

Hydroxypropyl Cellulose 의 Acrylic Acid Ester 들을 광가교에 의해 제조한 Cholesteric 겔들의 광학 및 팽윤 성질

정승용 · 최정훈 · 마영대[†]

단국대학교 고분자공학과

(2002년 3월 2일 접수, 2002년 4월 29일 채택)

Optical and Swelling Properties of Photocrosslinked Cholesteric Gels Based on Acrylic Acid Esters of Hydroxypropyl Cellulose

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

Department of Polym. Sci. and Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea

[†]e-mail: ydma@dankook.ac.kr

(Received March 2, 2002; accepted April 29, 2002)

요약 : 약 60–130 °C의 온도범위에서 cholesteric 반사색깔을 나타내는 새로운 히드록시프로필 셀룰로오스 (HPC)와 에스테르화도 (DE)가 1–3 범위의 값을 갖는 HPC의 아크릴산 에스테르들 (ESs)을 제조하였다. 또한 DE가 2 이상인 ESs가 50 °C에서 나타내는 열방성 cholesteric 상에 UV광을 조사시킴에 의해 광학 pitch (λ_m)가 전 가시광 파장영역에 존재하는 ES 가교필름들을 제조하였다. 미가교와 가교시료들에 대한 열 및 광학 특성과 아세톤 중에서의 가교필름의 팽윤거동을 검토하였다. HPC 자체와 동일하게 ESs의 λ_m 은 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 은 ES가 HPC에 비해 크며 ES의 λ_m 은 DE가 증가함에 따라 감소하였다. 가교시료들의 λ_m 의 온도의존성은 ESs에 비해 대단히 약하였다. 또한, ESs는 DE가 증가함에 따라 낮은 액정상에서 등방상의 액체로의 전이온도를 나타내는 것과는 판이하게, 가교물질들은 액체상으로의 전이를 일으키지 않으며 약 210 °C에서 분해가 일어나는 것으로 나타났다. 가교필름들은 이방성 팽윤을 나타내었으며, 이러한 사실은 ES분자들간에 2차원적인 가교가 우선적으로 일어남을 시사한다.

ABSTRACT : A new hydroxypropylcellulose (HPC) capable of exhibiting reflection colours in the temperature ranges of about 60–130 °C and acrylic acid esters of HPC (ESs) with degree of esterification (DE) ranging from 1 to 3 were synthesized. The crosslinked ES films with the optical pitch (λ_m) ranging throughout the visible region were also prepared by exposing thermotropic cholesteric phases of ESs with a DE of more than 2 to UV light at 50 °C. The thermal and optical properties for both the uncrosslinked and crosslinked samples and the swelling behavior of the crosslinked films in acetone were investigated. The λ_m 's of ESs, as well as HPC itself, increased with temperature. However, the λ_m 's of ESs were larger than of HPC at the same temperature and decreased with increasing DE. The temperature dependence of λ_m of the crosslinked samples was much weaker than that of ESs. Moreover, in contrast with ESs that exhibit a decrease of the isotropization temperature with increase in the DE, the networks were found to decompose at about 210 °C, giving no transition to an isotropic state. The crosslinked samples exhibited an anisotropic swelling, suggesting that the two-dimensional crosslinking preferentially performs between ES molecules.

Keywords : acrylic acid ester of HPC, degree of esterification, optical pitch, photocrosslinking, anisotropic swelling.

서 론

최근 각종의 액정구조를 가교에 의해 고정화시킨 액정젤에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻¹⁷ 이러한 연구의 주된 목적은 액정젤이 나타내는 이방성의 광학적, 전기적, 열-기계적, 팽윤 등의 특성을 규명함과 동시에 이러한 특성들을 지닌 액정젤을 여러 종류의 고기능 재료로서 활용하고자 함에 있다. 특히, cholesteric 구조를 지닌 가교젤 (crosslinked gel retaining cholesteric liquid-crystalline order, CGCLO)은 다른 액정젤들과 달리 원편광에 대한 선택반사능, 반사파장의 각도의존성과 같은 특이한 광학특성을 나타내므로 많은 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다.⁷⁻¹⁷ Cholesteric 액정의 나선구조에 유래되는 반사의 중심파장 즉, 광학 pitch (λ_m)와 cholesteric pitch (p)간에는 아래의 관계가 성립한다.¹⁸

$$\lambda_m = np \quad (1)$$

여기서 n 은 cholesteric 상의 평균굴절율을 나타내며 약 1.5로서 거의 일정한 값을 갖는다.¹⁹ 따라서, λ_m 은 p 의 크기에 의해 지배된다고 할 수 있으며, CGCLO를 각종의 용도로써 활용하기 위하여는 분자설계를 통하여 p 를 조절하는 것이 가장 중요하다.

셀룰로오스, 키틴, 키토산 등은 천연에서 풍부히 생산되고 있을 뿐만 아니라 분자자체가 반강직하고 chirality를 지니고 있기 때문에 이들 및 이들의 유도체의 대부분은 유방성 및 열방성 cholesteric 상을 형성한다.^{17,19-21} 따라서, 이들의 다당류들은 chirality를 지닌 분자를 분자쇄에 도입하는 것이 요구되는 합성고분자들에⁷⁻⁹ 비해 CGCLO를 제조하는데 대단히 유용한 소재들이라고 할 수 있다.

Hydroxypropyl cellulose (HPC)는 시판되고 있을 뿐만 아니라 HPC와 이의 유도체들의 대부분은 유방성 및 열방성의 cholesteric 상을 형성한다. 따라서, HPC를 중심으로 하여 CGCLO를 제조하는 수법들이 제안되어 왔으며, 이들의 방법은 유방성계와^{13,14-16} 열방성계를¹¹ 이용하는 두 가지로 대별된다. HPC의 유방성 cholesteric 액정에 관한 많은 연구결과가 보고되어 있을 뿐만 아니라 HPC에 가교가 가능한 관능기의 도입과정이 요구되지 않으므로 CGCLO의 제

조에는 전자의 방법이 널리 이용되고 있다. 그러나 다음과 같은 단점들이 있다.¹⁶ 1) p 를 조절하기 위한 용매의 농도와 종류 그리고 특정 용액하에서 가교가 가능한 가교제의 선정이 요구될 뿐만 아니라 이들의 사항을 검토하는데 장시간이 요구된다. 2) 가교제를 포함한 용액의 주형과정으로 인한 액정조직의 불균일성이 초래될 가능성이 크다. 3) 유방성계가 나타내는 λ_m 에 비해 가교제의 개입으로 인하여 CGCLO가 나타내는 λ_m 는 대단히 크게 변화하므로 CGCLO의 λ_m 을 조절하기가 용이하지 않다. 4) 가교물질의 정제과정이 요구된다. 후자의 방법은 HPC에 가교가 가능한 관능기의 도입과정이 요구되나 업급한 1)~4) 사항들의 문제들을 피할 수 있으므로 CGCLO의 제조에는 전자보다는 후자가 바람직스러운 방법이라고 할 수 있다.

