

셀로비오스 옥타(콜레스테릴옥시카보닐)알카노에이트의 열 및 광학 특성

정승용 · 마영대[†]

단국대학교 고분자공학과

(2007년 12월 27일 접수, 2008년 3월 6일 채택)

Thermal and Optical Properties of Cellobiose Octa(cholesteryloxycarbonyl)alkanoates

Seung Yong Jeong and Yung Dae Ma[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,

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

(Received December 27, 2007; Accepted March 6, 2008)

초록 : 셀로비오스 옥타(콜레스테릴옥시카보닐)알카노에이트(CCBn, n=2~8,10, 스페이서중의 메틸렌 단위들의 수)의 열 및 광학 특성을 검토하였다. 모든 시료들은 좌측방향의 나선구조를 지닌 단방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. n=2 혹은 10인 CCBn은 $3 \leq n \leq 8$ 인 CCBn과 달리 콜레스테릭 상의 전 온도구간에서 반사색깔을 나타내지 않았다. 이러한 사실은 콜레스테릴 그룹에 의한 나선의 비틀림력은 콜레스테릴 그룹과 셀로비오스 사슬을 연결하는 스페이서의 길이에 민감하게 의존함을 시사한다. 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도(T_c)와 유리전이온도는 n이 증가함에 따라 낮아지며 홀수-짝수 효과를 나타내지 않았다. T_c 에서의 전이엔트로피는 n이 2에서 6까지 증가하나 n=7에서 급격히 감소한 후 재차 n이 8에서 10으로 증가함에 따라 증가하였다. n=7에서 급격한 변화는 결사슬 그룹들의 배열의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다. CCBn에서 관찰되는 액정 상의 열적 안정성과 질서도 그리고 광학피치의 온도의존성은 셀룰로오스 트리(콜레스테릴옥시카보닐)알카노에이트들 그리고 글루코오스 펜타(콜레스테릴옥시카보닐)알카노에이트들에 대해 보고된 결과들과 현저히 달랐다. 이들의 결과를 중합도, 글루코오스 몰 단위당의 메조젠 단위들의 수 그리고 분자들의 입체형태의 차이들의 견지에서 검토하였다.

Abstract : The thermal and optical properties of cellobiose octa(cholesteryloxycarbonyl)alkanoates (CCBn, n=2~8,10, the number of methylene units in the spacer) were investigated. All the samples formed monotropic cholesteric phases with left-handed helical structures. CCBn with n=2 or 10, in contrast with CCBn with $3 \leq n \leq 8$, 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 cellobiose chain. The isotropic-cholesteric transition (T_c) and glass transition temperatures decreased with increasing n and showed no odd-even effect. The transition entropy at T_c increased with increasing n from 2 up 6, but at n=7 it drops significantly and then increased again with increasing n from 8 to 10. The sharp change at n=7 may be attributed to a difference in arrangement of the side groups. The thermal stability and degree of order in the mesophase and the temperature dependence of the optical pitch observed for CCBn were significantly different from those reported for the cellulose tri(cholesteryloxycarbonyl)alkanoates and glucose penta(cholesteryloxycarbonyl)alkanoates. The results were discussed in terms of the differences in the degree of polymerization, the number of the mesogenic units per mole-glucose unit, and the conformation of the molecules.

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

서 론

셀룰로오스 그리고 키토산과 같은 다당류는 반강직할 뿐만 아니라 chirality를 지니고 있다. 이러한 사실이 주된 요인이 되어 히드록시프로필 셀룰로오스와 히드록시프로필 키토산 그리고 이들의 알킬에

스터와 알킬에테르 유도체들의 대부분은 열방성 콜레스테릭 상을 형성한다. 그러나 이들 유도체가 나타내는 액정 상의 열적 안정성과 광학피치(λ_m)의 온도의존성 등은 히드록시프로필기의 치환도와 몰치환도 그리고 이들의 분포 뿐만 아니라 히드록시프로필기에 도입된 알킬기의 결합양식과 치환도에도 의존한다.¹ 이러한 인자들에 의한 영향을 배제하여 주사슬의 화학구조, 중합도(DP), 주사슬과 결사슬의 결합양식 그리고 결사슬의 화학구조와 길이가 열방성 액정 상의 형성능

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

과 특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 Miyamoto 연구 그룹은¹⁽⁶⁾² 완전치환 셀로올리고당과 셀룰로오스 혹은 거의 완전치환 키토올리고당의 알킬에스터 유도체들 그리고 셀로올리고당과 셀룰로오스에 알킬 혹은 옥시에틸렌 그룹을 에테르 결합으로 도입시켜 얻은 유도체들의 열적 특성을 검토하여 다음과 같은 사실들을 보고하였다. 1) 알킬기중의 메틸렌 단위들의 수(n)가 6 이상인 셀룰로오스(DP = 200)의 알킬에스터 유도체들은 칼럼 상을 형성한다. n=8인 유도체의 경우, DP<5인 유도체들 그리고 DP≥20인 유도체들은 각각 디스코틱 칼럼 상 그리고 칼럼 상을 형성하는 반면 5<DP<20인 유도체들은 액정 상을 형성하지 않는다. 2) DP, n 그리고 에스터화도(DE)가 동일할 경우, 키토올리고당의 알킬에스터 유도체들은 셀로올리고당 유도체들에 비해 대단히 열에 안정한 디스코틱 칼럼 상을 형성한다. 3) n≥2인 셀룰로오스 알킬에테르 유도체들은 콜레스테릭 상을 형성한다. n=5인 에테르 유도체의 경우, DP≥11인 유도체들은 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 DP<11인 유도체들은 액정 상을 형성하지 않는다. 셀로올리고당과 셀룰로오스에 알킬 혹은 옥시에틸렌 그룹을 에테르 결합으로 도입시켜 얻은 유도체들이 형성하는 콜레스테릭 상의 열적 안정성과 λ_m의 온도의존성은 DP, n, 결사슬의 화학구조에 민감하게 의존한다. 이러한 사실들은 올리고당과 다당류에 알킬기와 같은 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들의 액정 상의 형성능과 구조특성은 주로 DP와 주사슬과 결사슬의 결합양식에 민감하게 의존함을 시사한다.

