

α, ω -비스(4-사이아노아조벤젠-4'-옥시)알케인들의 열방성 액정 특성

정승용 · 김효갑 · 마영대[†]

단국대학교 광 에너지 연구센터
(2011년 2월 18일 접수, 2011년 4월 30일 심사, 2011년 5월 26일 채택)

Thermotropic Liquid Crystalline Properties of α, ω -Bis(4-cyanoazobenzene-4'-oxy)alkanes

Seung Yong Jeong, Hyo Gap Kim, and Yung Dae Ma[†]

Center for Photofunctional Energy Materials, Dankook University, Gyeonggi-do 448-701, Korea
(Received February 18, 2011; Revised April 30, 2011; Accepted May 26, 2011)

선상의 액정 dimer 동족체인 α, ω -(4-사이아노아조벤젠-4'-옥시)알케인(CATWETn, n = 2~10, 유연격자 중의 메틸렌 단위들의 수)을 합성함과 동시에 이들의 열방성 액정 거동을 검토하였다. n이 3, 6인 dimer들은 단방성 네마틱 상을 형성하는 반면 다른 유도체들은 양방성 네마틱 상을 형성하였다. Dimer들의 네마틱액체 전이온도와 상 전이시의 엔트로피 변화는 n의 함수로서 커다란 홀수-짝수 효과를 나타냈다. 이러한 상 전이 거동은 유연격자의 홀수-짝수의 변화에 의한 유연격자의 평균적인 형태변화의 견지에서 합리적으로 설명된다. CATWETn이 나타내는 네마틱 상의 열적 안정성과 질서도 그리고 홀수-짝수 효과는 메톡시, 니트로 그리고 펜틸기로 치환된 dimer에 대해 보고된 결과와 유사한 경향을 나타내는 반면 monomesogenic 화합물인 1-{4-(4'-사이아노페닐아조)펜옥시}알킬브롬 그리고 결사슬형 액정 고분자인 폴리[1-{4-(4'-사이아노페닐아조)펜옥시알킬옥시}에틸렌]에 대해 보고된 결과와 현저히 달랐다. 이들의 결과를 Imirie에 의한 'virtual trimer model'의 견지에서 검토하였다.

A homologous series of linear liquid crystal dimers, the α, ω -bis(4-cyano-azobenzene-4'-oxy)alkanes (CATWETn, where n, the number of methylene units in the spacer, is 2~10) were synthesized, and their thermotropic liquid crystalline phase behavior were investigated. The CATWETn with n of 3 and 6 exhibited monotropic nematic phases, whereas other derivatives showed enantiotropic nematic phases. The nematic-isotropic transition temperatures of the dimers and their entropy variation at the phase transition showed a large odd-even effect as a function of n. This phase transition behavior was rationalized in terms of the change in the average shape of the spacer on varying the parity of the spacer. The thermal stability and degree of order in the nematic phase and the magnitude of the odd-even effect of CATWETn were similar to those for the methoxy-, nitro-, and pentyl- substituted dimers, while they were significantly different from those for the monomesogenic compounds, 1-{4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy}alkylbromides and the side-chain liquid-crystalline polymers, the poly[1-{4-(4'-cyanophenylazo)phenoxyalkyloxy}ethylene]s. The results were discussed in terms of 'virtual trimer model' by Imirie.

Keywords: cyanoazobenzene, symmetric dimer, ether linkage, nematic phase, odd-even effect

1. 서 론

아조벤젠은 막대모양(rod-like)의 대칭형 분자로서 UV/Vis 광에 의해 가역적인 trans-cis (E/Z) 이성화를 나타낼 뿐만 아니라 알킬 혹은 알콕시기와 같은 non-mesogenic기를 아조벤젠의 양 말단 혹은 한쪽 말단에 도입시켜 얻은 유도체들의 대부분은 열방성 액정 상을 형성한다[1-5]. 한편, 동일한 2개의 mesogenic기를 유연격자(spacer)를 통하여 연결시켜 얻은 대칭형 dimer (twin) 혹은 다른 2개의 mesogenic을 유연격자를 통하여 연결시켜 얻은 비대칭 dimer의 열방성 액정 특성은 mesogenic기의 협동효과에 의해 지배되므로 monomesogenic 화합물의 액정 특성에 비해 뛰어난 현상을 나타낸다[6-11]. 이러한 요인으로

다양한 아조벤젠 화합물을 이용하여 합성한 대칭형[12-16]과 비대칭형[17-32] dimer들의 열방성 액정 특성이 검토되었다. 이들 연구의 주된 목적은 액정 dimer의 특성을 분자구조와 관련지어 이해함과 동시에 반강직한 주사슬형 고분자의 모델화합물[6,7,12], guest-host 디스플레이의 guest 물질[13], 칼러정보기록용[17-21] 등의 소재로서의 활용에 있다.

결사슬형 액정 고분자는 주사슬형 혹은 복합형 액정 고분자들에 비해 필름 형성능이 양호하며, 이러한 요인으로 지난 약 20년간 다양한 주사슬과 아조벤젠기를 유연격자를 통하여 연결시켜 얻은 수많은 결사슬형 고분자들의 열방성 액정 특성이 검토되었다[33-46]. 이들의 연구의 주된 목적은 고분자의 화학구조가 액정 특성에 미치는 영향을 규명함과 동시에 유도체들을 정보저장용, 비선형 광학, 광 스위치, holography, actuator, 고분자 분산형 액정, 액정 배향막 등의 소재로서 활용하고자 함에 있다[1,3,33,35,37].

[†] 교신저자 (e-mail: ydma@dankook.ac.kr)

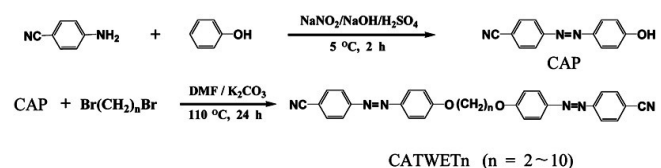
상술한 바와 같이 아조벤젠기를 지닌 수많은 monomesogenic 화합물, dimer 그리고 결사슬형 고분자의 열방성 액정 특성이 보고되어 있음에도 불구하고, 이들의 연구결과로부터 액정 특성을 분자구조와 관련지어 이해하기 위하여 다음과 같은 사항들이 문제점으로 지적되고 있다. 1) dimer를 구성하고 있는 아조벤젠 화합물과 유연격자의 화학구조뿐만 아니라 mesogenic기와 유연격자의 결합양식이 다르다. 2) 비대칭 dimer와 대칭 dimer 혹은 monomesogenic 화합물의 액정 특성이 비교, 검토되어 있지 않다. 3) 특정한 주사슬에 특정한 아조벤젠 화합물을 유연격자의 길이와 홀수-짝수를 달리하여 얻은 동족체들에 대한 연구는 대단히 적을[35,38,40,41,46] 뿐만 아니라 주사슬과 결사슬 혹은 유연격자와 아조벤젠기의 결합양식을 달리하여 얻은 동족체들의 액정 특성을 체계적으로 검토한 예는 전무한 실정이다.

최근 본 연구자들은 폴리[1-(4-(4'-니트로페닐아조)펜옥시카보닐알카노일옥시)에틸렌](poly[1-(4-(4'-nitrophenylazo)phenoxy)alkanoyloxy]ethylene)s, NAPESn, n = 2~8, 10, 유연격자중의 메틸렌 단위들의 수[47]의 열적 특성을 검토하여 다음과 같은 사실을 보고하였다. 1) 폴리[[4-[[α -(4-니트로-페닐아조)페닐-4'-옥시]- ω -알킬]옥시]스티렌](Poly[[4-[[4-nitro-phenyl]azo]phenyl-4'-oxy]- ω -alkyl]oxy]styrene)s, NAPSTn, n = 3~12[38]는 스펙트럼 상만을 형성하는 반면 모든 NAPESn은 네마틱 상을 형성한다. 2) NAPESn가 나타내는 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도(T_{IN}), T_{IN} 의 홀수-짝수 효과, 그리고 네마틱 상에서의 분자배열의 질서도는 4-{4'-(니트로페닐아조)펜옥시}알카노일클로라이드(4-{4'-(nitrophenylazo)phenoxy}alkanoylchlorides, NACn, n = 2~8, 10)[48]와 α, ω -비스(4-니트로아조벤젠-4'-카보닐옥시)알칸(α, ω -bis(4-nitroazobenzene-4'-carbonyloxy)alkanes, NATWESn, n = 2~8, 10)[49]의 중간 거동을 나타낸다.

