxy)carbonyl]pentanoated polysaccharides : 다당류 유도체들은 NA6C와 다당류를 1,4-다이옥산/피리딘의 혼합용액중에서 반응시켜 합성하였다. 예를 들어 셀룰로오스 유도체는 다음과 같이 합성하였다. 셀룰로오스(1.19 g, anhydroglucose 단위당의 OH=0.022 mol)와 NA6C(12.85 g, 0.033 mol)를 다이옥산(20 mL)/피리딘(5.4 g)의 혼합용액에 첨가하여 110 °C에서 24시간 환류시켰다. 반응물을 다량의 물에 주입시켜 회수한 침전물을 석유에테르에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액 중의 석유에테르는 증발시켜 제거하였다. 물과 석유에테르로 반복처리하여 얻은 생성물을 에틸아세테이트에 침전시켰다. 회수한 노란색의 침전물을 감압하 60 °C에서 48시간 건조시켰다. 다른 다당류 유도체들의 DE도 3 혹은 거의 3으로 조절하기 위하여 다당류의 환골격당에 존재하는 OH의 mol 수(키토산의 경우는 OH와 NH₂의 mol수 그리고 키틴의 경우에는 OH와 NH의 mol수)에 대해 1.5배의 mol수에 해당하는 NA6C를 첨가하여 다당류 유도체들을 합성하였다. 이하의 기술에 있어서 셀룰로오스, 아밀로오스, 키토산, 키틴, 알긴산, 풀루란 그리고 아밀로

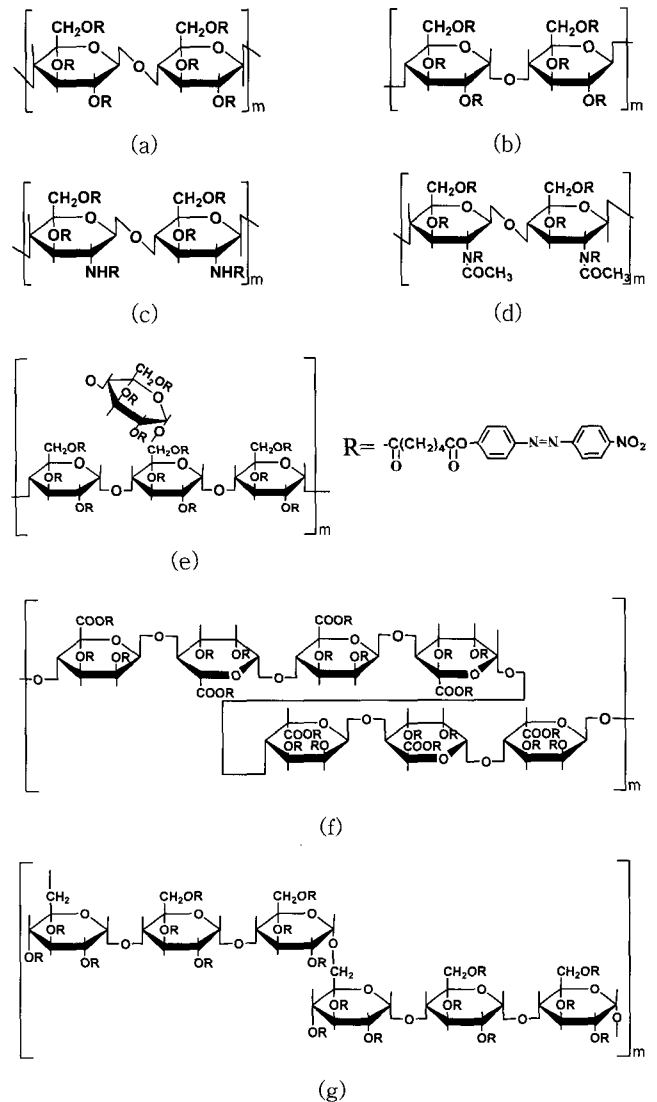


Figure 1. Chemical structures of (a) NACE, (b) NAAM, (c) NACTO, (d) NACT, (e) NAAL, (f) NAPU, and (g) NAPU.

펙틴 유도체들을 각각 NACE, NAAM, NACTO, NACT, NAAL, NAPU 그리고 NAAP로 나타내기로 한다(Figure 1).

결과 및 토론

생성물의 확인. Figure 2에 NA, NA6A 그리고 NA6C의 FTIR 스펙트라를 나타냈다. NA에는 OH(3421 cm^{-1}), 방향족중의 CH($-N$)(3115 cm^{-1})와 C=C($1605, 1586\text{ cm}^{-1}$)의 신축진동 그리고 CH($875, 857\text{ cm}^{-1}$)의 굽힘진동 뿐만 아니라 N=N(1375 cm^{-1})와 NO₂($1526, 1344\text{ cm}^{-1}$)의 신축진동에 의한 피크들도 관찰되었다. NA6A와 NA6C의 경우들에 있어서는 OH에 의한 피크는 관찰되지 않고 CH($-N$)($3111\sim 3110\text{ cm}^{-1}$), C=C($1605\sim 1603, 1590\sim 1589\text{ cm}^{-1}$), NO₂($1525\sim 1524, 1348\sim 1346\text{ cm}^{-1}$) 그리고 지방족 중의 CH의 신축진동($2950\sim 2948\text{ cm}^{-1}$)과 굽힘진동($1465\sim 1462, 1375\sim 1370\text{ cm}^{-1}$)에 의한 새로운 피크들이 관찰되었다. 그러나 NA6A에는 carboxyl 그룹 중의 OH($3460\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 부근)와 C=O(1726 cm^{-1}), 에스터 중의 C=O(1752 cm^{-1}) 및 C-O($1273, 1219\text{ cm}^{-1}$)에 의한 피크들이 관찰되는 반면 NA6C에는 carboxyl 그룹에 의한 피크들(OH와 C=O)은 관찰되지 않고 에스터 그룹 중의 C=O(1754 cm^{-1})와 C-O($1275, 1234\text{ cm}^{-1}$) 그리고 C-Cl(712 cm^{-1})의 신축진동에 의한 새로운 특성 피크가 관찰되었다. 이러한 사실로부터 NA, NA6A 그리고 NA6C가 합성되었음을 알 수 있었다.

