

콜레스테릴옥시카보네이트 그리고 (콜레스테릴옥시카보닐) 알카노화 셀룰로오스들의 열방성 액정 특성

정승용 · 마영대[†]

단국대학교 고분자공학과

(2007년 12월 24일 접수, 2008년 1월 18일 채택)

Thermotropic Liquid Crystalline Properties of Cholesteryloxy-carbonated and (Cholesteryloxy-carbonyl) alkanooated Celluloses

Seung Yong Jeong and Yung Dae Ma[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,

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

(Received December 24, 2007; Accepted January 18, 2008)

초록 : 셀룰로오스 트리콜레스테릴옥시카보네이트(CCE0)와 셀룰로오스 트리(콜레스테릴옥시카보닐)알카노에이트들(CCE_n, $n=2\sim 8, 10$, 스페이서중의 메틸렌 단위들의 수)의 열 및 광학 특성을 검토하였다. CCE0는 쌍방성 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 모든 CCE_n은 단방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. $n=3\sim 8$ 인 CCE_n은 온도상승에 의해 광학피치들(λ_m 's)이 감소하는 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 한편, CCE0 그리고 $n=2$ 혹은 10인 CCE_n은 콜레스테릭 상의 전 범위에서 반사색깔을 나타내지 않았다. 이러한 사실은 콜레스테릴 그룹에 의한 나선의 비틀림력은 콜레스테릴 그룹과 주사슬을 연결하는 스페이서의 길이에 민감하게 의존함을 시사한다. CCE_n에서 관찰되는 액정 상의 열적 안정성과 질서도 그리고 λ_m 의 온도의존성은 n 에 민감하게 의존하였다. 이들의 결과를 주사슬의 가소화, 결사슬 그룹의 배열 그리고 분자들의 입체형태의 차이들의 견지에서 검토하였다.

Abstract : The thermal and optical properties of cellulose tri(cholesteryloxy)carbonate(CCE0) and cellulose tri(cholesteryloxy-carbonyl)alkanoates(CCE_n, $n=2\sim 8, 10$, the number of methylene units in the spacer) were investigated. CCE0 formed an enantiotropic cholesteric phase, whereas all the CCE_n exhibited monotropic cholesteric phases. CCE_n with $n=3\sim 8$ formed cholesteric phases with left-handed helical structures whose optical pitches(λ_m 's) decrease with increasing temperature. On the other hand, CCE0 and CCE_n with $n=2$ or 10 did not display reflection colors over the full cholesteric range, suggesting that the helical twisting power of the cholesteryl group highly depends on the length of the spacer connecting the cholesteryl group to the main chain. The thermal stability and degree of order in the mesophase and the temperature dependence of the λ_m observed for CCE_n highly depended on n . The results were discussed in terms of the differences in the internal plasticization, the arrangement of the side groups, and the conformation of the molecules.

Keywords : cellulose, cholesterol, spacer length, cholesteric phase, optical pitch.

서론

열방성 액정 고분자는 분자내의 반복단위의 화학구조에 의해 주사슬형, 결사슬형 그리고 복합형으로 대별된다.¹ Reck와 Ringsdorf에² 의해 주사슬과 결사슬이 mesogenic 그룹들로 구성된 복합형 액정 고분자들의 특성은 주사슬과 결사슬에 도입된 mesogenic 그룹들의 협동효과에 의해 지배되므로 주사슬형 혹은 결사슬형 액정 고분자들이 나타내는 특성에 비해 편이한 사실이 보고된 이래, 지난 약 20년간 선

상의 강직한 혹은 반강직한 주사슬에 다양한 mesogenic 그룹들을 도입시켜 얻은 많은 복합형 액정고분자들의 특성이 보고되었다.³ 이들의 결과에 의하면 복합형 액정 고분자의 특성은 mesogenic 그룹의 화학구조, 주사슬의 강직성, 스페이서의 길이와 화학구조, 주사슬과 결사슬의 결합위치 등에 민감하게 의존한다.

폴리펩타이드⁴ 폴리에스테르⁵ 그리고 폴리실란과⁶ 같은 강직한 주사슬 혹은 셀룰로오스⁷ 그리고 키토산과⁸ 같은 반강직한 주사슬에 알킬기와 같은 유연한 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 고분자 물질들은 열방성 액정 상을 형성한다. 이들 고분자가 나타내는 열방성 액정의 형성능은 길고 유연한 결사슬 그룹들이 유방성 액정 상에서의

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

용매와 같은 역할을 하는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각되고 있다. 이들 액정 고분자들은 강직한 혹은 반강직한 주사슬이 유연한 결사슬에 의해 둘러 쌓여 있으며 통상의 주사슬형 그리고 유연한 주사슬과 결사슬 mesogenic 그룹으로 구성되어 있는 결사슬형 액정 고분자와 달리 제 3의 종류의 액정 고분자(주사슬 강직형)로 분류되고 있다.^{4(b)}

Watanabe와 Toninaga⁹ 그리고 Stumpe 등은¹⁰ 폴리펩타이드에 폴리메틸렌 스페이서를 통하여 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들의 열방성 액정 특성은 non-mesogenic 그룹을 지닌 폴리펩타이드들이 나타내는 액정 특성에 비해 판이함을 보고하였다. 이러한 사실 및 상기한 복합형 액정 고분자들에 대한 연구결과들을 고려할 때 천연에서 풍부히 생산되고 있는 환구조를 지닌 다당류에 다양한 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들은 새로운 특성을 지닌 액정 상을 형성할 것으로 생각된다. 최근 본 연구자들은 하이드록시프로필 셀룰로오스,¹¹ 하이드록시프로필 키토산¹² 그리고 아밀로오스의 (6-cholesteryloxycarbonyl)pentanoic acid 에스터들,¹³ 셀룰로오스, 아밀로오스, 키토산, 알긴산, 아밀로펙틴, 그리고 풀루란의 (8-cholesteryloxycarbonyl)heptanoic acid 에스터들¹⁴ 및 6-[4-(4'-nitrophenylcarbonyl)]pentanoic acid 에스터들의 열적 특성¹⁵ 검토하여 다음과 같은 사실들을 보고하였다. 1) 에스터화도(DE)가 약 1.6 이상인 콜레스테릴 그룹을 지닌 모든 유도체들은 콜레스테릴 상을 형성하는 반면 DE=3 혹은 DE $\approx$ 3인 아조벤젠 그룹을 지닌 모든 유도체들은 네마틱 상을 형성한다. 2) 콜레스테릴 상의 열적 안정성, 질서도, 광학피치(λ_m)의 온도의존성은 다당류의 화학구조에는 민감하게 의존하지 않는 반면 DE와 스페이서의 길이에는 민감하게 의존한다. 이러한 사실들은 다당류의 알킬 에스터들이 나타내는 열방성 액정상의 형성능과 구조특성에 비해 판이하며 다양한 mesogenic 그룹을 결합양식, 스페이서의 길이와 화학구조를 달리하여 도입시킴에 의해 새로운 특성을 지닌 액정물질의 발견이 가능함을 시사한다.

본 연구에서는 DE=3인 cholesteryloxycarbonated cellulose (CCE0)와 (cholesteryloxycarbonyl)alkanoated celluloses (CCEn, n=2~8,10, 스페이서 중의 메틸렌 단위들의 수)의 열방성 액정 특성을 검토하였다. 본 연구결과와 cellulose trialkanoates (CEAn)¹⁶ (Figure 1) 그리고 단당,¹⁷ 이당류¹⁸ 및 유연한,¹⁹ 반강직한^{13,14} 혹은 강직한^{3(b),20} 주사슬에 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들이 나타내는 열방성 액정 특성을 비교함에 의해 주사슬의 화학구조, 스페이서의 길이, 중합도, DE, 주사슬의 강직성, 주사슬과 결사슬의 결합양식 등이 액정상의 형성능과 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다.