올리고당류와 다당류에 크고 강직한 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들의 액정 상의 형성능과 특성은 mesogen인 주사슬과 결사슬 mesogenic 그룹의 협동효과에 의해 지배되므로 유연한 non-mesogenic 그룹을 지닌 유도체들에 비해 뛰어난 거동을 나타내리라 생각된다. 최근 본 연구자들은 다양한 올리고당류와 다당류에 콜레스테릴 혹은 니트로아조벤젠 그룹을 DE를 달리하여 도입시켜 얻은 유도체들의 열적 특성을 검토하여 다음과 같은 사실들을 보고하였다. 1) 콜레스테릴 그룹을 메틸렌 스페이서 없이 카보네이트 결합으로 도입시켜 얻은 유도체들의 경우, 글루코오스 유도체(DE=5)는³ 액정 상을 형성하지 않는 반면 이당류(DE=4),⁴ 아밀로오스(DE≥2.6)⁵ 그리고 셀룰로오스(DE=3)의⁶ 유도체들은 λ_m이 가시광선 파장영역을 벗어나는 콜레스테릭 상을 형성한다. 2) 콜레스테릴 그룹을 메틸렌 스페이서를 통하여 도입시켜 얻은 유도체들의 경우, 8-(콜레스테릴옥시카보닐)헵타노화 다당류들(DE=3 혹은 DE ≈ 3)과⁷ 이당류들(DE=4),⁴ 6-(콜레스테릴옥시카보닐)펜타노화 아밀로오스(DE≥1.6),⁵ 말토오스들(DE≥3.8)과⁸ 글루코오스들(DE≥4.3)⁹ 그리고 (콜레스테릴옥시카보닐)알카노화 글루코오스(DE=5)와³ 셀룰로오스(DE=3)는⁶ 콜레스테릭 상을 형성한다. 그러나 액정 상의 열적 안정성, 질서도 그리고 λ_m의 온도의존성은 DP, DE 그리고 n에 민감하게 의존한다. 3) 6-[4-(4'-(니트로페닐아조)펜옥시카보닐)]펜타노화 다당류들은¹⁰ 네마틱 상을 형성한다. 이러한 사실들은 글루코오스의 알킬에스터와¹¹ 상기한 올리고당류와 셀룰로오스의 알킬에스터들이 나타내는 액정 상의 형성능과 구조 특성들에 비해 뛰어나며, mesogenic 그룹을 지닌 올리고당류와 다당류 유도체들의 액정 구조는 환구조, DP, DE 혹은 스페이서의 길이보다는 주로 결사슬 mesogenic 그룹의 화학구조에 민감하게 의존함을 시사한다.

본 연구자들은 올리고당류, 다당류 그리고 mesogenic 그룹의 화학

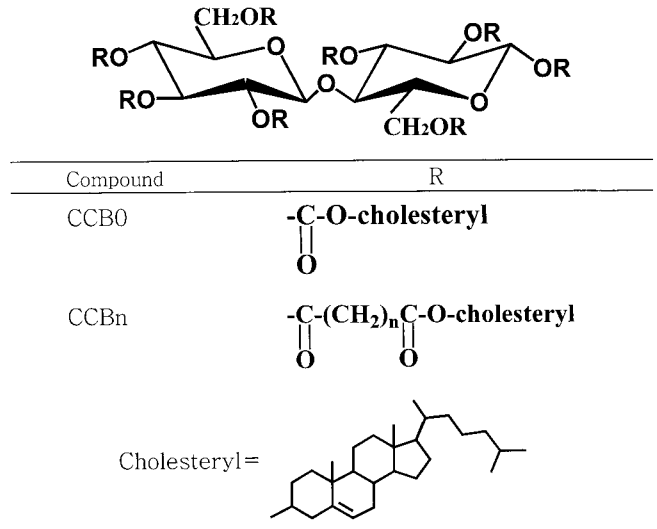


Figure 1. Chemical structures of CCB0 and CCBn.

구조, 스페이서의 길이와 화학구조, 주사슬과 결사슬의 결합양식, 치환도 등이 액정 상의 형성능과 특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 체계적인 연구를 진행 중에 있다. 이러한 궁극적인 목적을 달성하기 위하여 본 연구에서는 cellobiose(DP=2) octa(cholesteryloxy-carbonyl)alkanoates(CCBn, n=2~8,10)의 열 및 광학 특성을 검토하였다(Figure 1). 본 연구결과와 글루코오스(DP=1),¹¹ 셀로비오스¹² 그리고 셀룰로오스의¹³ 알킬에스터 및 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 글루코오스와³ 셀룰로오스(DP=200)⁶ 유도체들이 나타내는 열 및 광학 특성을 비교함에 의해 DP, n 그리고 콜레스테릴 그룹이 액정의 형성능과 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다.

실 험

시약. D(+)-셀로비오스(Nakalai사)와 콜레스테롤(Tokyo Kasei 사)은 감압하 80 °C에서 48시간 건조하여 반응에 사용하였다. Thionyl chloride와 aliphatic dicarboxylic acid chlorides (ClCO(CH₂)_nCOCl, n=2~8,10)는 Tokyo Kasei사의 제품 그리고 이외의 반응과 생성물의 정제에 사용한 용매와 시약은 특급 혹은 일급의 시판품을 구입하여 정제없이 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(400 MHz, Gemini-4000) 스펙트럼에 의해 확인하였다. 유도체들의 액정의 형성능, 열적 안정성, 광학 조직 등은 가열판(Mettler, FP-82 HT)과 온도조절기(FT-80, Switzerland)를 부착시킨 편광현미경(Reichert Co.)의 관찰 및 differential scanning calorimeter(DSC; Mettler, Model 30)와 thermogravimetric analyzer(TGA; Mettler, Model TG-50)에 의해 얻은 열곡선에 의해 검토하였다. λ_m과 나선방향은 전보와¹⁽⁴⁸⁾ 동일한 방법에 의해 측정하여 얻은 circular dichroism(CD; JASCO Medel J-700)의 스펙트럼에 의해 결정하였다.

CCBn의 합성. CCBn은 전보와⁷ 동일한 방법에 의해 합성한

(cholesteryloxy-carbonyl)alkanoyl chlorides(CACn, n=2~8,10, n은 알킬기 중의 메틸렌 단위들의 수)와 셀로비오스를 다이옥산/피리딘의 혼합용매에 분산시킨 용액을 질소기류하 110 °C에서 24 시간 동안 환류시켜 합성하였다. 시료들의 합성조건과 정제법은 전보에⁴ 상세히 기술하였다.

결과 및 토론

생성물의 확인. Figure 2에 셀로비오스, CCB3 그리고 CCB10의 FT-IR 스펙트라를 나타냈다. 셀로비오스와 달리 CCB3와 CCB10에는 OH(3500 cm⁻¹ 부근)에 의한 흡수는 관찰되지 않고 지방족 중의 C-H의 비대칭과 대칭 신축운동(2945~2841, 2867~2864 cm⁻¹) 그리고 굽힘진동(1465~1458, 1379~1370 cm⁻¹), 콜레스테릴 그룹 중에 존재하는 방향족 C=C(1669~1667 cm⁻¹) 그리고 에스터 중의 C=O(1745~1741 cm⁻¹)와 C-O(1248~1245, 1179~1176 cm⁻¹)에 의한 피크들이 관찰되었다. 다른 CCBn도 동일한 FT-IR 스펙트라를 나타냈다.

Figure 3에 CAC2, CAC8, CCB2 그리고 CCB8의 ¹H-NMR 스펙트라를 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 콜레스테릴 그룹의 수소에 기인한 피크들이 0.67~0.71(18-H₃), 2.3~2.4(4-H₂), 4.45~4.73(3-H₁) 그리고 5.36~5.40(6-H₁) ppm에서 관찰되었다.⁴ 그러나 CAC2와 CAC8과 달리 CCB2와 CCB8에는 셀로비오스 고리 중의 수소에 기인한 피크들이 3.7~3.8 ppm 부근에서 관찰되었다.⁴ 다른 CACn과 CCBn도 동일한 ¹H-NMR 스펙트라를 나타냈다. FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼의 분석결과에 의해 DE=4인 CCBn이 형성되었음을 알 수 있었다.