본 연구자들은 아조벤젠기를 지닌 monomesogenic 화합물, 대칭과 비대칭 dimer들, 그리고 결사슬형 고분자가 나타내는 액정 특성을 주사슬, 아조벤젠기, 그리고 유연격자의 화학구조, 유연격자와 mesogenic 혹은 주사슬의 결합양식과 관련지어 이해하기 위하여 체계적인 연구를 진행 중에 있다. 이러한 궁극적인 목적을 달성하기 위한 일환으로서 본 연구에서는 광 응답성을 지닌 저분자 액정 화합물과 결사슬형 액정 고분자의 합성에 가장 널리 이용되고 있는 사이아노아조벤젠기를 폴리메틸렌 유연격자를 통하여 에테르 결합으로 연결시켜 얻은 α, ω -비스(4-사이아노아조벤젠-4'-옥시)알칸(α, ω -bis(4-cyanoazobenzene-4'-oxy)alkanes, CATWETn, n = 2~10)의 열방성 액정 특성을 검토하였다. 본 연구결과와 1-(4-(4'-사이아노페닐아조)펜옥시)알킬브로마이드(1-(4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy)alkylbromides, CABn, n = 2~10)[50], 4-n-알콕시-4'-사이아노아조벤젠(4-n-alkoxy-4'-cyanoazobenzenes, CAAn, n = 5~7)[51], 폴리[1-(4-(4'-사이아노페닐아조)펜옥시알킬옥시)에틸렌](poly[1-(4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy)alkyloxy]ethylene)s, CAPEtN, n = 2~10)[50], α, ω -비스(4-메톡시-아조벤젠-4'-옥시)알칸(α, ω -bis(4-methoxyazobenzene-4'-oxy)alkanes, MATWETn, n = 3~12)[12], α, ω -비스(4-페닐아조벤젠-4'-옥시)알칸(α, ω -bis(4-pentylazobenzene-4'-oxy)alkanes, PATWETn, n = 3~12)[15], 그리고 α, ω -비스(4-니트로아조벤젠-4'-옥시)알칸(α, ω -bis(4-nitroazobenzene-4'-oxy)alkanes, NATWETn, n = 3~12)[14,38]에 대해 보고된 연구결과와 비교함에 의해 아조벤젠의 한 쪽 말단에 도입된 치환기의 화학구조가 대칭형 dimer들의 액정 특성에 미치는 영향 및 대칭형 dimer, monomesogenic 화합물, 그리고 결사슬형 고분자가 나타내는 액정 특성의 차이에 대한 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다 (Table 1).

Table 1. Chemical Structures of CATWETn, NATWETn, MATWETn, PATWETn, CAAn, CABn, and CAPEtN

Compound	Structure	Number of methylene units (n)	Reference
CATWETn	$R-O(CH_2)_nO-R$	2~10	This work
NATWETn	$R_1-O(CH_2)_nO-R_1$	3~12	14, 38
MATWETn	$R_2-O(CH_2)_nO-R_2$	3~12	12
PATWETn	$R_3-O(CH_2)_nO-R_3$	3~12	15
CABn	$R-O(CH_2)_nBr$	2~10	50
CAAn	$R-O(CH_2)_nCH_3$	5~7	51
CAPEtN	$\begin{matrix} \text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}]_m\text{---} \\ \\ \text{O} \\ \\ (\text{CH}_2)_n\text{O-R} \end{matrix}$	2~10	50
$R = \text{---}[\text{C}_6\text{H}_4\text{---N=N---C}_6\text{H}_4\text{---CN}] \quad R_2 = \text{---}[\text{C}_6\text{H}_4\text{---N=N---C}_6\text{H}_4\text{---OCH}_3]$ $R_1 = \text{---}[\text{C}_6\text{H}_4\text{---N=N---C}_6\text{H}_4\text{---NO}_2] \quad R_3 = \text{---}[\text{C}_6\text{H}_4\text{---N=N---C}_6\text{H}_4\text{---C}_5\text{H}_{11}]$			



Scheme 1. Synthetic route of CATWETn.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

Phenol (Aldrich사), 4-aminobenzonitrile (Aldrich사), sodium nitrite (Aldrich사), α, ω -dibromoalkanes { $Br(CH_2)_nBr$, n = 2~10, Aldrich사}, N,N-dimethylformamide (DMF, Junsei사) 및 이외의 반응과 생성물의 정제에 사용한 시약과 용매는 특급 혹은 일급의 시판품을 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

KBr pellet법으로 얻은 FT-IR (Perkin-Elmer, Spectrum GX) 스펙트럼과 trimethylsilane (TMS)를 기준물질로하여 $CDCl_3$ 5 wt% 용액을 상온에서 측정하여 얻은 1H -NMR (600 MHz, VNMR-600NB) 스펙트럼을 분석하여 생성물을 확인하였다. 광학 조직은 가열판(Mettler, FP-82 HT)과 온도조절기(FP-90, Switzerland)를 부착시킨 편광현미경(Olympus Model BH-2, Japan)으로 관찰하였다. 상 전이시의 엔탈피변화(ΔH)는 질소기류하에서 가열과 냉각 속도를 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 얻은 differential scanning calorimeter (DSC, Mettler 30)의 열곡선으로부터 구하였다.

2.2. CATWETn의 합성

CATWETn의 합성과정을 Scheme 1에 나타냈다. CATWETn은 전보와[50] 동일한 방법에 의해 합성한 4-[[4'-(cyanophenyl)azo]phenol (CAP)과 dibromoalkane을 반응시켜 합성하였다. CAP 1 g (4.4×10^{-3} mol)을 DMF (20 mL)/ K_2CO_3 (0.013 mol)/dibromoalkane (2×10^{-3} mol) 용액에 가하고 교반하여 균일한 용액을 제조하였다. 이 용액을 질소기류하, $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 24 h 동안 교반시켰다. 반응이 종료된 후 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 약 30 min 동안 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 아세톤에 투입하여 약 30 min 동안 교반시켰다.

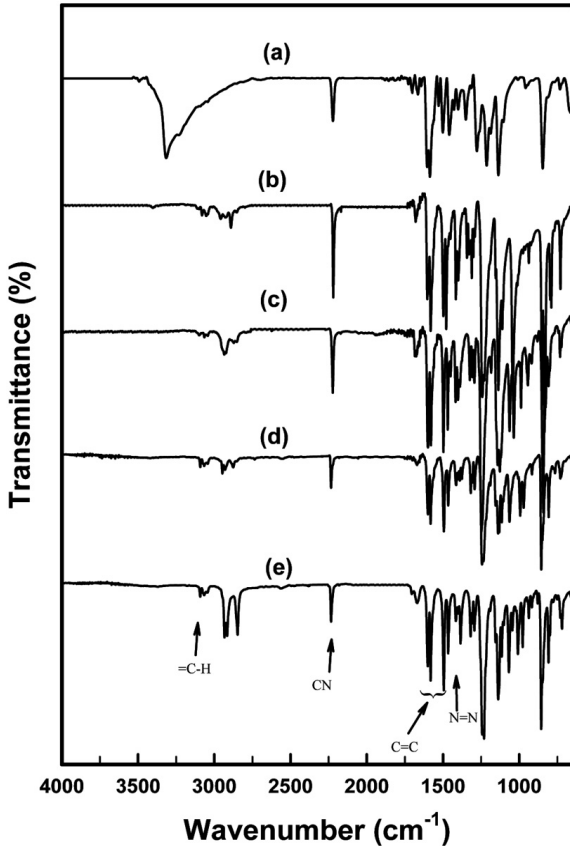


Figure 1. FT-IR spectra of (a) CAP, (b) CATWET2, (c) CATWET5, (d) CATWET8, and (e) CATWET10.

