Polymer(Korea), Vol. 34, No. 2, pp 116-125, 2010

트리-O-[4-{4′-(시아노페닐아조)페녹시}]알킬 셀룰로오스들의 열방성 액정 거동

정승용 · 손호민 · 마영대†
단국대학교 고분자공학과
(2009년 10월 23일 접수, 2009년 11월 24일 수정, 2009년 11월 30일 채택)

Thermotropic Liquid Crystalline Behavior of Tri-O-[4-{4′-(cyanophenylazo)phenoxy}]alkyl Celluloses

Seung Yong Jeong, Ho Min Son, and Yung Dae Ma†
Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, San 126, Jukjean-dong, Suji-gu, Yongin-si, Gyeongi-do 448-701, Korea
(Received October 23, 2009; Revised November 24, 2009; Accepted November 30, 2009)

초록: 복합형 액정 고분자 동족체들인 트리-O-[4-{4′-(시아노페닐아조)페녹시}]알킬 셀룰로오스들(CACETn, n=2~10, 유연격자중의 메틸렌 단위들의 수)의 열방성 액정 거동을 검토하였다. n=5,7인 CACETn은 쌍방성 네마틱 상들을 형성하는 반면 다른 고분자들은 단방성 네마틱 상들을 형성하였다. 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도(T_{iN})는 n이 4까지는 높아지나 n이 5이상에서는 n이 증가함에 따라 낮아졌다. T_{iN}에서의 엔트로피 변화도 n=6에서 재차 증가하기 전에 n=5에서 최소치를 나타냈다. n=5에서의 급격한 변화는 곁사슬 그룹들의 배열의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다. T_N들과 달리 네마틱 상에서 결정 상으로의 전이온도들은 현저한 홀수-짝수 효과를 나타냈다. 이러한 사실은 네마틱 상과 결정 상에서의 곁사슬 그룹들의 평균적인 형태가 판이함을 시사한다. CACETn의 액정 특성은 트리-O-알킬 셀룰로오스들 그리고 폴리[1-{4-(4′-시아노페닐아조)페녹시알킬옥시}에틸렌]들에 대해 보고된 결과와 현저히 달랐다. 이러한 결과들을 주사슬과 곁사슬의 화학구조 그리고 반복단위당의 mesogenic 단위들의 차이들의 견지에서 검토하였다.

Abstract: The thermotropic liquid crystalline behavior of the homologous series of combined-type liquid crystalline polymers, tri-O-{4-(4′-cyanophenylazo)phenoxy}alkyl celluloses (CACETn, where n, the number of methylene units in the spacer, is 2~10) have been investigated. The CACETn with n of 5 and 7 exhibited enantiotropic nematic phases, while other polymers showed monotropic nematic phases. The isotropic-nematic transition temperature (T_{iN}) increased when n is increased up to 4, but it decreased with increasing n more than 5. The entropy change at T_{iN} also reaches a minimum at n=5, before it increases again for n=6. The sharp change at n=5 may be attributed to the difference in arrangement in the side groups. The nematic-crystalline transition temperatures, in contrast with T_{iNS}, 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 mesophase properties of CACETn were significantly different from those reported for tri-O-alkyl celluloses and poly[1-{4-(4′-cyanophenylazo)phenoxy-alkyloxy}ethylene]s. The results were discussed in terms of the difference in the chemical structures of the main and side chains and the number of the mesogenic units per repeating unit.

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

서 론

시판품의 히드록시프로필 셀룰로오스(HPC)가 열방성 콜레스테릭 상을 형성한다는 사실이[1] 보고된 이래 지난 약 25년간 HPC와 셀룰로오스에 알킬기와 같은 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 많은 유도체들의 열적 특성이 검토되었다.[2] 이들의 연구결과에 의하면 유도체들은 액정 구조의 관점에서 두 그룹으로 대별된다. 첫 번째 그룹은 HPC에 치환기를 에스터 혹은 에테르 결합으로 도입시켜 얻은 유도체들 그리고 셀룰로오스에 치환기를 에테르 결합으로 도입시켜 얻은 유도체들로서 셀룰로오스 사슬이 지니고 있는 chirality로 인하여 콜레스테릭 상들을 형성한다. 그러나, 콜레스테릭 상의 열적 안정성, 나선방향 그리고 광학피치(λ_m)의 온도의존성 등은 치환기의 화학구조와 치환도에 의존한다.[2(a-e)] 두 번째 그룹은 셀룰로오스에 알킬 혹은 2-{2-(2-메톡시에톡시)에톡시}아세틸 그룹을 도입시켜 얻은 에스터

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

화도(DE)가 3인 유도체들로서 셀룰로오스 사슬이 지니고 있는 환구조와 곁사슬 그룹중에 존재하는 -C=O 그룹들간의 쌍극자간력이 요인이 되어 칼럼 상들을 형성한다. 그러나, 칼럼 상의 열적 안정성은 치환기의 화학구조에 의존한다.[2(a,b,f)] 이러한 사실들은 non-mesogenic 그룹을 곁사슬로 지닌 셀룰로오스 유도체들의 액정 구조는 치환기 전체의 화학구조보다는 주로 셀룰로오스와 곁사슬 그룹의 결합양식에 민감하게 의존함을 시사한다.

상기의 연구들과 달리 최근 본 연구자들은 HPC 혹은 셀룰로오스에 mesogenic 그룹인 콜레스테릴 혹은 니트로아조벤젠 그룹을 DE 그리고 유연격자(spacer)중의 메틸렌 단위들의 수(n)를 달리하여 도입시켜 얻은 유도체들의 열적 특성을 검토하여 다음과 같은 새로운 사실들을 보고하였다. 1) (6-콜레스테릴옥시카보닐)펜타노화 셀룰로오스들(2.5≤DE≤3),[3] 셀룰로오스 트리(콜레스테릴옥시카보네이트),[4] 셀룰로오스 트리(콜레스테릴옥시카보닐)알카노에이트들(n=2~8,10)[4] 그리고 (콜레스테릴옥시카보닐)펜타노화 HPC들은[5] 좌측방향의 나선구조를 지니며 온도상승에 의해 λ_m이 감소하는 콜레스테릭 상들을 형성한다. 2) [6-4-{4'-(니트로페닐아조)펜옥시카보닐}]펜톡시프로필 셀룰로오스들의 경우,[5] 0.4≤DE≤1인 유도체들은 HPC와 동일하게 우측방향의 나선구조를 지니며 온도상승에 의해 λ_m이 증가하는 콜레스테릭 상들을 형성한다. 이들의 유도체와 달리 1.4≤DE≤1.7인 유도체들은 λ_m이 가시광선 파장영역을 벗어나는 콜레스테릭 상들을 형성한다. 한편, 2.4≤DE≤3인 유도체들은 셀룰로오스 트리[4-{4'-(니트로페닐아조)펜옥시카보닐}]알카노에이트들과[6] 동일하게 네마틱 상들을 형성한다. 이러한 사실들은 HPC 혹은 셀룰로오스에 non-mesogenic 그룹을 에스터 결합으로 도입시켜 얻은 유도체들이 형성하는 액정 구조와 판이하며 셀룰로오스에 크고 강직한 mesogenic 그룹을 에스터 결합으로 도입시켜 얻은 유도체들의 액정 구조는 셀룰로오스가 지닌 환구조와 곁사슬 그룹중에 존재하는 -C=O 그룹들간의 쌍극자간력보다는 주로 곁사슬 mesogenic 그룹의 화학구조에 기인한 에너지적 상호작용력에 의해 지배됨을 시사한다.

본 연구에서는 셀룰로오스에 빠른 광이성화 속도와[7,8] 전기응답성을[9,10] 지닌 시아노아조벤젠 그룹을 폴리메틸렌 유연격자를 통하여 에테르 결합으로 완전히 치환시켜 얻은 트리-O-[4-{4'-(시아노페닐아조)페녹시}]알킬 셀룰로오스들(CACETn, n=2~10)의 열방성 액정 특성을 검토하였다. 본 연구결과와 폴리[1-{4-(4'-시아노페닐아조)페녹시알킬옥시}에틸렌]들(CAPETn)[11] 그리고 트리-O-알킬 셀룰로오스들(ALCETn)[2(a),12] 동족체들이 나타내는 열방성 액정 특성을 비교함에 의해 주사슬과 곁사슬의 화학구조 그리고 유연격자의 길이와 홀수-짝수가 액정 상의 형성능과 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다(Figure 1).