열적 특성. CCBn을 가열하면서 편광현미경에 의해 관찰할 경우, 모든 시료들에 있어서 결정의 용융만이 관찰될 뿐 액정 상으로 판단되는 광학 조직은 관찰되지 않았다. 한편, 등방성 액체 상의 시료를 냉각시킬 경우에는 액정 상들을 형성하였다. CCB2, CCB3 그리고 CCB10가 형성하는 광학 조직들을 Figure 4(a)~(l)에 나타냈다. 액체 상태의 CCB2를 서서히 냉각시킬 경우, 시료는 약 140 °C에서 focal-conic 조직 (a)를 형성하였다. 조직 (a)에 응력을 가할 경우에 형성되는 콜레스테릭 상의 전형적인 Grandjean 조직 (b)는 반사 색깔을 나타내지 않았다. 조직 (a)를 서서히 냉각시킬 경우, focal-conic 조직은 약 65 °C에서 고체 상 (c)로 변화하였다. 이 상태에서는 응력에 의해 조직 변화를 일으키는 것은 곤란하였다. 조직 (c)를 상온으로 냉각시켜 약 3일간 방치시킬 경우, 과냉각된 액정 상이 결정상 (d)으로 변화하였다. 액체 상태의 CCB3를 서서히 냉각시킬 경우, 시료는 약 136 °C에서 bâtonnets와⁵ 같은 조직 (e)을 형성함과 동시에 이들이 합쳐져 약 130 °C에서 focal-conic 조직 (f)를 형성하였다. 조직 (f)에 응력을 가할 경우 형성되는 Grandjean 조직 (g)는 반사 색깔을 나타냈다. 조직 (g)를 상온으로 급격히 냉각시킬 경우, 시료가 나타내는 반사색깔은 약 12시간 동안 그대로 유지되었다. 조직 (f)를 더욱 냉각시킬 경우, focal-conic 조직은 약 63 °C에서 고체 상 (h)로 변화하였다. n=4~8인 CCBn은 CCB3와 동일한 현상을 나타냈다. CCB10도 동일한 광학 조직들을 형성하였다(Figure 4(i)~(l)). 그러나 CCB10가 형성하는 Grandjean 조직 (k)는 반사 색깔을 나타내지 않았다. 이러한 사실들은 CCB2와 CCB10은 λ_m이 가시광선 파장영역을 벗어나는 단방성 콜레스테릭 상들을 형성하는 반면 n=3~

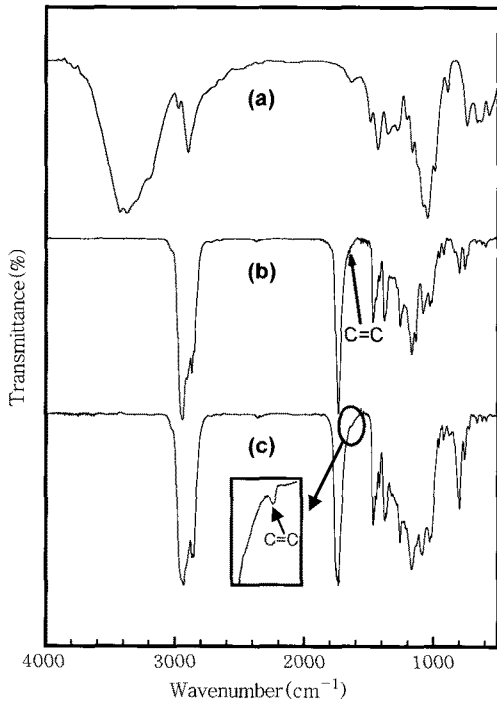


Figure 2. FT-IR spectra of (a) cellobiose, (b) CCB3, and (c) CCB10.

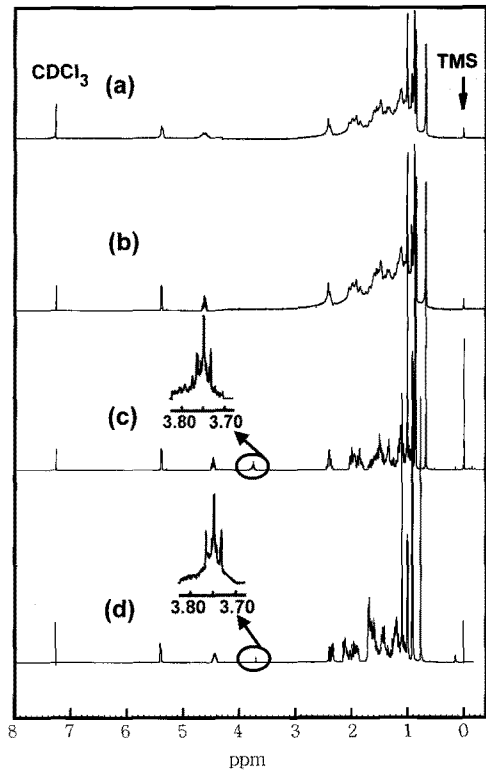


Figure 3. ¹H-NMR spectra of (a) CAC2, (b) CAC8, (c) CCB2, and (d) CCB8.

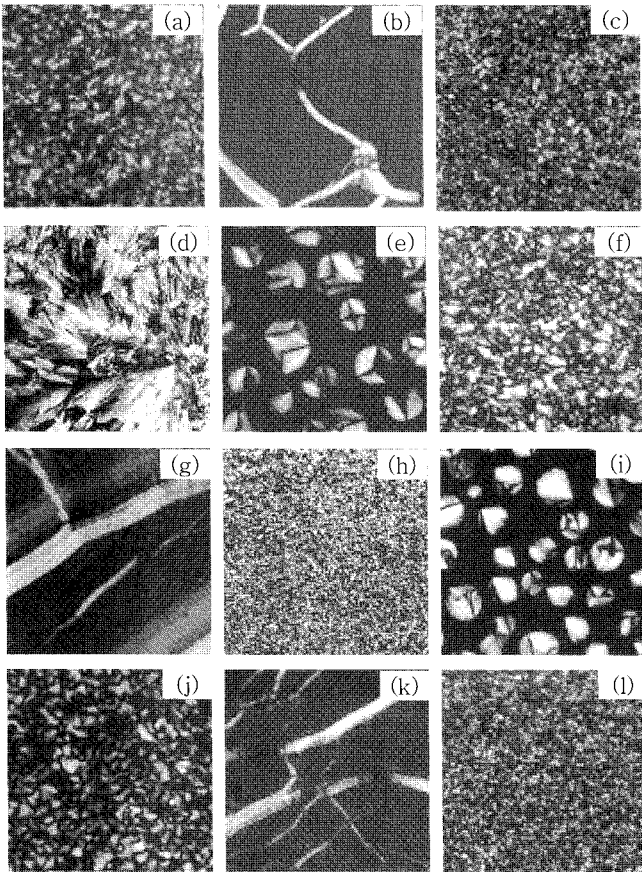


Figure 4. Optical textures observed for CCB2, CCB3 and CCB10 on slow cooling from the isotropic phase: (a) CCB2 at 140 °C (focal-conic texture); (b) sheared CCB2 at 140 °C (Grandjean texture); (c) step-cooled sample (b) to 65 °C (solid); (d) incubated sample (c) for 3 days at room temperature (crystalline); (e) CCB3 at 136 °C (bâtonnets); (f) CCB3 at 130 °C (focal-conic texture); (g) sheared CCB3 at 130 °C (Grandjean texture); (h) step-cooled sample (f) to 63 °C (solid); (i) CCB10 at 110 °C (bâtonnets); (j) CCB10 at 105 °C (focal-conic texture); (k) sheared CCB10 at 105 °C (Grandjean texture); (l) step-cooled sample (j) to 50 °C (solid).