다당류와 다당류 유도체들의 FTIR 스펙트라의 예로서 키토산, 키틴, 알긴산, 풀루란 그리고 이들의 유도체의 경우를 Figure 3의 (a)~(h)에 나타냈다. 키토산(a)에는 OH(3500 cm^{-1} 부근)와 NH₂($1630\sim 1600\text{ cm}^{-1}$)에 의한 피크들이 관찰되는 반면 NACTO(b)에는 OH와 NH₂의 피크는 관찰되지 않고 NH(3354 cm^{-1}), CH($-N$)(3110 cm^{-1}), CH($2947, 2869\text{ cm}^{-1}$), 에스터 중의 C=O(1753 cm^{-1}), C=O($-NH$)(1634 cm^{-1}), C=C(1589 cm^{-1}), N=N(1381 cm^{-1}) 그리고 NO₂($1525, 1347\text{ cm}^{-1}$)에 의한 신축진동 및 NH(1521 cm^{-1}), 지방족 중의 CH($1456, 1375\text{ cm}^{-1}$)와 방향족 중의 CH(862 cm^{-1}) 그리고 C-O($1263, 1175\text{ cm}^{-1}$)의 굽힘진동에 의한 피크들이 관찰되었다. 키틴(c)에는 amide II(1540 cm^{-1}), amide III(1363 cm^{-1}) 그리고 amide I($1640, 1620\text{ cm}^{-1}$)에 의한 피크들이 관찰되었다. 이러한 사실은 NACT의 합성에 이용된 키틴은 α -키틴임을 의미한다.²⁰ NACT(d)에는 OH와 NH에 의한 피크들은 관찰되지 않고 CH($2946, 2864,$

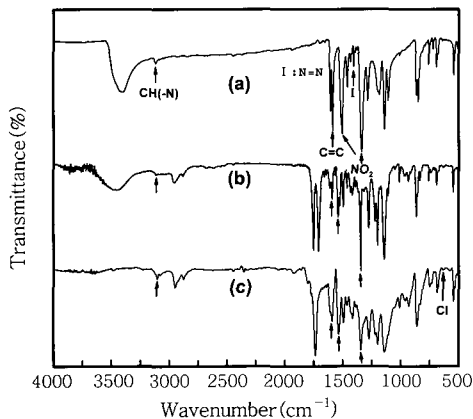


Figure 2. FTIR spectra of (a) NA, (b) NA6A, and (c) NA6C.

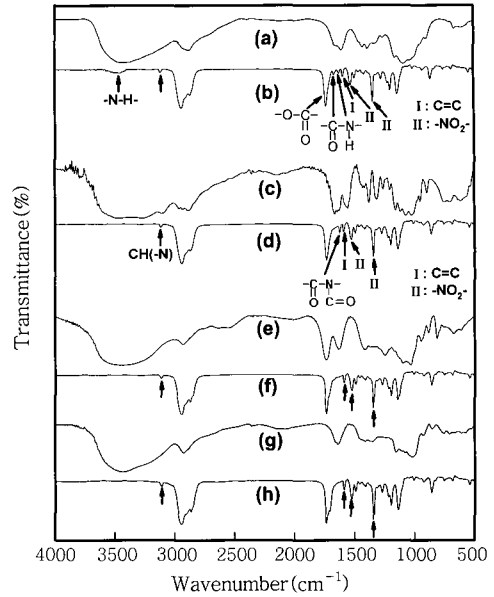


Figure 3. FTIR spectra of (a) chitosan, (b) NACTO, (c) chitin, (d) NACT, (e) alginic acid, (f) NAAL, (g) pullulan, and (h) NAPU.

$1452, 1378, 863\text{ cm}^{-1}$), CH($-N$)(3109 cm^{-1}), C=C(1591 cm^{-1}), 에스터 중의 C=O(1754 cm^{-1})와 C-O($1264, 1176\text{ cm}^{-1}$), NO₂($1527, 1345\text{ cm}^{-1}$), N=N(1382 cm^{-1}) 그리고 *N*-acetyl 그룹 중의 C=O(1638 cm^{-1})에 의한 피크들이 관찰되었다. 알긴산(e)에는 carboxyl 그룹 중의 OH($3400\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 범위)와 C=O(1701 cm^{-1})에 의한 피크들이 관찰되는 반면 NAAL(f)에는 carboxyl 그룹에 의한 특성피크들은 관찰되지 않고 CH($-NH$)(3112 cm^{-1}), CH($2943, 2872, 1454, 1372, 875\text{ cm}^{-1}$), N=N(1383 cm^{-1}), C=C(1589 cm^{-1}), NO₂($1525, 1346\text{ cm}^{-1}$) 그리고 에스터 중의 C=O(1753 cm^{-1})와 C-O($1258, 1179\text{ cm}^{-1}$)에 의한 피크들이 관찰되었다. 풀루란(g)와 달리 NAPU(h)에는 OH 피크가 관찰되지 않고 CH($-NH$), N=N, C=O, C-O, NO₂ 등에 의한 새로운 피크들이 관찰되었다. 다른 다당류 유도체들도 NAPU와 동일한 FTIR 스펙트라를 나타냈다. 이러한 사실은 본 실험의 조건하에서는 다당류에 존재하는 모든 OH에는 치환반응이 일어나며 키토산의 경우에는 NH₂ 중의 한 곳만 그리고 키틴의 경우에는 acetyl 그룹으로의 치환반응은 일어나지 않고 NH에만 치환반응이 일어남을 의미한다.

¹H-NMR 스펙트라의 예로서 NACE, NACT 그리고 NACTO의 경우를 NA6C와 함께 Figure 4에 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 NA6C 중의 CH₂(4H), -OCOCH₂(4H)와 방향족중의 수소(8H)가 각각 0.7~1.4, 1.8~2.7 그리고 7.2~8.4 ppm에서^{17dh} 관찰되었다. 그러나 NA6C와 달리 다당류 유도체들에 있어서는 다당류 고리 중의 수소에 기인한 피크들이 3.4~4.2 ppm부근에서²¹ 관찰될 뿐만 아니라 NACTO의 경우에는 glucosamine 중의 NH(5.7 ppm)에⁶ 의한 피크도 관찰되었다. 한편, NACT 중의 -COCH₃(2.04~2.08 ppm)와²² NACTO 중의 -NHCOCH₂의^{21a} 수소에 기인한 피크들(2.05~2.40 ppm)은 -OCOCH₂에 의한 피크와 중복

되어 나타났다. 다른 다당류 유도체들도 CHCE와 동일한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라를 나타냈다. FTIR과 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과들을 종합하여 판단할 때, 본 연구에서 합성한 다당류 유도체들의 DE는 3 혹은 거의 3(NAPU와 NAAP의 경우)인 것으로 생각된다.

열적 특성. 결정 상태의 NA를 가열하면서 편광현미경에 의해 관

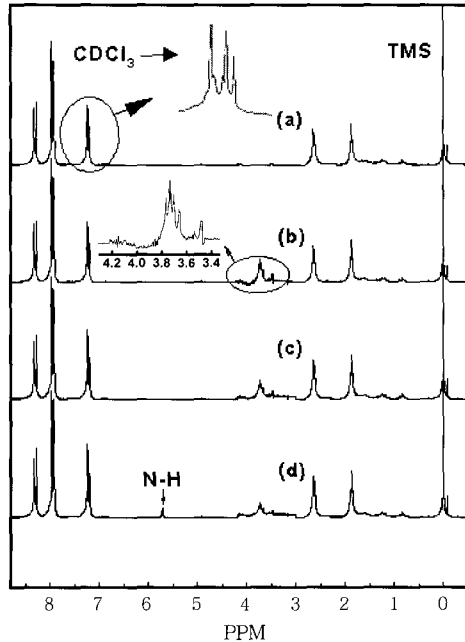


Figure 4. $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) NA6C, (b) NACE, (c) NACTO, and (d) NACT.