실 험

시약. 셀룰로오스(Asahi사, Avicel PH 101, MW=3.36 $\times$ 10⁴)는 80 °C에서 48시간 건조하여 반응에 이용하였다. Cholesteryl chloroformate(CCF, Aldrich사), thionyl chloride(Tokyo Kasei사), 콜레스테롤(Tokyo Kasei사) 그리고 aliphatic dicarboxylic acid chlorides {ClCO(CH₂)_nCOCl, n=2~8,10} (Tokyo Kasei사) 및 이외의 반응과 생성물의 정제에 사용한 용매와 시약은 특급 혹은

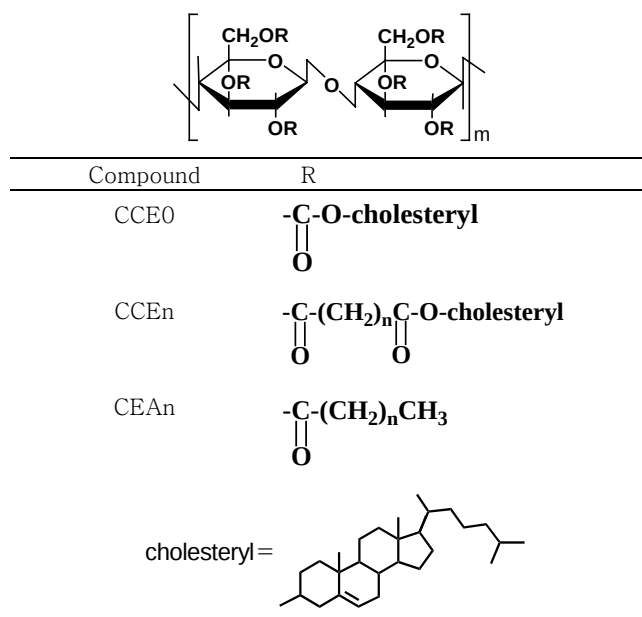


Figure 1. Chemical structures of CCE0 and CCEn.

일급의 시판품을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다.

분석. 생성물은 KBr pellet법으로 얻은 FT-IR(Perkin-Elmer, Spectrum GX) 스펙트럼과 tetramethylsilane(TMS)를 기준물질로 하여 CDCl₃ 용액(5 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻은 ¹H-NMR(200 MHz, Gemini-2000) 스펙트럼에 의해 확인하였다. 광학 조직들은 가열판(Mettler, FT-82)과 온도조절기(FT-80)를 부착시킨 편광현미경(Reichert Co.)에 의해 관찰하였다. 유도체들의 열적 안정성은 질소기류하에서 가열속도를 5 °C/min으로 하여 thermogravimetric analyzer(TGA; Mettler, Model TG-50)에 의해 얻은 열곡선에 의해 검토하였다. 상 전이시의 엔탈피변화(ΔH)는 질소기류하에서 가열과 냉각속도를 5 °C/min으로 측정하여 얻은 differential scanning calorimeter(DSC; Mettler, Model 30)의 열곡선에 의해 평가하였다. 콜레스테릴 상의 λ_m 과 나선방향은 circular dichroism(CD; JASCO Model J-700)의 스펙트럼에 의해 결정하였다. CD 측정법은 전보에^{7(c),11} 상세히 기술하였다.

CCE0와 CCEn의 합성. CCE0는 전보와¹⁴ 동일한 방법에 의해 셀룰로오스와 CCF를 반응시켜 합성하였다. CCEn은 콜레스테롤과 aliphatic dicarboxylic acid chlorides를 반응시켜 얻은^{19(b),21} (cholesteryloxycarbonyl)alkanoyl chlorides(CACn, n=2~8,10)와 셀룰로오스를 다이옥산/피리딘의 혼합용매에 분산시킨 용액을 질소기류하 110 °C에서 24시간 환류시켜 합성하였다. DE=3인 시료들의 합성조건과 정제법은 전보에^{13,14} 상세히 기술하였다.

결과 및 토론

생성물의 확인. Figure 2에 셀룰로오스, CCE0, CCE7 그리고 CCE10의 FT-IR 스펙트럼을 나타냈다. 셀룰로오스와 달리 모든 유도체들에 있어서는 OH(3500 cm⁻¹ 부근) 피크는 관찰되지 않았다. CCE7과 CCE10에는 CH(2973~2971, 2876~2874 cm⁻¹),

$\text{C}=\text{O}(-\text{O})$ ($1737\sim 1734\text{ cm}^{-1}$) 그리고 콜레스테릴 그룹중의 $\text{C}=\text{C}$ ($1667\sim 1665\text{ cm}^{-1}$)의 신축진동 이외에 CH ($1461\sim 1456, 1379\sim 1375\text{ cm}^{-1}$) 그리고 $\text{C}-\text{O}$ ($1262\sim 1260, 1175\sim 1173\text{ cm}^{-1}$)의 굽힘진동에 의한 피크들이 관찰되었다. 다른 CCEn들도 동일한 FT-IR스펙트라를 나타냈다. 한편, CCE0에는 CH ($2945, 2867, 1458,$

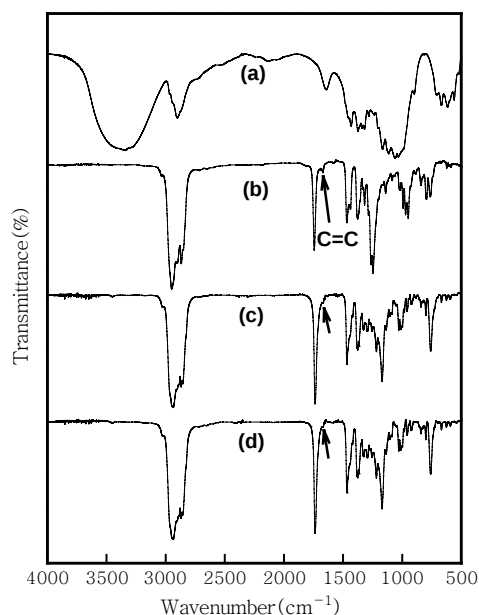


Figure 2. FT-IR spectra of (a) cellulose, (b) CCE0, (c) CCE7, and (d) CCE10.

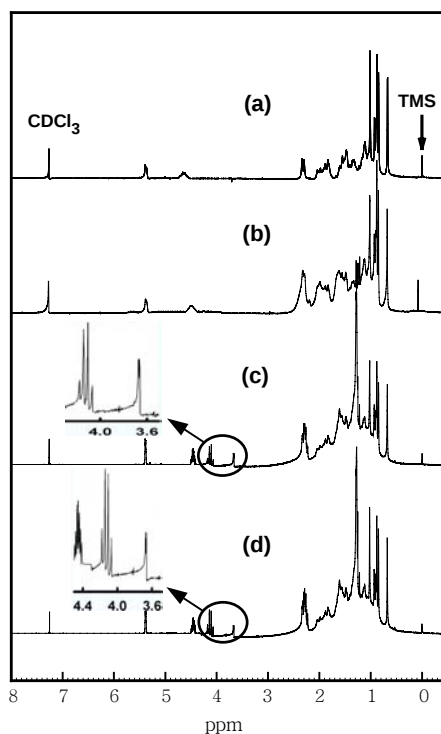


Figure 3. ^1H -NMR spectra of (a) CAC4, (b) CAC7, (c) CCE4, and (d) CCE7.

1379 cm^{-1}), $\text{C}=\text{C}$ (1667 cm^{-1}) 그리고 카보네이트 중의 $\text{C}=\text{O}$ (1745 cm^{-1})와 $\text{C}-\text{O}$ ($1242, 1178\text{ cm}^{-1}$)에 의한 피크들이 관찰되었다.

Figure 3에 CAC4, CAC7, CCE4 그리고 CCE7의 ^1H -NMR 스펙트라를 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 콜레스테릴 그룹의 수소에 기인한 특성피크들이 $0.67\sim 0.71$ (18-H_3), $0.8\sim 2.1$ (38H), $2.3\sim 2.4$ (4-H_2), $4.42\sim 4.79$ (3-H_1) 그리고 $5.31\sim 5.43$ (6-H) ppm에서 관찰되었다.^{18(b),19(b)} 그러나 CAC4 그리고 CAC7과 달리 CCE4 그리고 CCE7에는 셀룰로오스 고리중의 수소에 기인한 피크들이 $3.65\sim 4.25$ ppm 부근에서 관찰되었다.¹⁵ 다른 CACn과 CCEn도 동일한 ^1H -NMR 스펙트라를 나타냈다. FT-IR과 ^1H -NMR 분석결과에 의해 $\text{DE}=3$ 인 CCE0와 CCEn이 합성되었음을 알 수 있었다.

