

[4-{4'-(나트로페닐아조)펜옥시카보닐}]알카노화 셀룰로오스들의 열방성 액정 거동

정승용 · 마영대[†]

단국대학교 고분자공학과

(2008년 8월 26일 접수, 2008년 10월 17일 수정, 2008년 11월 6일 채택)

Thermotropic Liquid Crystalline Behavior of [4-{4'-(Nitrophenylazo)phenoxy carbonyl}]alkanoated Celluloses

Seung Yong Jeong and Yung Dae Ma[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,

San 126, Jukjean-dong, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received August 26, 2008; Revised October 17, 2008; Accepted November 6, 2008)

초록: 셀룰로오스 트리[4-{4'-(나트로페닐아조)펜옥시카보닐}] 알카노에이트들(NACE_n, n=2~8,10, 유연격자 중의 메틸렌 단위들의 수)의 동족체들의 열방성 액정 특성을 검토하였다. 모든 동족체들은 단방성 네마틱 상들을 형성하였다. 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도(T_{IN})는 n이 증가함에 따라 낮아지거나 n이 7이상에서 거의 일정하게 되었다. T_{IN} 에서의 엔트로피 변화와 n의 관계를 나타낸 그림상에는 n=7에서 급격한 엔트로피의 감소가 관찰되었다. n=7에서 급격한 변화는 결사슬 그룹의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 용융온도(T_m)와 T_m 에서의 엔트로피 변화는 T_{IN} 과 T_m 에서의 엔트로피 변화와 판이하게 뚜렷한 홀수-짝수 효과를 나타냈다. 이러한 사실은 네마틱 상과 결정 상에서의 결사슬 그룹들의 평균적인 형태가 판이함을 시사한다. NACE_n에서 관찰되는 네마틱 상의 열적 안정성과 질서도는 아조벤젠 혹은 바이페닐 단위들을 결사슬로 지닌 결사슬형 그리고 복합형 액정 고분자 동족체들에 대해 보고된 결과들과 현저히 달랐다. 이들의 결과를 주사슬의 화학구조와 유연성, 주사슬과 결사슬 그룹의 결합양식 그리고 반복단위당의 mesogenic 단위들의 수의 차이들의 견지에서 검토하였다.

Abstract: The thermotropic liquid crystalline behavior of the homologous series of cellulose tri[4-{4'-(nitrophenylazo)phenoxy carbonyl}]alkanoates (NACE_n, n=2~8,10, the number of methylene units in the spacer) have been investigated. All of the homologues formed monotropic nematic phases. The isotropic-nematic transition temperature (T_{IN}) decreased when n is increased up to 7, but it became almost constant when n is more than 7. The plot of transition entropy at T_{IN} against n had a sharp negative inflection at n=7. The sharp change at n=7 may be attributed to the difference in arrangement of the side groups. The melting temperature (T_m) and associated entropy change at T_m , in contrast with T_{IN} and associated entropy change at T_{IN} , exhibited a distinct odd-even effect, suggesting that the average shape of the side chains in the crystalline phase is different from that in the nematic phase. The thermal stability and degree of order of the nematic phase observed for NACE_n were significantly different from those reported for the homologous series of side-chain and combined type liquid crystal polymers bearing azobenzene or biphenyl units in the side chains. The results were discussed in terms of the differences in the chemical structure, the flexibility of the main chain, the mode of chemical linkage of the side group with the main chain, and the number of the mesogenic units per repeating unit.

Keywords: cellulose, nitroazobenzene, spacer length, nematic phase.

서 론

Finkelmann 등에¹ 의해 유연한 고분자 사슬에 반강직한 mesogenic 그룹을 유연한 알킬 유연격자(spacer)를 통하여 연결시켜 얻

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

은 고분자 유도체가 열방성 액정 상을 형성한다는 사실이 보고된 이래, 지난 약 30년간 수많은 결사슬형 액정 고분자들의 특성이 보고되었다.² 이들의 연구결과에 의해 결사슬형 고분자의 액정 상의 형성능과 특성은 주사슬, mesogenic 그룹 그리고 유연격자의 화학구조, 유연격자의 길이와 홀수-짝수, 유연격자와 mesogenic 그룹 그리고 주사슬과 결사슬의 결합양식 등에 민감하게 의존함이 명백히 되었다.

상기한 결사슬형 액정 고분자들과 병행하여 지난 약 20년간 친연에서 풍부히 생산되고 있는 반강직한 셀룰로오스와 키토산에 알킬기와 같은 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 많은 유도체들의 열방성 액정 특성들이 검토되었다.³ 이들의 연구결과에 의해 다당류 유도체들이 나타내는 액정 상의 열적 안정성 뿐만 아니라 다음과 같은 사실들이 결사슬형 액정 고분자들의 특성에 비해 판이함이 규명되었다.

1) 다당류가 지니고 있는 반강직성과 chirality가 요인이 되어 셀룰로오스와 키토산의 알킬 에테르 유도체들은 콜레스테릭상을 형성한다.

2) 다당류가 지닌 환상구조와 C=O 그룹들간의 쌍극자간력이 요인이 되어 셀룰로오스의 알킬 에스터 유도체들은 칼럼상을 형성한다. 3) 셀룰로오스의 알킬 에스터와 알킬 에테르 유도체들이 형성하는 액정 구조는 알킬기의 길이에 의존하지 않으며 액정 상에서 액체상으로의 전이온도들과 이들의 온도에서의 엔트로피 변화는 홀주-찌주 효과를 나타내지 않는다.

상기한 사실들을 고려할 때, 다당류에 다양한 mesogenic 그룹을 도입시킴에 의해 새로운 특성을 지닌 복합형 액정 고분자의 발견이 가능하리라 생각된다. 최근 본 연구자들은 다당류에 결사슬형 액정 고분자의 합성에 가장 널리 이용되고 있는 콜레스테릴 그룹⁴ 혹은 니트로아조벤젠 그룹을⁵ 에스터화도(DE)와 유연격자 중의 메틸렌 단위들 의 수(n)를 달리하여 도입시켜 얻은 유도체들의 열적 특성을 검토하여 다음과 같은 사실들을 보고하였다. 1) 콜레스테릴 그룹을 메틸렌 유연격자 없이 카보네이트 결합으로 도입시켜 얻은 아밀로오스 유도체 (DE≥2.6) 와^{4(d)} 셀룰로오스 유도체(DE=3)^{4(e)} 그리고 유연격자를 통하여 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들, 즉 6-(콜레스테릴 옥시카보닐)펜타노화 히드록시프로필 셀룰로오스(DE≥2.25),^{4(b)} 히드록시프로필 키토산(DE≥2.08) 과^{4(a)} 아밀로오스 유도체(DE≥1.6)^{4(d)} 그리고 8-(콜레스테릴옥시카보닐) 펜타노화 다당류들(DE=3 혹은 DE≈3)은^{4(e)} 모두 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성한다. 그러나, 콜레스테릭 상의 광학피치(optical pitch)의 온도의존성은 DE, n 그리고 다당류의 화학구조에 의존한다. 한편, n을 달리하는 셀룰로오스 동족체들의^{4(e)} 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이 온도들과 이들의 온도에 있어서의 엔트로피 변화는 훌수-짝수 효과를 나타내지 않는다. 2) {4-(4'-니트로페닐아조) 펜옥시카보닐} 펜타노화 다당류들(DE=3 혹은 DE≈3) 과^{5(a)} DE=2.6인 아밀로오스 유도체는^{5(b)} 네마틱 상을 형성하는 반면 1.8≤DE≤2.3인 아밀로오스 유도체는^{5(b)} 스메틱 상을 형성한다. 이러한 사실들은 상기한 결사슬형 액정 고분자들 그리고 다당류에 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 액정 고분자들의 특성에 비해 편이하며 mesogenic 그룹을 결사슬로 지닌 다당류 유도체들의 액정 상의 형성능과 구조는 치환도, n, mesogenic 그룹의 화학구조에 민감하게 의존함을 시사한다.