찰할 경우, 시료는 약 220 $^{\circ}\text{C}$ 에서 용융되어 등방성 액체 상으로 변하였다. 액체 상태의 시료를 냉각시킬 경우에도 시료는 액정 상으로 판단되는 조직을 형성하지 않고 약 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 결정 상을 형성하였다. NA6A와 NA6C가 나타내는 광학 조직들을 Figure 5의 (a)~(f)에 나타냈다. NA6A를 가열할 경우, 시료는 액정 상으로 판단되는 조직은 형성하지 않고((a) 참고) 약 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 용융되어 액체 상을 형성하였다. 한편, 액체 상태의 시료를 냉각시킬 경우에는 시료는 약 146 $^{\circ}\text{C}$ 에서 droplet 조직(b)을 형성하며 이들이 합쳐져 약 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 네마틱 상의 특징적인 Schlieren 조직(c)을 형성하였다. 더욱 냉각시킬 경우, 조직(c)은 약 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 결정 상(d)로 변하였다. NA6A와 동일하게 NA6C를 가열할 경우에는 약 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 결정의 용융으로 판단되는 조직변화만이 관찰되는 반면 액체 상의 시료를 냉각시킬 경우에는 시료는 약 113 $^{\circ}\text{C}$ 에서 droplet 조직(e) 그리고 약 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 Schlieren 조직(f)을 형성하였다. 더욱 냉각시킬 경우, 조직(f)은 약 27 $^{\circ}\text{C}$ 에서 결정 상((d) 참고)으로 변하였다. 이러한 사실들은 Liu와 Yang²³의 해 보고된 바와 같이 NA는 액정 상을 형성하지 않는 반면 NA6A와 NA6C는 단방성 네마틱 상만을 형성함을 의미하며 니트로아조벤젠 유도체들의 액정 형성능은 아조벤젠 그룹에 도입된 알킬기의 길이에 민감하게 의존함을 시사한다.

다당류 유도체들을 가열할 경우, 모든 시료들은 약 185~198 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 용융되어 액체 상을 형성하였다. 액체 상의 시료들을 냉각시킬 경우에 관찰되는 광학 조직들을 Figure 6에 나타냈다. NACE는 약 178, 167 그리고 115 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 droplet(a), Schlieren(b) 그리고 결정 조직(c)을 형성하였다. NACE와 동일하게 NACT도 약 179, 168 그리고 109 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 droplet(d),

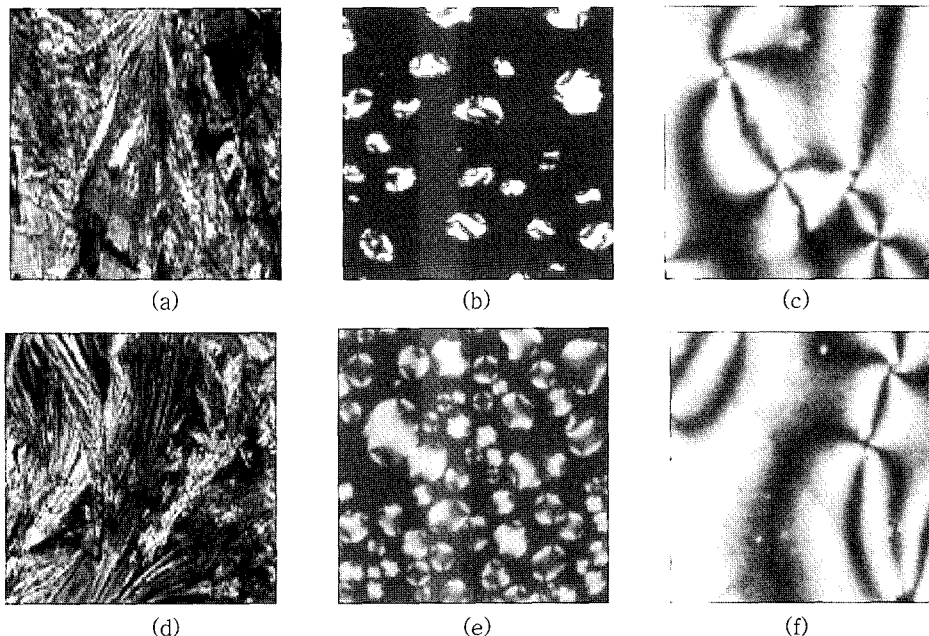


Figure 5. Optical micrographs of NA6A and NA6C: (a) heated NA6A at 145 $^{\circ}\text{C}$; (b) NA6A cooled from the isotropic state to 146 $^{\circ}\text{C}$ (droplet texture); (c) step-cooled sample (b) to 135 $^{\circ}\text{C}$ (Schlieren texture); (d) step-cooled sample (c) to 100 $^{\circ}\text{C}$ (crystalline); (e) NA6C cooled from the isotropic state to 113 $^{\circ}\text{C}$ (droplet texture); (f) step-cooled sample (e) to 100 $^{\circ}\text{C}$ (Schlieren texture).