열적 특성. CCE0를 가열 혹은 냉각시켜 가면서 편광현미경에 의해 관찰되는 광학 조직을 Figure 4(a)~(d)에 나타내었다. 가열할 경

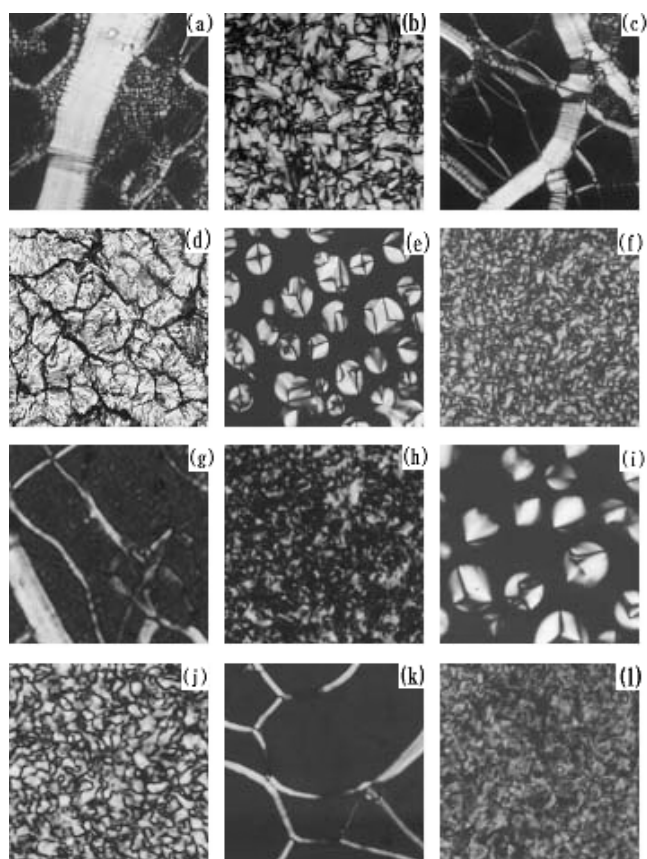


Figure 4. Optical textures observed for CCE0, CCE7 and CCE10. (a) heated CCE0 at $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (oily streak texture), (b) CCE0 cooled from the isotropic state to $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ (focal-conic texture), (c) sheared CCE0 at $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (oily streak texture) (d) step-cooled sample (b) to $148\text{ }^{\circ}\text{C}$ (crystalline), (e) CCE7 cooled from the isotropic state to $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ (bâtonnets), (f) step-cooled sample (e) to $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ (focal-conic texture), (g) sheared CCE7 at $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Grandjean texture), (h) step-cooled sample (f) to $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (solid), (i) CCE10 cooled from the isotropic state to $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (bâtonnets), (j) step-cooled sample (i) to $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (focal-conic texture), (k) sheared CCE10 at $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Grandjean texture), (l) step-cooled sample (f) to $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (solid).

우, 시료는 약 180 °C에서 용융되어 콜레스테릭 상의 전형적인 oily streak 조직 (a)를 형성하였다. 더욱 가열할 경우, 조직 (a)는 약 265 °C에서 등방성 액체 상으로 변화하였다. 한편, 액체 상으로부터 냉각시킬 경우에 230 °C에서 형성되는 focal conic 조직 (b)는 응력에 의해 oily streak 조직 (c)로 변화하였다. 조직 (c)는 시간이 경과되어도 그대로 유지되었다. 더욱 냉각시킬 경우, 조직 (b)는 약 150 °C에서 결정 상 (d)로 변화하였다. 이러한 사실은 CCE0는 λ_m 이 가시광선 파장영역을 벗어나는 쌍방성 콜레스테릭 상을 형성함을 의미한다. CCF는^{19(b)} 열방성 액정 상을 형성하지 않는 반면 CCF와 폴리(비닐 알코올),^{19(b)} 이당류^{18(b)} 혹은 아밀로오스와¹³ 반응시켜 얻은 완전치환 유도체들은 CCE0와 동일한 콜레스테릭 상의 특성을 나타낸다. 이러한 사실들은 주사슬의 화학구조와 무관하게 크고 강직한 콜레스테릴 그룹이 카보네이트 결합을 통하여 주사슬에 연결됨에 의해 액정의 형성능이 증가될 뿐만 아니라 콜레스테릴 그룹들간에 chiral 상호작용을 일으킴을 시사한다. 결사슬형 고분자들이 나타내는 액정상의 형성능과 특성을 분자수준에서 합리적으로 설명하기 위하여 일반적으로 통용되고 있는 “spacer model”로서^{3(a)} 잘 설명되지 않는 실험 결과들중의 하나가 스페이서 없이 mesogenic 그룹을 직접 주사슬에 도입시켜 얻은 고분자 물질들이 열방성 액정 상들을 형성하는 사실이다.^{3(a),22} Poly(cholesterylacrylate)는 액정 상을 형성하지 않는 반면^{3(a)} poly(cholesterylacrylate)와 에스터 그룹의 배열만을 달리하는 완전치환 poly[1-(cholesteryloxycarbonyloxy)ethylene]^{19(b)} 그리고 cholesteryloxycarbonated disaccharides(DE=4)와^{18(b)} amylose(DE=3)는¹³ 콜레스테릭 상들을 형성하는 사실로부터 판단할 때, CCE0가 콜레스테릭 상을 형성하는 사실은 주사슬과 에스터 그룹사이에 존재하는 산소에 의해 cholesteryloxycarbonyl 그룹의 자유회전성이 증가되어^{3(a)} 콜레스테릴 그룹들간에 chiral 상호작용을 일으킴을 시사한다. 이러한 예측이 타당할 경우, cholesteryloxy-carbonated glucose(DE=5)가¹⁷ 열방성 액정 상을 형성하지 않는 사실은 DE의 증가에 의해 cholesteryloxycarbonyl 그룹의 자유회전성이 저해됨을 시사한다.

CCEn을 가열하면서 편광현미경에 의해 관찰할 경우, 모든 시료들에 있어서 결정 상의 용융만이 관찰될 뿐 액정 상으로 판단되는 광학 조직은 관찰되지 않았다. 한편, 등방성 액체로부터 냉각시킬 경우에는 모든 시료들은 액정 상들을 형성하였다. 시료들에서 관찰되는 광학 조직의 예로서 CCE7 그리고 CCE10의 경우를 Figure 4의 (e)~(l)에 나타냈다. 액체 상태의 CCE7을 서서히 냉각시킬 경우, 시료는 약 132 °C에서 batonnets와^{14,18(b),19(b)} 같은 조직 (e)를 형성함과 동시에 이들이 합쳐져 약 125 °C에서 focal-conic 조직 (f)를 형성하였다. 조직 (f)에 응력을 가할 경우에 형성되는 Grandjean 조직 (g)는 콜레스테릭 상의 특유한 반사색깔을 나타냈다. 조직 (g)를 상온으로 급격히 냉각시킬 경우, 시료가 나타내는 반사색깔은 약 12시간 그대로 유지되었다. 조직 (f)를 서서히 냉각시킬 경우, focal-conic 조직은 약 55 °C에서 고체 상 (h)로 변화하였다. 이 상태에서는 응력에 의해 조직변화를 일으키는 것은 곤란하였다. n=3, 4, 5, 6 혹은 8인 CCEn은 CCE7과 동일한 현상을 나타냈다. 한편 CCE2와 CCE10도 CCE7과 동일한 광학 조직들을 형성하나(Figure 4의 (i)~(l) 참고) focal-conic 조직 (j)에 응력을 가할 경우에 형성되는 Grandjean 조직 (k)는 반사색깔을 나타내지 않았다. 이러한 사실들은 CCE2와