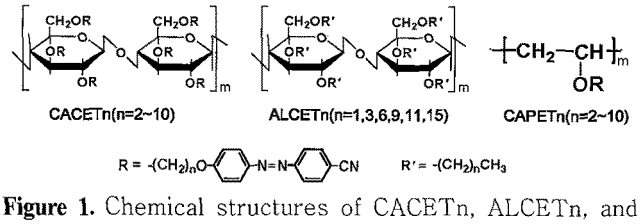

Figure 1. Chemical structures of CACETn, ALCETn, and CAPETn.

실 험

시약. 셀룰로오스(Asahi사, Avicel PH=101, Mw=3.36×10^4)는 감압하 80 ℃에서 24시간 건조하여 반응에 이용하였다. K_2CO_3 (Tokyo Kasei사), (*N,N*-dimethylformamide(DMF, Junsei사), α,ω-dibromoalkanes{Br(CH_2)nBr, n=2~10}(Tokyo Kasei사), phenol(Aldrich사), 4-aminobenzonitrile(Aldrich사) 및 이외의 반응과 생성물의 정제에 사용한 시약과 용매는 특급 또는 일급의 시판품을 구입하여 정제없이 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}H-NMR(200 MHz, Gemini-2000) 스펙트럼에 의해 생성물을 확인하였다. 광학조직들은 가열판(Mettler, FP-82 HT)과 온도조절기(FP-90, Switzerland)를 부착시킨 편광현미경(Olympus BH-2, Japan)에 의해 관찰하였다. 상 전이시의 엔탈피변화(ΔH)는 질소기류하에서 가열과 냉각 속도를 5 ℃/min으로 측정하여 얻은 differential scanning calorimeter(DSC; Mettler Model 30)의 열곡선에 의해 평가하였다. 시료들의 열적 안정성은 질소기류하에서 가열속도를 5 ℃/min으로 하여 thermogravimetric analyzer(TGA; Metter, Model TG-50)에 의해 얻은 열곡선에 의해 검토하였다.

CACETn의 합성. CACETn은 셀룰로오스(1.19 g, anhydro-glucose 단위당의 OH=2.2×10^{-2} mol)와 전보와[11] 동일한 방법에 의해 합성한 1-{4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy}alkyl-bromides (CAPBn, n=2~10)을 DMF(20 mL)/K_2CO_3(0.62 g, 4×10^{-2}mol)의 분산용액에 주입시켜 질소기류하에서 48시간 환류시켰다. 완전치환된 CACETn을 합성하기 위하여 anhydro-glucose 단위당에 존재하는 OH의 mol수에 2배의 mol수에 해당되는 CAPBn을 주입시켰다. 반응이 종료된 후 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 12시간 교반시켰다. 원심분리기(15 min, 3000 rpm)에 의해 침전시켜 회수한 생성물을 클로로포름에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액중에 포함되어 있는 대부분의 클로로포름을 증발시켜 얻은 농축용액을 에틸에테르/헥세인(1:3 부피비) 혼합용매에 주입시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 클로로포름 그리고 에틸에테르/헥세인 혼합용매로 반복처리하여 얻은 오렌지색의 생성물을 감압하 60 ℃에서 48시간 건조시켰다.

결과 및 토론

생성물의 확인. Figure 2에 셀룰로오스와 CACETn(n=2,5,8,10)의 FT-IR 스펙트라를 나타냈다. 셀룰로오스와 달리 모든 유도체들에 있어서는 OH(3500 cm^{-1} 부근) 피크는 관찰되지 않고 방향족중의 CH(-N)(3088~3092 cm^{-1})와 C=C(1598~1600, 1580~1582 cm^{-1}), N=N(1378~1398 cm^{-1}), CN(2220~2226 cm^{-1}), 그리고 CH(2921~2952, 2852~2877 cm^{-1})의 신축진동 및 방향족중의 =CH(750~760 cm^{-1})의 굽힘진동에 의한 새로운 특성피크들이 관찰되었다. 다른 CACETn도 동일한 FT-IR 스펙트라를 나타냈다.

Figure 3에 CACETn(n=2,5,8,10)의 ^{1}H-NMR 스펙트라를 나타냈다. CACET2에는 방향족중의 수소(8H, 7.02~7.98 ppm), Aro-

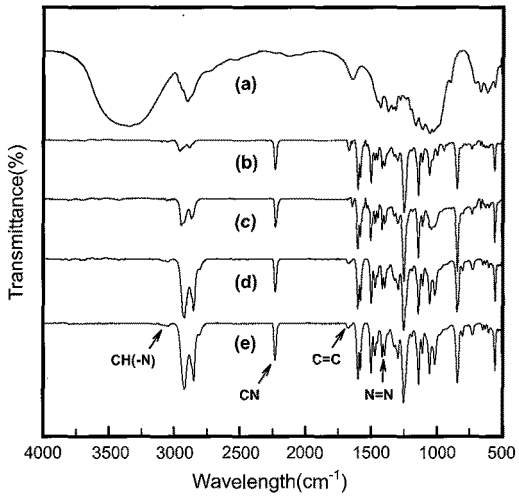

Figure 2. FT-IR spectra of (a) cellulose; (b) CACET2; (c) CACET5; (d) CACET8; (e) CACET10.

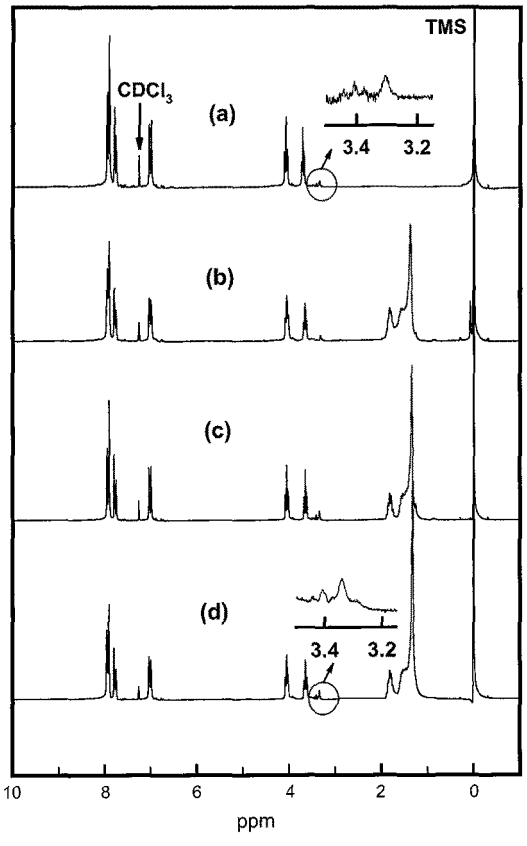

Figure 3. ^{1}H-NMR spectra of (a) CACET2; (b) CACET5; (c) CACET8; (d) CACET10.

OCH_2-(4.12~4.39 ppm) 그리고 셀룰로오스에 도입된 에테르 결합중의 cell-O-CH_2-(3.62~3.69 ppm)[12,13] 그리고 셀룰로오스 고리중의 수소(3.32~3.44 ppm)에[6] 기인한 피크들이 관찰되었다. 한편, 이들의 피크이외에 n=5,8,10인 CACETn에는 $-OCH_2CH_2\underline{CH_2}CH_2CH_2O-$(2H, 1.77~1.96 ppm) 그리고 $-OCH_2CH_2(\underline{CH_2})_4CH_2CH_2O-$(8H)와 $-OCH_2CH_2(\underline{CH_2})_6CH_2CH_2O-$(12H) (1.17~1.43 ppm)의[6] 수소에 기인한 피크들이 관찰되었다. 다른 CACETn도 동일한 ^{1}H-NMR 스펙트라를 나타냈다. FT-IR과 ^{1}H-HMR 분석결과에 의해 완전치환된 CACETn이 합성되었음을 알 수 있었다.