본 연구자들은 결사슬형 액정고분자, 다당류에 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 액정 고분자 그리고 다당류에 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 복합형 액정 고분자들이 나타내는 특성의 차이에 대한 정보를 얻기 위하여 체계적인 연구를 진행중에 있다. 본 연구에서는 DE=3인 {4-(4'-nitrophenylazo)phenoxy carbonyl} alkoaoated celluloses(NACE_n, n=2~8,10)의 열병성 액정 특성을 검토하였다. 본 연구결과와 poly[1-{4-(4'-nitrophenylazo)phenoxy carbonylalkanoyloxy}ethylene]s(NAPE_n, n=2~8,10) 동족체들이⁶ 나타내는 열병성 액정 특성을 비교함에 의해 주사슬의

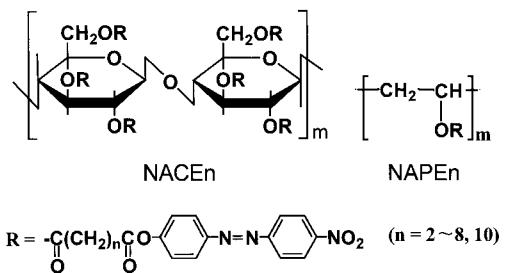


Figure 1. Chemical structures of NACEn and NAPEn.

화학구조가 액정 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다(Figure 1).

실험

시약. 셀룰로오스(Asahi사), Avicel PH101, $M_w=3,36\times10^4$ 는
감압하 80 °C에서 48시간 전조하여 반응에 이용하였다. 테트라하이
드로퓨란(THF)은 시판품을 중류하여 반응에 이용하였다. Thionyl
chloride(Tokyo Kasei사), aliphatic dicarboxylic acid chlorides
{CICO(CH₂)_nCOCl, n=2~8,10} (Tokyo Kasei사), phenol
(Aldrich사), 4-nitroaniline(Aldrich사) 및 이외의 반응 및 생성물의
정체에 사용한 시약과 용매는 특급 또는 일급의 시판품을 구입하여 정
제없이 그대로 사용하였다.

분석. KBr pellet법으로 얻은 FT-IR (Perkin-Elmer, Spectrum GX) 스펙트럼과 tetramethylsilane (TMS)를 기준물질로 하여 CDCl_3 용액(5 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻은 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Gemini-2000) 스펙트럼에 의해 생성물을 확인하였다. 광학 조직들은 가열판 (Mettler, FP-82 HT)과 온도조절기 (FP-90, Switzerland)를 부착시킨 편광현미경(Olympus BH-2, Japan)에 의해 관찰하였다. 상 전이시의 엔탈피 변화(ΔH)는 질소기류하에서 가열과 냉각 속도를 5 °C/min으로 측정하여 얻은 differential scanning calorimeter(DSC; Mettler Model 30)의 열곡선에 의해 평가하였다. 시료들의 열적 안정성은 질소기류하에서 가열속도를 5 °C/min으로 하여 thermogravimetric analyzer(TGA; Metter, Model TG-50)에 의해 얻은 열곡선에 의해 검토하였다.

NACEn의 합성. NACEn은 셀룰로오스(1.19 g, anhydroglucose 단위당의 OH=0.022 mol)와 전보와^{5(c)} 동일한 방법에 의해 합성한 [4-{4'-(nitrophenylazo)phenoxy} alkanoyl] chlorides (NACn, n=2~8,10, n은 일킬기중의 메틸렌 단위들의 수)를 다이옥산(20 mL)/페리딘(5.4 g)의 혼합용매에 첨가하여 질소기류하 110 °C에서 24시간 환류시켜 합성하였다. 유도체들의 DE를 3으로 조절하기 위하여 anhydroglucose 단위당에 존재하는 OH의 mol수에 대해 1.5배의 mol수에 해당되는 NACn을 첨가하였다. NACEn의 정체는 NACE4와^{5(d)} 동일한 방법에 의해 행하였다.

결과 및 토론

생성물의 확인. Figure 2에 셀룰로오스, NACE3, NACE5, NACE7 그리고 NACE10의 FT-IR 스펙트라를 나타냈다. 셀룰로

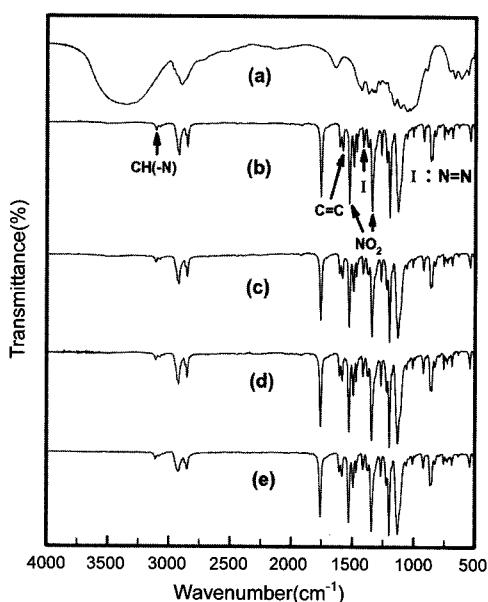


Figure 2. FT-IR spectra of (a) cellulose; (b) NACE3; (c) NACE5; (d) NACE7; (e) NACE10.

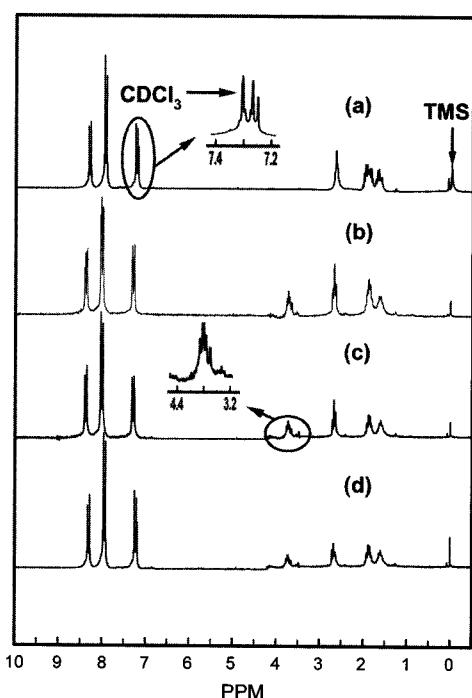


Figure 3. ¹H-NMR spectra of (a) NAC3; (b) NACE3; (c) NACE7; (d) NACE10.

오스와 달리 모든 유도체들에 있어서는 OH(3500 cm^{-1} 부근) 피크는 관찰되지 않고 방향족중의 CH(-N)($3112\sim3110\text{ cm}^{-1}$)와 C=C($1607\sim1605, 1589\sim1586\text{ cm}^{-1}$), N=N($1384\sim1374\text{ cm}^{-1}$), NO₂($1529\sim1526, 1348\sim1345\text{ cm}^{-1}$), 에스터 중의 C=O($1758\sim1753\text{ cm}^{-1}$) 그리고 지방족중의 CH($2951\sim2947\text{ cm}^{-1}$)의 신축진 동에 의한 새로운 피크들이 관찰되었다. 다른 NACE_n도 동일한 FT-IR 스펙트라를 나타냈다.