8인 CCBn은 μ_m 이 가시광선 파장영역에 존재하는 단방성 콜레스테릭 상들을 형성함을 의미한다. 동일한 현상이 glucose penta(cholesteryl-oxycarbonyl)alkanoates (CGLn)와³ cellulose tri(cholesteryl oxycarbonyl)alkanoates (CCEn)에⁶ 대해서도 보고되어 있다. 한편, $n=8\sim 14$ 혹은 16인 β -glucose pentaalkanoates (GLAn)¹¹ 그리고 $n=5\sim 8, 10$ 혹은 12인 cellobiose octaalkanoates (CBAn)은¹² 환골격의 디스코틱 특성에 의해 쌍방성 디스코틱 칼럼 상들을 형성하는 반면 $n=6, 8\sim 10, 12$ 혹은 16인 cellulose trialkanoates (CEAn)은¹³ 주사슬의 반강직성에 의해 쌍방성 칼럼 상들을 형성하는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들은 CGLn, CCBn 그리고 CCEn들이 형성하는 콜레스테릭 상은 DP에 기인한 주사슬의 강직성과 DE에 기인한 C=O 그룹들간의 쌍극자-쌍극자간력의 차이들 보다는 주로 콜레스테릴 그룹들간의 chiral 상호작용력에 의해 형성됨을 시사한다. 상술한 바와 같이 셀룰로오스의 알킬에테르 유도체들

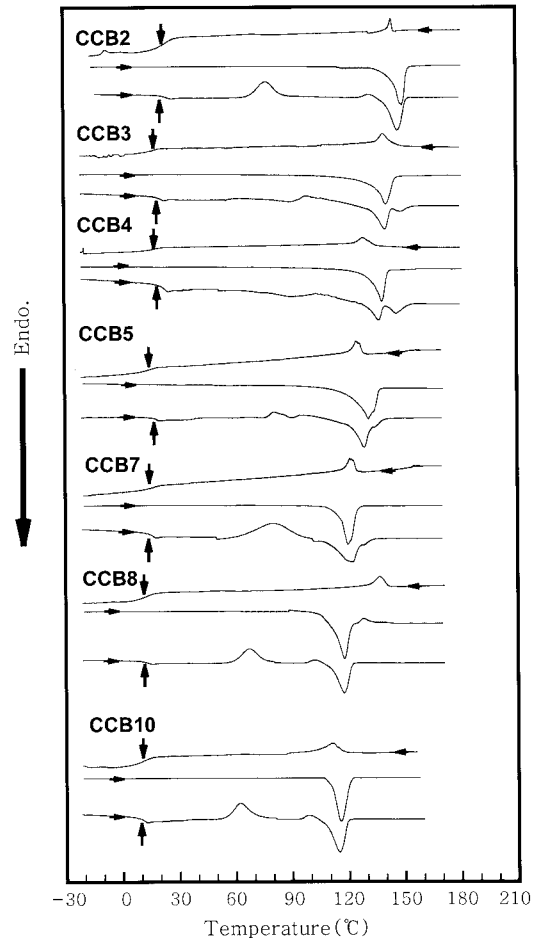


Figure 5. DSC thermograms of CCBn.

은 주사슬이 지니고 있는 반강직성과 chirality가 주된 요인이 되어 콜레스테릭 상을 형성한다. 따라서 mesogenic 그룹을 지닌 올리고당류와 다당류 유도체들이 형성하는 액정구조를 분자구조와의 관련하여 이해하기 위해서는 mesogenic 그룹, 스페이서의 화학구조 그리고 주사슬과 결사슬의 결합양식을 달리하여 얻는 많은 유도체들을 이용하여 열적 특성에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

가열과 냉각속도를 5 °C/min으로 하여 얻은 CCBn의 DSC 열곡선들을 Figure 5에 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 가열시에는 결정의 용융온도(T_m)로 판단되는 커다란 흡열피크들만이 114~148 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 한편, 모든 시료들에 있어서 냉각시에는 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도(T_i) 그리고 유리전이온도(T_g)로서 판단되는 열적 변화가 각각 112~145 °C 그리고 11~22 °C의 온도범위에서 관찰될 뿐 콜레스테릭 상에서 결정 상으로의 전이온도(T_c)로서 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않았다. -20 °C까지 냉각시킨 시료를 재차 가열할 경우, T_g 재결정화(cold crystallization) 온도(T_c) 그리고 T_m 으로 판단되는 열적 변화가 각각 12~24 °C, 50~110 °C 그리고 112~147 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 이러한 현상들은 콜레스테릴 그룹을 지닌 다양한 이당류와⁴ 다당류⁷ 유도체들에서 관찰되는 현상과 유사하며 T_c 가 관찰되지 않는 사실은 CCBn의 결정화 속도가 대단히 느린 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, CCBn을 재차 가열할 경우에 T_c 가 관찰되는 사실은 과냉각된 액

정 상태의 분자들이 낮은 온도($T_g=12\sim 24\text{ }^\circ\text{C}$)에서 세그먼트 운동을 일으키기 시작하여 보다 높은 온도($T_c=50\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$)에서 분자들의 충전구조가 재배열을 일으켜 결정 상을 형성함을 시사한다. CCBn이 나타내는 DSC 열곡선의 거동은 상기한 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다.

질소기류하에서 가열속도를 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 얻은 셀로비오스, CCB7 그리고 CCB10의 TGA 열곡선들을 Figure 6에 나타냈다. 셀로비오스는 약 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열분해를 일으키기 시작하는 반면 CCB7과 CCB10은 약 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열분해를 일으키기 시작하였다. 다른 CCBn도 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 사실은 약 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 에스터 중의 C-O 그룹,^{7,14} 약 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 셀로비오스, 약 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 콜레스테릴 그룹,¹⁴ 약 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 스페이서 중의 C-H 그룹¹⁴ 그리고 더욱 고온에서 에스터 중의 C=O 그룹의¹⁴ 열분해가 일어나는 것으로 생각된다.

DSC와 TGA 열곡선들 그리고 편광현미경의 관찰에 의해 결정된

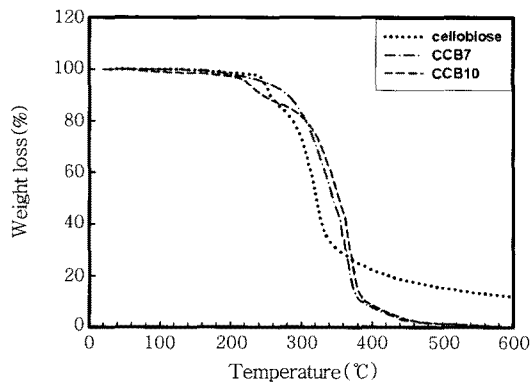


Figure 6. TGA thermograms of cellobiose, CCB7, and CCB10.