열적 특성. CACET2를 가열하면서 편광현미경에 의해 관찰할 경우, 결정의 용융만이 약 155 ℃에서 관찰될 뿐 액정 상으로 판단되는 광학 조직은 관찰되지 않았다. 한편, 등방성 액체 상태로부터 냉각시킬 경우에는 시료는 액정 상을 형성하였다. CACET2에서 관찰되는 광학 조직들을 Figure 4(a)~(c)에 나타냈다. 시료는 약 142 ℃에서 droplet 조직 (a)를 형성함과 동시에 이들이 합쳐져 약 140 ℃에서 네마틱 상의 전형적인 Schlieren 조직 (b)를 형성하였다. 더욱 냉각시킬 경우, 조직 (b)는 약 127 ℃에서 결정 상 (c)로 변하였다. 다른 CACETn도 액체 상으로부터 냉각시킬 경우에는 droplet 그리고 Schlieren 조직들을 형성하였다(Figure 4(d)~(l) 참고). 그러나, n=3,4,6,8~10인 CAPETn과 달리 CACET5 그리고 CACET7은 가열할 경우에도 Schlieren과 droplet 조직들을 형성하였다. 이러한 사실은 CACET5와 CACET7은 쌍방성 네마틱 상들을 형성하는 반면 다른 CACETn은 단방성 네마틱 상들을 형성함을 의미한다. n=2~5인 CAPBn은 액정 상을 형성하지 않는[11] 반면 n=2~5인 CAPETn과[11] CACETn은 네마틱 상들을 형성한다. 이러한 사실은 단량체인 6-(4-oxy-4′-cyanoazobenzene)hex-1-ly methacrylate와 8-(4-oxy-4′-cyanoazobenzene)oct-1-ly methacrylate는 액정 상을 형성하지 않는 반면 이들을 중합시켜 얻은 단일중합체들은 스멕틱 상들을 형성하는 사실과[14] 유사하며 (시아노페닐아조)펜옥시 그룹이 유연격자를 통하여 유연한 폴리에틸렌 혹은 반강직한 셀룰로오스 사슬에 도입됨에 의해 곁사슬 mesogenic 그룹들간의 에너지적 상호작용력이 증가되어 액정 상의 형성능이 현저히 증가함을 의미한다.

곁사슬형 액정 고분자들인 CAPETn[11] 그리고 poly[1-{4-(4′-nitrophenylazo)phenoxycarbonylalkanoyloxy}ethylene]s (NAPESn, n=2~8,10)에서[15] 관찰되는 Schlieren 조직들과 같이 [4-{4′-(nitrophenylazo)phenoxycarbonyl}]alkanoated celluloses (NACESn, n=2~8,10)[6] 그리고 CACETn은 2개 또는 4개의 brush를 지닌 Schlieren 조직만을 형성하며(Figure 4 참고) 주사슬형 혹은 강직한 주사슬에 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 네마틱 고분자들에서[16,17] 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 않음을[18,19] 시사한다.

상술한 바와 같이 CACETn(n=2~10)은 네마틱 상들을 형성하는 반면 ALCETn(n=3,6,9, 11,15, 알킬기중의 메틸렌 단위들의 수)는[2(a),12] 콜레스테릭 상들을 형성하는 것으로 보고되어 있다(ALCET1에 대해서는 연구자들에 따라 액정 형성능이 다르게 보고되어 있다. Yamagishi는[12] 치환도(DS)가 3인 시료는 200 ℃에서 용융되어 액체 상을 형성하는 것으로 보고한 반면 Isogai 등은[20] DS=3인 시료는 가열시에는 액정 상을 형성하지 않으나 260 ℃(액체 상)로부터 냉각시킬 경우에는 시료는 액정 상을 형성하는 것으로 보고하였다. Jianan 등은[21] DS=2.25 그리고 DS=2.46인 시료들은 가열시에 각각 157~185 ℃ 그리고 152~227 ℃의 온도범위에서 액정 상을 형성하는 것으로 보고한 반면 Wu 등은[22] DS=2.1인 시료는 가열시에 150~180 ℃의 온도범위에서 액정 상을 형성하는 것으로 보고하였다. 이러한 차이

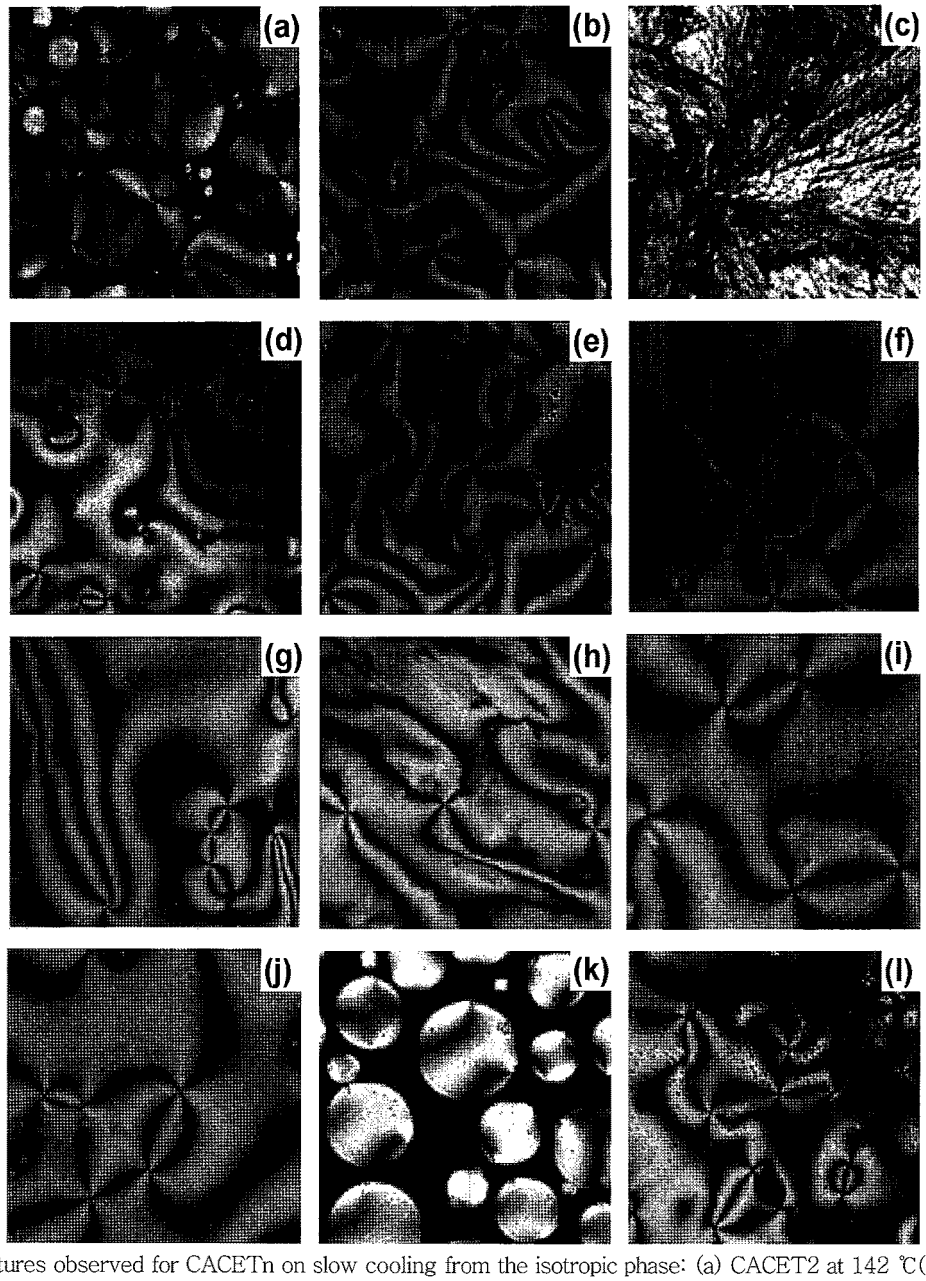

Figure 4. Optical textures observed for CACETn on slow cooling from the isotropic phase: (a) CACET2 at 142 ℃(droplet texture); (b) step-cooled sample (a) to 140 ℃(Schlieren texture); (c) step-cooled sample (b) to 127 ℃(crystalline); (d) CACET3 at 145 ℃ (Schlieren texture); (e) CACET4 at 150 ℃(Schlieren texture); (f) CACET5 at 132 ℃(Schlieren texture); (g) CACET6 at 135 ℃ (Schlieren texture); (h) CACET7 at 127 ℃ (Schlieren texture); (i) CACET8 at 127 ℃(Schlieren texture); (j) CACET9 at 119 ℃ (Schlieren texture); (k) CACET10 at 116 ℃(droplet texture); (l) step-cooled sample (k) to 114 ℃(Schlieren texture).