Bhadani와 Gray는¹¹ HPC의 acrylic acid 에스테르 (ES)가 나타내는 열방성 cholesteric 액정계에 UV를 5시간 동안 조사시킴으로써 λ_m 이 가시광 파장영역에 존재하는 필름상의 CGCLO를 제조할 수 있음을 보고하였으나 보다 경제적으로 CGCLO를 제조하기 위하여는 UV조사시간을 단축시키는 것이 요구된다. Yamagishi와 Sixou는¹³ HPC에 idopentane과 di-idohexane을 첨가하여 λ_m 이 가시광 파장영역에 존재하는 CGCLO를 제조할 수 있음을 보고하였다. 그러나 이 방법은 필름상의 CGCLO의 제조가 곤란한 것이 문제점으로 지적된다. 또한 이들의 결과는 시판품의 HPC를 이용한 것으로써, 이들의 연구에는 HPC의 분자특성, 즉 anhydroglucose (AHG) unit에 도입된 hydroxypropyl (HP)기의 치환도 (DS)와 몰치환도 (MS)뿐만 아니라 HPC 자체의 열방성 액정의 특성, HPC에 도입된 치환기의 치환도와와의 관련하에서 CGCLO의 열적 안정성, 구조특성, 팽윤특성 등이 전혀 비교, 검토되어 있지 않다. 따라서, 이들의 연구결과로부터는 HPC의 분자특성과 가교밀도가 CGCLO의 열, 구조, 광학, 팽윤 등의 특성에 미치는 영향에 대한 정보를 얻을 수 없다.

HPC 유도체들이 나타내는 열방성 cholesteric 액정의 열적 안정성, λ_m 의 크기와 이의 온도 의존성 등은 HPC의 DS와 MS 그리고 HPC에 도입된 치환기의 화학구조와 치환도 등에 민감하게 의존한다.^{19,22,23} 따라서, 이들의 인자들을 조절함에 의해서 새로운 특성

을 지닌 액정물질의 발견 및 CGCLO의 제조가 가능하리라 기대된다. 이러한 궁극적인 목적을 달성하기 위한 일환으로서, 시판품과 DS와 MS를 달리하는 HPC와 에스테르화도(DE)가 조절된 ES를 제조함과 동시에 ES에 UV를 조사시켜 λ_m 이 가시광 파장영역에 존재하는 CGCLO들을 단시간 내에 제조하는 방법을 확립하는 것이 본 연구의 첫 번째 목적이다.

본 연구의 목적달성에 요구되는 ES의 특성과 실험적으로 검토해야될 사항은 다음과 같다. 1) DE를 달리하는 ES들의 λ_m 은 가시광 파장영역에 존재해야 된다. 2) 시료를 필름상으로 하여 액정조직을 균일하게 배향시킬 때에 열가교에 의해 초래될 수 있는 액정조직의 불균일성을 배제하기 위하여는 ES는 낮은 온도 범위에서 액정상을 형성하는 것이 바람직스럽다. 3) 광조사 시간을 단축시키기 위하여는 광개시제의 첨가에 의한 가교속도와 액정조직의 변화에 대한 검토가 필요하다. 이러한 제 조건을 만족하는 유도체들의 제조법과 광가교 조건을 확립함과 동시에 DE가 cholesteric 상의 구조특성에 미치는 영향과 가교밀도가 CGCLO의 열, 광학 및 팽윤 특성에 미치는 영향에 대한 정보를 얻는 것이 본 연구의 두 번째 목적이다.

실 험

시 약. 셀룰로오스는 중합도가 210인(Avicel PH-101, Asahi Chem. Ind. Ltd.) 시판품을 구입하여 사용하였다. Acryloyl chloride (AC; Aldrich Chemicals Co.)와 propylene oxide (PO; Janssen Chemical Co., Ltd.)는 시판품을 구입하여 그대로 사용하였으며 광개시제인 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA; Aldrich Chemicals Co.)는 에탄올을 이용하여 재결정화시켜 반응에 이용하였다. 이외의 반응 및 생성물의 정제 등에 사용한 용매는 특급 또는 일급의 시판품을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

분 석. FT-IR (ATI-Mattson)은 가교필름은 KBr pellet 그리고 HPC와 ES는 클로로포름 용액을 NaCl plate에 도포, 건조하여 측정하였다. HPC의 ^1H -NMR (200 MHz, Gemini-2000) 스펙트럼은 tetramethylsilane (TMS)를 기준물질로 하여 CDCl_3 용액 (5 wt%)을 이용하여 30 °C에서 측정하여 얻었다.

HPC의 ^{13}C -NMR (JEOL GX-400, 100.8 MHz) 스펙트럼은 D_2O 용액 (10 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻었다. 유도체들의 액정의 형성능, 열적 안정성 및 조직 등은 가열판 (Mettler, FT-82)과 온도 조절기 (FT-80)를 부착시킨 편광현미경 (Reichert Co.)의 관찰에 의해 검토하였다. 시료들의 열적 특성은 differential scanning calorimeter (DSC; Mettler, Model 30) 측정에 의해 검토하였다. UV-VIS 스펙트럼은 Macbeth COLOR-EYE 3100 spectrophotometer에 의해 기록하였다. 시료를 2장의 slide glass 사이에 넣어 얇은 필름 상태로 하여 측정하고자 하는 온도에서 약 1-7일정도 방치시켜 액정조직을 배향시켰다. 이와같이 제조한 시료들을 온도조절기에 의해 배향온도와 동일한 온도로 고정시킨 가열판 위에 고정시켜 약 1시간 방치시킨 후, 가열판 내의 시료가 분광계로부터 나온 광에 수직이 되도록 고정시켜 UV-VIS측정을 행하였다.

HPC의 합성. HPC는 전보와¹⁹ 동일하게 알칼리셀룰로오스를 가압하 핵산중에서 PO와 반응시킴에 의해 제조하였다. DS=2.62-2.65 그리고 MS=4.9-5.4인 HPC들은 상온에서 약 100-120 °C의 온도범위에서 cholesteric 상의 특유한 반사색깔을 나타낸다. 그러나 이들로부터 제조한 $\text{DE} \geq 1$ 인 ES 시료들의 λ_m 은 가시광 파장영역을 벗어나는 사실을 예비실험을 통하여 알아냈다. 한편, 동일한 온도에서 HPC가 나타내는 λ_m 은 MS가 증가함에 따라 증가한다.¹⁹ 이러한 사실들을 고려하여, ES의 λ_m 이 가시광 파장영역에 존재할 수 있도록 하기 위하여 본 연구에서는 전보에서 제조한 HPC들에 비해 낮은 DS와 MS값을 갖는 HPC를 반응압력과 AHG에 대한 PO 양을 조절함으로써 제조하였다. HPC의 제조조건을 Table 1에 종합하여 나타냈다.

Table 1. Preparative Conditions for HPC and Its Molecular Characteristics^a

sample code	$\frac{[\text{NaOH}]}{[\text{AHG}]}$ ^b	$\frac{[\text{PO}]}{[\text{AHG}]}$ ^c	pressure(bar)	appearance ^d	MS ^e	DS ^f
HPC	0.8	20	5	rubbery	4.2	2.54

^a The etherification was carried out in the presence of the hexane as a diluent solvent at 70 °C for 16 h. ^b Molar ratio of NaOH/anhydroglucose (AHG) unit. ^c Molar ratio of propylene oxide (PO)/AHG. ^d At room temperature. ^e By ^1H -NMR measurement. ^f By ^{13}C -NMR measurement.