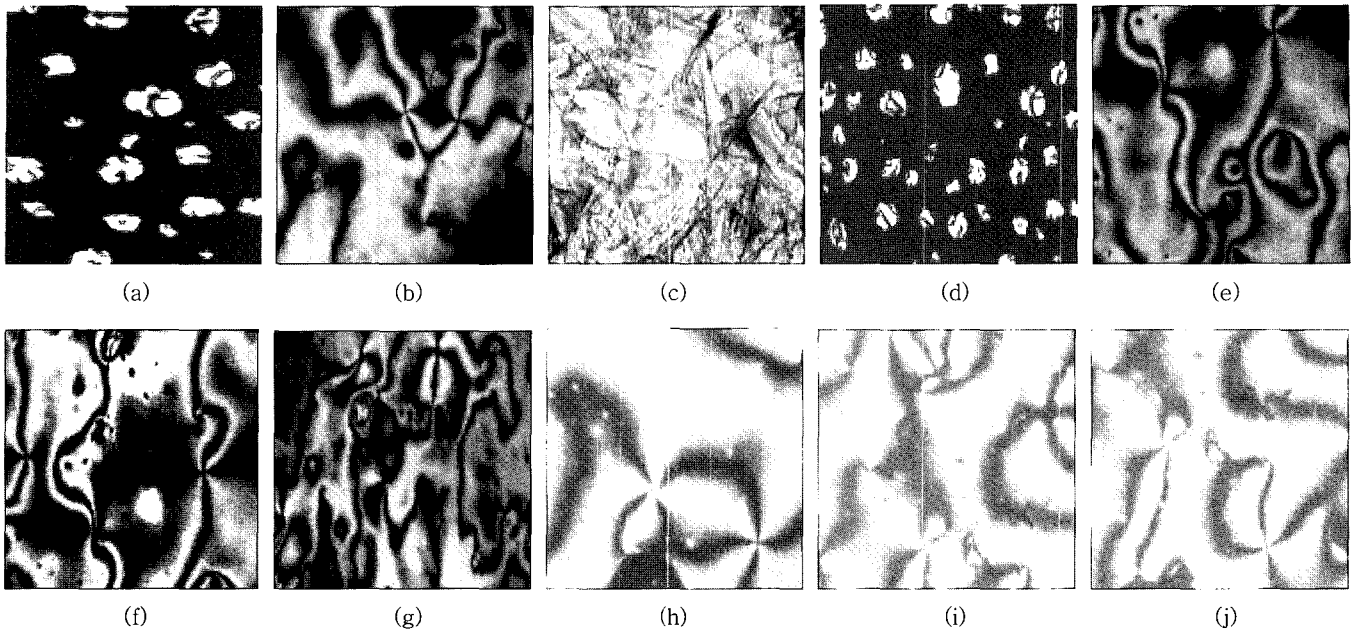


Figure 6. Optical textures observed for the polysaccharide derivatives on slow cooling from the isotropic phase: (a) NACE at 178 °C (droplet texture); (b) NACE at 167 °C (Schlieren texture); (c) NACE at 115 °C (crystalline); (d) NACT at 179 °C (droplet texture); (e) NACT at 168 °C (Schlieren texture); (f) NAAP at 165 °C (Schlieren texture); (g) NAPU at 160 °C (Schlieren texture); (h) NAAL at 170 °C (Schlieren texture); (i) NACTO at 175 °C (Schlieren texture); (j) NAAM at 168 °C (Schlieren texture).

Schlieren(e) 그리고 결정 조직((c) 참고)들을 형성하였다. 다른 다당류 유도체들에 있어서도 droplet 조직과 Schlieren 조직들((f) ~ (j))이 관찰되었다. 이러한 사실들에 의해 모든 다당류 유도체들은 단방성 네마틱 상만을 형성함을 알 수 있었다. 이것이 tri-O- α -naphthylmethyl cellulose와²⁴ 히드록시프로필 셀룰로오스의 dodecyl과 octadecyl isocyanates와²⁵ 같은 셀룰로오스 유도체를 제외한 다른 다당류 유도체들이 열방성 네마틱 상을 형성한다고 하는 최초의 보고이다.

Figure 6의 (b)와 (e)~(j)로부터 알 수 있듯이, 모든 다당류 유도체들은 결사슬형 액정 고분자들에서²⁶ 흔히 관찰되는 2개 또는 4개의 brush를 지닌 Schlieren 조직만을 형성하며 주사슬형 또는 강직한 주사슬에 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 고분자들에서^{26,27} 관찰되는 6개 또는 8개의 brush를 지닌 Schlieren 조직을 형성하지 않았다. 이러한 사실은 다당류 주사슬이 고차의 Schlieren 조직을 형성할 수 있을 정도의 충분한 강직성을 지니고 있지 않은 사실에²⁸ 의해 초래되는 것으로 생각된다.

DE=3인 셀룰로오스의 알킬 에스터들은 칼럼 상을 형성하는 반면^{2a} DE=3인 아밀로오스, 알긴산 그리고 아밀로펙틴의 알킬 에스터들은 열방성 액정 상을 형성하지 않는다.²⁹ 한편, DE=3 또는 DE=3인 셀룰로오스, 아밀로오스, 키틴, 키토산, 알긴산, 풀루란 그리고 아밀로펙틴의 8-cholesteryloxycarbonylpentanoic acid 에스터들의 액정 구조는 콜레스테릴 그룹의 특성에 지배되어 단방성 콜레스테릭 상을 형성한다.⁷ 이러한 사실 및 본 연구에서 합성한 모든 다당류 유도체들이 NA6C와 동일하게 단방성 네마틱 상을 형성하는 사실은 강직한 mesogenic 그룹을 지닌 다당류 유도체들의 액

정의 형성능과 구조는 유연한 non-mesogenic 그룹을 지닌 다당류 유도체들과 달리 다당류의 화학구조보다는 결사슬 mesogenic 그룹의 특징에 의해 지배됨을 시사한다. NACE가 네마틱 상을 형성하는 것과 달리 에테르화도가 2.1인 에틸셀룰로오스를 이용하여 합성한 DE=0.9인 4-methoxyazobenzene-4'-oxyacetic acid 에스터는 콜레스테릭 상을 형성하는 것으로 추정 보고되어 있다.^{17d} 이러한 사실들은 다당류 유도체들의 액정 특성은 non-mesogenic과 mesogenic 그룹의 화학구조와 조성, 스페이서의 화학구조, 주사슬과 결사슬의 결합양식 등에 민감하게 의존함을 시사한다.

Figure 7의 (a)~(j)에 NA, NA6A, NA6C 그리고 다당류 유도체들의 DSC 열곡선들을 나타냈다. NA(a)의 경우, 가열시에는 결정의 용융온도($T_m=220$ °C)로서 판단되는 흡열피크 그리고 냉각시에는 결정화 온도($T_c=165$ °C)로서 판단되는 발열피크만이 관찰되었다. NA6A(b)와 NA6C(c)를 가열할 경우에도 NA의 경우와 동일하게 NA6A의 $T_m=150$ °C 그리고 NA6C의 $T_m=120$ °C로서 판단되는 커다란 흡열피크만이 관찰되었다. 한편, NA6A를 냉각시킬 경우에는 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도($T_N=147$ °C)로서 판단되는 작은 발열피크와 네마틱 상에서 결정 상으로의 전이온도($T_{NK}=101$ °C)로서 판단되는 커다란 발열피크가 관찰되었다. NA6C를 냉각시킬 경우에도 $T_N=113$ °C 그리고 $T_{NK}=27$ °C로서 판단되는 피크들이 관찰되었다. 다당류 유도체들((d)~(j))을 가열할 경우에도 T_m 으로 판단되는 커다란 흡열피크들만이 185~198 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 한편, 냉각시에는 T_N 으로 판단되는 작은 발열피크가 175~190 °C 그리고 T_{NK} 로 판단되는 커다란 발열피크가 97~115 °C의 온도범위에서 관찰되었다.