CCBn의 열적 특성들을 Table 1에 종합하여 나타냈다. CCBn, cellobiose octacholesterylcarbonate(CCB0),⁴ 그리고 CCBn의¹² 상 전이온도들을 n의 함수로써 Figure 7에 나타냈다. CCBn이 디스코틱 칼럼 상을 형성하는 온도구간($17\sim 87\text{ }^\circ\text{C}$)은 n이 증가함에 따라 좁아지는 반면 CCB0와 CCBn이 콜레스테릭 상을 형성하는 온도구간(약 $60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$)은 n에 거의 무관하게 일정한 경향을 나타낸다. 또한 $n\geq 5$ 인 CCBn의 T_c 는 CCBn이 액체 상에서 디스코틱 칼럼 상으로의 전이온도들에 비해 약 $30\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 가 높을 뿐만 아니라 CCBn이 T_c 에서 나타내는 글루코오스 환구조 mol당의 엔트로피 변화(ΔS)도 CCBn이 액체 상에서 디스코틱 칼럼 상으로의 전이온도에서 나타내는 ΔS 에 비해 편이한 현상을 나타낸다(아래 참고). 이러한 사실들은 두 종류의 액정 구조를 형성하는 요인은 편이함을 의미한다.

CCBn의 T_c 와 T_g 는 n이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 CGLn과³ CCEn에⁶ 대해 보고되어 있는 현상과 동일하며 n이 증가함에 따라 결사슬 그룹의 충전 밀도의 감소(자유체적의 증가)에 기인한 주사슬의 가소화(internal plasticization)에 의해 초래되는 것으로 생각된다. CCBn의 $T_c=112\sim 145\text{ }^\circ\text{C}$ 는 $n=2\sim 8$ 혹은 10인 CGLn의³ $T_c=93\sim 137\text{ }^\circ\text{C}$ 에 비해 높은 반면 CCEn의⁶ $T_c=122\sim 157\text{ }^\circ\text{C}$ 에 비해 낮은 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 DE의 차이로 인한 분자들간의 인력의 차이보다는 DP에 기인한 주사슬의 강직성의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{2(a),4} GLAn,¹¹ CCBn¹² 그리고 CEAn¹³ 나타내는 칼럼 상에서 액체 상(혹은 액체 상에서 칼럼 상)으로의 전이온도는 각각 $32.6\sim 73\text{ }^\circ\text{C}$, $73\sim 91\text{ }^\circ\text{C}$, 그리고 $115\sim 118\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도범위에 있으며 CEAn>CCBn>CGAn의 순으로 높은 사실도 상기의 예측을 지지한다. CCBn의 $T_g=12\sim 24\text{ }^\circ\text{C}$ 는 $n=2\sim 8$ 혹은 10인 CGLn의³ $T_g=13\sim 29\text{ }^\circ\text{C}$ 그리고 CCEn의^{6,7} $T_g=13\sim 26\text{ }^\circ\text{C}$ 와 거의 같은 온도범위에 있다. 또한 CGL6, CCB6 그리고 CCE6의 T_g 는 각각 20, 18 그리고 $17\text{ }^\circ\text{C}$ 로서 poly[1-

Table 1. Transition Temperatures($^\circ\text{C}$), Enthalpy Changes(J/g) in Square Brackets, and Thermal Stability of CCB0 and CCB

Sample	Heating					Cooling			Scan	
	T_g^a	T_c^b	T_m^c	T_{ci}^d	T_d^e	T_{ck}^f	T_g^a	T_g^g		T_{ck}^h
CCB0 ^f			174 [30]	251 [0.65]	295	228 [0.34]			142 [25.8]	1st
CCB2		50~90 [17.8]	148 [29]		250	145 [2.98]	22	~65		1st
	24		147 [21]							2nd
CCB3		50~95 [12.3]	141 [34]		247	140 [3.25]	20	~63		1st
	21		140 [15]							2nd
CCB4		55~100 [18.7]	138 [47]		245	138 [4.15]	19	~61		1st
	21		136 [23]							2nd
CCB5		55~100 [16.5]	131 [48]		245	130 [4.51]	18	~60		1st
	19		130 [18]							2nd
CCB6 ^f		60~110 [11.2]	127 [63]		245	126 [5.97]	16	~60		1st
	18		129 [13]							2nd
CCB7		50~100 [18.4]	122 [45]		245	121 [4.67]	13	~57		1st
	14		121 [21]							2nd
CCB8		50~95 [21.1]	118 [60]		240	117 [5.45]	12	~52		1st
	13		117 [26]							2nd
CCB10		50~80 [24.7]	114 [68]		230	112 [6.12]	11	~50		1st
	12		112 [28]							2nd

^aGlass transition temperature. ^bCold crystallization temperature. ^cMelting temperature. ^dCholesteric-to-isotropic liquid phase transition temperature. ^eTemperature at which 5% weight loss occurred. ^fIsotropic-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 4.

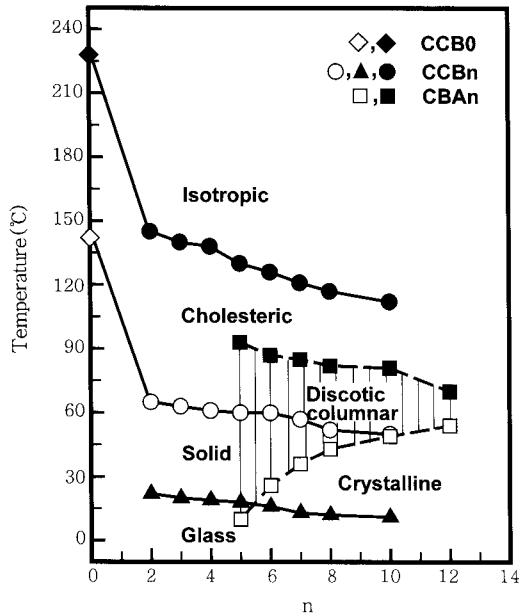


Figure 7. Plot of transition temperatures against *n* (the number of methylene units in the spacer) of CCB0 (first cooling),⁴ CCBn, and CBAn (first cooling)¹². (◆, ●) liquid-to-cholesteric phase transition point (T_{lc}); (◇) cholesteric-to-crystalline phase transition point (T_{cr}); (○) cholesteric-to-solid phase transition point (T_s); (▲) glass transition point (T_g); (■) liquid-to-discotic columnar phase transition point; (□) discotic columnar-to-crystalline phase transition point.

(cholesteryloxycarbonylheptanoyloxy) ethylene]의¹⁴ $T_g=14 \sim 15$ °C와 커다란 차이가 없다. 이러한 사실들은 콜레스테릴옥시카보닐 그룹을 메틸렌 스페이서를 통하여 주사슬에 에스터 결합으로 도입시켜 얻은 유도체들의 T_g 는 주사슬의 운동보다는 주사슬과 곁사슬 그룹 사이에 도입된 oxycarbonylalkylenecarbonyloxy 스페이서 운동에 의해 지배됨을 시사한다.¹⁴