ES의 합성. ES는 Bhadani와 Gray 등이¹¹ 제안한 방법을 참고로 하여 제조하였다. 1 g의 HPC에 3 mL의 AC를 첨가하여 질소기류하 30 °C에서 자석교반기를 이용하여 일정시간 동안 교반시켰다. 반응이 종료된 후, 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 생성물을 침전시켰다. 회수한 침전물을 아세톤에 용해시킨 후, 여과하여 얻은 용액에 포함되어 있는 아세톤의 대부분을 증발시켜 제거하였다. 농후용액을 재차 물에 주입시켜 생성물을 침전시켰다. 물과 아세톤의 처리과정을 2-3회 반복하여 얻은 시료를 감압하 상온에서 120시간 건조시켰다. 반응시간을 0.5, 1, 2 혹은 4시간으로 변화시킴으로써 ES의 DE를 조절하였다. 이하의 기술에 있어서 ES유도체를 ES-N(N=1, 2, 3, 또는 4)으로 나타내기로 한다. 예를 들어, ES-1과 ES-2는 반응시간을 각각 0.5와 1시간으로 하여 제조한 시료를 나타낸다.

가교필름의 제조. ES-N과 ES-N의 1 wt%에 해당되는 DMPA를 methylene chloride에 주입시켜 균일한 용액을 제조하였다. 용매의 대부분을 증발시켜 얻은 농후용액을 두장의 slide glass사이에 넣어 필름상태로 하였다. 필름의 두께는 유리판의 양끝을 얇은 필름으로 감아서 조절하였다. 필름상태로 할 경우에 발생되는 band 구조를 완화시켜 잘 배향된 구조를 형성시키기 위하여 시료들을 액정상에서 등방상 액체로의 전이온도(isotropization temperature, T_i) 이상으로 가열한 후 바로 냉각시켜 50 °C에서 약 5일간 방치시켰다. 이 조건하에서는 시료의 액정조직은 완전히 배향되며 열가교는 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다. 한편, 상온에서 T_i 에 이르기까지 ES-N에 있어서 특이한 액정조직의 변화는 없는 것으로 나타났다(하기 참고). 이러한 결과 및 DMPA의 존재하에서의 acrylate의 중합은 대단히 빠르게 진행되는 사실을^{3,7} 고려하여 본 연구에서는 온도는 50 °C 그리고 UV 조사시간은 5분으로 하여 ES-N의 가교필름을 제조하였다. 이하의 기술에 있어서 ES-N의 가교필름을 ES-NG로 나타내기로 한다. 예를 들어, ES-1G는 ES-1을 광가교시켜 얻은 시료를 나타낸다.

Figure 1에 광가교에 이용한 UV 조사장치의 개요를 나타냈다. 400 W 고압 수은램프(Toshiba H400-F, Japan)로부터 나온 광을 렌즈계를 통과시켜 평행광선이 되도록 하였다. 이광을 365 nm 필터(Toshiba

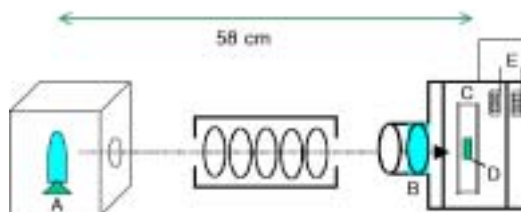


Figure 1. Schematic diagram of apparatus for UV irradiation : A, light source; B, optical filter; C, sample holder; D, sample; E, heater.

UV-D36, Japan)에 통과시켜 얻은 광을 가교반응의 광원으로 이용하였다. 시료는 이중으로 제조한 상자의 내부에 고정시켰다. 외부와 내부의 상자내의 온도를 온도조절기에 의해 조절함에 의해 시료가 고정되어 있는 내부상자의 온도변화는 ± 0.1 °C가 되도록 하였다.

팽윤도 측정. 두께가 340 μm 그리고 길이와 폭이 1 cm인 ES-NG를 25 °C의 아세톤에 일정시간 동안 침적시켜 회수한 시료의 두께, 길이, 폭 및 무게 변화를 전보와^{16,17} 동일한 방법에 의해 측정하여 하기의 식으로 정의되는 각종의 팽윤비들을 결정하였다.

$$\Delta S(\%) = \left(\frac{L - L_0}{L_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$\Delta W(\%) = \left(\frac{W - W_0}{W_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

여기서 L 과 L_0 는 각각 용매에 침적시킨 가교겔과 건조겔의 두께, 길이 혹은 폭을 나타낸다. 이하의 기술에 있어서 길이, 폭, 그리고 두께방향으로의 ΔS 를 각각 ΔS_L , ΔS_W 와 ΔS_T 로 나타내기로 한다. W 와 W_0 는 각각 침적시킨 가교겔과 건조겔의 무게를 나타낸다.

결과 및 고찰

¹H-NMR과 ¹³C-NMR 측정에 의한 HPC의 분자특성 해석. Figure 2에 HPC의 ¹H-NMR 측정결과를 나타냈다. 1.2 ppm부근의 피크는 HP기 말단에 존재하는 CH₃의 수소 그리고 3-4 ppm부근의 피크는 AHG

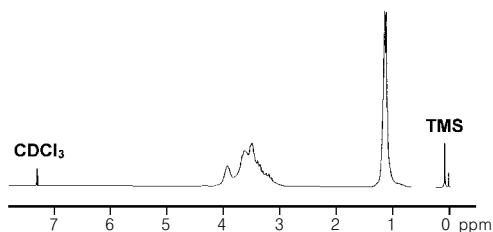


Figure 2. ^1H -NMR spectrum of HPC.

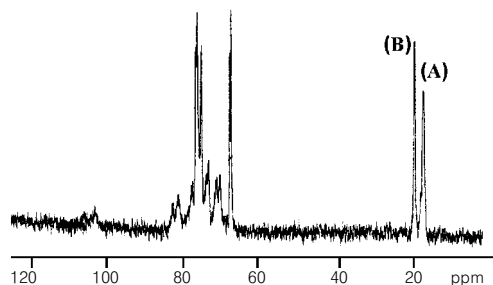


Figure 3. ^{13}C -NMR spectrum of HPC at room temperature. Solvent: D_2O ; accumulation : 2700.

및 HP기에 존재하는 CH_2 와 CH 의 수소에 기인되는 특성피크를 나타낸다. 1.2 ppm과 3-4 ppm피크의 면적 값들을 이용하여 전보와¹⁹ 동일한 방법에 의해 MS를 평가하여 본 연구에서 제조한 HPC의 MS는 4.2임을 알았다.

Figure 3에 HPC의 ^{13}C -NMR 측정결과를 나타냈다. 그림중의 (A) 피크($\delta=17$ ppm)와 (B) 피크($\delta=19.23-19.31$ ppm)는 각각 HP기의 내부와 말단에 존재하는 CH_3 의 탄소에 의한 특성피크를 나타낸다. MS 값과 (A)와 (B) 피크의 상대강도를 이용하여 전보와¹⁹ 동일한 방법에 의해 DS를 평가하여 $\text{DS}=2.54$ 인 결과를 얻었다.