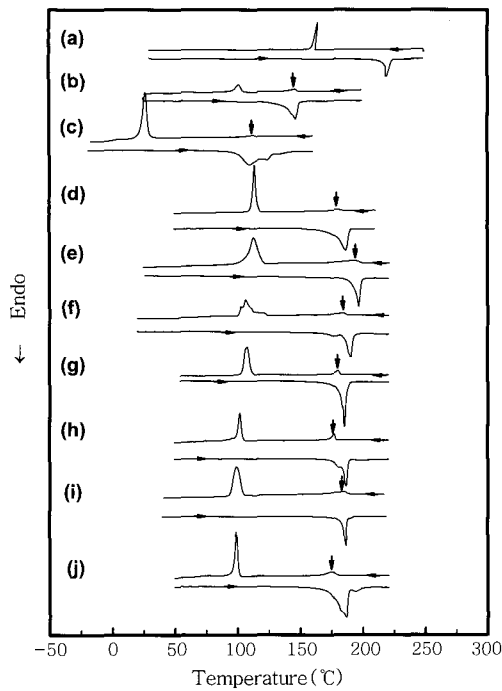


Figure 7. DSC thermograms of (a) NA, (b) NA6A, (c) NA6C, (d) NACE, (e) NACTO, (f) NACT, (g) NAAM, (h) NAAP, (i) NAAL, and (j) NAPU.

이러한 사실들은 상기한 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다.

열방성 액정 상은 가열에 의해 형성되므로 유도체들의 열적 안정성이 대단히 중요하다. NA6A, NA6C 그리고 다당류 유도체들의 TGA 열곡선들을 Figure 8에 나타냈다. 에스터 중의 C-O 그룹은 약 210~220 °C의 온도범위에서 열분해를 일으키는 사실을^{7,30c} 고려할 때, NA6C 그리고 NA6C를 제외한 모든 시료들이 각각 약 160 °C 그리고 약 210~220 °C의 온도범위에서 열분해를 일으키는 사실은 약 160 °C에서 C-Cl 그룹 그리고 약 210~220 °C의 온도범위에서 C-O 그룹의 열분해 결과에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 다당류 자체들,^{20a,31} -N=N-^{4h} 그리고 -CH₂-^{4h}는 각각 약 270, 315 그리고 395 °C에서 열분해를 일으키기 시작하는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실 및 nitroazophenyl 그룹을 결사술로 지닌 고분자들은 약 320 °C에서 열분해를 일으키기 시작하는 사실을^{23,32} 고려할 때, 약 270 °C에서 다당류 골격의 열분해 그리고 약 310 °C 이상의 온도에서 -N=N-, -NO₂-, -CH₂- 등의 열분해가 일어나는 것으로 생각된다.

DSC와 TGA의 열곡선들에 의해 결정된 NA, NA6A, NA6C 그리고 다당류 유도체들의 상 전이온도들과 엔탈피 변화값들을 Table 1에 종합하여 나타냈다. NA6A의 T_m 과 T_{IN} 은 NA6C의 T_m 과 T_{IN} 에 비해 약 30 °C가 높을 뿐만 아니라 Table 1에 나타낸 T_{IN} 에서의 엔탈피 변화값들을 이용하여 계산되는 NA6A의 mol당 엔트로피 변화값($\Delta S=5.7$ J/k·mol)은 NA6C의 mol당 엔트로피 변화값($\Delta S=1.4$ J/k·mol)에 비해 약 4배가 큰 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 주로 NA6A 중의 OH 그룹들간에 작용하는 수소결합력

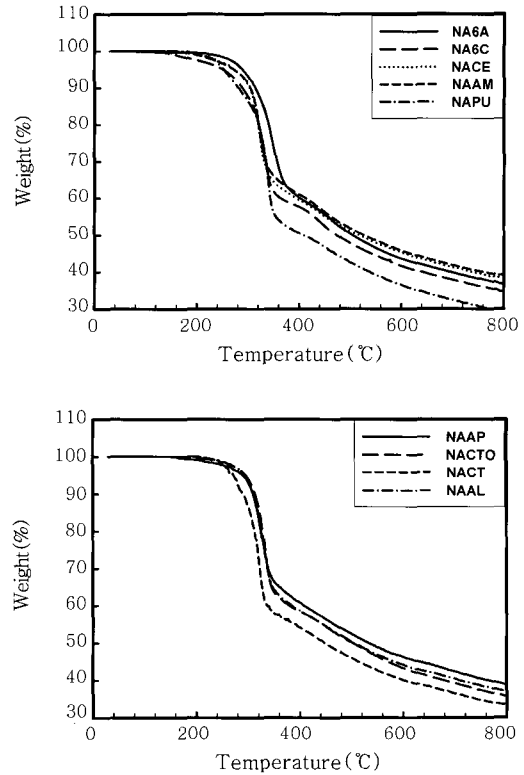


Figure 8. TGA thermograms of the samples recorded under a nitrogen atmosphere at the heating rate of 5 °C/min.

Table 1. Thermal and Mesophase Properties of NA6A, NA6C, and the Polysaccharide Derivatives

Sample code	Transition temperatures(°C) and corresponding enthalpy changes [J/g] ^a				
	DE ^b	Heating		Cooling	
		T_m	T_d^c	T_{IN}	T_{NK}
NA6A		150[78.2]	260	147[4.70]	101[21.6]
NA6C		120[55.2]	190	113[1.40]	27[22.5]
NACE	3	185[68.2]	270	180[4.27]	115[35.6]
NAAM	3	186[77.5]	270	182[4.32]	110[32.5]
NACTO	~3	198[82.3]	285	190[5.72]	115[29.4]
NACT	~3	190[67.4]	270	180[4.58]	109[41.7]
NAAL	3	187[75.6]	280	183[5.01]	99[48.5]
NAPU	~2.83	185[79.7]	265	175[4.27]	97[49.3]
NAAP	~3	185[89.5]	270	178[4.85]	105[46.2]

^aDetermined by DSC and TGA measurements. T_m : melting temperature, T_{IN} : isotropic liquid-to-nematic phase transition temperature, T_{NK} : nematic phase-to-crystalline phase transition temperature. Square brackets indicate the enthalpy values. ^bDegree of esterification(DE) determined by FTIR and ¹H-NMR measurements. The DE of NAPU was estimated on the assumption that pulluran is comprised of 1→6→ α -D maltotriose repeating unit. ^{28b} ^cTemperature at which 5% weight loss occurred.

에 의해 NA6A가 NA6C에 비해 네마틱 상의 열적 안정성과 질서도가 증가하는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 콜레스테릴 그룹에 도입된 알킬기 중의 메틸렌 그룹의 수가 동일할 경우, cholesterol oxycarbonylalkanoic acid의 경우가 cholesteryloxy-

carbonylalkanoic chloride에 비해 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도가 대단히 높을 뿐만 아니라 전이온도에서의 엔트로피 변화도 대단히 큰 사실도³⁰ 상기의 예측을 지지한다.