Figure 3에 NAC3, NACE3, NACE7 그리고 NACE10의 ¹H-NMR 스펙트라를 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 CH₂(4H), -OCOCH₂(4H) 그리고 방향족중의 수소(8H)가 각각 1.4, 1.8~2.7 그리고 7.2~8.4 ppm 부근에서^{5(a),7} 관찰되었다. 그러나, NAC3와 달리 NACE3, NACE7 그리고 NACE10에는 셀룰로오스 고리중의 수소에 기인한 피크들이 3.4~4.2 ppm 부근에서^{5(a)} 관찰되었다. 다른 NACE_n도 동일한 ¹H-NMR 스펙트라를 나타냈다. FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼의 분석결과에 의해 DE=3인 NACE_n이 합성되었음을 알 수 있었다.

열적 특성. NACE_n을 가열하면서 편광현미경에 의해 관찰할 경우, 모든 시료들에 있어서 결정의 용융만이 관찰될 뿐 액정 상으로 판단되는 광학 조직은 관찰되지 않았다. 한편, 등방성 액체 상태의 시료를 냉각시킬 경우에는 모든 시료들은 액정상을 형성하였다. NACE3에서 관찰되는 광학조직들을 Figure 4(a)~(d)에 나타냈다. 가열할 경우, 결정상 (a)가 약 180 °C에서 용융되어 액체상으로 변하였다. 한편, 액체상의 시료를 냉각시킬 경우에는 시료는 약 175 °C에서 droplet 조직 (b)를 형성함과 동시에 이들이 합쳐져 약 170 °C에서 네마티ック상의 전형적인 Schlieren 조직 (c)를 형성하였다. 더욱 냉각시킬 경우, 조직 (c)는 약 115 °C에서 결정상 (d)로 변하기 시작하였다. 시료의 결정화 속도는 느리며 시료 전체가 결정상((a) 참고)로 변화될 때까지는 약 6시간 이상이 소요되었다. 다른 NACE_n들을 냉각시킬 경우에 있어서도 droplet 그리고 Schlieren 조직들이 관찰되었다(Figure 4(e)~(l) 참고). 이러한 사실들은 모든 NACE_n은 단방성 네마티ック상만을 형성함을 의미한다.

Figure 4가 보여주듯이, 모든 NACE_n은 아조벤젠 그룹을 지닌 저분자 화합물들^{5(a),8} 그리고 결사슬형 고분자에서⁹ 관찰되는 것과 같이 2개 또는 4개의 brush를 갖는 Schlieren 조직만을 형성하며 주사슬형 혹은 강직한 주사슬에 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 네마티ック 고분자 물질들에서¹⁰ 가끔 관찰되는 6개 또는 8개의 brush를 지닌 Schlieren 조직은 형성하지 않았다. 이러한 사실은 셀룰로오스 사슬이 고차의 Schlieren 조직을 형성할 수 있을 정도의 충분한 강직성을 지니고 있지 않음을¹¹ 시사한다.

상술한 바와 같이 cellulose trialkanoates의^{3(a)} 경우, $n \leq 5$ 인 동족체들은 열방성 액정상을 형성하지 않는 반면 $6 \leq n \leq 16$ 인 동족체들은 열방성 칼럼상을 형성한다. 한편, DE=3인 cholestryloxycarbonated cellulose와^{4(e)} (cholestryloxycarbonyl) alkanoated celluloses ($n=2\sim8,10$)는^{4(e)} 콜레스테릭상들을 형성하는 반면 모든 NACE_n은 네마티ック상을 형성한다. 이러한 사실들은 mesogenic 그룹을 에스터 결합으로 완전히 치환시켜 얻은 유도체들의 액정상의 형성능과 구조 특성은 n 과 셀룰로오스 사슬의 특성보다는 주로 mesogenic 그룹의 화학구조에 지배됨을 시사한다.

지난 약 20년간 다양한 고분자 사슬에 cyanobiphenyl,^{2(a,c),12} methoxybiphenyl,^{9,13} *p*-nitrostilbene,¹⁴ nitroazobenzene,¹⁵ methoxyazobenzene,^{2(a,c),16} cyanoazobenzene,^{2(e)} biphenylazophenyl¹⁷ 혹은 (butylphenylazophenyl)¹⁸ 그룹을 n 이 2~12 범위에 있는 폴리메틸렌 유연격자를 통하여 도입시켜 얻은 많은 동족체들의 열방성 액정 특성들이 보고되었다. 이들의 결과에 의하면 유연한 고분자 주사슬을 지닌 동족체들은 스마티ック상을 형성하거나 혹은 n 이 증가함에 따라 네마티ック상보다 분자배열의 질서도가 높은 스마티ック상을 형성하