FT-IR에 의한 유도체들의 확인. Figure 4에 HPC와 ES-N의 IR 측정결과를 나타냈다. HPC와 달리 ES-N의 경우에는 $\text{C}=\text{O}$ (1750 cm^{-1} 부근), 에스테르 $\text{C}-\text{O}$ (1200 cm^{-1}) 및 $\text{C}=\text{C}$ ($1620-1640\text{ cm}^{-1}$ 부근)기들에 의한 새로운 특성피크들이 나타나는 사실로부터 ES-N이 제조되었음을 알 수 있었다. 한편, HPC의 CH_3 와 CH_2 에 의한 신축진동 ($2876, 2973\text{ cm}^{-1}$)에 대한 OH (3500 cm^{-1})의 강도비에 비해 ES-N의 경우에는 이들의 상대강도는 반응시간을 길게 하여 제조

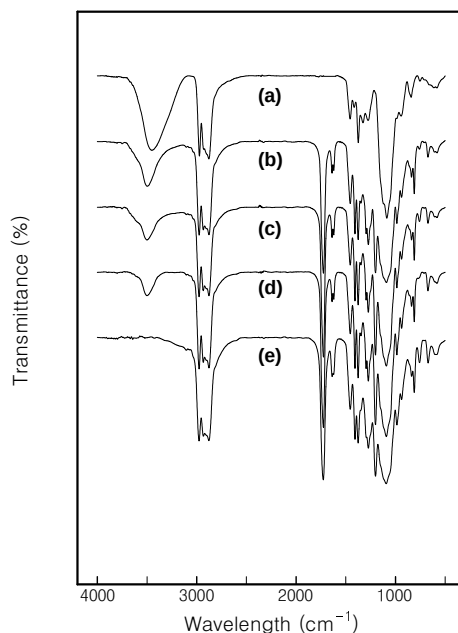


Figure 4. FT-IR spectra of (a) HPC, (b) ES-1, (c) ES-2, (d) ES-3, and (e) ES-4.

Table 2. Thermal and Cholesteric Mesophase Properties of HPC and ES-N

sample code	DE ^a	T_g^b (°C)	T_i^c (°C)	T_d^d (°C)	temp. range ^e
HPC	—	-15	173	260	60-130
ES-1	1	-25	153	245	—
ES-2	1.95	-32	149	225	20-80
ES-3	2.49	-37	140	215	20-100
ES-4	3	-42	135	210	20-100

^aDegree of esterification determined by FT-IR measurement. ^bGlass transition temperature determined by DSC measurement. ^cIsotropization temperature determined by polarization microscopy. ^dDegradation temperature determined by DSC measurement. ^eTemperature ranges for cholesteric color responses.

한 시료일수록 작아지는 경향을 나타낸다. 이러한 사실로부터 DE가 조절된 ES-N이 제조되었음을 알 수 있었다. 또한, ES-4에는 OH기의 특성피크가 관찰되지 않는 사실로부터 이 시료는 $\text{DE}=3$ 임을 알 수 있었다. ES-N의 DE는 하기의 관계식에 의해 평가하였다.²⁴

$$(\text{DE})_N = 3[1 - (A1/A2)_N / (A1/A2)_{\text{HPC}}] \quad (4)$$

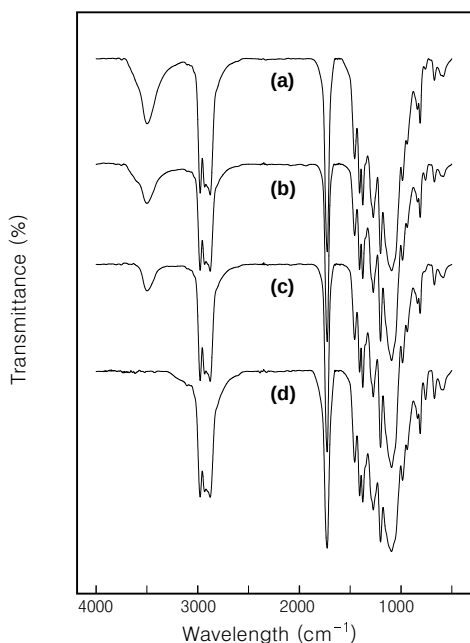


Figure 5. FT-IR spectra of (a) ES-1G, (b) ES-2G, (c) ES-3G, and ES-4G.

여기서 A1와 A2는 각각 OH 그리고 CH₃ 및 CH₂에 의한 피크면적을 나타낸다. 그리고 N은 ES-N시료의 번호를 나타낸다. 식 (4)에 의해 평가한 ES-N의 DE값들을 Table 2에 나타냈다.

Figure 5에 ES-NG의 IR 스펙트라를 나타냈다. 모든 시료에 있어서 C=C기에 의한 특성피크가 관찰되지 않는 사실로부터 ES-N에 존재하는 C=C기는 모두 가교반응에 참여하였음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 동일한 온도에서 DMPA를 첨가하지 않을 경우에 ES의 가교에 소요되는 5시간에¹¹ 비해 대단히 짧으며 DMPA의 소량 첨가에 의해 가교반응은 단시간 내에 종결됨을 의미한다.

HPC, ES-N와 ES-NG의 액정형성능 및 열적 특성. 본 연구에서 제조한 HPC는 상온에서 고무상의 물질로서 약 40 °C에서 유동성을 나타내기 시작하며 약 60–130 °C의 온도범위에서 cholesteric 상의 특유한 반사색깔을 나타냈다. 편광현미경으로 관찰할 경우, 약 40–170 °C의 온도범위에서 시료는 Figure 6(a)에 나타낸 바와 같은 focal conic 조직을 형성하며 173 °C에서는 복굴절을 나타내지 않았다. HPC의

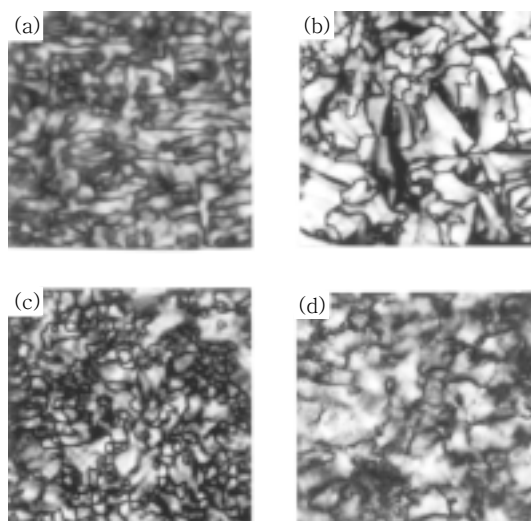


Figure 6. Optical microscopic textures in the mesophase for (a) HPC, (b) ES-4, and (c) ES-4G at 50 °C. The micrograph of (d) shows the texture of ES-1G in acetone at room temperature.

p 는 온도가 상승함에 따라 증가하는 사실(하기 참고) 및 p 가 약 1 μm 이상이 되면 지문(fingerprint) 조직이 관찰되는 사실을 고려할 때, HPC는 약 130–173 °C의 온도범위에서 p 가 약 0.53–1 μm 범위에 속하는 cholesteric 구조를 형성할 것으로 생각된다. 본 연구에서 제조한 HPC와 달리 MS=4.9인 시료는 T_i =145 °C이며 약 25–120 °C의 온도범위에서 반사색깔을 나타내는 반면 MS=5.4인 시료는 T_i =135 °C이며 약 25–100 °C의 온도범위에서 반사색깔을 나타내는 것으로 보고되어 있다.¹⁹ 이러한 사실들은 액정상의 열적 안정성과 λ_m 이 가시광 파장영역에 존재하는 온도구간은 MS에 민감하게 의존하며 MS가 증가함에 따라 T_i 뿐만 아니라 λ_m 이 가시광 파장영역에 존재하는 온도구간도 저온측으로 이동됨을 의미한다.