에 대한 요인은 알 수 없다.). 한편, 셀룰로오스 트리알카노에이트들(n=1~6,8,9,12,14,16)의 경우, n≤5인 동족체들은 액정 상을 형성하지 않는 반면 n≥6인 동족체들은 칼럼 상들을 형성하는 것으로 보고되어 있다.[2(b),12] 이러한 사실들과 판이하게 NACESn(n=2~8,10)[6] 그리고 셀룰로오스 트리(콜레스테릴옥시카보닐)알카노에이트들(n=2~8,10)은[4] 각각 네마틱 상들과 콜레스테릭 상들을 형성한다. 이러한 사실들은 non-mesogenic 그룹으로 완전치환시켜 얻은 셀룰로오스 유도체들의 액정 상의 형성능과 구조는 n 그리고 주사슬과 곁사슬 그룹의 결합양식에 민감하게 의존하는 반면 mesogenic 그룹으로 완전치환시켜 얻은 셀룰로오스 유도체들의 액정 상의 형성능과 구조는 n 그리고 주사슬과 곁사슬의 결합양식보다는 주로 mesogenic 그룹의 화학구조에 지배되는 에너지적 상호작용력에 의해 지배됨을 시사한다.

잘 알려져 있는 바와 같이 복합형 액정 고분자의 특성은 주사슬과 곁사슬 그룹에 존재하는 mesogenic 그룹들간의 협동효과에 의해 지배되므로 주사슬형 혹은 곁사슬형 액정 고분자의 특성에 비해 판이한 현상을 나타낸다.[23,24] 아조벤젠 화합물은 mesogen이며 빠른 광 이성화 속도를 나타내는 사실이 주된 요인이 되어 다양한 mesogenic 그룹과 유연격자 그룹으로 구성된 선상의 반강직한 주사슬들[23-28] 혹은

mesogenic 그룹만으로 구성된 선상의 강직한 주사슬들에[23,24,29-31] (메톡시페닐아조) 펜옥시,[23-25,27] (시아노페닐아조) 펜옥시,[23-26,28] (니트로페닐아조) 펜옥시,[25-27] (바이페닐아조) 펜옥시[29] 혹은 (부틸페닐아조) 펜옥시[30,31] 그룹을 n이 2~10 범위에 있는 폴리메틸렌 유연격자를 통하여 결합양식을 달리하여 도입시켜 얻은 많은 고분자들의 액정 특성이 검토되었다. 이들의 연구결과에 의하면 복합형 액정 고분자들은 주사슬에 도입된 곁사슬 그룹의 결합위치와 액정 구조에 따라 두 그룹으로 대별된다. 첫 번째 그룹은 반강직한 주사슬에 존재하는 유연격자 혹은 mesogenic 그룹 부분에 곁사슬 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들이다. 이들이 형성하는 액정 구조는 주사슬중의 유연격자의 화학구조와 주사슬중의 유연격자의 길이와 곁사슬 그룹중의 유연격자의 길이(n)의 상대비에 의존하여 네마틱, 네마틱과 스멕틱 혹은 스멕틱 상들을 형성한다. 두 번째 그룹은 강직한 주사슬에 곁사슬 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들로서 네마틱 상만을 형성한다. 이러한 사실들로부터 판단할 때, NACESn(n=2~8,10)과[6] 동일하게 CACETn (n=2~10)이 네마틱 상만을 형성하는 사실은 주사슬과 곁사슬 혹은 유연격자와 아조벤젠 그룹의 결합양식, 아조벤젠 그룹의 말단에 도입된 치환기의 종류(CN 혹은 NO_2) 그리고 n 보다는 주로 셀룰로오스 사슬의 반강직성과[2(a),18,19] 글루코오스 단위당에 도입된 3개의 mesogenic 그룹들간의 에너지적 상호작용에 의해 곁사슬 그룹들이 셀룰로오스 사슬에 수직방향으로 배향(스멕틱 상)하지 못하고 평행방향으로[24,29-33] 무질서하게 배향하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

Figure 5에 CACETn의 DSC 열곡선들을 나타냈다. CACET5 그리고 CACET7에 있어서는 가열시에는 결정 상의 용융온도(T_m) 그리고 네마틱 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_{Ni})로 판단되는 흡열피크들이 각각 107~119 ℃ 그리고 131~137 ℃의 온도범위에서 관찰될뿐만 아니라 냉각시에는 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도(T_{iN}) 그리고 네마틱 상에서 결정 상으로의 전이온도(T_{Nk})로 판단되는 발열피크들이 각각 130~136 ℃ 그리고 73~107 ℃의 온도범위에서 관찰되었다. 이들의 시료와 달리 나머지 CACETn들에 있어서는 가열시에는 T_m으로 판단되는 커다란 흡열피크들만이 119~152 ℃의 온도범위에서 관찰되는 반면 냉각시에는 T_{iN} 그리고 T_{Nk}로 판단되는 발열피크들이 각각 118~153 ℃ 그리고 103~140 ℃의 온도범위에서 관찰되었다. 시료들이 나타내는 DSC 열곡선 거동은 상기한 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다.

Figure 6에 셀룰로오스와 CACETn의 TGA 열곡선들을 나타냈다. 모든 CACETn은 약 230 ℃에서 열분해를 일으키기 시작하였다. 이러한 사실은 에스터중의 C-O 그룹이 약 200~210 ℃에서 열분해를 일으키기 시작하는 사실에[34] 비해 높으며 주사슬과 곁사슬 그룹이 에테르 결합으로 도입됨에 의해 유도체들의 열적 안정성이 향상됨을 의미한다. 셀룰로오스 사슬은 약 270 ℃에서 열분해를 일으키기 시작하는 사실 및 -N=N- 그리고 $-CH_2-$ 각각 약 315 ℃ 그리고 약 395 ℃ 이상의 온도에서 열분해를 일으키는 사실을[29] 고려할 때, -C-O- 그리고 셀룰로오스 사슬이 각각 약 230 ℃ 그리고 270 ℃에서 열분해를 일으키기 시작하며 약 310 ℃ 이상의 온도에서 -CN, -N=N-, $-CH_2-$ 등의 열분해가 일어나는 것으로 생각된다.[11]

DSC와 TGA 열곡선들에 의해 결정한 CACETn의 열적 특성들을 Table 1에 종합하여 나타냈다. CACETn과 ALCETn의[2(b),12] 상 전이온도들을 n의 함수로서 Figure 7에 나타냈다. 그림이 보여주듯이, n≥3인 ALCETn은 콜레스테릭 상들을 형성하는 반면 CACETn (n=2~10)들은 네마틱 상들을 형성할 뿐만 아니라 두 종류의 동족

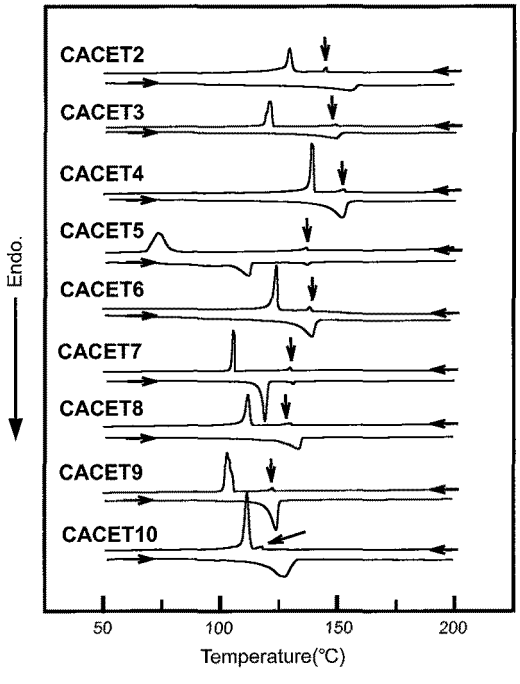

Figure 5. DSC thermograms of CACETn.