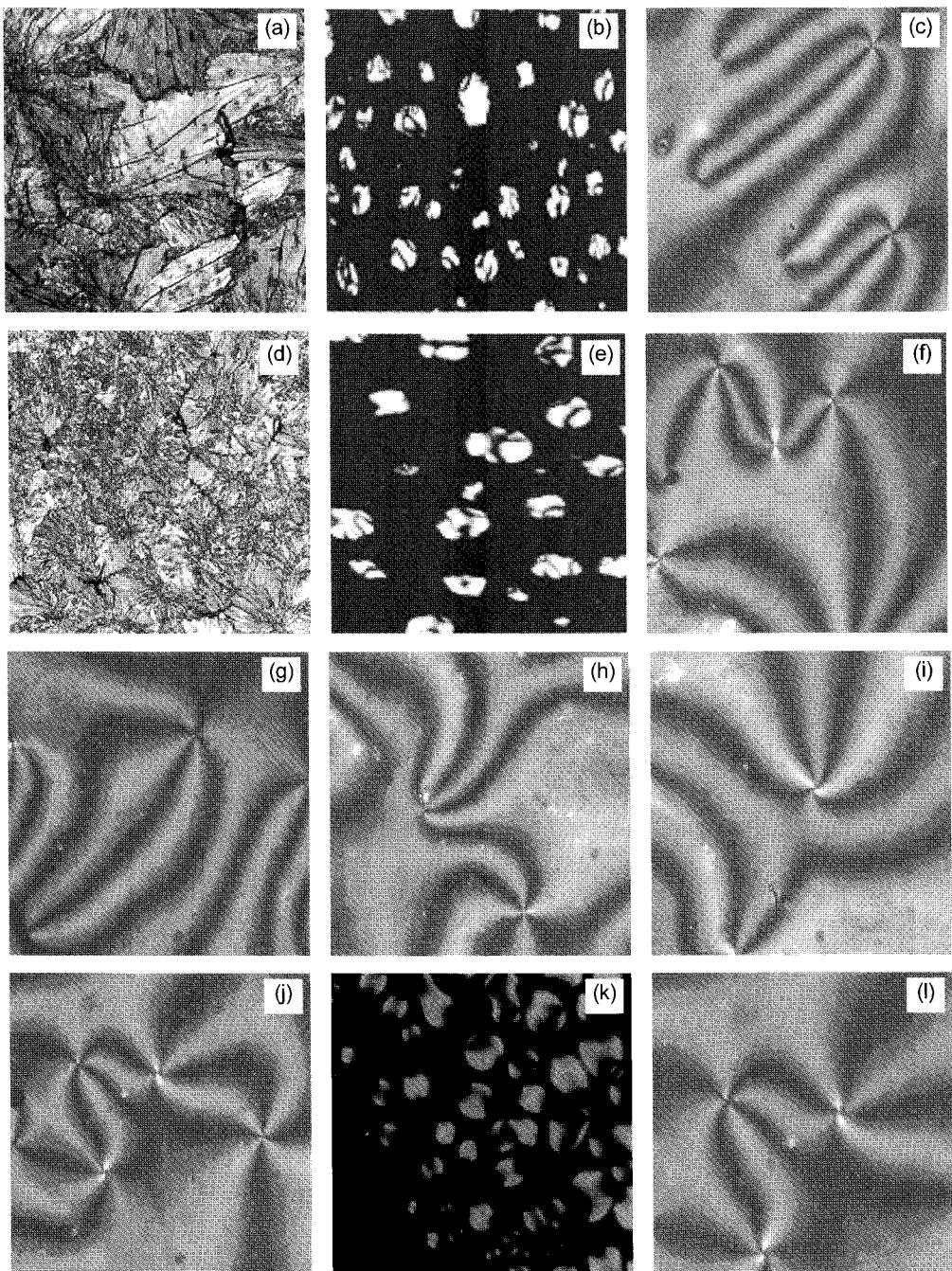


Figure 4. Optical micrographs of NACE_n: (a) heated NACE3 at 170 °C (crystalline); (b) NACE3 cooled from the isotropic state to 175 °C (droplet texture); (c) step-cooled sample (b) to 170 °C (Schlieren texture); (d) step-cooled sample (c) to 115 °C (crystalline); (e) NACE8 cooled from the isotropic state to 129 °C (droplet texture); (f) step-cooled sample (e) to 120 °C (Schlieren texture); (g) NACE2 cooled from the isotropic state to 178 °C (Schlieren texture); (h) NACE5 cooled from the isotropic state to 160 °C (Schlieren texture); (i) NACE6 cooled from the isotropic state to 150 °C (Schlieren texture); (j) NACE7 cooled from the isotropic state to 136 °C (Schlieren texture); (k) NACE10 cooled from the isotropic state to 125 °C (droplet texture); (l) NACE10 cooled from the isotropic state to 117 °C (Schlieren texture).

는 경향을 나타낸다.^{2(a,e),9,12(a),14-16} 한편, 비교적 강직한 주사율을 지닌 동족체들은^{12(c,d),13(c,d)} 네마틱 상만을 형성하거나 혹은 $n \geq 8$ 인 동족체들만이 스메틱상을 형성하는 반면 강직한 주사율을 지닌 동족체들은^{2(a),12(b),13(a),14,17,18} 네마틱 상만을 형성하는 것으로 보고되어 있

다. 이러한 사실들을 고려할 때, 모든 NACE_n이 네마틱 상만을 형성하는 사실은 주로 반강직한 셀룰로오스 사슬의 억압에 의해 겉사슬 그룹이 질서도가 높은 액정상(스메틱상)을 형성하는 능력이 저하되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{2(e),12(b),14} 상기한 실험결과들

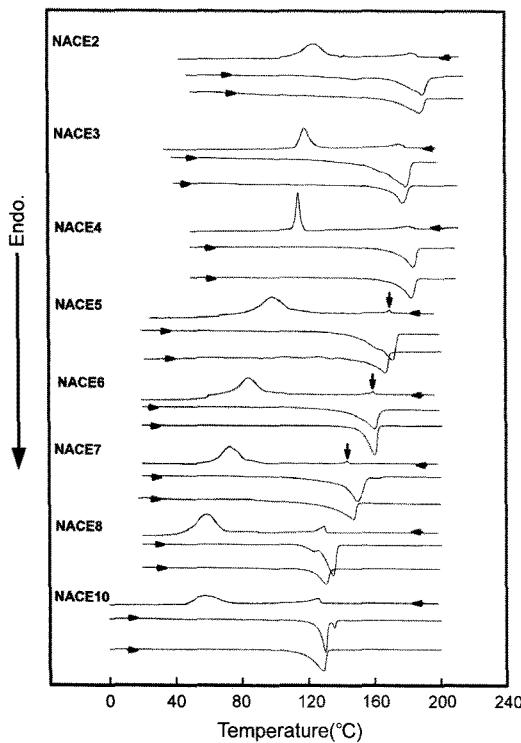


Figure 5. DSC thermograms of NACE_n.

과 달리 유연한 주사슬에 유연격자의 길이를 거의 동일하게 하여 cyanobiphenyl,^{2(a)} methoxybiphenyl^{2(a)} 혹은 nitroazobenzene⁶ 그룹을 도입시켜 얻은 결사슬형 액정 고분자들이 형성하는 액정 구조는 주사슬과 결사슬 혹은 유연격자와 결사슬 mesogenic 그룹의 결합양식에 의존한다. 따라서, 니트로아조벤젠 그룹을 결사슬로 지닌 셀룰로오스 유도체들의 열방성 액정 특성을 결사슬 그룹의 화학구조와 관련지어 이해하기 위하여는 주사슬과 결사슬 혹은 유연격자와 니트로아조벤젠 그룹의 결합양식, 유연격자의 길이와 홀수-짝수 등을 달리하여 얻은 완전치환 동족체들을 이용하여 액정 특성에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

Figure 5에 NACE_n의 DSC 열곡선들을 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 가열시에는 결정의 용융온도(T_m)로 판단되는 커다란 흡열파크들만이 131~189 °C의 온도범위에서 관찰되는 반면 냉각시에는 액체상에서 네마틱상으로의 전이온도(T_{Ni})로 판단되는 작은 발열파크들 그리고 네마틱상에서 결정상으로의 전이온도(T_{Nf})로 판단되는 커다란 발열파크들이 각각 126~185 °C 그리고 58~125 °C의 온도범위에서 관찰되었다. T_{Nf} 로부터 약 40~60 °C가 낮은 온도까지 냉각시킨 시료들을 재차 가열할 경우, 재결정화(cold crystallization) 온도로서 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않고 T_m 으로 판단되는 열적 변화만이 129~186 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 시료들이 나타내는 DSC 열곡선들의 거동은 상기한 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다.

Figure 6에 셀룰로오스와 NACE_n의 TGA 열곡선들을 나타냈다. 셀룰로오스는 약 270 °C에서 열분해를 일으키기 시작하는 반면 모든 NACE_n은 약 210~220 °C의 온도범위에서 열분해를 일으키기 시작하였다. 이러한 사실은 셀룰로오스 환골격의 열분해가 일어나기 전에

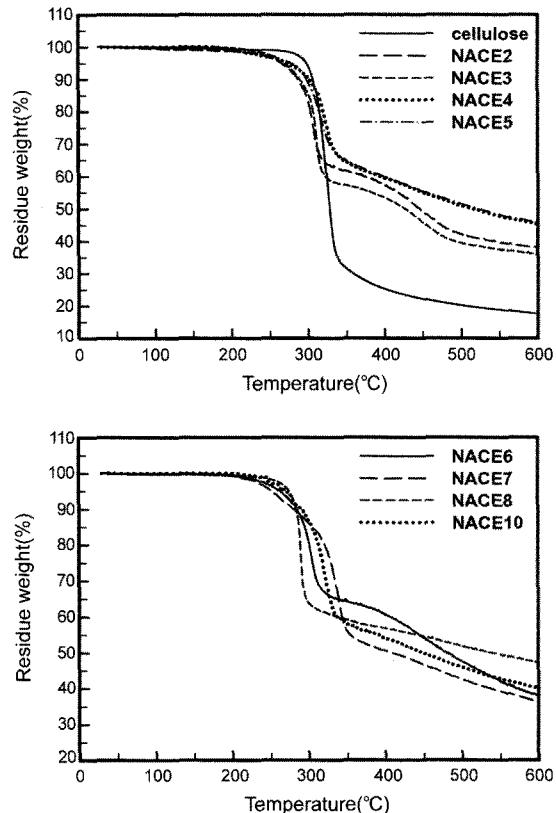


Figure 6. TGA thermograms of cellulose and NACE_n.