모든 ES-N은 상온에서 유동성을 나타내며 상온에서 T_i 에 이르기까지 Figure 6 (b)와 같은 focal conic 조직만을 형성하였다. 그러나 λ_m 의 크기는 DE에 의존하며 DE $\geq$ 2인 시료들은 상온에서 약 80–110 °C의 온도범위에서 반사색깔을 나타내는 반면 DE=1인 ES-1은 액정을 형성하는 전 온도범위에서 반사색깔을 나타내지 않았다(하기 참고). 이러한 사실은 ES로부터 λ_m 이 조절된 CGCLO를 제조하기 위하여는

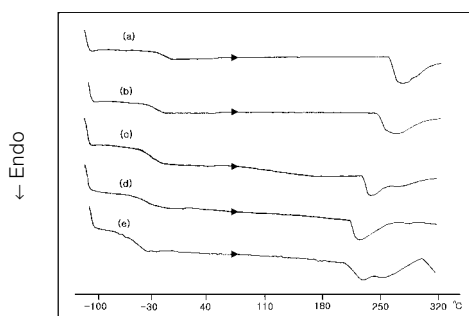


Figure 7. DSC thermograms of (a) HPC, (b) ES-1, (c) ES-2, (d) ES-3, and (e) ES-4.

HPC의 분자특성 뿐만 아니라 ES의 DE를 조절하는 것이 중요하다는 것을 시사한다.

Figure 7에 승온속도를 5 °C/min으로 하여 측정한 HPC와 ES-N의 DSC 열곡선을 나타냈다. HPC와 이의 유도체들에 있어서 흔히 관찰되는 바와 같이,¹⁹ T_i 로서 생각되는 열적 변화는 관찰되지 않았고, 유리전이온도(T_g)와 분해온도(T_d)로서 생각되는 열적 변화만이 관찰되었다. 각 시료들이 고온에서 나타내는 흡열피크는 흡열피크가 시작되는 온도에서 투명하던 시료가 갈색으로 변화되는 사실로부터도 T_d 에 해당되는 열적 변화임을 확인할 수 있었다. 모든 시료들에 대해 DSC측정에 의해 결정된 T_g 와 T_d 및 현미경의 관찰에 의해 결정된 T_i 를 Table 2에 종합하여 나타냈다.

Table 2로부터 알 수 있듯이, HPC가 ES-N에 비해 T_i 가 높은 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 HPC가 ES-N에 비해 셀룰로오스에 도입된 측쇄의 길이가 짧아 측쇄들의 선형성이 상대적으로 강하므로 측쇄간의 van der Waals력 및 OH그룹간의 수소결합이 강하게 작용하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.¹⁹ 한편, ES-N의 T_i 는 DE가 감소할수록 높아지는 경향을 나타낸다. DE가 감소할수록 측쇄의 평균길이는 짧아지며 OH그룹간 또는 OH와 C=O그룹간의 수소결합력 그리고 C=O그룹간의 쌍극자-쌍극자간의 상호작용력은 증가될 것으로 생각된다. 따라서, DE가 감소할수록 분자간력은 강해져 액정상의 열적 안정성이 증가되는 것으로 생각된다.^{19,23} T_g 와 동일하게 T_g 는 HPC가 ES-N에 비해 높으며 ES-N의 T_g 는 DE가 감소할수록 높은 경향을 나타낸다. 이러한

현상은 측쇄의 길이의 감소로 인하여 자유체적이 감소함과 동시에 OH그룹간 혹은 OH와 C=O그룹간의 수소결합력이 강해져 세그먼트의 회전운동이 억압되는 정도의 차이로부터 초래되는 것으로 생각된다.

ES-NG에서 관찰되는 액정조직의 예로서 ES-4G의 경우를 Figure 6(c)에 나타냈다. 다른 시료들에 있어서도 (c)와 같은 focal conic 조직들이 관찰되었다. Figure 6의 (b)와 (c)를 비교함에 의해 알 수 있듯이, 가교로 인한 액정조직의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 그러나 ES-N과는 달리 모든 ES-NG에 있어서는 T_i 가 관찰되지 않으며 ES-NG는 약 210 °C에서 열분해를 일으키기 시작하며 약 250 °C에서는 완전히 분해되어 복굴절을 나타내지 않았다. 유사한 결과가 ES,¹¹ diacrylates와 monoacrylate의 혼합물^{3,7} 혹은 이에 acrylate를 포함하지 않는 do-pant를 첨가하여 제조한^{7,25} 액정겔들에 있어서도 보고되어 있다.

셀룰로오스 유도체와 같은 반굴곡성 고분자의 액정계가 나타내는 T_i 는 에너지적 상호작용 이외에 분자사슬의 강직성에 기인되는 입체형태 엔트로피에 의해서도 지배된다.²⁶ 한편, 액정겔의 경우에는 가교로 인하여 분자운동이 억압되므로 가교밀도가 증가할수록 입체형태 엔트로피는 감소될 것으로 생각된다. 따라서, ES-NG의 액정상이 분해온도에 이르기까지 유지되는 현상은 주로 높은 가교밀도로 인한 현저한 입체형태 엔트로피의 감소에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 가교밀도가 비교적 낮은 액정겔들에서는 T_i 가 관찰되며^{3,7,16,17,25} 가교밀도가 증가할수록 T_i 는 증가하며^{16,17} 가교밀도가 높은 액정겔들에 있어서는 T_i 가 관찰되지 않는 사실들도^{3,7,11,25} 상기의 예측을 지지한다.

λ_m 의 온도 의존성. 미가교시료들에 대해 온도의 함수로서 얻은 UV-VIS 스펙트라의 예로써 HPC와 ES-4의 경우를 Figure 8에 나타냈다. λ_m 은 스펙트럼의 최대의 길보기 흡수파장에 의해 결정하였다.¹⁹ ES-1의 λ_m 은 가시광영역을 벗어나므로 UV-VIS 측정에 의해 결정할 수 없었다. 각 시료들이 나타내는 λ_m 의 온도 의존성을 Figure 9에 실선들로 나타냈다. 그림이 보여주듯이, 모든 시료들의 λ_m 은 온도가 상승함에 따라 증가한다. 그러나 ES-N이 나타내는 λ_m 이 가시광영역에 존재하는 온도범위는 HPC에 비