다. 여과에 의해 회수한 침전물을 메틸렌클로라이드를 이용하여 재결정화시켰다. 물, 아세톤 그리고 메틸렌클로라이드로 반복처리하여 얻은 얼은 붉은색의 시료를 60 °C에서 24 h 동안 감압건조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 생성물의 확인

Figure 1에 CAP, 그리고 n = 2, 5, 8, 10인 CATWETn의 FT-IR 스펙트럼을 나타냈다. CAP와 달리 CATWETn에는 OH (3300 cm⁻¹ 부근)에 의한 흡수는 관찰되지 않고 방향족 중의 =C-H (3080~3110 cm⁻¹)와 C=C (1603~1606, 1587~1590, 1496~1499 cm⁻¹), 지방족 중의 CH (2947~2951, 2851~2856 cm⁻¹), CN (2200~2225 cm⁻¹), N=N (1395~1399 cm⁻¹), 그리고 에테르 결합 중의 C-O (1251~1258, 1132~1141 cm⁻¹)의 신축 진동 및 지방족 중의 CH (1460~1465, 1371~1374 cm⁻¹)와 방향족 중의 =C-H (750~760 cm⁻¹)의 굽힘 진동에 의한 피크들이 관찰되었다. 다른 CATWETn들도 동일한 FT-IR 피크들을 나타냈다.

Figure 2에 n = 2, 3, 5, 8인 CATWETn의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 1-{4-(4'-사이아노페닐아조)펜옥시}알킬브롬 중의 -CH₂Br (2H, 3.5~3.65 ppm) 수소에 기인한[41,50] 피크는 관찰되지 않고 방향족 중의 수소(8H, 7.02~7.98 ppm)와 -OCH₂ (4H, 4.10~4.50 ppm)의 수소에 기인한 피크들이 관찰되었다. 한편, 이들의 피크 이외에 n=3, 5, 8인 CATWETn에는 -OCH₂CH₂CH₂O- (2H, 2.20~2.43 ppm), -OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O- (2H, 1.73~2.02 ppm), 그리고 -OCH₂CH₂(CH₂)₄CH₂CH₂O- (8H, 1.70~1.94 ppm)의 수소에 기인한

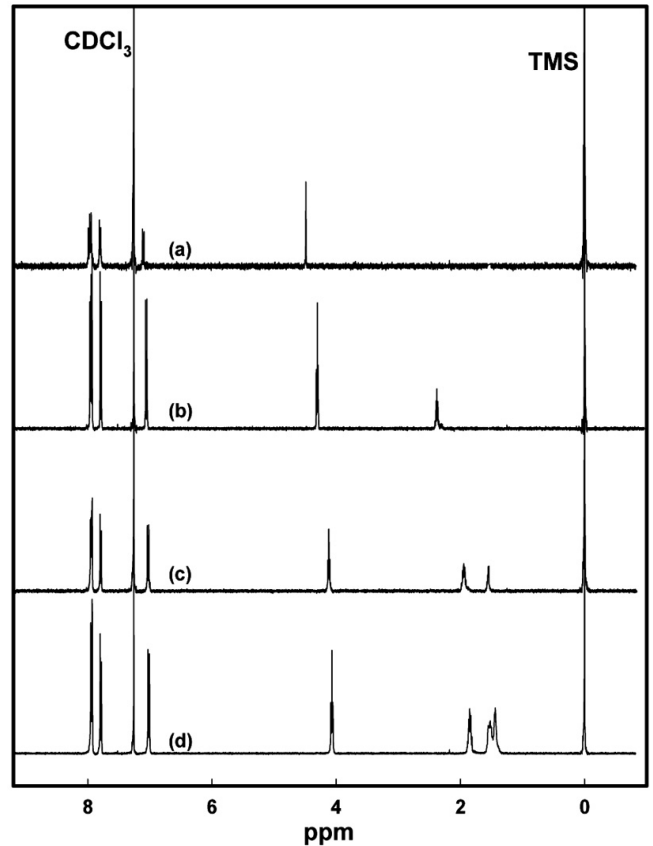


Figure 2. ¹H-NMR spectra of (a) CATWET2, (b) CATWET3, (c) CATWET5, and (d) CATWET8.

피크들이 관찰되었다[50]. 다른 CATWETn도 동일한 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타냈다. FT-IR과 ¹H-NMR 분석결과에 의해 CATWETn (수율 65~73%)이 합성되었음을 알 수 있었다.

3.2. 열적 특성

CATWET2를 가열 혹은 냉각시키며 편광현미경에 의해 관찰되는 광학조직들을 Figure 3의 (a)~(f)에 나타냈다. 가열할 경우, 결정 상태(a)의 시료는 약 289 °C에서 용융되기 시작하여 약 290 °C에서 Schlieren 조직(b)를 형성하였다. 더욱 가열할 경우 시료는 약 291 °C에서 droplet 조직(c)를 형성하며 약 292 °C에서 등방성 액체상을 형성하였다. 한편, 액체 상태에서부터 냉각시킬 경우, 시료는 약 290 °C에서 droplet 조직(d)를 형성함과 동시에 이들이 합쳐져 약 289 °C에서 Schlieren 조직(e)를 형성하였다. 더욱 냉각시킬 경우, 시료는 약 285 °C에서 결정 조직(f)를 형성하였다. n = 4, 5, 7~10인 CATWETn를 가열 혹은 냉각시킬 경우에 있어서도 CATWET2와 동일한 광학 조직들을 형성하였다. 이들의 시료와 달리 CATWET3과 CATWET6을 가열할 경우에는 결정 상의 용융단이 관찰되는 반면 액체 상으로부터 냉각시킬 경우에는 droplet, Schlieren, 그리고 결정 조직이 관찰되었다(Figure 3(g)~(i) 참고). 이러한 사실은 n = 3, 6인 CATWETn은 단방성 네마틱 상을 형성하는 반면 나머지 CATWETn은 양방성 네마틱 상을 형성함을 의미한다.

Figure 4에 CATWETn의 DSC 열곡선을 나타냈다. CATWET3의 경우, 가열시에는 결정의 용융온도(T_m)로 판단되는 커다란 흡열피크만이 224 °C에서 관찰되는 반면 냉각시에는 T_{IN} 그리고 네마틱 상에서 결정 상으로의 전이온도(T_{NK})로 판단되는 열적 변화가 각각 225 °C

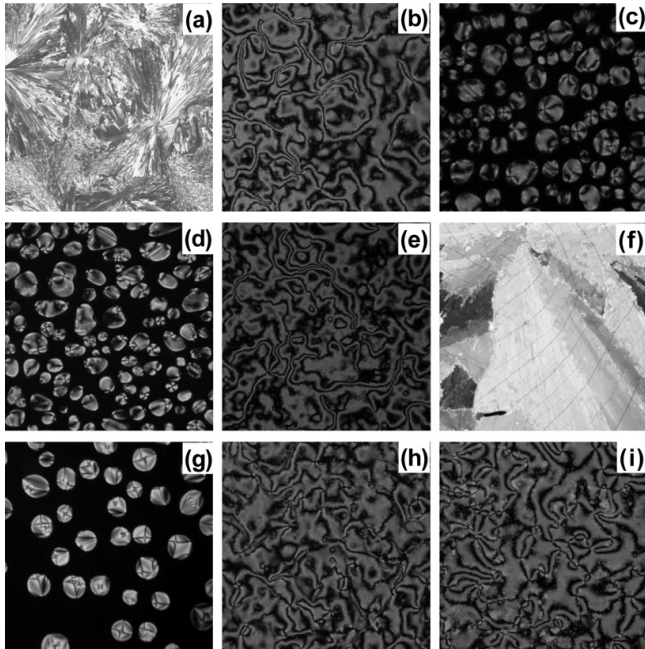


Figure 3. Optical micrographs of CATWETn: (a) heated CATWET2 at 285 °C (crystalline); (b) step-heated sample (a) to 290 °C (Schlieren texture); (c) step-heated sample (b) to 291 °C (droplet texture); (d) CATWET2 cooled from the isotropic state to 290 °C (droplet texture); (e) step-cooled sample (d) to 289 °C (Schlieren texture); (f) step-cooled sample (e) to 285 °C (crystalline); (g) CATWET3 cooled from the isotropic state to 224 °C (droplet texture); (h) step-cooled sample (g) to 219 °C (Schlieren texture); (i) CATWET10 cooled from the isotropic state to 200 °C (Schlieren texture).