CCB0,⁴ CCBn, CCE0⁶ 그리고 CCEn⁶ T_c 에서 나타내는 ΔS 값들을 *n*의 함수로써 Figure 8에 나타냈다. 비교를 위하여 CBAn¹² 액체 상에서 디스코틱 칼럼 상으로의 전이온도 그리고 CEAn¹³ 칼럼 상에서 액체 상으로의 전이온도에서 나타내는 ΔS 값들도 Figure 8에 함께 나타냈다. CCBn 그리고 CCEn의 ΔS 는 *n*=6까지는 *n*이 증가함에 따라 증가한다. 그러나 *n*=7에서 ΔS 는 급격히 감소한 후, 재차 *n*이 8에서 10으로 증가함에 따라 증가한다. 유사한 현상이 CGLn³ 뿐만 아니라 콜레스테릴 그룹에 알킬기를 에스터 결합으로 도입시켜 얻은 저분자 화합물들과¹⁵ 콜레스테릴 그룹을 지닌 곁사슬형 고분자에¹⁶ 대해서도 보고되어 있다. *n*=7인 유도체들을 제외한 CGLn, CCBn 그리고 CCEn에 있어서 *n*이 증가함에 따라 ΔS 가 증가하는 사실은 크고 강직한 콜레스테릴 그룹을 지닌 곁사슬 그룹이 글루코오스 환골격의 억압으로부터 벗어나 콜레스테릭 상에서의 분자배열의 질서도가 증가함을 시사한다. 한편, CGL7, CCB7 그리고 CCE7의 ΔS 가 급격히 감소하는 사실은 *n*=7에서 곁사슬 그룹의 충전구조가 현저히 변화하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{3,15-17} CCBn, CGLn³ 그리고 CCEn⁶ T_c 에서 나타내는 글루코오스 단위에 도입된 콜레스테릴 그룹 1개당의 엔트로피 변화는 각각 $\Delta S/4=3.74 \sim 10.12$,

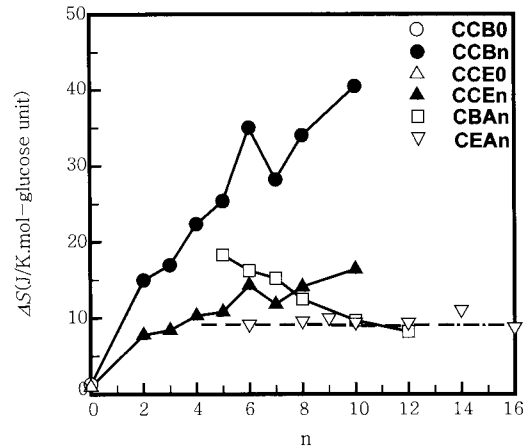


Figure 8. Plot of transition entropies (ΔS) of CCB0,⁴ CCBn, CCEn,⁶ CEAn¹³ and CBAn¹² against *n*. (●, ▲, ○, △) at T_c ; (□) at the liquid-to-discotic columnar phase transition point; (▽) at the discotic-to-liquid phase transition point.

$\Delta S/5=0.81 \sim 4.2$ 그리고 $\Delta S/3=2.69 \sim 5.63$ J/K · mol-glucose unit로서 CCBn>CCEn>CGLn의 순으로 큰 경향을 나타낸다. 한편, GLAn이¹¹ 디스코틱 칼럼 상에서 액체 상으로의 전이온도에서 나타내는 치환기 1개당의 엔트로피 변화($\Delta S/5=19.38 \sim 94.22$ J/K · mol-glucose unit)는 *n*이 증가함에 따라 증가하는 것으로 보고되어 있다. GLAn의 ΔS 와 판이하게 CBAn이 액체 상에서 디스코틱 칼럼 상으로의 전이온도에서 나타내는 치환기 1개당의 엔트로피 변화($\Delta S/4=2.13 \sim 4.73$ J/K · mol-glucose unit)는 *n*이 증가함에 따라 감소하는 반면 CEAn이 칼럼 상에서 액체 상으로의 전이온도에서 나타내는 치환기 1개당의 엔트로피 변화($\Delta S/3=3.2$ J/K · mol-glucose unit)로써 일정한 경향을 나타낸다(Figure 8). 이러한 사실들은 액정 상의 질서도는 *n*과 DE 보다는 주로 DP의 차이로 인한 액정 상에서의 분자들의 충전구조(액정구조)와 곁사슬 그룹의 화학구조의 차이들에 기인한 분자들간의 인력의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{2(a),4} 이러한 예측이 타당할 경우, *n*의 증가에 의한 ΔS 의 증가율이 CCBn>CCEn>CGLn의 순으로 큰 사실은 pseudonematic 층에서 C=O 그룹들 간의 쌍극자-쌍극자간력^{1(d),2(a)} 콜레스테릴 그룹들 간의 van der Waals력¹⁸ *n*이 증가함에 따라 CCBn>CCEn>CGLn의 순으로 강하게 작용하는 분자들의 충전구조를 형성함을 시사한다.

콜레스테릴 그룹을 폴리메틸렌 스페이서를 통하여 다양한 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 dimer들이^{17,19} 나타내는 T_c 혹은 T_e 그리고 이들의 온도에서의 ΔS 뿐만 아니라 콜레스테릴 그룹 이외의 다양한 mesogenic 그룹을 폴리메틸렌 스페이서를 통하여 연결시켜 얻은 대칭 혹은 비대칭 dimer들이^{4,20} 나타내는 스멕틱 혹은 네마틱 상에서 액체 상으로의 전이온도들과 이들의 온도에서의 ΔS 는 홀수-짝수 효과를 나타낸다. 동일한 현상이 곁사슬형^{16,21} 그리고 복합형²² 액정 고분자들에 대해서도 보고되어 있다. 이러한 사실과 달리 CGLn과³ CCEn⁶ T_c 그리고 이 온도에서의 ΔS 는 CCBn과 동일하게(Figures 7과 8) 홀수-짝수 효과를 나타내지 않는다. 이러한 사실은 글루코오스의 환골격으로 인하여 곁사슬 그룹의 충전구조가 상이한 선상의 dimer들의 충전구조 혹은 곁사슬형과 복합형 고분자들에 있어서의 곁사슬 그룹의 충전구조에 비해 판이한 사실로부터 초래되는 것

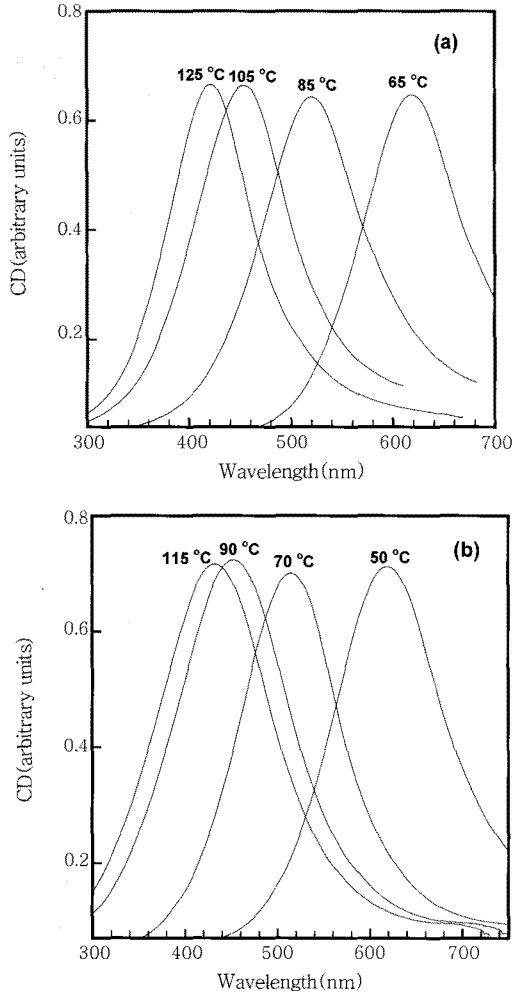


Figure 9. CD spectra of (a) CCB3 and (b) CCB7 at different temperatures.