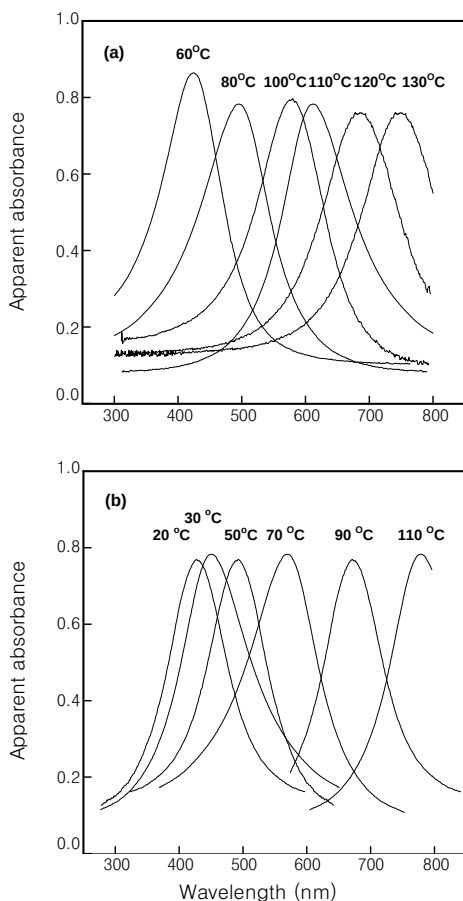


Figure 8. UV-VIS spectra of (a) HPC and (b) ES-4.

해 저온 측으로 이동되며 DE가 감소할수록 더욱더 저온 측으로 이동되는 경향을 나타낸다. 또한, 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 은 ES-N이 HPC에 비해 크며 DE가 감소할수록 ES-N의 λ_m 은 증가한다.

HPC와 이의 유도체들이 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 과 이의 온도 의존성은 HPC의 DS, MS, 분자량뿐만 아니라 HPC에 도입된 치환기의 길이, 화학구조, 치환도 등에도 민감하게 의존한다.^{19,22,23,27} HPC의 알킬에스테르 유도체들이 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 과 이의 온도 의존성은 중합도가 약 100 이상이 되면 일정하게 되는 것으로 보고되어 있다.^{22,27} 본 연구에서는 중합도가 210인 셀룰로오스를 이용하여 HPC를 제조함과 동시에 이 HPC를 이용하여 ES-N을 제조

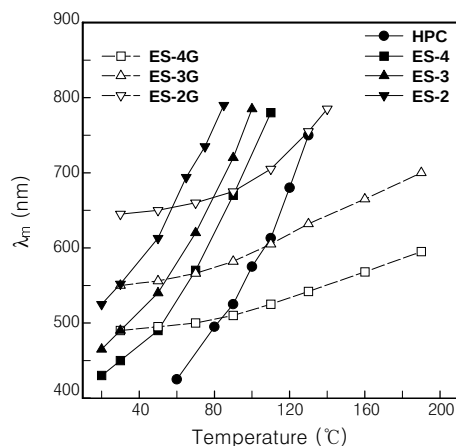


Figure 9. Temperature dependence of the optical pitch (λ_m) for HPC, ES-N, and ES-NG.

하였다. 이러한 사실들을 고려할 때, 각 유도체들이 나타내는 λ_m 과 이의 온도 의존성은 DE의 차이로부터 초래되는 것으로 생각된다.

Pseudonematic 층간의 거리 (D)와 층간의 비틀림 각 (q) 그리고 p 간에는 $p=2\pi D/q$ 관계가 성립한다. 일반적으로 D 와 q 는 온도에 의존하며 이들의 온도의존성은 cholesteric 상을 형성하는 물질의 종류에 의존한다. 따라서, HPC와 ES-N이 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 의 차이는 셀룰로오스쇄에 도입된 측쇄의 평균길기와 화학구조의 차이로 인한 D 와 q 의 차이로부터 초래되는 것이라고 할 수 있다.

$n=1.5$ 로 가정할 경우, HPC가 60 °C에서 나타내는 p 는 약 280 nm일 것으로 추정된다 (Figure 9 참고). 이러한 사실 및 HPC의 분자직경이 약 10 Å인 사실을²⁸⁻³⁰ 고려할 때, 1 pitch당 약 280개의 HPC분자들이 pseudonematic 층을 형성하고 있을 것으로 추정된다. 한편, DE=1.6-2.4인 HPC의 알킬에스테르 유도체들의 주쇄와 주쇄간의 거리는 탄소수가 1개 증가함에 따라 약 0.8 Å이 증가하는 것으로 보고되어 있다.^{29,30} 따라서, DE에 무관하게 q 가 일정하다고 가정할 경우, 60 °C에서의 ES-N의 p 는 약 350 nm정도일 것으로 추정된다. 이와 같이 평가된 p 값은 60 °C에서 ES-4가 나타내는 p 값과 거의 일치하나 ES-2와 ES-3이 나타내는 p 값에 비해 작다. 이러한 사실은 HPC와 ES-N이 동일한 온도에서 나타내는 p 는 D 뿐만 아니라 셀룰로오스쇄에 도입된 화학구조의

차이로부터 초래되는 OH 그룹 혹은 OH와 C=O그룹 간의 수소결합력 및 C=O 그룹간의 쌍극자-쌍극자 상호작용력 등에 지배되는 q 에 민감하게 의존함을 시사한다.^{19,23,31,32}

Figure 9로부터 알 수 있듯이, HPC와 ES-N의 λ_m 은 약 60–80 °C의 온도상승에 의해 약 300–400 nm가 증가한다. 열팽창에 의한 D 의 증가율($d\ln D/dT$)은 약 10^{-4} °C⁻¹ 정도로서 대단히 작다.^{33–35} 따라서, 상기한 현상은 열팽창에 의한 D 의 증가보다는 주로 온도상승에 의한 q 의 감소에 의해 초래되며 λ_m 의 증가율이 HPC>ES-4>ES-3>ES-2 순으로 다소 큰 경향을 나타내는 것은 q 의 감소율의 차이로부터 초래되는 것으로 생각된다.

ES-NG가 나타내는 λ_m 의 온도 의존성을 Figure 9에 점선들로 나타냈다. 가교 전후의 시료들이 가교온도(50 °C)에서 나타내는 λ_m 에는 커다란 차이가 없다. 이러한 사실은 ES-N에 소량의 DMPA를 첨가함에 의해 DMPA를 첨가하지 않은 경우에¹¹ 비해 단시간 내에 ES-N이 나타내는 cholesteric 구조를 거의 그대로 가교에 의해 고정화시킬 수 있음을 의미한다.