그리고 192 °C에서 관찰되었다. CATWET6의 경우에 있어서도 가열 시에는 T_m 으로 판단되는 열적 변화만이 249 °C에서 관찰되는 반면 냉각시에는 T_{IN} 그리고 T_{NK} 로 판단되는 열적 변화가 각각 242 °C 그리고 191 °C에서 관찰되었다. 한편, $n = 2, 4, 5, 7 \sim 10$ 인 CATWETn의 가열시에는 T_m , 그리고 네마틱 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_{Ni})로서 판단되는 열적 변화가 각각 155~289 °C 그리고 207~292 °C의 온도 범위에서 관찰될 뿐만 아니라 냉각시에는 T_{IN} , 그리고 T_{NK} 로 판단되는 열적 변화가 각각 207~291 °C, 그리고 145~287 °C의 온도범위에서 관찰되었다. Figure 4에 나타낸 바와 같이 CATWET2의 경우, 가열속도가 10 °C/min인 경우와 달리 1 °C/min인 경우에는 T_{Ni} 가 관찰되는 사실은 액정 상을 형성하는 온도구간이 좁으며 액정 상을 형성하는 속도가 느린 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 이러한 사실들은 상기한 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다.

DSC 열곡선에 의해 결정된 CATWETn의 상 전이온도와 ΔH 값을 Table 2에 종합하여 나타냈다. CATWETn, MATWETn ($n = 3 \sim 12$)[12], NATWETn ($n = 3 \sim 12$)[14], 그리고 PATWETn ($n = 3 \sim 12$)[15]의 T_{Ni} 혹은 T_{IN} 을 n의 함수로서 Figure 5에 나타냈다(NATWETn은 단방성 혹은 양방성 네마틱 상을 형성하는 반면 모든 MATWETn과 $n = 4 \sim 12$ 인 PATWETn은 양방성 네마틱 상을 형성하는 것으로 보고되어 있다. 그러나 양방성 네마틱 상을 형성하는 시료들의 T_{IN} 은 보고되어 있지 않다. 따라서 4종류의 대칭 dimer들의 T_{IN} 을 비교할 수 없다. 한편, MATWET10의 T_m 과 T_{Ni} 은 92 °C로서 동일하게 보고되어 있으므로 MATWET10이 액정 상을 형성하는 것인지 단방성 네마틱 상을 형성하는 것인지 판단할 수 없다. 다른 대칭형 dimer들과 달리 PATWET3는

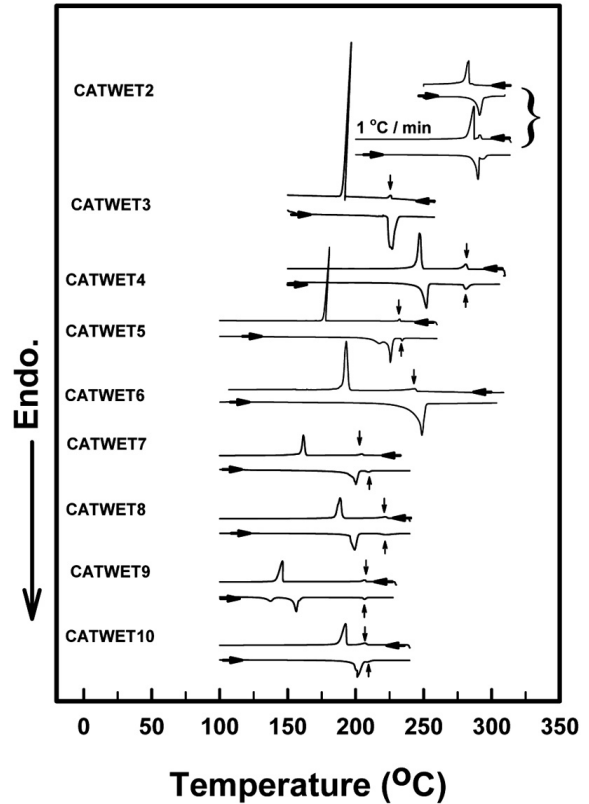


Figure 4. DSC thermograms of CATWETn.

Table 2. Transition Temperatures (°C) and Enthalpy Changes (J/g) in Square Brackets of CATWETn

Sample	Heating		Cooling	
	T_m^a	T_{Ni}^b	T_{IN}^c	T_{NK}^d
CATWET2	289[89.8] ^e 291[91.6]	292[5.8] ^e	291[5.8] ^e 292[4.1]	287[110.9] ^e 290[105.4]
CATWET3	224[96.8]		225[4.6]	192[120.7]
CATWET4	255[101.2]	281[6.4]	281[6.6]	247[102.0]
CATWET5	227[91.4]	236[4.7]	233[5.6]	179[78.1]
CATWET6	249[142.2]		242[9.2]	191[83.5]
CATWET7	200[127.1]	210[7.0]	209[6.4]	161[64.6]
CATWET8	199[84.2]	220[9.6]	221[10.6]	189[85.0]
CATWET9	155[111.6]	207[7.6]	207[7.6]	145[117.9]
CATWET10	200[116.2]	207[12.3]	207[11.9]	192[102.6]

^a Melting temperature.

^b Nematic-to-isotropic liquid phase transition temperature.

^c Isotropic liquid-to-nematic phase transition temperature.

^d Nematic-to-crystalline phase transition temperature.

^e Cooling rate of 1 °C/min.

스멕틱 상만을 형성하는 반면 $n = 4 \sim 10$ 인 PATWETn은 네마틱 상뿐 만 아니라 스멕틱 상도 형성한다. 복잡성을 피하기 위하여 $n = 4 \sim 12$ 인 PATWETn의 T_{Ni} 만을 Figure 5에 나타냈다. 그림이 보여주듯이, 4종류의 dimer들의 T_{Ni} 혹은 T_{IN} 은 홀수-짝수 효과를 나타내며 n이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다.

n이 동일한 경우, T_{Ni} 혹은 T_{IN} 은 CATWETn > MATWETn > NATWETn의 순으로 높은 경향을 나타내는 사실은(Figure 5) 네마틱

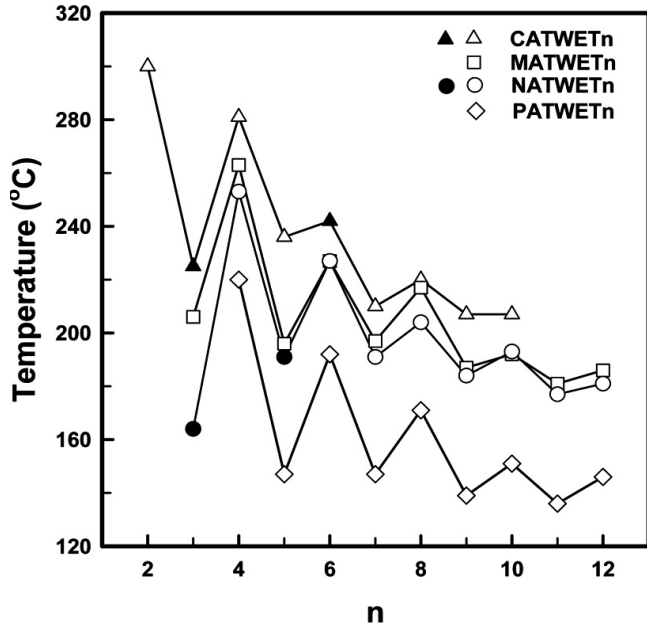


Figure 5. Dependence of the transition temperatures on n for the CATWETn, MATWETn[12], NATWETn[14,38], and PATWETn[15] homologous series of symmetric dimers. Open symbols denote the nematic-to-isotropic liquid phase transition temperatures (T_{NIS}); filled symbols represent the isotropic liquid-to-nematic phase transition temperatures (T_{INS}).

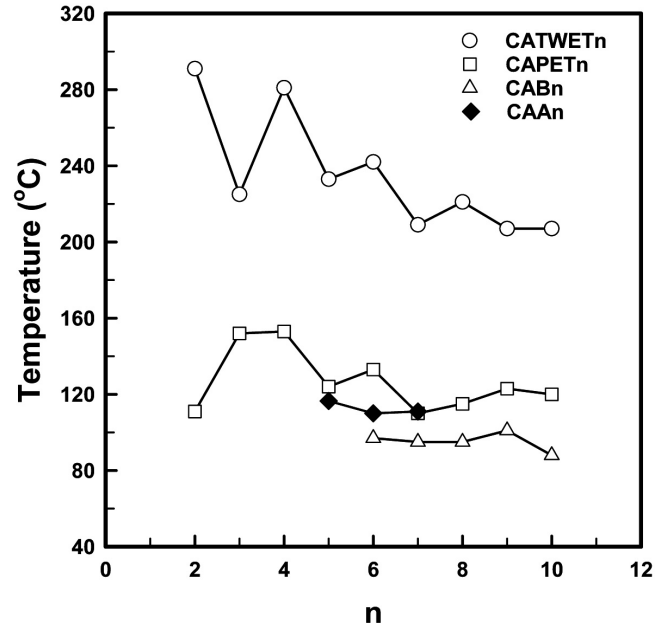


Figure 6. Dependence of the transition temperatures on n for the CATWETn, CAPETn[50], CABn[50], and CAAn[51]. Open symbols denote the isotropic-to-nematic phase transition temperatures (T_{INS}); filled symbols represent the nematic-to-isotropic liquid phase transition temperatures (T_{NIS}).