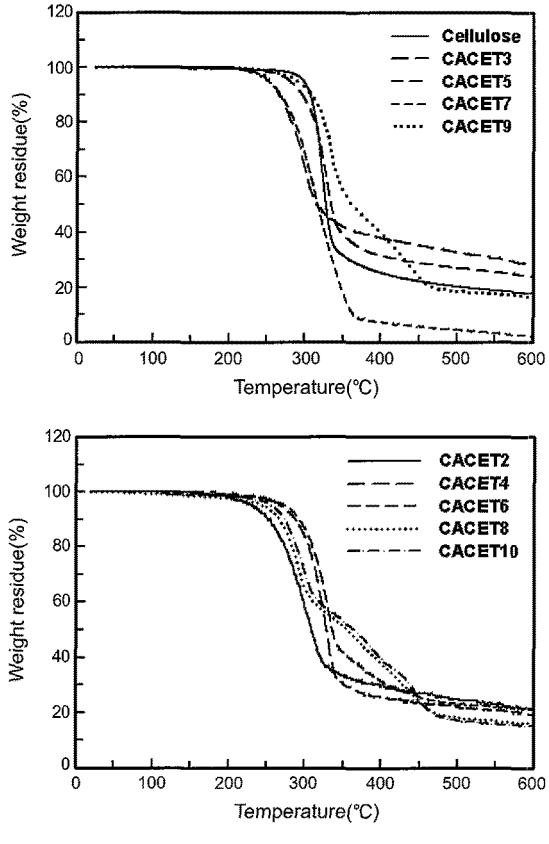

Figure 6. TGA thermograms of cellulose and CACETn.

체들이 액정 상을 형성하는 온도범위도 판이하다. 상술한 바와 같이 이러한 사실은 ALCETn이 형성하는 액정 구조는 셀룰로오스 사슬이 지닌 반강직성과 chirality에 의해 지배되는 반면 CACETn이 형성하는 액정 구조는 셀룰로오스 사슬의 특성보다는 곁사슬 mesogenic 그룹들간의 에너지적 상호작용에 의해 지배됨을 시사한다. CACETn의 T_{iN}은 n이 2에서 4로 증가함에 따라 높아진 후 n≥5에서는 n이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. n≤4인 CACETn의 T_{iN}이 급격히 상승하는 사실은 시아노아조벤젠[7,11,35,36] 혹은 시아노바이페닐[36-39] 그룹을 지닌 곁사슬형 액정 고분자들과 penta-O-4-{4'-(cyano-azophenylazo)phenoxy}alkyl-D-glucopyranoses (CAGETn, n=2~10)가[40] 나타내는 현상과 유사하며 주로 n이 증가함에 따라 곁사슬 그룹이 취할 수 있는 입체형태(conformation)가 증가하여 부분적으로 음으로 하전되어 있는 시아노 그룹들간의 반발력이[41-43] 감소(곁사슬 그룹들의 배열의 규칙성의 증가)되어 곁사슬 그룹들의 인력이 증가되는 입체형태를 형성하는 분율이 증가되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.[11,40] 한편, n≥5인 CACETn의 T_{iN}이 n이 증가함에 따라 낮아지는 사실은 주로 n의 증가에 기인한 곁사슬 mesogenic 그룹들의 충진밀도의 감소(자유체적의 증가)에 기인한 주사슬의 가소화(internal plasticization)에 의해 초래되는 것으로 생각된다.[4,6,11,15] CACETn의 T_{iN}은 홀수-짝수효과를 나타내지 않는 반면 CACETn의 T_{Nk}(Figure 7)는 T_m(Table 1)과 유사하게 홀수-짝수효과를 나타내며 n≤4에서는 n이 증가함에 따라 높아진 후 n≥5에서는 n이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다(2≤n≤4인 CACETn의 T_m은 T_{NK}과 달리 n=4에서 가장 높은 경향을 나타내지 않는 사실(Table 1)은 시료들의 결정화도의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.). 이러한 사실은 네마틱 상과 결정 상에서의 유연격자의 충진

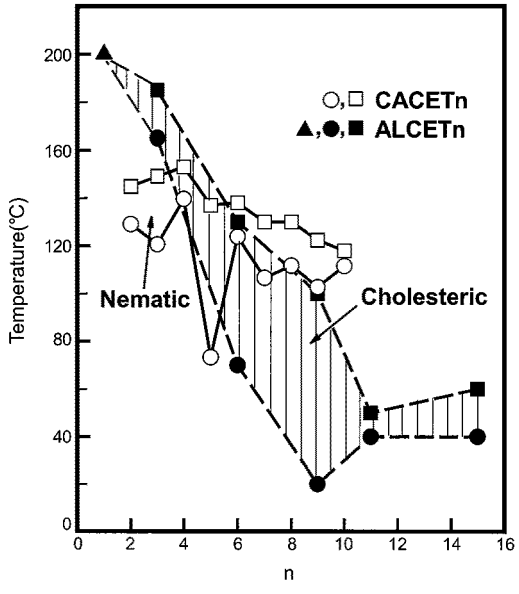

Figure 7. Plot of transition temperatures against n (the number of methylene units in the alkyl chain) of CACETn and ALCET.[2(b),12] (▲) solid-to-liquid phase transition temperature; (■) cholesteric-to-liquid phase transition temperature; (●) solid-to-cholesteric phase transition temperature; (□) liquid-to-nematic phase transition temperature (T_{iN}); (○) nematic-to-crystalline phase transition temperature (T_{Nk}).

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

Sample	Heating			Cooling	
	T_m[a]	T_{Ni}[b]	T_d[c]	T_{iN}[d]	T_{Nk}[e]
CACET2	155[35.4]		264	145[1.3]	129[36.2]
CACET3	149[34.8]		264	149[1.8]	121[39.9]
CACET4	152[65.5]		279	153[2.8]	140[60.6]
CACET5	107[40.8]	137[1.4]	279	137[2.3]	73[37.3]
CACET6	139[57.5]		279	138[2.4]	124[51.9]
CACET7	119[76.7]	131[1.8]	262	130[2.4]	108[67.1]
CACET8	133[57.4]		262	130[2.8]	113[63.7]
CACET9	124[76.3]		289	122[2.7]	104[61.2]
CACET10	127[74.9]		267	118[1.9]	112[57.0]

[a]Melting temperature. [b]Nematic-to-isotropic liquid phase transition temperature. [c]Temperature at which 5% weight loss occured. [d]Isotropic liquid-to-nematic phase transition temperature. [e]Nematic-to-crystalline phase transition temperature.

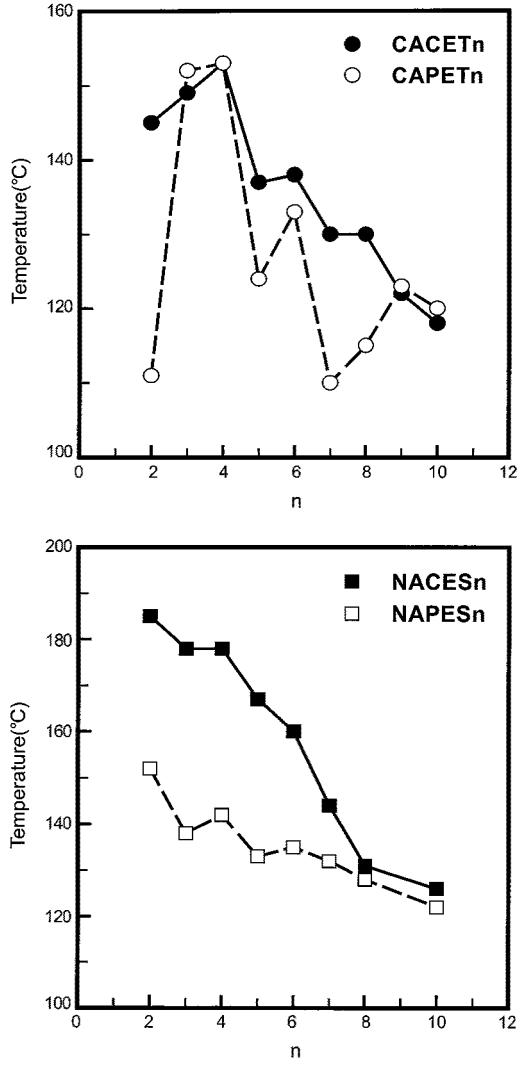

Figure 8. Dependence of the liquid-to-nematic phase transition temperature (T_{iN}) on n for CACETn, CAPETn,[11] NACESn,[6] and NAPESn.[15]

구조는 판이하며 n이 4에서 5로 증가함에 따라 결정 상에서의 곁사슬 그룹들의 충진구조에 현저한 변화가 일어남을 시사한다.