로 생각된다.

광학 특성. CCBn($n=3\sim 8$)을 T_c 이상의 온도로부터 콜레스테릭 상에서 고체 상으로의 전이온도(T_i) (Table 1)까지 냉각시키며 측정 한 CD 스펙트라의 예로써 CCB3와 CCB7의 경우를 Figure 9에 나타냈다. 시료들은 온도에 무관하게 양의 CD 피크들을 나타냈다. 다른 CCBn($n=4\sim 6,8$)도 동일한 CD 피크들을 나타냈다. 상술한 바와 같이 CCB2와 CCB10의 λ_m 은 가시광선 파장영역을 벗어나므로 이들 시료의 CD 스펙트라는 얻을 수 없었다. 그러나 CCB2/CCB6 그리고 CCB10/CCB6의 혼합물(50 : 50 wt%)은 상분리를 일으키지 않으며 각각 약 95~105 °C 그리고 80~105 °C의 온도범위에서 반사색깔을 나타냈다. 이러한 사실 및 콜레스테릭 피치가 약 1 μm 이상인 경우에는 fingerprint 조적이 관찰되는 사실을²³ 고려할 때, CCB2와 CCB10은 콜레스테릭 상을 형성하는 전 온도구간에서 λ_m 이 가시광선보다 작은 빛을 반사하는 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성함을 시사한다. 동일한 현상이 CCB0,⁴ CCE0,⁶ poly[1-(cholesteryloxycarbonyloxy)ethylene],¹⁴ $DE \geq 2.6$ 인 cholesteryloxycarbonated amyloses⁵ 뿐만 아니라 $n=2$ 혹은 10인 CGLn과³ CCEn⁶에 대해서도 보고되어 있다. 한편, $n=3\sim 8$ 인 CGLn과³

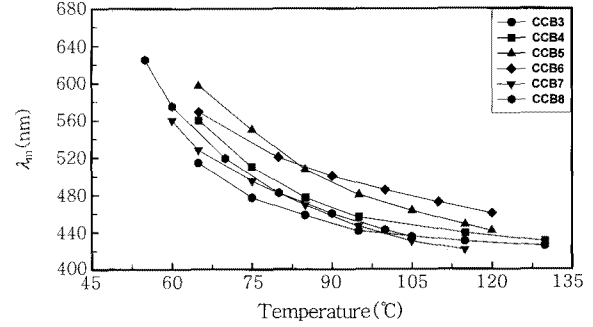


Figure 10. Temperature dependence of the optical pitch (λ_m) for CCBn.

CCEn,⁶ (8-cholesteryloxycarbonyl)heptanoated polysaccharides($DE=3$ 혹은 $DE \approx 3$),⁷ $DE \geq 2.2$ 인 (6-cholesteryloxycarbonyl)pentanoated amyloses,⁵ $DE \geq 3.8$ 인 (6-cholesteryloxycarbonyl)pentanoated maltose,⁸ $DE \geq 4.3$ 인 (6-cholesteryloxycarbonyl)pentanoated glucoses,⁹ $DE=4$ 인 (8-cholesteryloxycarbonyl)heptanoated disaccharides⁴ 그리고 poly[1-(cholesteryloxycarbonyl)heptanoyloxy]ethylene¹⁴은¹⁴ $n=3\sim 8$ 인 CCBn과 동일하게 콜레스테릭 상을 형성하는 전 온도구간에서 λ_m 이 가시광선 파장영역에 존재하는 좌측방향의 나선구조를 형성한다. 이러한 사실들은 콜레스테릭 그룹을 에스터 결합으로 결사슬에 도입시켜 얻은 콜레스테릭 물질들이 나타내는 λ_m 의 크기는 DE, DP 혹은 주사슬의 강직성보다는 n 에 민감하게 의존하며 콜레스테릭 상의 나선방향은 콜레스테릭 그룹의 고유한 입체구조에 의해 지배되는 일반적인 현상임을 시사한다.

CD 스펙트럼의 최대 반사파장에 의해 결정된 CCBn($n=3\sim 8$)의 λ_m 을 온도의 함수로서 Figure 10에 나타냈다. 그림이 보여주듯이, 모든 시료들의 λ_m 은 온도가 상승함에 따라 감소한다. λ_m 은 pseudonematic 층간의 비틀림각(q)에 역비례하는 사실을 고려할 때,^{1(d),4,5,7,14} CCBn의 λ_m 이 온도가 상승함에 따라 감소하는 사실은 온도상승에 의해 q 가 증가하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

CCBn이 T_c 에서 나타내는 n 과 ΔS 의 관계는 $CGLn^3$ 그리고 CCEn⁶의 경우와 동일하게 $CCB6 > CCB8 > CCB7 > CCB5 > CCB4 > CCB3$ 의 순으로 큰 경향을 나타내는 반면(Figure 8) CCBn이 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율은 $CGLn^3$ 그리고 CCEn⁶의 경우와 판이하게 $CCB4 = CCB5 = CCB7 = CCB8 > CCB6 \approx CCB3$ 의 순으로 큰 경향을 나타낸다(Figure 10). 이러한 사실은 콜레스테릭 상의 질서도가 증가하면 반듯이 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율이 증가하지 않음을 시사한다. 동일한 현상이 콜레스테릭그룹에 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 화합물과^{15(d)} 콜레스테릭 그룹을 지닌 결사슬형 공중합체²⁴ 대해 보고되어 있는 반면 콜레스테릭 그룹을 지닌 twin과^{19(a)} triplet²⁵이 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율은 콜레스테릭 상의 질서도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들은 콜레스테릭 그룹의 chiral 상호작용력에 의해 결정되는 q 의 온도의존성은 콜레스테릭 물질들의 화학구조의 차이에 기인한 온도상승에 의한 입체형태(conformation)의 변화에 민감하게 의존함을 시사한다. 따라서 콜레스테릭 그룹을 지닌 콜레스테릭 물질들의 화학구조가 λ_m 의 온도의존성에 미치는 영향을 보다 깊이 이해

하기 위하여는 주사슬, 결사슬, 스페이서 그리고 주사슬과 결사슬의 결합양식 등을 달리하는 유도체들을 이용하여 열 및 광학 특성에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

결 론

셀룰로오스의 기본 반복단위인 셀로비오스에 콜레스테릴 그룹을 폴리에틸렌 스페이서를 통하여 에스터 결합으로 도입시켜 얻은 CCBn ($n=2\sim 8, 10$)의 열 및 광학 특성을 검토하였다. 본 연구결과와 글루코오스, 셀로비오스 그리고 셀룰로오스의 알킬에스터들 및 CGLn과 CCEn에 대한 선행 연구들을 비교함에 의해 다음과 같은 사실들을 알아냈다.

1) 글루코오스, 셀로올리고당 그리고 셀로비오스의 알킬에스터들은 칼럼 상들을 형성하는 반면 CCBn은 CGLn 그리고 CCEn과 동일하게 좌측방향의 나선구조를 지닌 단방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 이러한 사실에 의해 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 글루코오스, 셀로올리고당 그리고 셀룰로오스 유도체들의 액정구조는 DE와 DP에 의해 지배되지 않으며 콜레스테릴 그룹의 chiral 상호작용력에 의해 형성됨을 알 수 있었다.