CCE10은 λ_m 이 가시광선 파장영역을 벗어나는 단방성 콜레스테릭 상들 그리고 다른 CCEn들은 λ_m 이 가시광선 파장영역에 존재하는 단방성 콜레스테릭 상들을 형성함을 의미한다. Glucose pentaalkanoates와²³ cellobiose octaalkanones^{7(a)} 환골격의 디스코틱 특성에 의해 디스코틱 칼럼 상들을 형성한다. 한편, CCEn은^{7(a),16} 주사슬의 반강직성이 주된 요인이 되어 칼럼 상들을 형성한다. 이러한 사실들과 판이하게 glucose(cholesteryloxycarbonyl)alkanoates¹⁷ 그리고 (8-cholesteryloxycarbonyl)heptanoated disaccharides와^{18(b)} polysaccharides는¹⁴ CCEn과 동일하게 콜레스테릭 상들을 형성한다. 이러한 결과들은 크고 강직한 mesogenic 그룹을 지닌 올리고당류와 다당류 유도체들의 액정 구조는 주사슬의 구조 특성보다는 주로 결사슬 mesogenic 그룹의 화학구조에 기인한 에너지적 상호작용력에 의해 지배됨을 시사한다. 6-[4-(4'-(nitrophenylazo)phenoxy)carbonyl]pentanoated polysaccharides는¹⁵ 네마틱 상들을 형성하는 사실도 상기의 예측을 지지한다.

CCE0 그리고 CCEn의 DSC 열곡선들을 Figure 5에 나타냈다. CCE0의 경우, 가열시에는 결정의 용융온도(T_m)로서 판단되는 커다란 흡열피크 그리고 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_{ci})로서 판단되는 작은 흡열피크가 각각 180 °C 그리고 263 °C에서 관찰되었다. 한편, CCE0를 냉각시킬 경우, 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도(T_{ic})로 판단되는 작은 발열피크 그리고 콜레스테릭 상에서 결정 상으로의 전이온도(T_{cd})로 판단되는 커다란 발열피크가 각각 233 °C 그리고 151 °C에서 관찰되었다. n=2, 3, 4, 5, 7, 8, 혹은

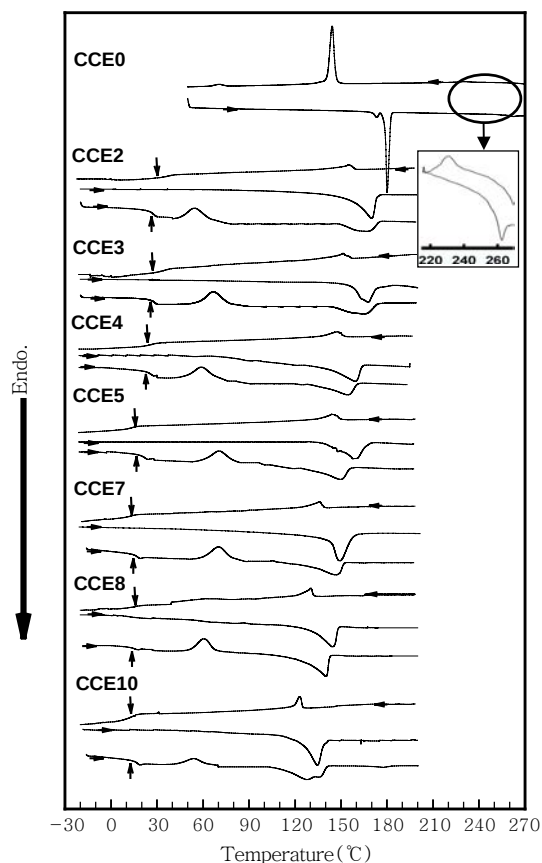


Figure 5. DSC thermograms of CCE0 and CCEn.

은 10인 CCEn을 가열할 경우, T_m 으로 판단되는 흡열피크만이 134~170 °C 온도범위에서 관찰되었다. 이들의 시료를 냉각시킬 경우에는 T_c 그리고 유리전이온도(T_g)로 판단되는 열적 변화가 각각 122~157 °C 그리고 12~25 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 시료들을 약 -20 °C까지 냉각시킨 후 바로 재가열할 경우, T_g , 재결정화(cold crystallization)온도(T_c) 그리고 T_m 으로 판단되는 열적 변화가 각각 13~26, 54~72 그리고 128~166 °C의 온도범위에서 관찰되었다.

결정성 물질의 DSC 열곡선 상에 T_g , T_c 또는 액정 상에서 결정 상으로의 전이온도로서 판단되는 열적 변화가 관찰될까 안될까 하는 것은 시료의 숙성조건과 결정화속도 그리고 DSC 측정속도에 의존할 것으로 생각된다. 콜레스테릴 그룹을 지닌 이당류,^{18(b)} 다당류¹⁴ 그리고 저분자 액정 화합물들에²⁴ 대해 보고되어 있는 바와 같이 CCEn의 열곡선 상에 T_{ck} 가 관찰되지 않는 사실은 시료들의 결정화속도가 느린 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 현미경에 의해 관찰할 경우, 상온으로 과냉각된 액정 상의 시료들이 결정 상을 형성할 때까지 약 일주일의 소요되는 사실 및 약 -20 °C까지 냉각시킨 시료들을 재차 가열할 경우, T_m 에서의 엔탈피 변화(ΔH) 값들(약 13~17 J/g)은 첫 번째 가열시의 T_m 에서의 ΔH 값들(약 17~28 J/g)에 비해 작은 사실도 상기의 예측을 지지한다. 한편, CCEn을 두 번째 가열시에 T_c 가 관찰되는 사실은 과냉각된 액정 상태의 분자들이 낮은 온도(13~26 °C)에서 세그먼트 운동을 일으키기 시작하여 보다 높은 온도(54~72 °C)에서 분자들의 충전구조의 재배열을 일으켜 결정 상을 형성함을 시사한다.

열방성 액정 상은 열에 의해 형성되므로 유도체들의 열적 안정성이 대단히 중요하다. Figure 6에 셀룰로오스, CCE0, CCE3, CCE4 그리고 CCE10의 TGA 열곡선들을 나타냈다. 셀룰로오스와 거의 동일하게 CCE0는 약 270 °C에서 열분해를 일으키기 시작하였다. 이

러한 사실 및 카보네이트 중의 C-O 그리고 콜레스테롤이 각각 약 280 °C 그리고 약 310 °C에서 열분해를 일으키는 사실^{19(b)} 고려할 때, 셀룰로오스 환골격 그리고 C-O의 열분해가 각각 약 270 °C와 280 °C에서 일어나며 더욱 고온에서 콜레스테릴 그룹의 열분해가 일어나는 것으로 생각된다. CCE3, CCE4 그리고 CCE10은 약 200~210 °C의 온도범위에서 열분해를 일으키기 시작하였다. 다른 CCEn들도 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 사실은 CCEn에서는 약 200~210 °C의 온도범위에서 에스터중의 C-O그룹,^{14,19(b)} 약 270 °C에서 셀룰로오스 환골격, 약 280 °C에서 콜레스테릴과 C-H그룹들이^{19(b)} 열분해를 일으키기 시작하며 더욱 고온에서 에스터 중의 C=O 그룹이^{19(b)} 열분해를 일으키는 것으로 생각된다.

DSC 열곡선들에 의해 결정한 전이온도들과 ΔH 값들 그리고 TGA 열곡선들에 의해 결정한 시료들이 5 wt%의 열분해를 일으키는 온도(T_d)들을 Table 1에 종합하여 나타냈다. CCE0, CCEn 그리고

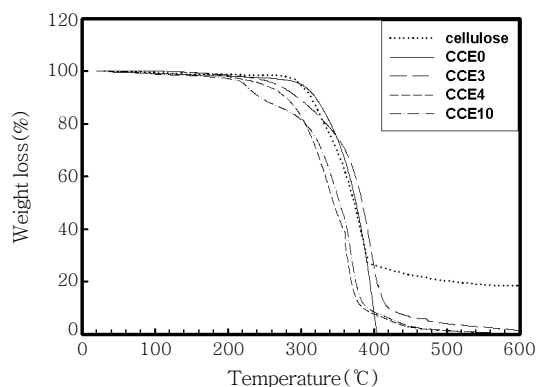


Figure 6. TGA thermograms of cellulose, CCE0, CCE3, CCE4, and CCE10.