CACETn, CAPETn,[11] NACESn[6] 그리고 NAPESn의[15] T_{iN}들을 n의 함수로서 Figure 8에 나타냈다. NACESn의 T_{iN}은 NAPESn의 T_{iN}에 비해 높으며 n이 증가함에 따라 두 종류의 동족체들이 나타내는 T_{iN}의 차이는 작아지는 경향을 나타낸다. 이러한 현상과 유사하게 5≤n≤8인 동족체들의 경우, CACETn의 T_{iN}=130~138 ℃는 CAPETn의 T_{iN}=110~133 ℃에 비해 높은 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 주로 네마틱 상에서 곁사슬 그룹과 평행하게 배향되어 있는 셀룰로오스 사슬의 입체형태 엔트로피를 증가시켜 무배향 상태(액체 상태)로 하기 위하여는 많은 에너지, 즉 높은 온도가 요구되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.[2(a),6,44] Monomesogenic 화합물들,[45-47] 대칭형 dimer들[48] 그리고 복합형 고분자가[25] 나타내는 네마틱 상의 열적 안정성 그리고 곁사슬형 고분자가[49] 나타내는 스멕틱 상의 열적 안정성은 mesogenic 그룹의 말단 그룹이 CN의 경우가 NO_2의 경우에 비해 높은 경향을 나타낸다. 이러한 사실들을 고려할 때, n≥5인 동족체들의 경우, NACESn의 T_{iN}=126~167 ℃는 CACETn의 T_{iN}=118~138 ℃에 비해 높으며 NAPESn의 T_{iN}=122~135 ℃는 CAPETn의 T_{iN}=110~133 ℃에 비해 높은 사실은 주로 NACESn과 NAPESn의 곁사슬 그룹중에 존재하는 -C=O 그룹들간에 작용하는 쌍극자-쌍극자간의 인력에 [2(a,c),50] 의해 초래되는 것으로 생각된다. 상기한 현상과 달리 2≤n≤4인 동족체들의 경우에 있어서는 NACESn의 T_{iN}은 NAPESn의 T_{iN}에 비해 높으며 CACET2의 T_{iN}은 CAPET2의 T_{iN}에 비해 높은 반면 n=3,4인 CACETn과 CAPETn의 T_{iN}은 거의 같은 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 n이 짧아 곁사슬 그룹이 취할 수 있는 자유도가 작은 동족체들의 네마틱 상의 열적 안정성은 주사슬의 강직성에 기인되는 엔트로피 효과보다는[2(a),33,38,51] 주로 -C=O 그룹들간의 쌍극자-쌍극자 간력과 아조벤젠 그룹의 말단에 도입된 치환 그룹(CN 혹은 NO_2)의 반발력 등에 기인한 곁사슬 그룹들간의 에너지적 상호작용력에[2(a),23,38,49,51] 의해 지배됨을 시사한다. 따라서, 이러한 현상에 대한 보다 명확한 정보를 얻기 위하여는 셀룰로오스와 폴리에틸렌에 시아노아조벤젠 그룹을 에스터 결합으로 도입시켜 얻은 동족체들과 니트로아조벤젠 그룹을 에테르 결합으로 도입시켜 얻은 동족체들을 이용하여 액정 특성에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

CACETn이 T_{iN} 그리고 T_{Nk}에서 나타내는 ΔH 값들(Table 1)을 이용하여 평가되는 엔트로피변화(ΔS)값들을 n의 함수로서 각각 Figure 9의 (a) 그리고 (b)에 나타냈다. 비교를 위하여 CAPETn의[11] T_{iN} 그리고 T_{Nk}에서 나타내는 ΔS 값들을 n의 함수로서 각각 Figure 9의 (a) 그리고 (b)에 함께 나타냈다. CACETn이 T_{iN}에서 나타내는 ΔS는 n이 2에서 4로 증가함에 따라 증가한 후 n=5에서 감소한다. 그러나, ΔS는 n이 5에서 9로 증가함에 따라 증가한 후 n=10에서 재차 감소한다. n=4,10인 CACETn들 이외의 시료들에 있어서 n이 증가함에 따라 ΔS가 증가하는 사실은 n이 증가함에 따라 곁사슬 그룹이 글루코오스 환골격의 억압으로부터 벗어나 네마틱 상에서의 분자배열의 질서도가 증가함을 시사한다. NAPESn과 NACESn의 T_{iN}은 CAPETn과 CACETn의 T_{iN}과 달리 n≤5에서 n이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다(Figure 8). 한편, NAPESn과[15] NACESn이[6] T_{iN}에서 나타내는 ΔS는 CAPETn과 CACETn이 T_{iN}에서 나타내는 ΔS와 달리(Figure 9(a)) n=5에서 감소하지 않는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들로부터 판단할 때, CACETn의 ΔS가 n=5에서 감소하는 사실은 주로 n=5 주위에서 시아노 그룹들간의 반발력이 현저한 변화를 일으켜 시아노아조벤젠옥시알킬렌 그룹들의 충진구조가 현저히 달라지는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.[36,40,41,49] 폴리{ω-(4-시아노아조벤젠-4′-옥시) 알킬 메타크릴레이트}들(n=3~12)의[36] T_{Ni} 혹은 스멕틱 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_{Si}), 폴리{ω-(4-시아노아조벤젠-4′-옥시) 알킬 아크릴레이트}들(n=2~11)의[35] T_{Si}, 폴리[[4-[[α-[(4-니트로페닐)아조]페닐-4′-옥시]-ω-알킬]옥시]스틸렌]들(n=3~12)의[52] T_{Si}, 폴리{1-(콜레스테릴옥시카보닐알카노일옥시)에틸렌}들(n=2~8,10)의[44] 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도(T_{IC}) 그리고 강직한 폴리(p-페닐렌)에 시아노바이페닐옥시 그룹을 도입시켜 얻은 복합형 고분자들(n=2~12)의[33] T_{Ni}에서 나타내는 ΔS들은 NAPESn이[15] T_{iN}에서 나타내는 ΔS와 유사하게 n이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 한편, 셀룰로오스 트리(콜레스테릴옥시카보닐)알카노에이트들(n=2~8,10)의[4] T_{IC} 혹은 NACESn(n=2~8,10)의[6] T_{iN}에서 나타내는 ΔS는 n=6까지는 n이 증가함에 따라 증가한다. 그러나, ΔS는 n=7에서 급격히 감소한 후 재차 n이 8에서 10으로 증가함에 따라 증가한

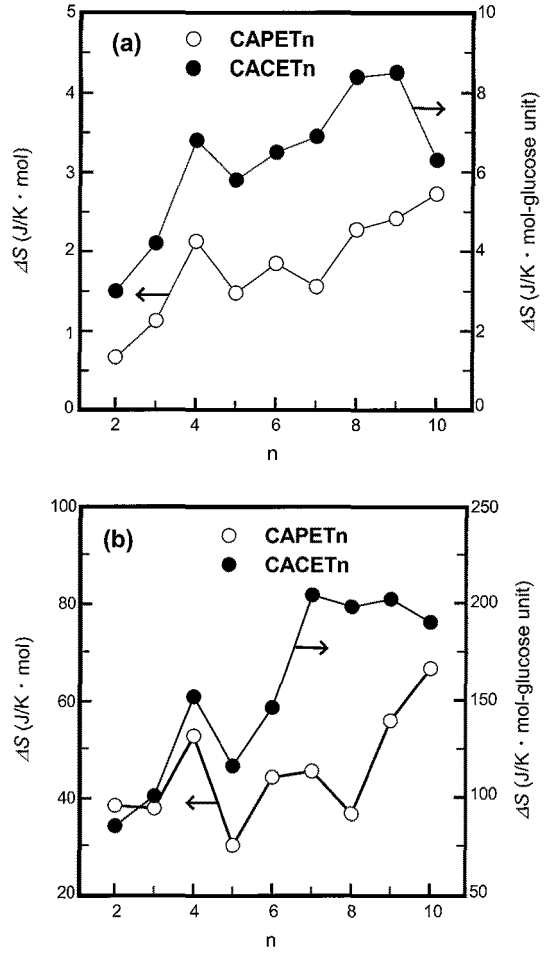

Figure 9. Plot of transition entropy change (ΔS) of CACETn and CAPETn[11] against n: (a) at T_{iN}; (b) at T_{NK}.