다당류 유도체들이 나타내는 $T_N=175\sim 190$ °C는 폴리아크릴레이트와 폴리메타크릴레이트³³ 그리고 다른 유연한 주사슬들에³⁴ 아조벤젠 유도체를 도입시켜 얻은 단독 중합체들 또는 아조벤젠 유도체와 다른 mesogenic 또는 non-mesogenic 그룹들을 도입시켜 얻은 공중합체들이 나타내는 T_N (혹은 네마틱 상에서 액체 상으로의 전이온도 T_N)은 $75\sim 155$ °C에 비해 높은 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 주로 주사슬이 강직할수록 배향되어 있는 주사슬의 입체형태 엔트로피(conformational entropy)를 증가시켜 무배향 상태(액체 상태)로 하기 위하여는 많은 에너지, 즉 높은 온도가 요구되는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{2a,4d,7,30c} 다당류들의 T_N 이 분자들간의 에너지적 상호작용만에 의해 지배되는 NA6A와 NA6C의 T_N 에 비해 높은 사실(Table 1) 및 강직한 주사슬에 아조벤젠 유도체들을 도입시켜 얻은 복합형 고분자들이 형성하는 네마틱 상은 액체상으로 전이하기 전에 약 $290\sim 330$ °C의 온도범위에서 열분해를 일으키는 사실도^{46h} 상기의 예측을 지지한다. 다당류 자체의 강직성은 다당류의 화학구조에 의존하며 셀룰로오스는 아밀로오스에 비해 강직한 것으로 알려져 있다.²⁸ 그러나 셀룰로오스와 아밀로오스의 tricarbanilates의 강직성은 거의 동일한 것으로 보고되어 있다.³⁵ 이러한 사실을 고려할 때, 다당류 유도체들의 강직성에는 커다란 차이가 없을 것으로 생각된다. 이러한 예측이 타당하며 다당류 유도체들의 DE는 3 또는 거의 3인 사실을 고려할 때, NACTO의 T_N 이 다른 다당류 유도체들의 T_N 에 비해 $7\sim 15$ °C가 높은 사실은 주로 NACTO중에 존재하는 C=O와 NH 그룹간의 수소결합력에 의해 액정 상이 안정되는 사실에 초래되는 것으로 생각된다.^{2a,7} 한편, 다른 다당류들에 있어서의 T_N 의 차이($1\sim 8$ °C)는 주로 다당류의 화학구조와 DE의 차이에 기인한 분자들의 충전구조의 차이로 인한 van der Waals력 및 C=O 그룹간의 쌍극자-쌍극자간력의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

Table 1에 나타난 T_N 에서의 엔탈피 변화값들을 이용하여 평가되는 다당류 유도체들의 반복 환구조 mol당의 엔트로피 변화값들($\Delta S=11.1\sim 15.1$ J/k · mol-ring skeleton)은 유연한 주사슬에 다양한 아조벤젠 유도체들을 도입시켜 얻은 결사슬형 고분자들이 T_N (혹은 T_N)에서 나타내는 엔트로피 변화값들($\Delta S\approx 2\sim 5$ J/k · mol)에^{33i-y} 비해 약 2~7배가 큰 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 주사슬의 강직성이 증가함에 따라 네마틱 상의 질서도는 증가함을 시사한다. 네마틱 상에서의 주사슬과 결사슬의 배향상태는 주사슬의 강직성에 의존하며 결사슬형 고분자의 경우에는 주사슬은 랜덤코일 상태로 존재하며 네마틱 벡터는 결사슬 mesogenic 그룹의 배향방향과 동일한 반면 강직한 주사슬에 긴 스페이서를 통하여 mesogenic 그룹을 결사슬에 도입시켜 얻은 복합형 고분자의 네마틱 벡터는 주사슬과 결사슬의 배향방향과 동일한 것으로 알려져 있다.^{4b,d} 이러한 사실 및 다당류들 자체의 반강직성을 고려할 때,^{28b} 다당류 유도체들의 네마틱 상에서의 주사슬과 결사슬의 배향방향은 복합형 액정 고분자의 경우와 유사할 것으로 생각된다. 이러한 가정이 타당할 경우, 다당류 유도체들이 결사슬형 고분자들에 비해 네마틱 상의 질서도가 높은 사실은 주로 다당류 유도체들의 경우가

결사슬형 고분자들에 비해 주사슬과 결사슬간에 작용하는 인력이 큰 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{4e,6h} 다당류 유도체들이 나타내는 T_N 에서의 엔탈피 변화값들($\Delta H=5.0\sim 6.2$ KJ/k · mol-ring skeleton)은 아조벤젠 그룹을 지닌 결사슬형 고분자가 T_N (혹은 T_N)에서 나타내는 $\Delta H\approx 0.2\sim 1.4$ KJ/k · mol 값들에^{33i-x} 비해 큰 사실 및 다당류 유도체들은 결정 상을 형성하는 반면 아조벤젠 그룹을 지닌 결사슬형 고분자들은 결정 상을 형성하지 않는 사실도^{33,34} 상기의 예측을 지지한다.

NACTO가 T_N 에서 나타내는 $\Delta S=15.1$ J/k · mol-ring skeleton은 다른 다당류들이 T_N 에서 나타내는 $\Delta S=11.1\sim 13.6$ J/k · mol-ring skeleton에 비해 큰 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 다당류 유도체들이 네마틱 상에서의 주사슬과 결사슬 그룹의 배향방향에 기인한 인력의 차이보다는 주로 C=O와 NH 그룹간의 수소결합력에 의해 네마틱 상의 질서도가 향상되는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 한편, NACTO이외의 다당류 유도체들에 있어서 관찰되는 ΔS 의 차이는 다당류의 화학구조와 DE의 차이로 인한 분자들의 충전구조의 차이에 기인한 분자간 인력의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 결사슬형과 복합형 고분자들의 네마틱 상에서의 질서도는 주사슬과 결사슬의 화학구조, 결사슬의 결합양식, 스페이서의 길이 등에 의존한다.^{4a,c,d,g,h,j,33,34} 따라서 이들의 인자들이 네마틱 상의 질서도에 미치는 영향에 대한 명확한 해답을 얻기 위하여는 동일한 주사슬에 결사슬 mesogenic 그룹의 화학구조와 결합양식 그리고 스페이서의 길이를 달리하여 얻은 고분자들과 결사슬의 화학구조는 동일하게 하고 주사슬의 화학구조를 달리하여 얻은 고분자들을 이용하여 T_N (혹은 T_N)에서의 ΔS 값들에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

감사의 글 : 본 연구는 2005년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

결 론

DE가 3 혹은 거의 3인 셀룰로오스, 아밀로오스, 키토산, 키틴, 알긴산, 풀루란 그리고 아밀로펙틴의 NA6A 에스터들을 합성함과 동시에 이들의 열방성 액정의 특성들과 종래에 보고된 결사슬형 그리고 복합형 액정고분자들의 액정 특성들을 비교, 검토하여 다음과 같은 결과들을 얻었다.