Table 1. Transition Temperatures(°C), Enthalpy Changes(J/g) in Square Brackets, and Thermal Stability of CCE0 and CCEn

Sample	Heating					Cooling				Scan
	T_g^a	T_c^b	T_m^c	T_{ci}^d	T_d^e	T_{ic}^f	T_g^a	T_s^g	T_{ck}^h	
CCE0			180[36.3]	263[0.66]	294	233[0.37]			151[31]	1st
CCE2			170[17.2]		276	157[2.15]	25	~65		1st
	26	54[11.4]	166[13.5]							2nd
CCE3			168[19.4]		275	152[2.23]	23	~63		1st
	24	66[12.6]	164[14.3]							2nd
CCE4			160[22.5]		261	149[2.65]	22	~60		1st
	22	60[12.5]	96[13.6]							2nd
CCE5			158[23.4]		258	145[2.68]	19	~57		1st
	20	72[12.7]	150[13.2]							2nd
CCE6 ⁱ			163[25.1]		245	142[3.44]	17	~55		1st
	17	96[12.1]	161[13.6]							2nd
CCE7			150[21.2]		240	135[2.74]	15	~55		1st
	16	70[10.5]	147[12.7]							2nd
CCE8			145[25.3]		228	129[3.14]	13	~50		1st
	14	60[14.3]	141[15.8]							2nd
CCE10			134[28.2]		226	122[3.42]	12	~50		1st
	13	55[15.6]	128[16.8]							2nd

^aGlass transition temperature. ^bCold crystallization temperature. ^cMelting temperature. ^dCholesteric-to-isotropic liquid phase transition temperature. ^eTemperature at which 5% weight loss occurred. ^fIsotropic liquid-to-cholesteric phase transition temperature. ^gCholesteric-to-solid phase transition temperature determined by optical microscopic observation. ^hCholesteric-to-crystalline phase transition temperature. ⁱData taken from reference.¹⁴

CEAn의¹⁶ 전이온도들을 n 의 함수로서 Figure 7에 나타냈다. 그림이 보여주듯이 $n < 5$ 인 CEAn은 액정 상을 형성하지 않는 반면 $n \geq 6$ 인 CEAn 들은 칼럼 상들을 형성한다. 이러한 사실과 판이하게 CCE0와 모든 CCEn은 약 70~100 °C의 넓은 온도범위에서 콜레스테릭 상들을 형성한다. 이러한 사실들은 셀룰로오스 사슬들과 알킬기들이 미세 상분리(micro segregation)를²⁵ 일으켜 칼럼 상을 형성하기 위하여는 긴 알킬기가 요구되는 반면 콜레스테릴 그룹들간에 chiral 상호작용을 일으켜 콜레스테릭 상을 형성하는 데에는 반듯이 긴 스페이서가 요구되지 않음을 시사한다.

Poly (cholesteryl- ω -acryloyloxyalkanoates),²⁶ poly (cholesteryl- ω -methacryloyloxyalkanoates),^{19(a)} poly (oxy-1,4-phenyleneoxyterephthaloyl) 주사슬에 콜레스테릴 그룹을 폴리메틸렌 그룹을 통하여 에테르 결합으로 도입시켜 얻은 고분자들,^{3(b)} poly(phenylacetylene) 주사슬에 콜레스테릴옥시카보닐 그룹을 메틸렌 스페이서로 통하여 에테르 결합으로 도입시켜 얻은 고분자들,^{20(b)} 그리고 poly(acetylene) 주사슬에 5-cholesteryloxy-1-pentin 그룹을 도입시켜 얻은 고분자는^{20(a)} 스멕틱 상만을 형성한다. 한편, poly [1-(cholesteryloxy-carbonyl)hepanoated poly-saccharides]¹⁴ 그리고 (6-cholesteryloxy-carbonyl)pentanoated amylose는¹³ CCEn과 동일하게 콜레스테릭 상들만을 형성한다. 이러한 사실들은 콜레스테릴 그룹을 결사슬로 지닌 고분자 물질들의 콜레스테릭 상의 형성능은 주사슬의 강직성과 화학구조, 스페이서의 길이 그리고 주사슬과 결사슬의 결합양식보다는 주로 C=O 그룹의 배열 순서에^{19(b)} 기인한 C=O 그룹들간의 쌍극자-쌍극자간력에 민감하게

의존함을 시사한다.

$n \geq 6$ 인 CEAn이 나타내는 칼럼 상에서 액체 상으로의 전이온도는 $n \approx 11$ 에서 작은 최대치를 나타내는 반면 CCEn의 T_{lc} 는 n 이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. 또한 CEAn이 칼럼 상에서 액체 상으로의 전이온도에서 나타내는 n 의 증가에 의한 글루코오스 환구조 mol당의 엔트로피변화(ΔS)는 CCEn이 T_{lc} 에서 나타내는 ΔS 에 비해 판이한 현상을 나타낸다(아래 참고). 이러한 사실들은 두 형태의 액정 상들의 형성요인은 판이함을 시사한다. CCEn의 T_{lc} 뿐만 아니라 T_g 도 n 이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 결사슬형과^{3(a),19(a),27} 복합형^{3(ch)} 액정 고분자들 그리고 glucose penta(cholesteryloxy-carbonyl)alkanoates에서¹⁷ 관찰되는 현상과 유사하며 n 이 증가함에 따라 결사슬 그룹의 충전밀도의 감소(자유체적의 증가)에 기인한 주사슬의 가소화(internal plasticization)에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{19(b),27(b,c)} CCEn의 $T_g = 13 \sim 26$ °C는 $n = 2 \sim 8, 10$ 인 glucose penta(cholesteryloxy-carbonyl)alkanoates의¹⁷ $T_g = 13 \sim 29$ °C 그리고 cellobiose octa(cholesteryloxy-carbonyl)alkanoates의²⁸ $T_g = 12 \sim 26$ °C와 거의 차이가 없다. 이러한 사실은 콜레스테릴 그룹을 지닌 유도체들의 T_g 는 주사슬의 운동보다는 주로 주사슬과 결사슬 그룹 사이에 도입된 oxycarbonylalkyl-enecarbonyloxy 스페이서의 운동에 의해 지배됨을 시사한다.^{3(b),14,18(b)}

CCE0와 CCEn이 T_{lc} 에서 나타내는 ΔH 값들(Table 1)과 $n \geq 6$ 인 CEAn이¹⁶ 칼럼 상에서 액체 상으로의 전이온도에서 나타내는 ΔH 값을 이용하여 평가되는 ΔS 값들을 n 의 함수로서 Figure 8에 나타냈다. CCE0와 CCEn이 T_{lc} 에서 나타내는 ΔS 는 $n = 6$ 까지는 n 이 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타낸다. 그러나 ΔS 는 $n = 7$ 에서 급격히 감소한 후 재차 n 이 8에서 10으로 증가함에 따라 증가한다. 유사한 현상이 콜레스테릴 그룹에 알킬기를 도입시켜 얻은 유도체들,²⁹ 콜레스테릴 그룹을 지닌 글루코오스,¹⁷ 셀로비오스²⁸ 그리고 결사슬형 고분자들에^{19(a)} 대해서도 보고되어 있다. CCE7 이외의 시료들에 있어서 n 이 증가함에 따라 ΔS 가 증가하는 사실은 n 이 증가함에 따라 결사슬 그룹이 글루코오스 환골격의 억압으로부터 벗어나 콜레스테릭 상에서의 분자배열의 질서도가 증가함을 시사한다. 한편, CCE7의 ΔS 가 급격히 감소하는 사실은 $n = 7$ 에서 결사슬 그룹의 충전구조가 현