다. 이러한 사실로부터 판단할 때, CAPETn이 T_{iN}에서 나타내는 ΔS와 달리 CACETn이 T_{iN}에서 나타내는 ΔS가 n=10에서 급격히 감소하는 사실은 셀룰로오스 사슬이 지니고 있는 반강직성보다는 주로 글루코오스 환골격에 의해 지배되는 글루코오스 단위당에 도입된 3개의 곁사슬 그룹들의 충진구조가 현저히 변화하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.[6,53-55] 정확한 결정화도와 결정 구조는 알 수 없으나 CAPETn이 T_{NK}에서 나타내는 ΔS와 달리 CACETn이 T_{NK}에서 나타내는 ΔS는 n=10에서 감소하는 사실(Figure 9(b))도 상기의 예측을 지지한다.

Figure 9가 보여주듯이, CACETn이 T_{iN}에서 나타내는 글루코오스 mol당의 엔트로피변화값들(ΔS=3~8.5 J/K·mol-glucose unit)은 CAPETn이[11] T_{iN}에서 나타내는 ΔS=0.7~2.7 J/K·mol에 비해 대단히 큰 반면 CAGETn이[40] T_{iN}에서 나타내는 ΔS=3.1~13.9 J/K·mol-glucose unit에 비해 작은 경향을 나타낸다. 그러나, CACETn 그리고 CAGETn이 나타내는 글루코오스 단위에 도입된 시아노아조벤젠 그룹 1개당의 엔트로피 변화값들은 각각 $\Delta S/3$=1~2.8 J/K·mol-glucose unit 그리고 $\Delta S/5$=0.6~2.8 J/K·mol-glucose unit로서 CAPETn의 ΔS 값들과 거의 같다. 이러한 사실들은 네마틱 상에서의 분자배열의 질서도는 주사슬의 강직성의 차이 보다는 주로 주사슬과 곁사슬 그룹의 협동효과에 의해 지배되는 네마틱 상에서의 분자들의 충진구조의 차이에[33,51,53] 기인한 mesogenic 그룹들간에 작용하는 인력의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.[6,40,56] CACETn이 T_{Nk}에서 나타내는 시아노아조벤젠 그룹 1개당의 엔트로피변화값들($\Delta S/3$=28.5~68.1 J/K·mol-glucose unit)과 CAPETn이 T_{Nk}에서 나타내는 ΔS=29.5~66.8 J/K·mol가 거의 유사한 사실(Figure 9(b))도 상기의 예측을 지지한다. 폴리스틸렌에 (시아노페닐아조)펜옥시 혹은 (니트로페닐아조)펜옥시 그룹을 부틸옥시 유연격자를 통하여 도입시켜 얻은 유도체들이 T_{Si}에서 나타내는 ΔS 값에는 거의 차이가 없는 것으로 보고되어 있다.[49] 이러한 사실을 고려할 때, NACESn(n=2~8,10)이[6] T_{iN}에서 나타내는 ΔS=8.8~20.1 J/K·mol-glucose unit는 CACETn(n=2~10)의 ΔS 값들에 비해 2.4~2.9배가 크며 그리고 NAPESn(n=2~8,10)이[15] T_{iN}에서 나타내는 ΔS=2.7~6.1 J/K·mol은 CAPETn의 ΔS 값들에 비해 2.3~3.9배가 큰 사실은 주로 -C=O 그룹들간의 쌍극자-쌍극자간력에 의해 네마틱 상의 질서도가 증가되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

주사슬형[57,58] 액정 고분자들에서 흔히 관찰되는 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_i)와 T_m 그리고 이들의 온도에서의 ΔS뿐만 아니라 곁사슬형[23,37] 혹은 복합형[33,59] 액정 고분자들에서 관찰되는 T_i 그리고 T_i에서의 ΔS가 나타내는 홀수-짝수 효과는 유연격자의 입체형태가 n에 의존하는 사실로부터 초래되는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들을 고려할 때, CACETn의 T_{iN}과 T_{iN}에서의 ΔS는 홀수-짝수 효과를 나타내지 않는 반면 T_{NK}는 현저한 홀수-짝수 효과를 나타낼 뿐만 아니라 T_{NK}에서의 ΔS도 6≤n≤10범위에서 대단히 약한 홀수-짝수 효과를 나타내는 사실은 네마틱 상에서 결정 상으로 변화됨에 의해 n이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 유연격자가 trans 입체 형태를 형성하는 분율이 증가되어 곁사슬 그룹들의 충진구조의 규칙성이 증가되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, CAPETn(n=4~10)의 T_{NK}과[11] T_{iN} 그리고 이들의 온도에서의 ΔS (Figure 8과 9)와 유사하게 NAPESn(n=2~8,10)의 T_{iN}(Figure 8)과 T_m[15] 그리고 이들의 온도에서의 ΔS는 현저한 홀수-짝수 효과를 나타내는 반면 CACETn의 상 전이온도들과 전이온도들에서 나타내는 ΔS의 거동과 유사하게 NECESn(n=2~8,10)의[6] T_{iN}(Figure 8)과 T_{iN}에서의 ΔS는 홀수-짝수 효과를 나타내지 않으며 T_m과 T_m에서의 ΔS는 홀수-짝수 효과를 나타낸다. 상술한 바와 같이 이러한 사실도 셀룰로오스 사슬이 지닌 반강직성보다는 주로 글루코오스 환골격으로 인하여 곁사슬 그룹의 충진구조가 선상의 폴리에틸렌 사슬에 결합되어 있는 곁사슬 그룹들의 충진구조에 비해 판이한 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 반강직한[59] 혹은 강직한[33] 선상의 주사슬에 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 동족체들의 T_N과 T_N에서의 ΔS는 현저한 홀수-짝수 효과를 나타내는 사실도 상기의 예측을 지지한다. CACETn의 T_{NK}과 T_{NK}에서의 ΔS 그리고 NACESn의 T_m과 T_m에서의 ΔS의 거동과 달리 셀룰로오스 트리(콜레스테릴옥시카보닐)알카노에이트들(n=2~8,10)의[4] T_{IC}와 T_{IC}에서의 ΔS뿐만 아니라 T_m과 T_m에서의 ΔS도 홀수-짝수 효과를 나타내지 않는다. 따라서, 셀룰로오스 동족체들의 액정 상 혹은 결정 상에서의 분자배열의 질서도를 곁사슬 mesogenic 그룹의 화학구조와 관련지어 이해하기 위하여는 n과 주사슬과 유연격자 혹은 유연격자와 mesogenic 그룹의 결합양식을 달리하여 다양한 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 셀룰로오스 동족체들을 이용하여 상 전이온도와 상전이시의 ΔH 값들에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

결 론

셀룰로오스에 (시아노페닐아조)펜옥시 그룹을 폴리메틸렌 유연격자를 통하여 에테르 결합으로 완전치환시켜 얻은 동족체들(CACETn, n=2~10)을 합성함과 동시에 이들의 열적 특성을 검토하였다. 본 연구결과와 셀룰로오스에 알킬기를 에테르 결합으로 완전치환시켜 얻은 동족체들(ALCETn, n=1,3,6,9,11,15) 그리고 폴리에틸렌에 (시아노페닐아조)펜옥시 그룹을 에테르 결합으로 도입시켜 얻은 동족체들(CAPETn, n=2~10)에 대한 종래의 연구결과들을 비교함에 의해 다음과 같은 사실들을 알아냈다.