약 210~220 °C의 온도범위에서 에스터 중의 C-O 그룹의 열분해가 일어남을 시사한다.²⁰ -N=N- 그리고 -CH₂-는 각각 약 315 그리고 395 °C에서 열분해를 일으키기 시작하는 사실¹⁷ 및 nitroazo-phenyl 그룹을 결사슬로 지닌 고분자들은 약 320 °C에서 열분해를 일으키는 사실을¹⁹ 고려할 때, 약 270 °C에서 셀룰로오스 골격의 열분해 그리고 310 °C 이상의 온도에서 -N=N-, -NO₂-, -CH₂- 등의 열분해가 일어나는 것으로 생각된다.

DSC와 TGA 열곡선들 그리고 편광현미경의 관찰에 의해 결정한 NACE_n의 열적 특성을 Table 1에 종합하여 나타냈다. NACE_n 그리고 NAPE_n의⁶ 전이온도들을 n의 함수로서 Figure 7에 나타냈다. NAPE_n과 동일하게 NACE_n의 T_{Ni} 는 n이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 결사슬형¹⁴ 그리고 복합형^{12(b), 13(a)} 네마틱 고분자들이 나타내는 현상과 동일하며 주로 n이 증가함에 따라 결사슬 그룹의 충전밀도가 감소(자유체적의 증가)되어 주사슬의 가소화(internal plasticization)가 일어나는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.²⁰ NACE_n의 $T_{Ni}=126\sim185$ °C는 NAPE_n의 $T_{Ni}=122\sim152$ °C에 비해 높은 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 주로 네마틱상에서 결사슬 그룹과 동일한 방향으로 배향되어 있는^{12(b)} 반강직한 셀룰로오스 사슬의 입체형태 엔트로피(conformational entropy)를 증가시켜 무배향 상태(액체 상태)로 하기 위하여는 많은 에너지, 즉 높은 온도가 요구되는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다.²¹ 강직한 주사슬에 아조벤젠 화합물을 도입시켜 얻은 복합형 네마틱 고분자들이 나타내는 네마틱상에서 액체상으로의 전이온도(T_{Ni})는 272 °C보다 높거나 T_{Ni} 가 관찰되기 전에 열분해를 일으키

Table 1. Transition Temperatures(°C), Enthalpy Changes(J/g) in Square Brackets, and Thermal Stability of NACE_n

Sample code	First heating		Second heating		First cooling	
	T _m ^a	T _d ^b	T _m ^a	T _N ^c	T _N ^d	
NACE2	189[42.3]	257	186[32.7]	185[3.5]	125[29.5]	
NACE3 ^e	180[46.3]	261	178[33.3]	178[3.5]	116[29.6]	
NACE4 ^e	185[65.3]	270	182[37.1]	178[4.2]	113[35.0]	
NACE5	171[56.4]	255	168[38.8]	167[4.1]	100[36.3]	
NACE6	165[65.8]	267	162[42.1]	160[4.8]	86[38.4]	
NACE7	150[50.4]	257	147[37.8]	144[3.8]	74[34.3]	
NACE8	135[65.8]	275	132[49.8]	131[5.4]	65[47.1]	
NACE10	131[68.2]	278	129[53.2]	126[5.6]	58[51.5]	

^aMelting temperature. ^bTemperature at which 5% weight loss occurred. ^cIsotropic liquid-to-nematic phase transition temperature. ^dNematic-to-crystalline phase transition temperature. ^eThe mean transitional data are determined by three DSC heating and cooling scans. The accuracy of transition temperature and associated enthalpy change are estimated to be about ± 2 °C and 3%, respectively.

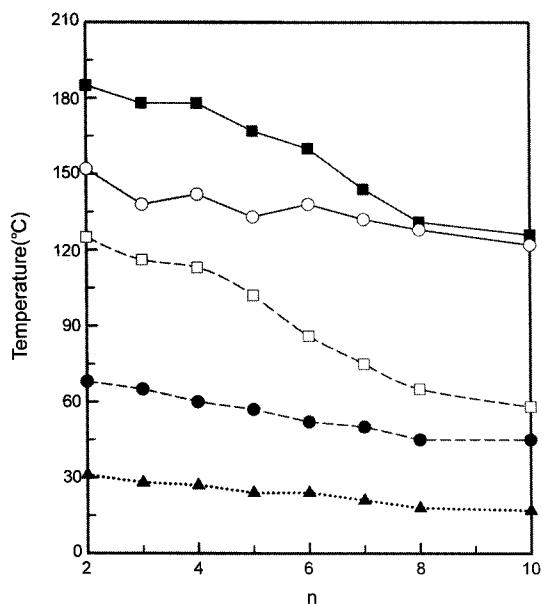


Figure 7. Plot of transition temperatures against n(the number of methylene units in the spacer). Isotropic liquid-to-nematic phase transition point (T_{IN}) for NACE_n(■) and NAPEn⁶(○); nematic-to-crystalline phase transition point (T_{NC}) for NACE_n(□); nematic-to-solid phase transition point (T_s) for NAPEn(△); glass transition point (T_g) for NAPEn(▲).

는 사실^{17,18(a)} 및 강직한 주사슬에 cyanobiphenyl 그룹을 도입시켜 얻은 복합형 네마틱 고분자 동족체들의 T_{IN} (=165~355 °C)⁶는 NACE_n의 T_{IN} 에 비해 대단히 높은 사실도 상기의 예측을 지지한다.

NACE_n이 T_{IN} 에서 나타내는 ΔH 값들(Table 1)을 이용하여 평가되는 엔트로피 변화(ΔS)값들과 NAPEn⁶ T_{IN} 에서 나타내는 ΔS 값들을 n의 함수로서 Figure 8에 나타냈다. NACE_n의 ΔS 는 n=6 까지는 n이 증가함에 따라 증가한다. 그러나, n=7에서 ΔS 는 급격히 감소한 후 재차 n이 8에서 10으로 증가함에 따라 증가한다. 유사한

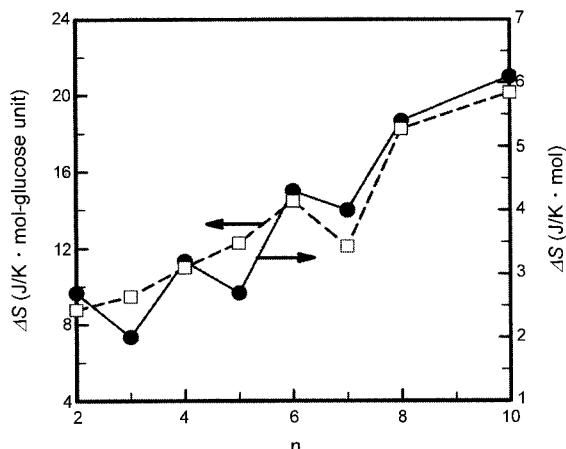


Figure 8. Dependence of the isotropic–nematic entropy change (ΔS) on n for NACE_n(□) and NAPEn⁶(●).