- 1) 모든 다당류 유도체들은 NA6A와 동일하게 단방성 네마틱 상만을 형성한다. 이것이 셀룰로오스 유도체를 제외한 다른 다당류 유도체들이 열방성 네마틱 상을 형성한다고 하는 최초의 보고이다.
- 2) 본 연구결과와 셀룰로오스의 알킬 에스터를 제외한 대부분의 다른 다당류들의 알킬 에스터들은 열방성 액정상을 형성하지 않는 사실로부터 non-mesogenic 그룹을 지닌 다당류 유도체들의 액정의 형성능은 주사슬의 화학구조에 민감하게 의존하는 반면 mesogenic 그룹을 지닌 다당류 유도체들의 액정의 형성능과 구조특성은 주로 결사슬의 mesogenic 그룹의 특성에 의해 지배됨을 알 수 있었다.
- 3) 다당류 유도체들이 형성하는 네마틱 상의 열적 안정성은 결사슬형과 복합형 고분자들이 형성하는 네마틱 상의 열적 안정성의 중간 거동을 나타낸다. 이러한 사실은 주로 유연한 주사슬의 경우와 달리

주사슬의 강직성이 증가함에 따라 배향된 주사슬을 무배향 상태로 하기 위하여는 높은 온도, 즉 많은 에너지가 요구되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, 다당류 유도체들이 형성하는 네마틱 상의 열적 안정성의 차이는 주사슬의 강직성의 차이보다는 주로 유도체들에 존재하는 NH와 C=O 그룹간의 수소결합력, 혹은 C=O 그룹들간의 쌍극자간력 등의 분자들간의 에너지적 상호작용의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

4) 다당류 유도체에 형성하는 네마틱 상의 질서도는 유연한 주사슬에 아조벤젠 그룹을 도입시켜 얻은 결사슬형 고분자들의 네마틱 상의 질서도에 비해 높다. 이러한 사실은 네마틱 상 중에서의 주사슬과 결사슬의 배향 벡터의 차이로 인한 결사슬과 주사슬간에 작용하는 인력의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- R. S. Werbowyj and D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **34**, 97 (1976).
- For a review, see: (a) T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995). (b) Y.-D. Ma, *Polymer Science and Technology*, **8**, 555 (1997). (c) P. Zugenmair, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol 3, Chap. IX, p 453 (1998). (d) Y.-D. Ma and K.-H. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 418 (2000). (e) S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer(Korea)*, **25**, 279 (2001). (f) Q. Zhou, L. Zhang, H. Okamura, M. Minoda, and T. Miyamoto, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **39**, 376 (2001). (g) Z. Yue and J. M. G. Cowie, *Macromolecules*, **35**, 6572 (2002).
- B. Reck and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 291 (1985).
- For a review, see: (a) V. Percec and C. Pugh, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B. McArdle, Editor, Chapman and Hall, New York, Chap. 3, p 30 (1989). (b) R. Zentel, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol 3, Chap. I, p 52 (1998). (c) B.-Q. Chen, A. Kameyama, and T. Nishikubo, *Macromolecules*, **32**, 6485 (1999). (d) V. Percec, A. D. Asandei, D. H. Hill, and D. Crawford, *Macromolecules*, **32**, 2597 (1999). (e) J. Stumpe, Th. Fischer, and H. Menzel, *Macromolecules*, **29**, 2831 (1996). (f) X. Jin, F. W. Harris, and S. Z. D. Cheng, *Macromolecules*, **30**, 6498 (1997). (g) X. L. Piao, J.-S. Kim, Y.-K. Yun, and J.-I. Jin, and S.-K. Hong, *Macromolecules*, **30**, 2294 (1997). (h) J.-W. Lee, J.-I. Jin, B.-W. Jo, J.-S. Kim, W.-C. Zin, and Y.-S. Kang, *Acta Polym.*, **50**, 399 (1999). (i) S.-W. Cha, J.-I. Jin, D.-C. Kim, and W.-C. Zin, *Macromolecules*, **34**, 5432 (2001). (j) S. Kumaresan and P. Kannan, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3188 (2003). (k) M. Sato, M. Mizoi, and Y. Uemoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3634 (2001). (l) M. Sato and M. Mizoi, *Polym. J.*, **36**, 607 (2004). (m) W. Huang and C. D. Han, *Polymer*, **47**, 4400 (2006).
- J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 92 (2004).
- J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 41 (2004).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 338 (2006).
- (a) L. Brehmer, *Polymer Sensors and Actuators*, Y. Osada and D. E. DeRossi, Editors, Springer-Verlag, Berlin, Chap. 2, p 15 (2002). (b) C. Pugh and A. L. Kiste, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol 3, Chap. III, p 123 (1998).
- B. Sapich, A. B. E. Vix, J. P. Rabe, and J. Stumpe, *Macromolecules*, **38**, 10480 (2005).
- E. Chiellini and M. Laus, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol 3, Chap. I, p 26 (1998).
- S. Kumaresan and P. Kanann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 455 (2004).
- (a) S. Alazaroaie, V. Toader, I. Carlescu, K. Kazmierski, D. Scutaru, N. Hurduc, and C. I. Simionescu, *Europ. Polym. J.*, **39**, 1333 (2003). (b) K. Y. Sandhya and C. K. S. Pillai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1976 (2004).
- D. Acierno, E. Amendola, V. Bugatti, S. Concilio, L. Giorgini, P. Iannelli, and S. P. Pitto, *Macromolecules*, **37**, 6418 (2004).
- T. Seki, *Polym. J.*, **36**, 435 (2004).
- C. Bowry, *Processes in Photoreactive Polymers*, V. V. Krongauz and A. D. Trifunac, Editors, Chapman & Hall, New York, Chap. 7, p 278 (1995).
- P. J. Martin, *Introduction to Molecular Electronics*, M. C. Petty, M. R. Bryce, and D. Bloor, Editors, Edward Arnold, London, Chap. 6, p 112 (1995).
- (a) E. Yashima, J. Noguchi, and Y. Okamoto, *Macromolecules*, **28**, 8368 (1995). (b) Y. Okamoto, H. Sakamoto, K. Hatada, and M. Irie, *Chem. Lett.*, 983 (1986). (c) M. Muller and R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2055 (2002). (d) C. Wu, Q. Gu, Y. Huang, and S. Chen, *Liq. Cryst.*, **30**, 733 (2003). (e) M. Buchel, B. Weichart, C. Minx, H. Menzel, and D. Johannsmann, *Phys. Rev. E*, **55**, 455 (1997). (f) S. Yang, M. M. Jacob, L. Li, A. L. Cholli, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Macromolecules*, **34**, 9193 (2001). (g) P. Zheng, X. Hu, X. Zhao, L. Li, K. C. Tam, and L. H. Gan, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 678 (2004). (h) X. Hu, P. J. Zheng, X. Y. Zhao, L. Li, K. C. Tam, and L. H. Gan, *Polymer*, **45**, 6219 (2004). (i) L. Zhou, Q. Xu, and D. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2832 (2006).
- (a) S. Kurihara, K. Iwamoto, and T. Nonaka, *Polymer*, **39**, 3565 (1998). (b) S.-B. Lee, J.-S. Yang, and D.-K. Park, *Polymer(Korea)*, **25**, 496 (2001). (c) J.-H. Liu and F.-T. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 721 (2005).
- (a) J.-W. Lee, J.-I. Jin, M. F. Achard, and F. Hardouin, *Liq. Cryst.*, **28**, 663 (2001). (b) Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong,