1) ALCETn이 콜레스테릭 상들을 형성하는 사실과 판이하게 n=5,7인 CACETn 그리고 n=2~4,6,8~10인 CACETn은 각각 쌍방성 네마틱 상들 그리고 단방성 네마틱 상들을 형성하였다. 이러한 사실은 ALCETn이 형성하는 액정 구조는 셀룰로오스 사슬이 지닌 chirality에 의해 지배되는 반면 CACETn이 형성하는 액정 구조는 곁사슬 mesogenic 그룹들간의 에너지적 상호작용에 의해 지배됨을 시사한다.

2) CAPETn과 동일하게 CACETn의 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도는 n에 민감하게 의존하며 2≤n≤4에서는 n이 증가함에 따라 급격히 높아지는 반면 n≥5에서는 n이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타냈다. n≤4에서 전이온도들이 급격히 증가하는 사실은 주로 부분적으로 음으로 하전되어 있는 시아노 그룹들간의 반발력의 감소에 기인한 곁사슬 그룹들 간의 인력의 증가에 의해 초래되는 반면 n≥5에서 전이온도들이 낮아지는 사실은 곁사슬 그룹들에 의한 주사슬의 가소화에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

3) CAPETn과 판이하게 CACETn의 액체 상에서 네마틱 상으로

의 전이온도와 전이온도에서의 엔트로피 변화 그리고 네마틱 상에서 결정 상으로의 전이온도는 홀수-짝수 효과를 나타내지 않을 뿐만 아니라 네마틱 상에서 결정 상으로의 전이온도에서의 엔트로피 변화만이 6≤n≤10범위에서 대단히 약한 홀수-짝수 효과를 나타냈다. 이러한 사실은 글루코오스의 환골격으로 인하여 네마틱 상과 결정 상에서의 곁사슬 그룹들의 충진구조가 선상의 주사슬에 결합되어 있는 곁사슬 그룹들의 충진구조에 비해 판이한 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

4) CAPETn에 비해 CACETn이 네마틱 상과 결정 상의 분자배열의 질서도는 대단히 높았다. 이러한 사실은 글루코오스 단위당에 도입된 3개의 mesogenic 그룹들간에 강한 인력이 작용하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 2009년도 단국대학교 대학연구비로 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. K. Shimamura, J. L. White, and J. F. Fellors, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2615 (1981).
2. For a review see: (a) T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995). (b) 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). (c) S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer(Korea)*, **25**, 279 (2001). (d) H. Hou, A. Reuning, J. H. Wendroff, and A. Greiner, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2050 (2000). (e) B. Huang, J. J. Ge, Y. Li, and H. Hou, *Polymer*, **48**, 264 (2007). (f) Q. Zhou, L. Zhang, H. Okamura, M. Minoda, and T. Miyamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 376 (2001).
3. J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Industrial Technology Research Paper(Dankook University)*, **7**, 75 (2006).
4. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 169 (2008).
5. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 446 (2008).
6. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **33**, 58 (2009).
7. V. Shibaev, A. Bobrovsky, and N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729 (2003).
8. L. Brehmer, *Polymer Sensors and Actuators*, Y. Osada and D. De Rossi, Editors, Springer-Verlag, Berlin, Chap 2, p 15 (2002).
9. S. Kurihara, K. Iwamoto, and T. Nonaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2195 (1995).
10. S. Kurihara, K. Iwamoto, and T. Nonaka, *Polymer*, **39**, 3565 (1998).
11. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **33**, 297 (2009).
12. T. Yamagishi, Ph. D. dissertation, Kyoto University, 1989.
13. T. Itoh, H. Suzuki, and T. Miyamoto, *Bull. Inst. Chem. Res. (Kyoto Univ.)*, **70**, 132 (1992).
14. L. Andruzzi, A. Altomare, F. Ciardelli, R. Solaro, S. Hvilsted, and P. S. Ramanujam, *Macromolecules*, **32**, 448 (1999).
15. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 489 (2008).
16. 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).
17. J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2607 (2003).
18. P. Maganini, *Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends*, F. P. La Mania, Editor, Technonic Publishing Company, Inc., Western Hemisphere, Chap. 1, p 7 (1993).
19. M. Yalpani, *Polysaccharides*, Elsevier, New York, Chap. 4, p 83 (1998).
20. A. Iogai, A. Ishizu, and J. Nakano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 341 (1986).
21. C. Jianan, H. Yifang, Y. Jinyue, Y. Shaoqiong, and Y. Hua, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 2153 (1992).
22. C. Wu, Q. Gu, Y. Huang, and S. Chen, *Liq. Cryst.*, **30**, 733 (2003).
23. V. Percec and C. Pugh, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B. McAdle, Editor, Chapman and Hall, New York, Chap. 3, p 30 (1989).
24. R. Zental, *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. 3, p 52 (1998).
25. S. Kumaresan and P. Kannan, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3188 (2003).
26. K. Rameshbabu and P. Kannan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 2760 (2007).
27. M. Sato and M. Mizoi, *Polym. J.*, **36**, 607 (2004).
28. M. Sato, K. Nakagawa, M. Hayakawa, K.-I. Mukaida, H. Fujiwara, and Y. Tada, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 2955 (1995).
29. J.-W. Lee, J.-I. Jin, B.-W. Jo, J.-S. Kim, W.-C. Zin, and Y.-S. Kang, *Acta Polym.*, **50**, 399 (1999).
30. X. L. Piao, J.-S. Kim, Y.-K. Yun, J.-I. Jin, and S.-K. Hong, *Macromolecules*, **30**, 2294 (1997).
31. J.-W. Lee and J.-I. Jin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**, 957 (2000).
32. M. Warner, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B. McArdle, Editor, Chapman and Hall, New York, Chap 3, p 7 (1989).
33. V. Percec, A. D. Asandai, D. H. Hill, and D. Crawford, *Macromolecules*, **32**, 2597 (1999).
34. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 35 (2006).
35. M. Ratloh, J. Stumpe, L. Stachanov, S. Kostromin, and V. Shibaev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **352**, 149 (2000).
36. A. A. Craig, I. Winchester, P. C. Madden, P. Larcey, I. W. Hamley, and C. T. Imrie, *Polymer*, **39**, 1197 (1998).
37. 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).
38. A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **28**, 3617 (1995).
39. C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 3803 (1993).
40. S.-Y. Jeong, I.-S. Kim, and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng.*

Chem., **20**, 603 (2009).
41. Z. Komiya and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **26**, 1393 (1993).
42. G. W. Gray and J. W. G. Goodby, *Smectic Liquid Crystals*, Leonard Hill, Glasgow and Lodon, p 1 (1984).
43. J. W. Goodby, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinhein-New York, Vol **2A**, Chap. V, p 411 (1998).
44. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **33**, 144 (2009).
45. G. W. Gray, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, G. R. Luckhurst and G. W. Gray, Editors, Academic Press, New York, Chap. 1, p 1 (1979).
46. P. J. Collings and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, G. W. Gray, J. W. Goodby, and A. Fukuda, Editors, Taylor and Francis Ltd., London, Chap. 3, p 43 (1997).
47. D. Demus, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinhein-New York, Vol 1, Chap. VI, p 133 (1998).
48. J.-I. Jin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 249 (1995).
49. C. T. Imrie, T. Schleeh, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 539 (1993).
50. J. W. Y. Lam, X. Kong, Y. Dong, K. K. L. Cheuk, K. Xu, and B. Z. Tang, *Macromolecules*, **33**, 5027 (2000).
51. A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **32**, 6215 (1999).
52. C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 545 (1993).
53. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 230 (2008).
54. T. Yamaguchi, T. Asada, H. Hayashi, and N. Nakamura, *Macromolecules*, **22**, 1141 (1989).
55. T. Yamaguchi and T. Asada, *Liq. Cryst.*, **10**, 215 (1991).
56. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 58 (2007).
57. 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).
58. M. Tokita and J. Watanabe, *Polym. J.*, **38**, 611 (2006).
59. B. Q. Chen, A. Kaneyama, and T. Nishikubo, *Macromolecules*, **32**, 6485 (1999).