현상이 글루코오스²² 세로비오스²³ 그리고 셀룰로오스에^{4(e)} 콜레스테릴 그룹을 에스터 결합으로 도입시켜 얻은 동족체들이 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도에서 나타내는 ΔS 그리고 poly{cholesteryl ω -(methacryloyloxy)alkanoates} 가^{20(a)} 스메틱 상에서 액체 상으로의 전이온도에서 나타내는 ΔS 에 대하여도 보고되어 있다. NACE7을 제외한 NACE_n에 있어서 n이 증가함에 따라 증가하는 사실은 결사슬 그룹이 셀룰로오스 사슬의 억압으로부터 벗어나 네마틱 상에서의 분자배열의 질서도가 증가함을 의미한다. 한편, NACE7의 ΔS 가 급격히 감소하는 사실은 n=7에서 결사슬그룹의 충진구조가 현저히 변하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{20(a)}

Figure 8이 보여주듯이, NACE_n이 T_{IN} 에서 나타내는 글루코오스 mol당의 엔트로피 변화값들($\Delta S=8.8\sim20.1$ J/k · mol–glucose unit)은 NAPEn⁶ T_{IN} 에서 나타내는 $\Delta S=2.7\sim6.1$ J/k · mol에 비해 대단히 큰 경향을 나타낸다. 그러나, NACE_n이 나타내는 니트로아조벤젠 그룹 1개당의 엔트로피 변화값들($\Delta S/3=2.9\sim6.7$ J/k · mol–glucose unit)은 NAPEn의 ΔS 값들과 거의 유사하다. 이러한 사실은 NACE_n이 NAPEn에 비해 네마틱 상의 질서도가 대단히 높은 사실은 주로 글루코오스 단위당에 도입된 3개의 니트로아조벤젠 그룹들간에 강한 인력이 작용하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 반복단위당에 cyanobiphenyl 그룹 1개를 n이 2~12 범위에 있는 유연연결자를 통하여 poly(norbornene),^{12(c)} poly(*p*-phenylene),^{12(b)} poly(vinyl)에^{2(c)} 도입시켜 얻은 동족체들(n=2~12)이^{13(b,c)} T_{IN} (혹은 T_{NI})에서 나타내는 ΔS 값들은 NAPEn의 ΔS 값들과 거의 유사하게 각각 4.4~8.6, 0.6~2.3, 0.8~1.3 그리고 1.7~6.2 J/k · mol 범위의 값을 갖는 사실도 상기의 예측을 지지 한다(상기의 현상과 달리 5원환 구조를 지닌 poly(norbornene)에 cyanobiphenyl 그룹을 도입시켜 얻은 중합도가 60 이상인 동족체들(n=4~7)이 T_{IN} (혹은 T_{NI})에서 나타내는 ΔS 값들의 경우, norbornene에 2개의 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 동족체들의 $\Delta S=1.8\sim3.7$ J/k · mol은^{12(d)} 1개의 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 동족체들의 $\Delta S=3.7\sim6.3$ J/k · mol에^{12(c)} 비해 다소 작은 경향을 나타낸다. 중합도가 약 30 이상인 동족체들의 T_{IN} (혹은 T_{NI})과 이 온도

에서의 ΔH 값은 거의 일정한 경향을 나타내는 사실을^{12(c),13(d)} 고려할 때, 두 종류의 동족체들이 나타내는 ΔS 값들에 현저한 차이가 관찰되지 않는 사실은 cis와 trans 이중결합 뿐만 아니라 head-to-head, head-to-tail 그리고 tail-to-tail 등의 반복단위의 배열을 달리하는 poly(norbornene)의 복잡한 미세구조에 의해 초래된 것으로 생각된다.^{2(a,c),9,12(a),13(c)}

$n \leq 7$ 인 NAPEn의 T_N 그리고 모든 NAPEn의 T_N 에서의 ΔS 는 현저한 홀수-짝수 효과를 나타내는 반면 NACEn의 T_N 과 T_N 에서의 ΔS 는 홀수-짝수 효과를 나타내지 않는다(Figures 7과 8). 선상의 반강직한 주사슬에 methoxybiphenyl 그룹을 도입시켜 얻은 동족체들($n=3\sim7,10$)^{13(a)} 그리고 선상의 강직한 주사슬에 cyanobiphenyl 그룹을 도입시켜 얻은 동족체들($n=2\sim12$)의^{12(b)} T_N 그리고 T_N 에서의 ΔS 는 현저한 홀수-짝수를 나타낸다. 이러한 사실들로부터 판단할 때, NACEn이 나타내는 n 의 증가에 따른 T_N 과 ΔS 의 거동이 NAPEn의 경우에 비해 편이한 사실은 주사슬의 강직성 그리고 meso-genic 그룹의 화학구조의 차이보다는 주로 글루코오스 환골격으로 인하여 결사슬 그룹의 충진구조가 선상의 폴리에틸렌 사슬에 결합되어 있는 결사슬 그룹의 충진구조에 비해 편이한 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. Poly{cholesteryl ω -(methacryloyloxy) alkanoatases} ($n=1\sim5,7,9\sim11,15$)의 경우,^{20(a)} $n \leq 5$ 인 동족체들이 나타내는 스메틱 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_s)는 홀수-짝수 효과를 나타내는 반면 모든 동족체들의 T_s 에서의 ΔS 는 홀수-짝수 효과를 나타내지 않는다. 이러한 사실 및 글루코오스,²² 셀로비오스²³ 그리고 셀룰로오스에^{4(e)} cholesteroyloxycarbonyl 그룹을 유연격자를 통하여 에스터결합으로 도입시켜 얻은 동족체들($n=2\sim8,10$)이 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도(T_c)와 T_c 에서의 ΔS 는 홀수-짝수 효과를 나타내지 않는 사실도 상기의 예측을 지지한다.

NACEn과 NAPEn의⁶ T_m 그리고 T_m 에서의 ΔS 를 n 의 함수로서 각각 Figure 9의 (a) 그리고 (b)에 나타냈다. NACEn의 경우, 첫 번째와 두 번째 가열시의 DSC 열곡선에 의해 결정한 T_m 과 ΔS 에 차이가 관찰되는 것은 시료의 숙성조건의 차이에 기인한 결정화도의 차이로부터 초래되는 것으로 생각된다(Table 1의 T_m 과 ΔH 값 참고). $n \leq 5$ 인 NACEn 그리고 $n \leq 7$ 인 NAPEn의 T_m 은 홀수-짝수 효과를 나타내며 n 이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. 한편, 모든 NACEn의 ΔS 는 NAPEn의 ΔS 에 비해 현저한 홀수-짝수 효과를 나타내며 n 이 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타낸다.

NACEn의 $T_m=131\sim189$ °C(첫번쩨 가열시의 DSC 데이터)는 NAPEn의 $T_m=127\sim158$ °C에 비해 높은 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 주로 셀룰로오스 사슬이 지닌 반강직성에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 강직한 poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-terephthaloyl)에 butylphenylazophenyl 그룹을 도입시켜 얻은 동족체들($n=3\sim6,10,12$)의 $T_m=150\sim188$ °C,¹⁸ biphenylazophenyl 그룹을 도입시켜 얻은 동족체들($n=5\sim10,12$)의 $T_m=167\sim205$ °C¹⁷ 그리고 $n=6$ 으로 하여 methoxybiphenyl 그룹을 도입시켜 얻은 복합형 액정 고분자의 $T_m=221$ °C는²⁴ NACEn의 T_m 에 비해 높은 사실도 상기의 예측을 지지한다.