상의 열적 안정성은 아조벤젠기의 말단에 도입된 치환기가 CN > OCH₃ > NO₂의 순으로 향상됨을 의미한다. 이러한 현상은 아조벤젠기 [12,38,51] 혹은 아조벤젠기와 다른 mesogenic기[52,53]와 alkoxy기로 구성된 monomesogenic 화합물들 그리고 아조벤젠기와 다른 mesogenic기로 구성된 대칭형 dimer들[6]에 대해 보고된 현상과 유사하며 주로 치환기의 극성(polarizability)의 차이에 기인한 분자의 장축방향으로의 분극성의 차이로부터 초래되는 것으로 생각된다[6,52,53]. 한편, n이 동일한 경우, PATWETn의 T_{Ni}이 NATWETn의 T_{Ni}에 비해 현저히 낮은 사실은 주로 C₃H₁₁기의 굽힘(bending)에[53] 기인한 분자의 장축방향으로의 분극성의 감소(mesogenic 기간의 인력의 감소)에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

CATWETn, CABn[50], 그리고 CAPETn[50]의 T_{Ni}과 CAAn[51]의 T_{Ni}을 n의 함수로서 Figure 6에 나타냈다(CAAn의 T_{Ni}은 보고되어 있지 않다). 4종류의 동족체들이 나타내는 네마틱 상의 열적 안정성뿐만 아니라 n의 증가에 따른 전이온도의 변화도 판이한 현상을 나타낸다.

결사슬형 액정 고분자의 특성을 분자 수준에서 합리적으로 설명하기 위하여 일반적으로 통용되고 있는 ‘spacer decoupling model’[36]로서 잘 설명되지 않는 실험결과들 중의 하나가 결사슬형 고분자들이 나타내는 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_i) 혹은 역으로의 전이온도가 단량체 혹은 단량체와 유사한 모델화합물의 T_i에 비해 높은 사실이다[38,42,54-56]. 이러한 ‘polymer effect’[36]을 온도변화에 따른 주사슬의 입체형태(conformation)의 변화[57]와 관련지어 정량적으로 설명할 수 있는 이론은 정립되어 있지 않다. Imrie 등[38,55]은 ‘polymer effect’를 정성적으로 설명하기 위하여 ‘spacer decoupling model’과 달리 결사슬에 도입된 mesogenic기들의 배향질서는 주사슬에 의해 지배되며 결사슬형 고분자는 주사슬의 일부가 가상적인 mesogenic기의 역할을 하는 ‘virtual trimer’들로 구성되어 있는 것으로 가정하였다. 이러한

‘virtual trimer model’에 의하면 CAPETn은 폴리에틸렌 주사슬 중의 인접한 2개의 에틸렌 세그먼트(가상적인 mesogenic기)에 mesogenic기인 2개의 사이아노아조벤젠기가 유연격자를 통하여 연결되어 있는 ‘virtual trimer’들로 구성되어 있다고 할 수 있다. 가상적인 mesogenic기에 의해 지배되는 ‘virtual trimer’는 nonmesogenic 화합물인 CABn 혹은 CAAn에 비해 현저한 형태 이방성(shape anisotropy)을 나타내리라 생각된다. 따라서 CAPETn (n = 6~10)의 T_{IN}은 CABn (n = 6~10)의 T_{IN} 혹은 CAAn (n = 5~7)의 T_{IN}에 비해 높은 경향을 나타내는 사실은 ‘virtual trimer’가 CABn 혹은 CAAn에 비해 이방성 상태에서 무배향 상태(액체 상태)로 되기 위하여 요구되는 에너지가 많은 사실, 즉 높은 온도가 요구되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, CAPETn이 CATWETn에 비해 T_{IN}이 대단히 낮은 사실은(Figure 6) CATWETn의 형태 이방성에 비해 -CH-CH₂-CH-의 억압에 의해 ‘virtual trimer’의 형태 이방성이 현저히 감소하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다[38,55]. 정확한 결정화도와 결정구조는 알 수 없으나 CATWETn의 T_m = 155~289 °C (Table 2)는 CAPETn (n = 2~10)[50]의 T_m = 107~140 °C, 그리고 CAAn (n = 5~7)[51]의 T_m = 91~102 °C에 비해 높은 사실도 상기의 예측을 지지한다.

다양한 mesogenic기의 한쪽 혹은 양쪽 말단에 알킬기와 같은 유연한 유연격자를 도입시켜 얻은 대부분의 동족체들의 경우, T_{Ni} 혹은 T_{IN}이 약 100 °C보다 낮은 온도 범위에 있는 동족체들의 T_{Ni}는 n이 증가함에 따라 높아져 약 100 °C에서 일정하게 되는 반면 T_{Ni}가 약 100 °C보다 높은 온도범위에 있는 동족체들의 T_{Ni}는 n이 증가함에 따라 낮아져 약 100 °C에서 일정하게 되는 경향을 나타낸다[38,48,52,53]. 이러한 현상은 분자를 축대칭이며 분자의 양쪽 말단이 구별되지 않는 강체입자로 간주하여 분자들간에 작용하는 인력만을 고려한 Maier-Saupe 이론[58] 혹은 Onsager 이론[59]과 같이 분자들간에 작용하는 척력만을 고려한 이론들[60,61]만으로는 설명되지 않는다. 상기한 현상을 정성적

으로 설명하기 위하여 인력과 척력을 동시에 고려한 이론[53,62]에 의하면 T_{Ni} 는 1개의 분자가 주위의 모든 분자로부터 받는 인력 포텐셜의 평균크기(A)에 비례하여 높아지는 반면 척력효과와 척도가 되는 유효 분자길이, 즉 분자의 폭에 대한 길이의 비(B)의 감소(packing entropy의 감소)에 의해 낮아진다. 알킬 사슬의 굽힘에 기인한 B의 감소는 분자 길이와 온도에 비례한다. 따라서 n의 증가로 인한 알킬 사슬의 유연성의 증가로 인하여 B는 작게된다. T_{Ni} 가 낮은 온도범위에 있는 경우, B의 효과는 대단히 작으며 n이 증가함에 따라 T_{Ni} 가 높아지는 사실은 주로 n의 증가에 의한 분자 장축방향으로의 분극성의 변화에 기인한 A의 변화에 의해 지배된다. 한편, T_{Ni} 가 높은 온도범위에 있는 경우에는 열 운동에 기인한 알킬 사슬의 유연성의 증가로 인하여 B의 감소가 현저하게 되어 n이 증가함에 따라 T_{Ni} 는 낮아지게 된다. 이러한 예측이 타당할 경우, CAAn ($n = 6,7$)[51]의 $T_{Ni} = 110 \sim 111$ °C는 CABn ($n = 6,7$)의 $T_{Ni} = 95 \sim 97$ °C에 비해 높은 사실은(Figure 6) 알킬기의 말단이 Br에서 CH_3 로 대체됨에 의해 B가 증가함을 시사한다. 한편, CABn의 T_{Ni} 그리고 CAAn의 T_{Ni} 이 n에 민감하게 의존하지 않는 사실은 n의 증가에 의한 A의 증가와 B의 감소가 거의 균형을 이루는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. α -브롬- ω -(4-메톡시아조벤젠-4'-옥시)알칸들($n = 3 \sim 12$)의 T_{Ni} (혹은 T_{Ni}) = $88 \sim 101$ °C에 비해 4-메톡시-4'-알록시아조벤젠들($n = 3 \sim 12$)의 $T_{Ni} \approx 100 \sim 108$ °C은 높으며, 두 동족체들의 T_{Ni} (혹은 T_{Ni})가 n에 민감하게 의존하지 않는 사실도[12] 상기의 예측을 지지한다. 상기한 사실들을 고려할 때, MATWETn, NATWETn, PATWETn 그리고 CATWETn의 T_{Ni} 혹은 T_{Ni} 이 n이 증가함에 따라 낮아지는 사실은(Figures 5와 6) n의 증가에 의한 A의 증가보다는 주로 B의 현저한 감소에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 이러한 예측이 타당할 경우, Figure 5에 나타낸 $4 \leq n \leq 10$ 범위에 있는 4종류의 대칭형 dimer 동족체들의 T_{Ni} 혹은 T_{Ni} 은 $CATWETn > MATWETn > NATWETn > PATWETn$ 의 순으로 높은 경향을 나타내는 반면 n의 증가에 따른 T_{Ni} 혹은 T_{Ni} 의 강하율은 $PATWETn > CATWETn \approx MATWETn > NATWETn$ 의 순으로 현저한 사실은 각 dimer의 T_{Ni} 혹은 T_{Ni} 의 차이보다는 주로 n의 증가에 의한 B의 감소율이 아조벤젠기의 말단에 도입된 치환기가 $C_3H_7 > CN \approx OCH_3 > NO_2$ 의 순으로 큰 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다. Figure 6이 보여주듯이, CATWETn과 달리 CAPETn의 T_{Ni} 는 n = 4에서 가장 높은 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 CATWETn과 달리 CAPETn 중의 결사슬기들의 충전구조는 주사슬의 영향에 의해 지배되는[47,50,63] 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