- Industrial Technology Research Paper(Dankook university)*, **5**, 21 (2004).
20. (a) S.-S. Kim, S.-H. Kim, and Y.-H. Lee, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **34**, 2367 (1996). (b) Y.-D. Ma, S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, and K.-H. Kim, *Dankook University Faculty Research Papers*, **33**, 425 (1998).
21. (a) M. Sugiura, M. Minoda, J. Watanabe, T. Fukuda, and T. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1939 (1992). (b) T. Itoh, H. Suzuki, and T. Miyamoto, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **70**, 132 (1992).
22. (a) K. Aoi, Takasu, and M. Okada, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 3835 (1994). (b) N. Kubota and Y. Eguchi, *Polym. J.*, **29**, 123 (1997).
23. J.-H. Liu and P.-C. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3693 (2004).
24. A. Isogai, A. Ishizu, and J. Nakano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 345 (1985).
25. J. L. Lee, E. M. Pearce, and T. K. Kwei, *Macromolecules*, **30**, 8233 (1997).
26. C. Noel, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol 3, Chap. II, p 93 (1998).
27. (a) X. Kong and B. Z. Tang, *Chem. Mater.*, **10**, 3352 (1998). (b) J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2607 (2003).
28. (a) P. Maganini, *Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends*, F. P. La Mania, Editor, Technonic Publishing Company, Inc., Western Hemisphere, Chap. 1, p 1 (1993). (b) M. Yalpani, *Polysaccharides*, Elsevier, New York, Chap. 4, p 83 (1988).
29. (a) C.-I. Oh, M. Sc. Dissertation, Dankook University, 1996. (b) H. Jeong, M. Sc. Dissertation, Dankook University, 1997.
30. (a) Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Industrial Technology Research Paper(Dankook University)*, **5**, 21 (2004). (b) Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Industrial Technology Research Paper(Dankook University)*, **6**, 1 (2005). (c) S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 35 (2006).
31. (a) S. K. Rath and R. P. Singh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1795 (1998). (b) C. Xiao, S. Gao, and L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 617 (2000). (c) V. D. Athawale and S. C. Rathi, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1067 (1997). (d) C. Xiao, Y. Lu, H. Liu, and L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 26 (2001). (e) D. Vega, M. A. Villar, M. D. Failla, and E. M. Valles, *Polym. Bull.*, **37**, 229 (1996). (f) T. L. Vigo, *Encyclopeida of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, Editors, Jhon Wiley & Sons, Inc., Vol. 3, p 110 (1985). (g) X. Qu, A. Wirsén, and A.-C. Albertsson, *Polymer*, **41**, 4841 (2000).
32. Y. Sui, Y.-G. Liu, J. Gao, Z.-K. Zhu, D.-Y. Huang, and Z.-G. Wang, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4330 (1999).
33. (a) S. Ivanov, I. Yakovlev, S. Kostromin, and V. Shibaev, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 709 (1991). (b) O. Tsutsumi, T. Kitsunai, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Macromolecules*, **31**, 355 (1998). (c) Y. Wu, Q. Zhang, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, and Y. Nagase, *Macromolecules*, **32**, 3951 (1999). (d) M. Han and K. Ichimura, *Macromolecules*, **34**, 82 (2001). (e) M. Han and K. Ichimura, *Macromolecules*, **34**, 90 (2001). (f) L. Andreatti, P. Camorani, M. Faetti, and D. Palazzuoli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **375**, 129 (2002). (g) T. Sasaki, R. Kai, A. Sato, Y. Ishikawa, and T. Yoshimi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **373**, 53 (2002). (h) S. Yoneyama, T. Yamamoto, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Macromolecules*, **35**, 8751 (2002). (i) T. Ikeda, S. Yoneyama, and M. Hasegawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **401**, 35 (2003). (j) O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, and G. Galli, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1332 (1997). (k) Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Macromolecules*, **31**, 349 (1998). (l) Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Macromolecules*, **31**, 4457 (1998). (m) Y. Wu, J.-I. Mamiya, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, and Q. Zhang, *Macromolecules*, **32**, 8829 (1999). (n) L. Andruzzi, A. Altomare, F. Ciardelli, R. Solaro, S. Hvilsted, and P. S. Ramanujam, *Macromolecules*, **32**, 448 (1999). (o) Y. Wu, J.-I. Mamiya, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Liq. Cryst.*, **27**, 749 (2000). (p) J. G. Meier, R. Ruhmann, and J. Stumpe, *Macromolecules*, **33**, 843 (2000). (q) L. Andreatti, M. Faetti, M. Giordano, D. Palazzuoli, M. Laus, and G. Galli, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 1636 (2002). (r) X. He, H. Zhang, D. Yan, and X. Wang, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2854 (2003). (s) L. Andreatti, M. Faetti, D. Palazzuoli, M. Giordano, and G. Galli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **398**, 87 (2003). (t) X. Tong, L. Cui, and Y. Zhao, *Macromolecules*, **37**, 3101 (2004). (u) Q. Bo, A. Yavrian, T. Galstian, and Y. Zhao, *Macromolecules*, **38**, 3079 (2005). (v) R. Gimenez, M. Millaruelo, M. Pinol, J. L. Serrano, A. Vinals, R. Rosenbauer, T. Fischer, and J. Stumpe, *Polymer*, **46**, 9230 (2005). (w) J.-H. Liu and C.-D. Hsieh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 2443 (2006). (x) R. Rosenhauer, Th. Fischer, J. Stumpe, R. Gimenez, M. Pinol, J. L. Serrano, V. Vinales, and D. Broer, *Macromolecules*, **38**, 2213 (2005). (y) Z. Zheng, J. Xu, Y. Sun, J. Zhou, B. Chen, Q. Zhang, and K. Wang, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **44**, 3210 (2006).
34. (a) G. Hempel, A. Dimitrova, J. Lindau, D. Reichert, and H. Schneider, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 674 (2003). (b) X. He and D. Yan, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 949 (2004).
35. B. Hsu, C. A. McWherter, D. A. Brant, and W. Burchard, *Macromolecules*, **15**, 1350 (1982).