2) $3 \leq n \leq 8$ 인 CCBn은 약 $60\sim 80$ °C의 넓은 온도범위에서 λ_m 이 가시광선 파장영역에 존재하는 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 $n=2$ 혹은 $n=10$ 인 CCBn은 콜레스테릭 상의 전 온도구간에서 λ_m 이 가시광선 파장영역을 벗어나는 콜레스테릭 상을 형성하였다. 이러한 사실은 CGLn과 CCEn이 나타내는 현상과 동일하며 λ_m 의 크기는 DE와 DP보다는 n 에 민감하게 의존함을 시사한다.

3) CCBn이 나타내는 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도는 CGLn과 CCEn의 경우와 동일하게 n 이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 결사슬 그룹에 의한 주사슬의 가소화에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 한편, n 이 동일할 경우의 상전이온도는 $CCEn > CCBn > CGLn$ 의 순으로 높은 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 주로 DP의 차이에 기인한 주사슬의 강직성의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

4) CCBn의 콜레스테릭 상의 질서도는 CGLn과 CCEn의 경우와 동일하게 $n=7$ 에서 급격히 감소한 후 재차 증가하였다. 이러한 사실은 $n=7$ 을 경계로 하여 결사슬 그룹의 충전구조가 현저히 달라짐을 시사한다. 한편, n 의 증가에 따른 콜레스테릭 상의 질서도의 증가율은 $CCBn > CCEn > CGLn$ 의 순으로 큰 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 주로 DP의 차이에 기인한 pseudonematic 층에서의 분자배열의 차이로 인한 분자간력의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

5) CCBn의 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도와 이 온도에서의 질서도는 CGLn과 CCEn의 경우와 동일하게 홀수-짝수 효과를 나타내지 않았다. 이러한 사실은 글루코오스 환골격으로 인하여 결사슬의 충전구조가 선상의 dimer들의 충전구조 혹은 결사슬형과 복합형 액정 고분자들에 있어서의 결사슬 그룹의 충전구조에 비해 판이한 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

6) CGLn 그리고 CCEn과 동일하게 CCBn의 λ_m 은 온도상승에 의해 작아지는 반면 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율과 콜레스테릭 상의 질서도, n 그리고 DP간에는 특정한 상관관계가 관찰되지 않았다. 이러한 사실은 온도상승에 의한 콜레스테릴 그룹들간의 상호작용에 의

해 지배되는 pseudonematic 층간의 비틀림력의 증가율은 온도상승에 의한 분자들간의 상호작용력의 변화와 이로 인한 분자들의 입체형태의 변화가 n , DE 그리고 DP에 민감하게 의존함을 시사한다.

참 고 문 헌

1. For a review, see: (a) T. Fukuda, A. Takada, and T. Miyamoto, *Cellulosic Polymers, Blends and Composites*, R. D. Gilbert, Editor, Hanser Verlag, Munich, Chap. 2, p 47 (1994). (b) Y.-D. Ma, *Polymer Science and Technology*, **8**, 555 (1997). (c) P. Zugenmaier, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol **3**, Chap. IX, p 453 (1998). (d) S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-M. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer(Korea)*, **25**, 279 (2001). (e) Y.-D. Ma and K.-H. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 418 (2000). (f) J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 41 (2004). (g) J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 92 (2004). (h) T. A. Yamagishi, F. Guittard, M. Godinho, A. F. Martin, A. Cambon, and P. Sixou, *Polym. Bull.*, **32**, 47 (1994).
2. For a review, see: (a) T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995). (b) Q. Zhoi, L. Zhang, H. Okamura, M. Minoda, and T. Miyamoto, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **39**, 376 (2001). (c) M. Sugiura, Ph. D. Dissertation, Kyoto University, Kyoto, Japan (1995).
3. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 475 (2007).
4. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 58 (2007).
5. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 356 (2007).
6. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 169 (2008).
7. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 338 (2006).
8. J.-H. Kim and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 113 (2004).
9. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Chemical Materials(Dankook University)*, **3**, 29 (2006).
10. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 37 (2007).
11. 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).
12. A. Takada, T. Fukuda, T. Miyamoto, Y. Yakoh, and J. Watanabe, *Liq. Cryst.*, **12**, 337 (1992).
13. T. Yamagishi, T. Fukuda, T. Miyamoto, Y. Yakoh, Y. Takashina, and J. Watanabe, *Liq. Cryst.*, **10**, 467 (1991).
14. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 35 (2006).
15. (a) E. M. Barral 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). (c) E. M. Barral II and J. F. Johnson, *Liquid Crystals and Plastic*

- Crystals*, G. Gray and P. A. Winsor, Editors, Ellis Harwood, Chichester, Vol **2**, Chap. 10, 254 (1974). (d) Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Industrial Technology Research Paper (Dankook University)*, **6**, 1 (2005).
16. T. Yamaguchi, T. Asada, H. Hayashi, and N. Nakamura, *Macromolecules*, **22**, 1141 (1989).
 17. E.-D. Do, K.-N. Kim, Y.-W. Kwon, and J.-I. Jin, *Liq. Cryst.*, **33**, 511 (2006).
 18. S. W. Cha, J.-I. Jin, D.-C. Kim, and W.-C. Zin, *Macromolecules*, **34**, 5342 (2001).
 19. (a) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudhalter, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1469 (1996). (b) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudhalter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **411**, 193 (2004). (c) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudhalter, *Liq. Cryst.*, **82**, 881 (2001). (d) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudhalter, *Liq. Cryst.*, **27**, 1515 (2000). (e) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudhalter, *Liq. Cryst.*, **18**, 843 (1995). (f) K.-N. Kim, E.-D. Do, Y.-W. Kwon, and J.-I. Jin, *Liq. Cryst.*, **32**, 229 (2005).
 20. For a review, see: (a) J.-I. Jin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 249 (1995). (b) C. T. Imrie and G. R. Luckhurst, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol **2B**, Chap. X, p 803 (1998). (c) P. A. Henderson and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **38**, 3307 (2005). (d) G. R. Luckhurst, *Macromol. Symp.*, **1**, 96 (1995). (e) P. A. Henderson, A. G. Cook, and C. T. Imrie, *Liq. Cryst.*, **31**, 1427 (2004). (f) C. V. Yelamaggad, M. Mathews, U. S. Hiremath, G. G. Nair, D. S. Shankar Rao, and S. Krishna Prasad, *Liq. Cryst.*, **30**, 889 (2003). (g) A. E. Blatch and G. R. Luckhurst, *Liq. Cryst.*, **27**, 775 (2000).
 21. 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) C. Pugh and 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). (c) A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **32**, 6215 (1999).
 22. (a) V. Percec, A. D. Asandei, D. H. Hill, and D. Crawford, *Macromolecules*, **32**, 2597 (1999). (b) B. Q. Chen, A. Kameyama, and T. Nishikubo, *Macromolecules*, **32**, 6485 (1999).
 23. (a) K.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer (Korea)*, **25**, 545 (2001). (b) H. Coles, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol **2A**, Chap. IV, p 335 (1998).
 24. S. Weidner, D. Wolff, and J. Springer, *Liq. Cryst.*, **20**, 587 (1996).
 25. A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudhalter, *Thin Solid Films*, **284**, 308 (1996).