대칭형 dimer들의 T_{Ni} 혹은 T_{Ni} 은 n이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 높으며 CABn과 CAAn의 T_{Ni} 혹은 T_{Ni} 에 비해 현저한 홀수-짝수 효과를 나타낸다(Figures 5와 6). 이러한 사실은 n이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 메틸렌기가 많은 trans 입체형태를 형성하며 n이 짝수에서 홀수로 변화시에 메틸렌기가 trans에서 gauche 입체형태로 변화하는 분율이 증가하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다[8,12,38,55]. 한편, 대칭형 dimer들의 T_{Ni} 혹은 T_{Ni} 이 나타내는 홀수-짝수 효과가 $PATWETn > MATWETn \approx NATWETn > CATWETn$ 의 순으로 큰 경향을 나타내는 사실은(Figure 5) T_{Ni} 혹은 T_{Ni} 이 높을수록 메틸렌기가 trans 입체형태를 형성하는 분율은 감소하고 gauche 입체형태를 형성하는 분율은 증가하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다[6,7,14,15].

결사슬형 액정 고분자에서 관찰되는 T_i 의 홀수-짝수 효과는 결사슬기의 평균적인 입체형태와 결사슬기가 주사슬의 억압으로부터 벗어난 정도(결사슬기의 자유도)가 n에 의존하는 사실로부터 초래되는

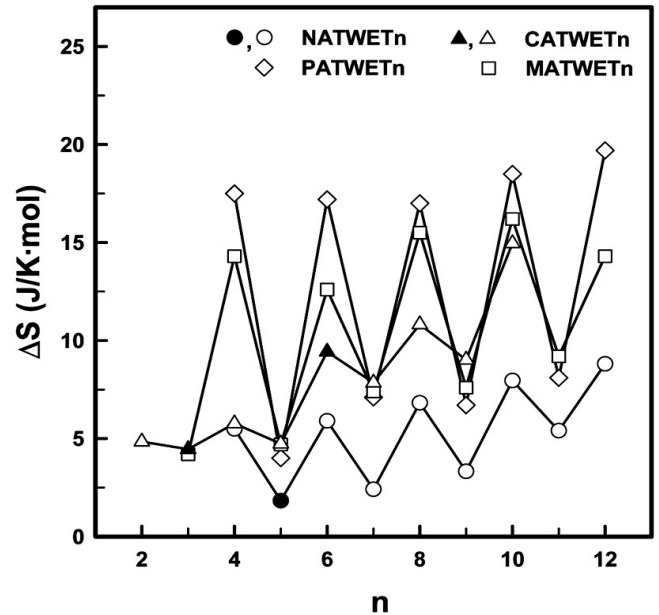


Figure 7. Dependence of the nematic-isotropic entropy change (ΔS) on n for CATWETn, MATWETn[12], NATWETn[14,38], and PATWETn[15]. Filled symbols represent the isotropic-nematic entropy change.

것으로 보고되어 있다[41,47,50,55,64]. 이러한 사실로부터 판단할 때, $n = 4 \sim 8$ 인 CAPETn의 T_{Ni} 은 n이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 높은 사실은 n이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 메틸렌기가 trans 입체형태를 형성하여 사이아노아조벤젠기가 주사슬에 수직방향으로 평행하게 배향되어 있는 분율이 많은 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, n이 증가함에 따라 홀수-짝수 효과가 약해지는 사실은 결사슬기의 자유도가 증가되어 메틸렌기가 trans 입체형태를 형성하는 분율은 감소하고 gauche 입체형태를 형성하는 분율은 증가하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. CATWETn ($n = 4 \sim 8$)이 CAPETn ($n = 4 \sim 8$)에 비해 T_{Ni} 이 현저한 홀수-짝수 효과를 나타낸다(Figure 6). 이러한 사실은 CATWETn이 'virtual trimer'에 비해 n이 짝수에서 홀수로 변화시에 메틸렌기가 trans에서 gauche 입체형태로 변화하는 분율이 증가하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다[38,49,55].

CATWETn이 T_{Ni} 혹은 T_{Ni} 에서 나타내는 ΔH 값(Table 2)에 의해 평가되는 엔트로피변화(ΔS)값 및 MATWETn[12], NATWETn[14], 그리고 PATWETn[15]의 T_{Ni} 혹은 T_{Ni} 에서의 ΔS 값을 n의 함수로서 Figure 7에 나타냈다. 모든 동족체들의 ΔS 는 n이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 큰 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 n이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 T_{Ni} 에서 trans에서 gauche 입체형태로의 변화 (혹은 T_{Ni} 에서 gauche에서 trans 입체형태로의 변화)가 많이 일어나는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다[6,7,12,22].

α, ω -비스(4-알킬아조벤젠-4'-옥시)헥산($n = 6$)[15] 혹은 α, ω -비스(4-알록시아조벤젠-4'-카보닐옥시)알칸($n = 3 \sim 9$)[16]이 나타내는 액정 구조(스멕틱, 스멕틱과 네마틱 혹은 네마틱 상), 액정 상의 열적 안정성, 그리고 상 전이온도에서의 ΔS 는 n, 아조벤젠기와 알킬기 혹은 유연 격자의 결합양식, 그리고 알킬기의 길이에 민감하게 의존한다. 그러나 n이 동일한 에스터와 에테르 결합 dimer들의 경우, 아조벤젠기의 말단에 도입된 알킬기의 길이가 증가함에 따라 T_{Ni} 는 낮아지는 반면 T_{Ni} 에서의 ΔS 는 증가하는 경향을 나타낸다. 이러한 현상과 유사하게 CATWETn과 NATWETn의 경우에는 T_{Ni} 혹은 T_{Ni} 가 낮아짐에 따라

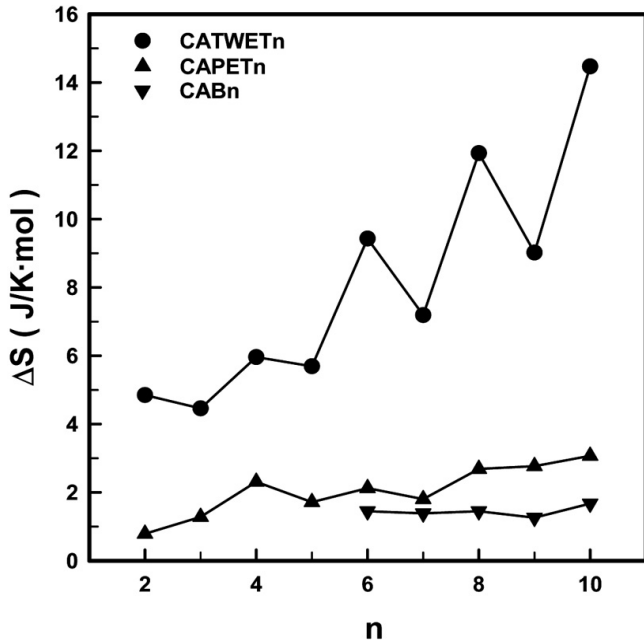


Figure 8. Dependence of the isotropic-nematic entropy change (ΔS) on n for CATWETn, CAPETn[50], and CABn[50].