ES-NG가 약 30–110 °C의 온도범위에서 나타내는 λ_m 의 증가율은 동일한 온도범위에서 ES-N이 나타내는 λ_m 의 증가율에 비해 대단히 작으며 약 10% 정도에 지나지 않는다(Figure 9의 실선과 점선들 참고). ES-N과 같이 온도상승에 의해 λ_m 이 증가하는 시료들^{11,13,16} 뿐만 아니라 감소하는 시료들로부터^{7,8} 제조한 CGCLO들에 있어서도 동일한 현상, 즉 CGCLO의 λ_m 은 온도상승에 의해 증가하며 λ_m 의 증가율은 가교전의 시료가 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율에 비해 대단히 작은 것으로 보고되어 있다. 이러한 결과들 및 열팽창에 의한 D 의 증가율이 대단히 작은 사실을 고려할 때, 상기한 현상은 주로 pseudonematic 층간의 가교로 인하여 각 pseudonematic 층에 존재하는 chiral 분자들간의 상호작용에 의해 지배되는 q 가 온도에 무관하게 거의 일정하게 되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. CGCLO들이 나타내는 λ_m 의 증가율은 가교제의 종류, 가교밀도, 가교반응의 온도, 주쇄의 구조 등의 복잡한 인자에 의해 지배되는 것으로 생각된다.^{7,8,11,13,14,16} ES-NG가 나타내는 λ_m 의 증가율은 가교밀도가 증가하면 다소 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 가교

밀도가 증가함에 따라 q 의 온도 의존성이 약하게 됨을 시사하나, 이 문제에 대한 보다 명확한 해답을 얻기 위하여는 가교밀도가 보다 폭넓게 조절된 CGCLO들을 이용하여 D 와 q 의 온도 의존성에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

ES-NG의 팽윤거동. Figure 10에 ES-NG를 아세톤에 침적시켜 측정된 ΔW 와 팽윤시간과의 관계를 나타냈다. 약 10시간 이상이 경과되면 팽윤은 거의 평형상태에 도달됨을 알 수 있다. 팽윤시간을 20시간 이상으로 하여 측정된 ΔW 와 ΔS 값을 Table 3에 나타냈다. ΔS 값을 이용하여 하기의 식에 의해 계산되는 체적팽윤비(ΔV)도 Table 3에 함께 나타냈다.

$$\Delta V(\%) = (V - V_0)/V_0 \times 100 \quad (5)$$

여기서 V 와 V_0 는 각각 평형상태에서의 가교겔의 체적과 건조겔의 체적을 나타낸다. 가교겔과 용매의 혼합으로 인한 체적변화가 무시된다고 가정할 경우, 즉 $(V - V_0)$ 는 겔내부로 침투한 용매에 의한 체적변화라고 가정하면 가교겔의 밀도(ρ_g)와 아세톤의 밀도(ρ) 간에는 $\rho_g = (\Delta V/\Delta W) \rho$ 의 관계가 성립한다. Table 3의 ΔW 와 ΔV 값과 25 °C에서의 아세톤의 밀도($\rho = 0.788$ g/cm³)를 이용하여 계산되는 ρ_g 값을 Table 3의 마지막란에 나타냈다. 이와 같이 계산되는 ρ_g 값과 $\rho_g = W_0/V_0$ 에 의해 계산되는 ρ_g 값은 소수점 이하 2자리까지 거의 일치하는 것으로 나타났다. 이

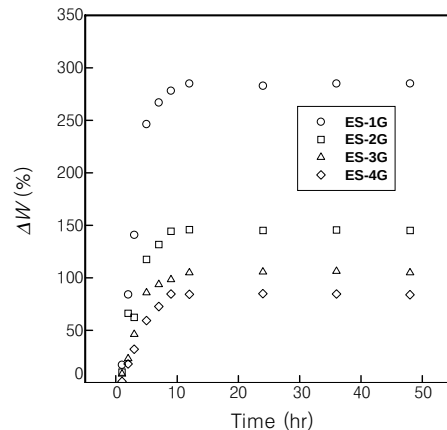


Figure 10. Weight swelling ratio, ΔW , for ES-NG as a function of swelling time in acetone at 25 °C.

러한 사실은 가교겔과 용매의 혼합과정으로 인한 체적변화가 무시된다고 하는 가정이 타당함과 동시에 Table 3의 ΔS 값들은 합리적인 값들을 시사한다.

ES-NG의 ρ_g 값은 $1.36\text{--}1.65\text{ g/cm}^3$ 범위에 있으며 가교밀도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타낸다. 동일한 현상이 hydroxypropyl chitosan/ CH_3OH /glyoxal계와¹⁷ HPC/ CH_3OH /aliphatic carboxylic acid chloride계로부터¹⁶ 제조한 CGCLO들에 대해서도 보고되어 있다. 이러한 결과들은 가교밀도에 무관하게 ρ_g 가 일정하다는 가정하에¹² CGCLO의 ΔW 값으로부터 산출된 ΔV 값에는 커다란 오차가 포함되었음을 시사한다.

Figure 11로부터 알 수 있듯이, ρ_g 값이 큰 시료, 즉 가교밀도가 높은 시료일수록 ΔW 와 ΔV 는 작아지며 ρ_g 가 약 1.6 g/cm^3 이상이 되면 일정치에 도달하는 경향을 나타낸다. Table 3에 나타난 바와 같이, ΔS 값들도 동일한 현상을 나타낸다. 그러나 통상의

고무와 같은 등방성의 겔과는 달리 ΔS_W 와 ΔS_L 은 거의 같은 반면 ΔS_T 는 이들의 값에 비해 약 2.1배가 크다. 이와같은 이방성 팽윤현상은 CGCLO들에 있어서 흔히 관찰되는 현상으로서,¹⁴⁻¹⁷ pseudonematic 층내의 ES분자간의 가교가 pseudonematic 층간의 ES분자간의 가교, 즉 pitch 방향으로의 가교보다 우선적으로 일어나는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.¹⁴

ES-NG를 아세톤에 침적시켜 평형에 도달되었을 때에 관찰되는 액정조직의 예로서 ES-1G를 Figure 6의 (d)에 나타냈다. 다른 시료들도 (d)와 같은 focal conic 조직을 형성하였다. Figure 6의 (c)와 (d)를 비교함에 의해 알 수 있듯이, 팽윤으로 인한 커다란 액정조직의 변화는 관찰되지 않았다. ES-1G와 ES-2G의 ΔV 값은 ES-3G와 ES-4G에 비해 크며 약 300–500 정도의 큰 값을 갖는다. 따라서, (d)에 나타난 ES-1G의 상태는 HPC와³⁶ 이의 유도체들이²⁸ 유방성 액정상을 형성하는 임계체적농도(약 28–52 vol%)에 비해 대단히 희석된 상태라고 할 수 있으며, (d)의 결과는 열역학적으로 불안정한 액정상이 가교에 의해 안정됨을 시사한다. CGCLO들의 p 는 팽윤에 의해 증가하는 것으로 보고되어 있다.^{10,14} 이러한 사실 및 침적겔들은 반사색깔을 나타내지 않으며 지문 조직도 형성하지 않는 사실로부터 판단할 때, (d)는 λ_m 이 약 $0.8\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ 사이에 있는 cholesteric 조직일 것으로 생각된다.

결론

알칼리셀룰로오스를 PO와 반응시켜 제조한 MS=4.2 및 DS=2.54인 HPC로부터 DE=1–3 값을 갖는 ES-N을 제조하였다. 또한, ES-N에 1 wt%의 DMPA를 첨가하여 제조한 필름이 나타내는 cholesteric 구조를 광가교시킴으로써 ES-NG를 제조하였다. 시료들의 열과 광학 특성 그리고 아세톤 중에서의 ES-NG의 팽윤특성을 검토하여 하기의 결과를 얻었다.

1. HPC는 약 $40\text{--}173\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 cholesteric 상을 형성하며 약 $60\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 cholesteric 상의 특유한 반사색깔을 나타낸다.