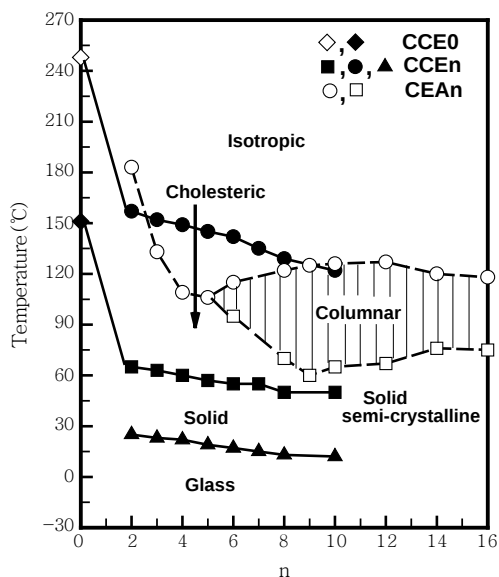


Figure 7. Plot of transition temperatures against n (the number of methylene units in the alkyl chain) of CCE0 (first cooling), CCEn (first cooling), and CEAn (first heating). ($\diamond, \bullet$) liquid-to-cholesteric phase transition point (T_{lc}), ($\blacklozenge$) cholesteric-to-crystalline phase transition point (T_{ck}), ($\blacksquare$) cholesteric-to-solid phase transition point (T_s), ($\blacktriangle$) glass transition point (T_g), ($\circ$) columnar-to-liquid phase transition point or melting point (T_m), ($\square$) solid semi-crystalline-to-columnar phase transition point.

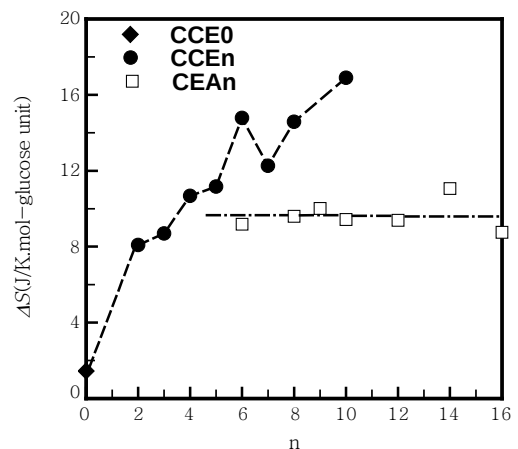


Figure 8. Plot of transition entropies (ΔS) of CCE0, CCEn, and CEAn¹⁶ against n : ($\blacklozenge, \bullet$) at T_{lc} ; ($\square$) at the columnar-to-liquid phase transition temperature.

저히 변하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{19(a),29,30} $n \geq 6$ 인 CCEn의 ΔS 는 12.3~16.9 J/K·mol-glucose unit 범위의 값을 나타낸다(유사한 값(13.2~15.3 J/K·mol-glucose unit)이 아밀로오스, 키틴, 키토산, 알긴산 그리고 아밀로펙틴의 8-(cholesteryl-oxy carbonyl)heptanoic acid 에스터들(DE=3 혹은 DE $\approx$ 3)에 대해서도 보고되어 있다.¹⁴). 한편, tri-O-heptyl cellulose,³¹ tri-O-(β -methoxyethoxy)ethyl cellulose,³² 그리고 benzoate ester of (hydroxypropyl)cellulose가³³ T_G 에서 나타내는 ΔS 값은 각각 5.02, 4.18 그리고 2.10 J/K·mol-glucose unit로서 CCEn의 ΔS 값에 비해 대단히 작은 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실은 non-mesogenic 그룹을 에테르 결합으로 셀룰로오스에 도입시켜 얻은 유도체들이 형성하는 콜레스테릭 상의 특성은 주로 주사슬이 지니고 있는 반강직성과 chirality 의해 지배되는 반면 CCEn의 콜레스테릭 상의 특성은 주사슬의 특성보다는 주로 결사슬 그룹들간의 강한 상호작용력에 의해 초래되는 것으로 생각된다.¹⁴ 이러한 예측이 타당할 경우, $n \geq 6$ 인 CCEn의 ΔS 값들은 $n \geq 6$ 인 CCEAn이 칼럼 상에서 액체 상으로의 전이온도에서 나타내는 $\Delta S \approx 9.6$ J/K·mol-glucose unit에 비해 약 1.3~1.8배가 큰 사실은 CH₃ 그룹이 cholesteryl-oxy carbonyl 그룹으로 대체됨으로 인한 강한 C=O 그룹들간의 쌍극자-쌍극자간력과^{7(ac)} 콜레스테릴 그룹들간의 van der Waals 인력에^{3(b)} 의해 초래되는 것으로 생각된다.

많은 결사슬형^{3(a),19(a),27} 그리고 복합형^{3(c,l)} 액정 고분자들의 스메틱 혹은 네마틱 상에서 액체 상으로의 전이온도들과 이들의 온도에서의 ΔS 는 흡수-적수 효과를 나타내는 것으로 보고되어 있다. 한편, 콜레스테릴 그룹을 지닌 글루코오스와¹⁷ 셀로비오스²⁸ 유도체들이 T_G 와 이 온도에서의 ΔS 는 CCEn과 동일하게(Figures 7과 8) 흡수-적수 효과를 나타내지 않는다. 이러한 사실은 글루코오스 환골격으로 인하여 결사슬 mesogenic 그룹들의 충전구조가 상기한 선상의 주사슬에 결합되어 있는 결사슬 mesogenic 그룹들의 충전구조에 비해 편이한 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 결사슬형 액정 고분자들이 나타내는 흡수-적수 효과는 스펙터의 길이, mesogenic 그룹의 화학구조 등에 민감하게 의존한다.^{3(a),19(a),27} 또한 (hydroxypropyl)cellulose alkanoates의 T_G 와 달리 (hydroxypropyl)cellulose perfluoroalkanoates의 T_G 는 흡수-적수 효과를 나타내는 것으로 보고되어 있다.³⁴ 따라서 환골격을 지닌 주사슬에 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들의 상 전이온도들과 ΔS 의 흡수-적수 효과에 대한 일반적인 견해를 얻기 위하여는 화학구조를 달리하는 올리고당, 다당 등에 mesogenic 그룹과 스페이서의 화학구조, 주사슬과 결사슬의 결합양식 등을 달리하여 얻은 유도체들을 이용하여 액정 상의 구조특성, 상 전이온도 그리고 ΔH 에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

광학 특성. CCEn을 T_G 이상의 온도로부터 콜레스테릭 상에서 고체 상으로의 전이온도(T_S) (Table 1)까지 냉각시키며 측정한 CD 스펙트라의 예로서 CCE4와 CCE7의 경우를 Figure 9에 나타냈다. 시료들은 온도에 무관하게 양의 CD 피크들을 나타냈다. $n=3, 5, 6$, 혹은 8인 CCEn도 동일한 CD 피크들을 나타냈다. 이러한 사실은 $3 \leq n \leq 8$ 인 CCEn은 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상들을 형성함을 의미한다. 상술한 바와 같이 CCE0, CCE2 그리고 CCE10의 λ_m 은 가시광선 파장영역을 벗어나므로 이들 시료의 CD 스펙트라를

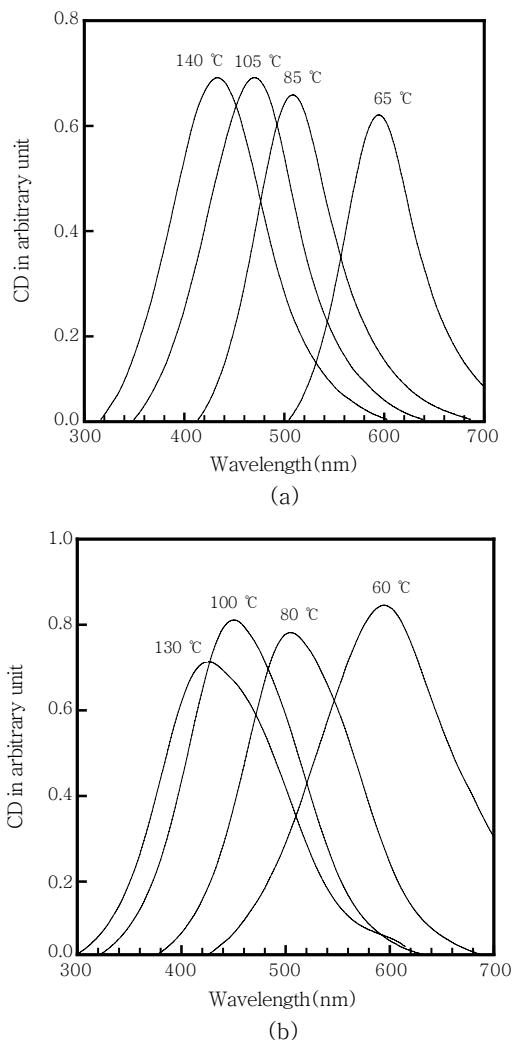


Figure 9. CD spectra of (a) CCE4 and (b) CCE7 at different temperatures.