ΔS 는 증가하는 현상을 나타낸다(Figures 5와 7 참고). 이러한 현상과 달리 MATWETn과 PATWETn의 경우에는 T_{Ni} 가 낮아지면 반드시 ΔS 는 증가하지 않으며 특정한 n 에서 최대치 혹은 최소치를 나타낸다. 이러한 사실들은 아조벤젠기를 지닌 대칭형 dimer의 네마틱 상의 질서도는 분자들의 열운동(T_{IN} 혹은 T_{Ni})뿐만 아니라 n 과 치환기의 종류에 기인한 분자들의 입체형태의 차이로 인한 분자들간의 에너지적 상호작용력의 차이[53,65]에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 아조벤젠기와 다른 mesogenic기를 폴리메틸렌으로 연결시켜 얻은 대칭형 dimer들의[6,7,22,66,67] T_i 는 홀수-짝수 효과를 나타내며 n 이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타내는 반면 T_i 에서의 ΔS 는 홀수-짝수 효과를 나타내며 n 에 무관하게 거의 일정하거나 특정한 n 에서 최대치 혹은 최소치를 나타낼 뿐만 아니라 T_i 가 높으면 ΔS 도 증가하는 사실도 상기의 예측을 지지한다.

CATWETn, CAPETn[50], 그리고 CABn[50]이 T_{IN} 에서 나타내는 ΔS 를 n 의 함수로서 Figure 8에 나타냈다. 비교를 위하여 NATWESn[49], NAPESn[47], 그리고 NACn[48]이 T_{IN} 에서 나타내는 ΔS 를 유연격자 중의 탄소수($n+2$)의 함수로서 Figure 9에 나타냈다. 그림들이 보여주듯이, ΔS 의 홀수-짝수효과는 대칭형 dimer \gg 결사슬형 고분자 > monomesogenic 화합물의 순으로 큰 영향을 나타낸다. 위에서 언급한 바와 같이 이러한 사실도 주로 이방성이 dimer \gg ‘virtual trimer’ > monomesogenic 화합물의 순으로 크며 n 이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 T_{IN} 에서 gauche에서 trans 입체형태로의 변화가 많이 일어나는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다[38,49,50,55]. (이러한 현상과 달리 4-(알킬옥시)-4'-니트로아조벤젠들($n = 8\sim 11$)이 T_{Si} 에서 나타내는 ΔS 는 NATWETn이 T_{Ni} 에서 나타내는 ΔS 보다 큰 것으로 보고되어 있다[38]. 이러한 사실은 액정 구조의 차이로부터 초래되는 것으로 생각된다.) Figure 8이 보여주듯이, n 에 무관하게 CATWETn이 CAPETn에 비해 ΔS 가 큰 경향을 나타낸다. 한편, NATWESn과 NAPESn의 ΔS 의 상대크기는 n 에 의존하며 n 이 짝수인 경우에는 NATWESn이 NAPESn에 비해 ΔS 가 큰 반면 n 이 홀수인 경우에는 NATWESn이

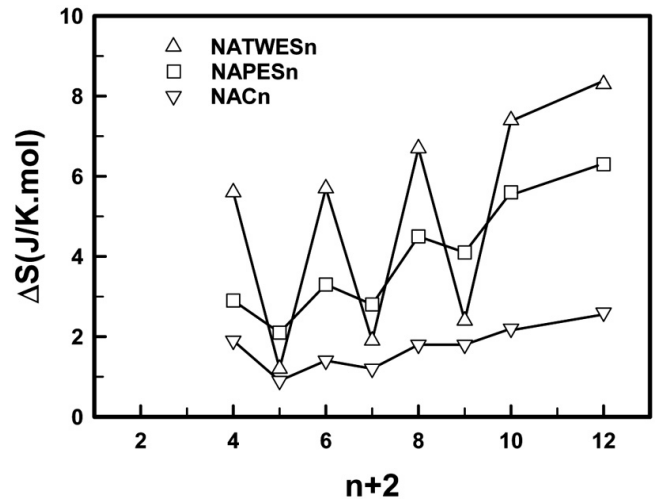


Figure 9. Dependence of the isotropic-nematic entropy change (ΔS) on $n+2$ (the number of total carbon atoms in the spacer) for NATWESn[49], NAPESn[47], and NACn[48].

NAPESn에 비해 ΔS 가 작은 경향을 나타낸다(Figure 9). 상기한 결사슬형 고분자들과 달리 NAPSTn ($n = 3\sim 12$)는 스멕틱 상만을 형성하며 NAPSTn이 T_{Si} 에서 나타내는 ΔS 는 홀수-짝수 효과를 나타내지 않는다[38]. 또한, NAPSTn ($n = 4\sim 12$)이 T_{Si} 에서 나타내는 ΔS 와 NATWETn ($n = 4\sim 12$)이 T_{Ni} 혹은 T_{IN} 에서 나타내는 ΔS 의 상대크기는 n 에 의존하며 $n = 4, 6$ 인 동족체들의 ΔS 들은 NATWETn이 NAPSTn에 비해 큰 반면 다른 동족체들의 ΔS 들은 NATWETn이 NAPSTn에 비해 작은 경향을 나타낸다[38]. 이러한 사실들은 아조벤젠기로 구성된 대칭형 dimer에 비해 아조벤젠기를 지닌 결사슬형 고분자의 액정 구조와 액정 상의 질서도는 n , 주사슬과 결사슬 혹은 유연격자와 아조벤젠기의 결합양식, 주사슬과 아조벤젠기의 화학구조에 민감하게 의존함을 시사한다. 따라서 아조벤젠기를 지닌 대칭형 dimer와 결사슬형 고분자가 나타내는 액정 특성의 차이를 분자구조와 관련지어 이해하기 위하여는 상기한 인자들을 달리하여 얻은 대칭형 dimer들과 결사슬형 고분자들의 액정 구조와 T_i 에서의 ΔH 값에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

4. 결 론

사이아노아조벤젠기를 옥시알킬렌옥시 유연격자를 통하여 연결시켜 얻은 대칭형 dimer들(CATWETn, $n = 2\sim 10$)을 합성함과 동시에 이들의 열방성 액정 특성을 검토하였다. 본 연구결과와 메톡시아조벤젠, 니트로아조벤젠 혹은 펜틸아조벤젠기로 구성된 에테르 결합형 대칭 dimer 동족체($n = 3\sim 12$), 사이아노아조벤젠기에 알킬브롬을 도입시켜 얻은 mono-mesogenic 화합물 동족체(CABn, $n = 2\sim 10$), 그리고 폴리 에틸렌에 사이아노아조벤젠기를 옥시알킬렌옥시기로 연결시켜 얻은 결사슬형 고분자 동족체(CAPETn, $n = 2\sim 10$)에 대한 종래의 연구결과들을 비교함에 의해 다음과 같은 사실들을 알아냈다.

- 1) $n = 3, 6$ 인 CATWETn은 단방성 네마틱 상을 형성하는 반면 나머지 CATWETn은 양방성 네마틱 상을 형성하였다.
- 2) 대칭형 dimer들의 네마틱 상에서 액체 상으로의 전이온도(혹은 역으로의 전이온도)는 n 이 증가함에 따라 낮아지는 반면 n 이 동일한 경우의 네마틱 상의 열적 안정성은 아조벤젠기에 도입된 치환기가

CN > OCH₃ > NO₂ > C₅H₁₁의 순으로 높은 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 n의 증가에 의한 유연격자의 굽힘의 증가(인력의 감소)와 아조벤젠기에 도입된 치환기의 종류의 차이에 기인한 분자 분극성의 차이의 견지에서 합리적으로 설명된다.

3) 대칭형 dimer들, CAPETn, 그리고 CABn의 네마틱 상의 열적 안정성은 대칭형 dimer들 > CAPETn > CABn의 순으로 높을 뿐만 아니라 전이온도와 전이온도에서의 엔트로피 변화가 나타내는 홀수-짝 수효과도 대칭형 dimer들 > CAPETn > CABn의 순으로 현저한 경향을 나타냈다. 이러한 현상은 dimer들, 'virtual trimer', 그리고 CABn의 분자 이방성의 차이와 이로 인한 메틸렌기의 trans에서 gauche 입체형태로의 변화의 차이에 의해 초래되는 것으로 판단된다.