2. ES-N의 T_i 는 DE가 증가할수록 낮아지며 상온에서 약 $135\text{--}153\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 cholesteric

Table 3. Summary of the Swelling Experiments for ES-NG in Acetone at $25\text{ }^\circ\text{C}$

sample code	ΔS_W (%)	ΔS_L (%)	ΔS_T (%)	ΔV (%)	ΔW (%)	ρ_g (g/cm^3)
ES-1G	61 ± 2	61 ± 2	128 ± 3	491	285	1.36
ES-2G	42 ± 3	42 ± 3	88 ± 3	279	145	1.52
ES-3G	35 ± 2	35 ± 2	73 ± 2	215	105	1.61
ES-4G	30 ± 1	31 ± 1	62 ± 2	176	84	1.65

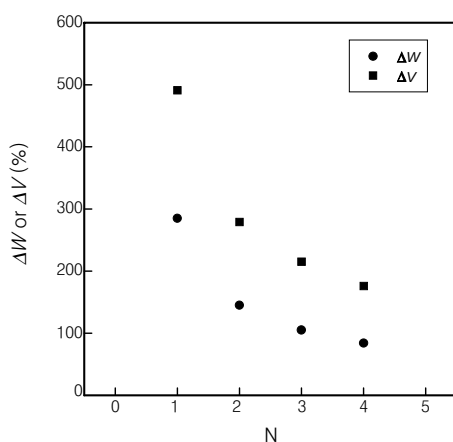


Figure 11. Equilibrium swelling ratios, ΔV and ΔW , of ES-NG in acetone at $25\text{ }^\circ\text{C}$. The abscissa scale N denotes the sample code number of ES-NG (see Table 3).

상을 형성한다. DE가 약 2 이상인 시료들은 상온에서 약 80–110 °C의 온도범위에서 반사색깔을 나타내는 반면 DE가 1인 시료는 액정을 형성하는 전 온도범위에서 반사색깔을 나타내지 않았다.

3. HPC와 ES-N의 λ_m 은 온도가 상승함에 따라 증가한다. 그러나 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 은 ES-N이 HPC에 비해 크며 ES-N의 λ_m 은 DE가 감소하면 증가한다.

4. ES-N에 소량의 DMPA를 첨가하여 제조한 필름에 UV를 조사시킴으로써 ES-N의 cholesteric 구조와 거의 동일한 ES-NG를 단시간 내에 제조하는 것이 가능하다. ES-N의 DE와 가교반응의 온도를 조절함으로써 ES-NG의 λ_m 의 크기를 조절하는 것이 가능하다.

5. ES-NG가 나타내는 λ_m 의 온도 의존성은 ES-N의 경우에 비해 대단히 약하다. 또한, ES-N과는 달리 ES-NG의 액정상은 열에 대해 대단히 안정하여 등방상 액체를 형성하지 않으며 열분해온도까지 액정 구조가 그대로 유지된다.

6. ES-NG가 이방성의 팽윤현상을 나타내는 사실로부터 2차원적인 가교가 우선적으로 일어남을 알 수 있었다.

7. ES-NG는 HPC 유도체들이 유방성 액정상을 형성하는 임계체적보다 대단히 낮은 농도하에서도 액정상을 형성한다. 이러한 사실은 열역학적으로 불안정한 ES-N 분자들의 질서가 가교에 의해 안정됨을 시사한다.

감사의 글 : 본 연구는 2000학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C.-S. Hsu and H.-L. Chen, *J. Appl. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 3929 (1999).
2. U. Caruso, L. Hatfull, A. Roviello, and A. Sirigu, *Polymer*, **40**, 6753 (1999).
3. S. Kurihara, A. Sakamoto, and T. Nonaka, *Macromolecules*, **32**, 3150 (1999).
4. M. Pfaffernoschke, J. Rubner, and J. Springer, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2247 (1998).
5. S. Disch, H. Finkelmann, H. Ringsdorf, and P. Schuhmacher, *Macromolecules*, **28**, 2424 (1995).
6. J. W. Schultz, J. Bhatt, R. P. Chartoff, R. T. Pogue, and J. S. Ullett, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37**, 1183 (1999).
7. A. Stohr and P. Stroehriegl, *J. Macromol. Sci.*, **A34**(7), 1125 (1997).
8. A. Stohr and P. Stroehriegl, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 751 (1998).
9. H. R. Kricheldorf and T. Krawinkel, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 783 (1998).
10. R. Kishi, M. Sisido, and S. Tazuke, *Macromolecules*, **23**, 3779 (1990).
11. S. N. Bhadani and D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **99**, 29 (1983).
12. S. Suto and M. Yoshinaka, *J. Mater. Sci.*, **8**, 4644 (1993).
13. T. Yamagishi and P. Sixou, *Polymer*, **36**, 2315 (1995).
14. S. Suto and K. Suzuki, *Polymer*, **38**, 391 (1997).
15. S. Suto and K. Kawamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1015 (1999).
16. K.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **25**, 545 (2001).
17. Y.-D. Ma and K.-H. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 418 (2000).
18. H. de Vries, *Acta Crystallogr.*, **4**, 219 (1951).
19. S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer(Korea)*, **25**, 279 (2001).
20. (a) Y. Dong, Q. Yuan, Y. Wu, J. Wand, and M. Wand, *Polym. J.*, **33**, 326 (2000). (b) Y. Dong, Q. Yuan, Y. Wu, and M. Wand, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 2057 (2000). (c) Y. Dong, Q. Yuan, and Y. Huang, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **38**, 980 (2000).
21. J. M. G. Cowie, V. Arrighi, J. Carmeron, I. McEwan, and I. J. McEwen, *Polymer*, **42**, 9657 (2001).
22. I. Rusig, M. H. Godinho, L. Varichon, P. Sixou, J. Dedier, C. Filliatre, and A. F. Martins, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 1907 (1994).
23. T. Yamagishi, F. Guittard, M. H. Godinho, A. M. Martins, A. Cambon, and P. Sixou, *Polym. Bull.*, **32**, 47 (1994).
24. J.-X. Guo and D. G. Gray, *Macromolecules*, **22**,

- 2082 (1989).
25. S. Kurihara, M. Ishii, and T. Nonaka, *Macromolecules*, **30**, 313 (1997).
26. T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995).
27. G. V. Laivins, P. Sixou, and D. G. Gray, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **24**, 2779 (1986).
28. J. W. Mays, *Macromolecules*, **21**, 3179 (1988).
29. Y. P. Shibayev and Y. V. Yekayeva, *Polym. Sci. U.S.S.R.(Engl. Transl.)*, **29**, 2914 (1987).
30. P. Wojciechowski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 837 (2000).
31. T. Kondo and T. Miyamoto, *Polymer*, **39**, 1123 (1998).
32. J.-X. Guo and D. G. Gray, *Macromolecules*, **22**, 2086 (1989).
33. J. Watanabe, M. Goto, and T. Nagase, *Macromolecules*, **20**, 298 (1987).
34. T. Yamagishi, Ph. D. dissertation, Kyoto University, 1989.
35. V. P. Shibaev, Ya. S. Freidzon, and S. G. Kostromin, "Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymer", ed. by V. P. Shibaev and L. Lam, chap. 3, p. 110, Springer-Verlag, New York, 1994.
36. Y.-D. Ma, *Polymer Science and Technology*, **8**, 555 (1997).