상기한 바와 같이 NACEn의 경우, T_N 과 T_N 에서의 ΔS 는 홀수-짝수 효과를 나타내지 않는 반면 T_m 과 T_m 에서의 ΔS 는 홀수-짝수 효과를 나타낸다. 이러한 사실은 네마틱 상과 결정 상에서의 유연격

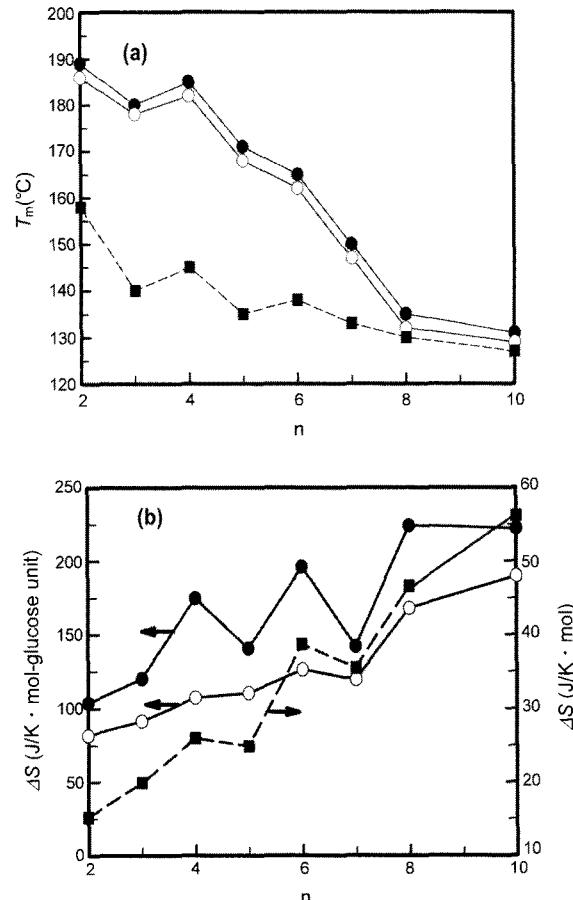


Figure 9. (a) Plot of melting temperature(T_m) against n for NACEn(●,○) and NAPEn⁶(■). (b) Plot of crystalline-isotropic entropy change(ΔS) against n for NACEn(●,○) and NAPEn⁶(■). Open circules are based on the second DSC heating thermograms.

자의 충진구조는 편이함을 시사한다. 주사슬형²⁵ 액정 고분자에서 흔히 관찰되는 T_m 과 T_m 에서의 ΔS 그리고 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_i)와 T_i 에서의 ΔS 뿐만 아니라 결사슬형^{1(a),9,12(a),26} 혹은 복합형^{12(b),13(a)} 액정 고분자들에서 관찰되는 T_i 와 T_i 에서의 ΔS 가 나타내는 홀수-짝수 효과는 유연격자의 평균적인 입체형태가 n 에 의존하는 사실로부터 초래되는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들을 고려할 때, NAPEn과 동일하게 NACEn의 T_m 은 n 이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 높은 사실은 n 이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 유연격자가 많은 trans 입체형태를 형성하여 결사슬 그룹의 충진구조의 규칙성이 증가되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, n 이 증가함에 따라 홀수-짝수 효과는 감소할 뿐만 아니라 T_m 이 낮아지는 사실은 n 이 증가함에 따라 결사슬 그룹의 자유도가 증가되어 trans 입체형태를 형성하는 분율은 감소하고 gauche 입체 형태를 형성하는 분율은 증가되어 결사슬 그룹들간에 작용하는 인력이 감소되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. NACEn이 나타내는 ΔS 의 홀수-짝수 효과도 유연격자의 평균적인 입체형태가 n 에 의존하는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 이러한 예측이 타당할 경우, NACEn이 나타내는 ΔS 의 홀수-짝수 효과가 첫 번째

가열시의 경우가 두 번째 가열시의 경우에 비해 현저한 사실은 결정화도가 증가하면 trans 입체형태를 형성하는 분율은 증가함을 시사한다(Table 1의 ΔH 값과 Figure 9(b) 참고). NAPEn과 동일하게 n이 증가함에 따라 NACEn의 결정 상에서의 분자배열의 질서도는 증가(ΔS 의 증가)하나 NACEn의 $\Delta S = 104 \sim 223 \text{ J/K} \cdot \text{mol-glucose unit}$ 은 NAPEn의 $\Delta S = 15 \sim 26 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ 에 비해 대단히 큰 경향을 나타낸다. 두 동족체들의 정확한 결정구조와 결정화도는 알 수 없으나 NACEn이 NAPEn에 비해 결정 상의 질서도가 높은 사실은 주로 글루코오스 단위당에 도입된 3개의 결사슬 그룹들간에 강한 인력이 작용하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. NACEn이 나타내는 나트로아조벤젠 그룹 1개당의 엔트로피 변화($\Delta S/3 = 35 \sim 74 \text{ J/K} \cdot \text{mol-glucose unit}$)가 NAPEn의 ΔS 와 유사한 값을 갖는 사실도 상기의 예측을 지지한다. 복합형 액정 동족체들의 T_m 이 홀수-짝수 효과를 나타낸다고 하는 보고는 전무한 실정이다. 한편, 결사슬형 액정 고분자 동족체들의 T_m 이 홀수-짝수 효과를 나타낸다고 하는 보고는 대단히 적을^{12(d), 27, 28} 뿐만 아니라 T_m 에서의 ΔS 가 홀수-짝수 효과를 나타낸다고 하는 보고는 본 연구자들이 이는 한 poly(norbone)에 2개의 methoxybiphenyl 그룹을 도입시켜 얻은 동족체들에^{12(d)} 관한 것이 유일하다. 따라서, 결사슬형 혹은 복합형 액정 동족체들의 결정 상의 형성능과 질서도를 고분자의 화학구조와 관련지어 이해하기 위하여는 n, 주사슬과 mesogenic 그룹의 화학구조, 주사슬과 결사슬 그리고 mesogenic 그룹과 유연격자의 결합양식 등을 달리하여 얻은 동족체들을 이용하여 결정 상의 형성능과 T_m 에서의 ΔH 값에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

결 론

셀룰로오스에 나트로아조벤젠 그룹을 폴리메틸렌 유연격자를 통하여 에스터 결합으로 완전히 치환시켜 얻은 NACEn($n=2 \sim 8, 10$)의 열적 특성을 검토하였다. 이것이 유연격자의 길이와 홀수-짝수가 아조벤젠 그룹을 지닌 셀룰로오스 유도체들의 액정 특성에 미치는 영향을 상세히 검토한 최초의 보고이다. 모든 NACEn은 동일한 mesogenic 그룹을 폴리에틸렌에 도입시켜 얻은 NAPEn($n=2 \sim 8, 10$)과 동일하게 단방성 네마틱 상만을 형성하였다. 한편, 다양한 아조벤젠 화합물 혹은 다른 mesogenic 그룹을 n이 2~12의 범위에 있는 유연격자를 통하여 반강직한 혹은 강직한 주사슬에 도입시켜 얻은 동족체들은 네마틱 상만을 형성하는 반면 폴리메타아크릴레이트 혹은 폴리아크릴레이트와 같은 유연한 주사슬에 도입시켜 얻은 대부분의 동족체들은 n이 증가함에 따라 네마틱 상 보다 분자배열의 질서도가 높은 스베틱 상을 형성하는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들은 고분자 동족체들이 형성하는 액정구조는 n과 mesogenic 그룹의 화학구조보다 주사슬의 강직성과 주사슬과 결사슬의 결합양식에 더욱 민감하게 의존함을 시사한다.