4) 대칭형 dimer들이 네마틱 상에서 액체 상으로의 전이온도에서 나타내는 엔트로피변화는 네마틱 상의 열적 안정성이 높으면 반드시 증가하지 않으며 유연격자의 길이와 홀수-짝수 그리고 아조벤젠기의 말단에 도입된 치환기의 종류에 의존하여 최대치 혹은 최소치를 나타낸다. 이러한 사실은 대칭형 dimer들의 네마틱 상에서의 분자배열의 질서도는 분자들의 열운동뿐만 아니라 분자들의 이방성의 차이와 이로 인한 분자들간의 에너지적 상호작용력의 차이에 의해 지배됨을 의미한다.

감 사

본 연구는 경기도의 경기도지역협력센터의(과제번호 단국 2010-B05) 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Yu and T. Ikeda, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **5**, 247 (2004).
2. C. J. Barrett, J. Mamiya, K. G. Yager, and T. Ikeda, *Soft Matter*, **3**, 1249 (2007).
3. T. Ikeda, J. Mamiya, and Y. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 506 (2007).
4. T. Yoshino, M. Kondo, J. Mamiya, M. Kinoshita, Y. Yu, and T. Ikeda, *Adv. Mater.*, **22**, 1361 (2010).
5. N. Tamaoki and T. Kamei, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **11**, 47 (2010).
6. J. I. Jin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 249 (1995).
7. C. T. Imrie and G. R. Luckhurst, *Handbook of Liquid Crystals*, eds. D. Demus, G. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, **2B**, 801, Wiley-VCH, Weinheim-New York (1998).
8. C. T. Imrie and P. A. Henderson, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 2096 (2007).
9. C. T. Imrie, P. A. Henderson, and G.-Y. Yeap, *Liq. Cryst.*, **36**, 755 (2009).
10. T. Donaldson, H. Staesche, Z. B. Lu, P. A. Henderson, M. F. Achard, and C. T. Imrie, *Liq. Cryst.*, **37**, 1097 (2010).
11. S.-Y. Jeong, H.-G. Kim, H.-S. Jung, and Y.-D. Ma, *Chemical Materials (Dankook University)*, **6**, 27 (2009).
12. P. A. Henderson, A. G. Cook, and C. T. Imrie, *Liq. Cryst.*, **31**, 1427 (2004).
13. S. K. Prasad, K. L. Sandhya, G. G. Nair, U. S. Hiremath, and C. V. Yelamaggad, *J. Appl. Phys.*, **92**, 838 (2002).
14. G. S. Attard, S. Garnett, C. G. Hickman, C. T. Imrie, and L. Taylor, *Liq. Cryst.*, **7**, 495 (1990).
15. A. E. Blatch and G. R. Luckhurst, *Liq. Cryst.*, **27**, 775 (2000).
16. T. Niori, S. Adachi, and J. Watanabe, *Liq. Cryst.*, **19**, 139 (1995).
17. M. Moriyama and N. Tamaoki, *Chem. Lett.*, 1142 (2001).
18. V. A. Mallia and N. Tamaoki, *Chem. Mater.*, **15**, 3237 (2003).
19. V. A. Mallia and N. Tamaoki, *J. Mater. Chem.*, **13**, 219 (2003).
20. N. Tamaoki, Y. Aoki, M. Moriyama, and M. Kidowaki, *Chem. Mater.*, **15**, 719 (2003).
21. S. Kumaresan, V. A. Mallia, Y. Kida, and N. Tamaoki, *J. Mater. Res.*, **20**, 3431 (2005).
22. C. V. Yelamaggad, G. Shanker, U. S. Hiremath, and S. Krishna Prasad, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2927 (2008).
23. C. Wu, *Mater. Lett.*, **61**, 1380 (2007).
24. S.-W. Cha, J.-I. Jin, M. Laguerre, M. F. Achard, and F. Hardouin, *Liq. Cryst.*, **26**, 1325 (1999).
25. J.-W. Lee, Y. Park, J.-I. Jin, M. F. Achard, and F. Hardouin, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1367 (2003).
26. K.-N. Kim, E.-D. Do, Y.-W. Kwon, and J.-I. Jin, *Liq. Cryst.*, **32**, 229 (2005).
27. W.-K. Lee, K.-N. Kim, M. F. Achard, and J.-I. Jin, *J. Mater. Chem.*, **16**, 2289 (2006).
28. K. Zygadlo, D. Dardas, K. Nowicka, J. Hofmann, and Z. Galewski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **509**, 283 (2009).
29. B.-K. So, H.-J. Kim, S.-M. Lee, H.-H. Song, and J.-H. Park, *Dyes and Pigments*, **70**, 38 (2006).
30. B. Bai, H. Wang, H. Xin, J. Shi, B. Long, and M. Li, *J. Phys. Org. Chem.*, **20**, 589 (2007).
31. B. Bai, H. Wang, S. Qu, F. Li, Z. Yu, B. Long, and M. Li, *Liq. Cryst.*, **35**, 793 (2008).
32. A. A. Salisu, M. Z. Ab. Rahman, S. Silong, M. Bin Ahmad, and M. R. Lutfor, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **509**, 134 (2009).
33. K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000).
34. J.-C. Dubois, P. L. Barny, M. Mauzac, and C. Noel, *Handbook of Liquid Crystals*, eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, **3**, 207, Wiley-VCH, Weinheim-New York (1998).
35. V. Shibaev, A. Bobrovsky, and N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729 (2003).
36. V. Percec and C. Pugh, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, ed. C. B. McArdle, **30**, Chapman and Hall, New York (1989).
37. A. Natansohn and P. Rochon, *Chem. Rev.*, **102**, 4139 (2002).
38. C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 545 (1993).
39. M. Li, E. Zhou, J. Xu, and X. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2185 (1996).
40. M. Ratloh, J. Stumpe, L. Stachanov, S. Kostromin, and V. Shibaev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **352**, 149 (2000).
41. A. A. Craig, I. Winchester, P. C. Madden, P. Larcey, I. W. Hamley, and C. T. Imrie, *Polymer*, **39**, 1197 (1998).
42. J.-H. Liu and C.-D. Hsieh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 2443 (2006).
43. X. Li, R. Wen, Y. Zhang, L. Zhu, B. Zhang, and H. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **19**, 236 (2009).
44. 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).
45. C. Cojocariu and P. Rochon, *Macromolecules*, **38**, 9526 (2005).
46. S. Freiberg, F. Langugne-Labarthe, P. Rochon, and A. Natansohn, *Macromolecules*, **36**, 2680 (2003).
47. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer (Korea)*, **32**, 489 (2008).
48. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 504

- (2008).
49. S.-Y. Jeong, D.-J. Hwang, and Y.-D. Ma, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 230 (2010).
50. S.-Y. Jeong, J.-Y. Lee, and Y.-D. Ma, *Polymer (Korea)*, **33**, 297 (2009).
51. U. Hrozhyk, S. Serak, N. Tabiryan, and T. J. Bunning, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **454**, 235 (2006).
52. G. W. Gray, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, eds. G. W. Gray and P. A. Winsor, 1, 103, Ellis Harwood, Chichester, London (1974).
53. G. W. Gray, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, eds. G. R. Luckhurst and G. W. Gray, 1, Academic Press, New York (1979).
54. Ya. S. Freidzon and V. P. Shibaev, *Liquid-Crystal Polymers*, ed. N. A. Plate, 251, Plenum Press, New York and London (1993).
55. C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 3803 (1993).
56. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer (Korea)*, **30**, 35 (2006).
57. T. Tanaka, T. Fukuda, J. Watanabe, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **28**, 3394 (1995).
58. (a) W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturf.*, **14a**, 882 (1959); (b) W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturf.*, **15a**, 287 (1960).
59. L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949).
60. G. Vertogen and W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, 245, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1988).
61. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 17, Cambridge University Press (1992).
62. W. H. de Jeu, J. van der Veen, and W. J. A. Goosens, *Solid State Commun.*, **12**, 405 (1973).
63. V. Percec, A. D. Asandei, D. H. Hill, and D. Crawford, *Macromolecules*, **32**, 2597 (1999).
64. A. A. Craig and C. T. Imrie, *J. Mater. Chem.*, **4**, 1705 (1994).
65. F. Dowell and D. E. Martie, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1094 (1979).
66. P. A. Henderson, O. Niemeyer, and C. T. Imrie, *Liq. Cryst.*, **28**, 463 (2001).
67. A. E. Blatch, I. D. Fletcher, and G. R. Luckhurst, *J. Mater. Chem.*, **7**, 9 (1997).