얻을 수 없었다. 그러나 CCE0/ 좌측방향의 나선구조를 지니며 약 165~180 °C 온도범위에서 반사색깔을 나타내는 (6-cholesteryl-oxy carbonyl)pentanoated amylose,¹³ CCE2/CCE6 그리고 CCE10/CCE6의 혼합물(50 : 50 wt%)들은 상 분리를 일으키지 않으며 각각 약 155~170 °C, 90~120 °C 그리고 85~100 °C 온도범위에서 반사색깔을 나타냈다. 이러한 사실 및 콜레스테릭 피치가 약 1 μ m 이상인 경우에는 fingerprint 조직이 관찰되는 사실을 고려할 때,^{14,15,18(a),19(b)} CCE0, CCE2 그리고 CCE10은 콜레스테릭 상을 형성하는 전 온도구간에서 λ_m 이 가시광선 파장보다 작은 빛을 반사하는 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성함을 시사한다. 콜레스테릴 그룹을 지닌 저분자 화합물 뿐만 아니라 결사슬형 액정 고분자와 DE를 달리하는 올리고당류 혹은 다당류 유도체들도 좌측방향의 나선구조를 형성하는 것으로 보고되어 있다.^{14,15,18(a),19(b),21} 이러한 사실들은 콜레스테릴 그룹을 지닌 물질들이 형성하는 콜레스테릭 상의 나선방향은 콜레스테릴 그룹의 고유한 입체구조에 의해 지배되는 일반적인 현상임을 시사한다.

CD 스펙트럼의 최대 반사파장에 의해 결정된 CCEn($n=3 \sim 8$)의

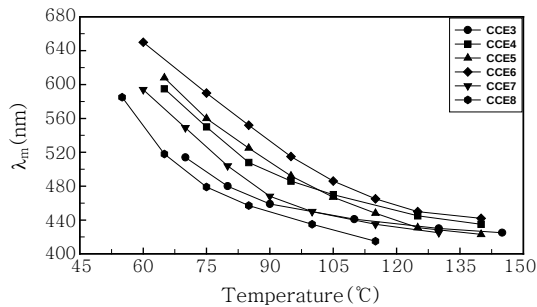


Figure 10. Temperature dependance of the optical pitch(λ_m) for CCEn.

λ_m 을 온도의 함수로서 Figure 10에 나타냈다. 그림이 보여주듯이, 모든 유도체들의 λ_m 은 온도가 상승함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. λ_m 은 pseudonematic 층간의 비틀림각(q)에 역비례하는 사실을 고려할 때,^{14,15,18(a),19(b)} Figure 10에 나타난 모든 유도체들의 λ_m 이 온도가 상승함에 따라 감소하는 사실은 온도상승에 의해 q 가 증가하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

CCEn이 T_c 에서 나타내는 ΔS 는 CCE6>CCE8>CCE7>CCE5>CCE4>CCE3의 순으로 큰 반면(Figure 8) 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율은 CCE6 $\approx$ CCE7 $\approx$ CCE5>CCE4>CCE3 $\approx$ CCE8의 순으로 큰 경향을 나타낸다(Figure 10). 이러한 사실은 콜레스테릭 상의 질서도가 증가하면 반듯이 온도상승에 의한 λ_m 감소율이 증가하지 않음을 시사한다. 동일한 현상이 콜레스테릴 그룹에 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 화합물,²¹ 콜레스테릴 그룹을 지닌 올리고당류,^{17,28} 다당류¹⁴ 그리고 결사슬형 공중합체에³⁵ 대해 보고되어 있는 반면 콜레스테릴 그룹을 지닌 twin과³⁶ triplet은³⁷ 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율은 콜레스테릭 상의 질서도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들은 콜레스테릴 그룹들간의 chiral 상호작용력에 의해 결정되는 q 의 온도의존성은 주사슬, 스페이서와 mesogenic 그룹의 화학구조, 주사슬과 결사슬의 결합양식 등의 차이에 기인한 온도 상승에 의한 입체형태(conformation)의 변화에 민감하게 의존함을 시사한다. 따라서 콜레스테릴 그룹을 지닌 화합물들의 λ_m 의 온도의존성에 대한 일반적인 견해를 얻기 위해서는 주사슬과 결사슬의 화학구조와 결합양식, 치환도, 스페이서의 길이 등을 달리하는 많은 유도체들을 이용하여 광학 특성에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

결 론

콜레스테릴 그룹을 지닌 DE=3인 두 종류의 셀룰로오스 유도체, 즉 콜레스테릴 그룹이 카보네이트 결합으로 연결된 CCE0 그리고 콜레스테릴옥시카보닐 그룹이 폴리메틸렌 스페이서를 통하여 에스터 결합으로 연결된 CCEn($n=2\sim 8,10$)의 열 및 광학 특성을 검토하여 다음과 같은 사실들을 알아냈다.

1) CCE0는 쌍방성 콜레스테릭 상을 형성하였다. 이것이 크고 강직한 mesogenic 그룹을 스페이서 없이 직접 도입시켜 얻은 셀룰로오스 유도체가 열방성 액정 상을 형성한다고 하는 최초의 보고이다.

2) 셀룰로오스 알킬 에스터들이 열방성 칼럼 상들을 형성하는 사실과 판이하게 모든 CCEn은 단방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다.

이러한 사실은 non-mesogenic 그룹을 지닌 셀룰로오스 유도체의 액정 구조는 주사슬 환골격에 의해 지배되는 반면 강직한 mesogenic 그룹을 지닌 셀룰로오스 유도체의 액정구조는 주로 결사슬 mesogenic 그룹에 의해 지배됨을 시사한다.

3) CCE0, CCE2 그리고 CCE10은 콜레스테릭 상의 전 온도구간에서 λ_m 이 가시광선 파장영역을 벗어나는 콜레스테릭 상들을 형성하는 반면 $3\leq n\leq 8$ 인 CCEn은 약 80~90 °C의 넓은 온도구간에서 λ_m 이 가시광선 파장영역에 존재하는 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 이러한 사실에 의해 콜레스테릭 상의 광학 특성은 스페이서의 길이에 민감하게 의존함을 알 수 있었다.

4) 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도와 유리전이온도는 n 이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 결사슬 그룹들에 의한 주사슬의 가소화에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 전이온도들과 달리 콜레스테릭 상에서의 질서도는 $n=7$ 에서 급격히 감소한 후 재차 증가하였다. 이러한 사실은 $n=7$ 을 경계로 하여 결사슬 그룹의 충전구조가 현저히 달라짐을 시사한다.

5) CCEn의 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도들과 콜레스테릭 상의 질서도는 홀수-짝수 효과를 나타내지 않았다. 이러한 사실은 글루코오스 환골격으로 인하여 결사슬 그룹의 충전구조가 선상의 주사슬에 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻는 결사슬형 혹은 복합형 액정 고분자들에 있어서의 결사슬 그룹들의 충전구조에 비해 판이함을 시사한다.

6) 콜레스테릴 그룹을 지닌 저분자 화합물 그리고 유연한 혹은 반강직한 주사슬에 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 고분자들에 대해 보고되어 있는 결과와 동일하게 본 연구에서 검토된 모든 유도체들은 최측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 이러한 사실들에 의해 콜레스테릴 그룹을 지닌 콜레스테릭 액정 물질들이 형성하는 나선방향은 주사슬의 화학구조와 강직성, DE 그리고 스페이서의 길이에 무관하게 콜레스테릴 그룹의 고유한 입체구조에 의해 지배됨을 알 수 있었다.