NAPEn과 복합형 액정 고분자들이 나타내는 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도(혹은 역으로의 전이온도)와 전이온도에서의 엔트로피 변화는 현저한 홀수-짝수 효과를 나타내며 n이 증가함에 따라 증가하는 것으로 보고되어 있다. 이러한 현상과 편이하게 NACEn의 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도와 네마틱 상의 질서도는 홀수-짝수 효과를 나타내지 않았다. 이러한 사실은 글루코오스의 환골격으

로 인하여 결사슬 mesogenic 그룹의 충진구조가 선상의 주사슬에 결합되어 있는 mesogenic 그룹의 충진구조에 비해 편이한 사설로부터 초래되는 것으로 생각된다. NACEn이 나타내는 결정의 용융온도와 용융온도에서의 엔트로피 변화는 메틸렌 그룹의 수가 짹수인 경우가 홀수인 경우에 비해 큰 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 네마틱 상에서의 유연격자의 충진구조와 달리 결정 상에서의 유연격자의 일부는 trans 입체형태를 형성함을 시사한다.

참 고 문 헌

1. H. Finkelmann, M. Happ, M. Portugall, and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.*, **179**, 2541 (1978).
2. 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) V. P. Shibaev, *Liquid-Crystal Polymers*, N. A. Plate, Editor, Plenum Press, New York and London, Chap. 6, p 193 (1993). (c) 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). (d) V. Percec and D. M. Tomazos, *Comprehensive Polymer Science*, First Supplement, S. L. Aggarwal and S. Russo, Editors, Pergamon Press, Oxford, Chap. 14, p 299 (1992). (e) V. Shibaev, A. Bobrovsky, and N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729 (2003). (f) S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 35 (2006).
3. For a review, see: (a) T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995). (b) Y.-D. Ma, *Polymer Science Technology*, **8**, 555 (1997). (c) S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polyme(Korea)*, **25**, 279 (2001). (d) Q. Zhoi, L. Zhang, H. Okamura, M. Minoda and T. Miyamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 376 (2001). (e) Z. Yue and J. M. G. Cowie, *Macromolecules*, **35**, 6572 (2002). (f) P. Zugenmaier, *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). (g) B. Huang, J. J. Ge, Y. Li, and H. Hou, *Polymer*, **48**, 264 (2007). (h) H. Hou, A. Reuning, J. H. Wendorff, and A. Greiner, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2050 (2000).
4. (a) J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 41 (2004). (b) J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 92 (2004). (c) S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 338 (2006). (d) S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 356 (2007). (e) S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 169 (2008).
5. (a) S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 37 (2007). (b) S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Industrial Technology Research Paper(Dankook University)*, **8**, 69 (2007). (c) S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 504 (2008).

6. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 489 (2008).
7. (a) C. Wu, Q. Gu, Y. Huang, and C. Chen, *Liq. Cryst.*, **30**, 733 (2003). (b) X. Hu, P. J. Zheng, X. Y. Zhao, L. Li, K. C. Tam, and L. H. Gan, *Polymer*, **45**, 6219 (2004). (c) M. Sato, M. Hayakawa, K. Nakagawa, K.-I. Mukaida, and H. Fujiwara, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 21 (1994).
8. (a) A. T. M. Macelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudhölter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **411**, 193 (2004). (b) C. T. Imrie, P. A. Henderson, and J. M. Seddon, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2486 (2004). (c) P. A. Henderson, R. T. Inkster, J. M. Seddon, and C. T. Imrie, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2722 (2001).
9. A. A. Craig and C. T. Imrie, *J. Mater. Chem.*, **4**, 1705 (1994).
10. (a) C. Nöel, *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). (b) J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2607 (2003).
11. (a) P. Maganini, *Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends*, F. P. La Mania, Editor, Technomic Publishing Company, Inc., Western Hemisphere, Chap. 1, p 7 (1993). (b) M. Yalpani, *Polysaccharides*, Elsevier, New York, Chap. 4, p 83 (1998).
12. (a) A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **28**, 3617 (1995). (b) V. Percec, A. D. Asandei, D. H. Hill, and D. Crawford, *Macromolecules*, **32**, 2597 (1999). (c) Z. Komiya and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **26**, 1393 (1993). (d) M. Ungerank, B. Winkler, E. Eder, and F. Stelzer, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3623 (1995).
13. (a) B. Q. Chen, A. Kameyama, and T. Nishikubo, *Macromolecules*, **32**, 6485 (1999). (b) Z. Komiya, C. Pugh, and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **25**, 6586 (1992). (c) Z. Komiya, C. Pugh, and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **25**, 3609 (1992), (d) B. Winkler, M. Ungerank, and F. Stelzer, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 2343 (1996).
14. B. R. Maughon, M. Weck, B. Mohr, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **30**, 257 (1997).
15. (a) C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 545 (1993). (b) S. Freiberg, F. Lagugne-Labarthet, P. Rochon, and A. Natansohn, *Macromolecules*, **36**, 2680 (2003).
16. (a) K. Anderle and J. H. Wendorff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **243**, 51 (1994). (b) M. Han and K. Ichimura, *Macromolecules*, **34**, 90 (2001).
17. J.-W. Lee, J.-I. Jin, B.-W. Jo, J.-S. Kim, W.-C. Zin, and Y.-S. Kang, *Acta Polymer*, **50**, 399 (1999).
18. (a) X. L. Piao, J.-S. Kim, Y.-K. Yun, J.-I. Jin, and S.-K. Hong, *Macromolecules*, **30**, 2294 (1997). (b) J.-W. Lee and J.-I. Jin, *Bull. Korean Chem. Sci.*, **21**, 957 (2000).
19. (a) J.-H. Liu and P.-C. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3693 (2004). (b) 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).
20. (a) T. Yamaguchi, T. Asada, H. Hayashi, and N. Nakamura, *Macromolecules*, **22**, 1141 (1989). (b) J. W. Y. Lam, X. Kong, Y. Dong, K. K. L. Cheuk, K. Xu, and B. Z. Tang, *Macromolecules*, **33**, 5027 (2000).
21. (a) A. Ciferri, *Liquid Crystallinity in Polymers*, A. Ciferri, Editor, VCH Publisher, New York, Chap. 6, p 209 (1991). (b) A. Takada, T. Fukuda, J. Watanabe, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **28**, 3394 (1995).
22. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 475 (2007).
23. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 230 (2008).
24. B. Reck and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **7**, 389 (1986).
25. (a) 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. 2, p 26 (1998). (b) A. M. Donald and A. H. Windle, *Liquid Crystal Polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, Chap. 3, p 50 (1992). (c) M. Tokita and J. Watanabe, *Polym. J.*, **38**, 611 (2006).
26. A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **32**, 6215 (1999).
27. P. A. Gemmell, G. W. Gray, and D. Lacey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **122**, 205 (1985).
28. M. Mauzac, F. Hardouim, H. Richard, M. F. Achard, G. Sigaud, and H. Gasparoux, *Eur. Polym. J.*, **22**, 137 (1986).