7) $3\leq n\leq 8$ 인 CCEn의 λ_m 은 온도가 상승함에 따라 감소하였다. 그러나 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율은 n 에 민감하게 의존하며, 반드시 콜레스테릭 상의 질서도가 증가함에 따라 증가하지 않았다. 이러한 사실은 온도상승에 의한 콜레스테릴 그룹들간의 chiral 상호작용에 의해 지배되는 q 는 온도상승에 의한 분자들간의 상호작용력의 변화와 이로 인한 분자들의 입체형태의 변화가 n 에 민감하게 의존함을 시사한다.

참 고 문 헌

1. C. Noël, *Liquid Crystal Polymers: From Structure to Applications*, A. A. Collyer, Editor, Elsevier Applied Science, Chap. 2, p 31 (1992).
2. B. Reck and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **6**, 291 (1985).
3. For a review, see: (a) V. Percec and C. Pugh, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B. McArdle, Editor, Chapman and Hall, New York, Chap. 3, p 30 (1989). (b) R. Zentel, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol **3**, Chap. I, p 52 (1998). (c) V.

- Percec, A. D. Asandei, D. H. Hill, and D. Crawford, *Macro-molecules*, **32**, 6485 (1999). (d) J. J. Ge, A. Zhang, K. W. McCreight, R.-M. Ho, S.-Y. Wang, X. Jin, F. W. Harris, and S. Z. D. Cheng, *Macromolecules*, **30**, 6498 (1997). (e) X. L. Piao, J.-S. Kim, Y.-K. Yun, J.-I. Jin, and S.-K. Hong, *Macromolecules*, **30**, 2294 (1997). (f) J.-W. Lee, J.-I. Jin, B.-W. Jo, J.-S. Kim, W.-C. Zin, and Y.-S. Kang, *Acta Polym.*, **50**, 399 (1999). (g) J.-W. Lee and J.-I. Jin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**, 957 (2000). (h) S. W. Cha, J.-I. Jin, D.-C. Kim, and W.-C. Zin, *Macromolecules*, **34**, 5342 (2001). (i) Y.-W. Kwon, D. H. Choi, and J.-I. Jin, *Polymer(Korea)*, **29**, 523 (2005). (j) M. Sato, M. Hayakawa, K. Nakagawa, K.-I. Mukaida, and H. Fujiwara, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 21 (1994). (k) M. Sato, K. Nakagawa, M. Hayakawa, K.-I. Mukaida, and H. Fujiwara, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 2955 (1995). (l) B.-Q. Chen, A. Kameyama, and T. Nishikubo, *Macromolecules*, **32**, 6485 (1999). (m) S. Kumaresan and P. Kannan, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3188 (2003). (n) M. Sato, M. Mizoi, and Y. Uemoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3634 (2001). (o) M. Sato and M. Mizoi, *Polym. J.*, **36**, 607 (2004).
- (a) J. Watanabe, H. Ono, I. Uematsu, and A. Abe, *Macro-molecules*, **18**, 2141 (1985). (b) J. Watanabe, M. Goto, and T. Nagase, *Macromolecules*, **20**, 298 (1987). (c) J. Watanabe and Y. Takashina, *Macromolecules*, **24**, 3423 (1991). (d) J. Watanabe and Y. Takashina, *Polym. J.*, **24**, 709 (1992).
- J. M. Rodriugez-Parada, R. Duran, and G. Wegner, *Macro-molecules*, **22**, 2507 (1989).
- K. Okoshi, H. Kamee, G. Suzuki, M. Tokita, M. Fujiki, and J. Watanabe, *Macromolecules*, **35**, 4556 (2002).
- For a review, see: (a) T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995). (b) Y.-D. Ma, *Polymer Science and Technology*, **8**, 555 (1997). (c) S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-M. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer(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).
- (a) K. Ogura, T. Kanamoto, T. Sannan, K. Tanaka, and Y. Iwakura, *Pro. Int. Conference on Chitin and Chitisan*, Japan, p 39 (1982). (b) Y.-D. Ma and K.-H. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 418 (2000).
- J. Watanabe and T. Tominaga, *Macromolecules*, **26**, 4032 (1993).
- J. Stumpe, Th. Fisher, and H. Menzel, *Macromolecules*, **29**, 2831 (1996).
- J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 92 (2004).
- J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 41 (2004).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 356 (2007).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 338 (2006).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 37 (2007).
- T. Yamagishi, T. Fukuda, and T. Miyamoto, *Liq. Cryst.*, **10**, 467 (1991).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 475 (2007).
- (a) J.-H. Kim and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 113 (2004). (b) S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 58 (2007).
- (a) T. Yamaguchi, T. Asada, H. Hayashi, and N. Nakamura, *Macromolecules*, **22**, 1141 (1989). (b) S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 35 (2006).
- (a) S. Koltzenburg, F. Stelzer, and O. Nuyken, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 821 (1999). (b) J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2607 (2003).
- Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Industrial Technology Research Paper(Dankook University)*, **6**, 1 (2005).
- (a) T. Mihara, T. Uedaira, and N. Koide, *Liq. Cryst.*, **29**, 855 (2002). (b) J.-H. Hu, B.-Y. Zhang, Y.-G. Jia, and Y. Wang, *Polym. J.*, **35**, 160 (2003). (c) A. V. Sesha Sainath, A. Kameswara Rao, and A. V. Reddy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 465 (2000).
- N. L. Morris, R. G. Zimmermann, G. B. Jameson, A. W. Dalziel, P. M. Reuss, and R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2177 (1988).
- (a) T. Pfeutter, D. Hanft, and P. Strohhriegl, *Liq. Cryst.*, **29**, 1555 (2002). (b) A. Del Campo, A. Meyer, E. Perez, and A. Bello, *Liq. Cryst.*, **31**, 109 (2004). (c) F. Branolenburger, B. Mattes, K. Seifert, and P. Strohhriegl, *Liq. Cryst.*, **28**, 1035 (2001).
- A. Takada, K. Fujii, J. Watanabe, T. Fukuda, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **27**, 1651 (1994).
- (a) H. Hattori and T. Uryu, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **38**, 887 (2000). (b) T. Kaneko, H. Nagasawa, J. P. Gong, and Y. Osada, *Macromolecules*, **37**, 187 (2004).
- (a) C. Pugh and A. L. Kiste, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol **3**, Chap. III, p 123 (1998). (b) A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **28**, 3617 (1995). (c) A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **32**, 6215 (1999). (d) A. A. Craig and C. T. Imrie, *J. Mater. Chem.*, **4**, 1705 (1994). (e) A. A. Craig, I. Winchester, P. C. Madden, P. Larcey, I. W. Hamley, and C. T. Imrie, *Polymer*, **39**, 1197 (1998). (f) C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **25**, 1278 (1992). (g) C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **27**, 1578 (1994).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, to be published.
- (a) E. M. Barrall II, *Liquid Crystals*, F. D. Saeva, Editor, Marcel Dekker, Inc., New York, Chap. 9, p 335 (1979). (b) R. S. Porter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **8**, 27 (1969).
- E.-D. Do, K.-N. Kim, Y.-W. Kwon, and J.-I. Jin, *Liq. Cryst.*, **33**, 511 (2006).
- A. Takada, T. Fukuda, J. Watanabe, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **28**, 3394 (1995).
- T. Yamagishi, T. Fukuda, and T. Miyamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **172**, 17 (1989).
- S. N. Bhadani and D. G. Gray, *Mokromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 449 (1982).
- T. A. Yamagishi, F. Guittard, M. H. Godinho, A. F. Matins, A. Cambon, and P. Sixou, *Polym. Bull.*, **32**, 47 (1994).
- S. Weidner, D. Wolff, and J. Springer, *Liq. Cryst.*, **20**, 587 (1996).
- A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudhalter, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1469 (1996).
- A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudhalter, *Thin Solid Films*, **284**, 308 (1996).