

## 폴리{1-(콜레스테릴옥시카보닐알카노일옥시)에틸렌}들의 열 및 광학 특성

정승용 · 마영대<sup>†</sup>

단국대학교 고분자공학과

(2008년 10월 16일 접수, 2008년 12월 11일 수정, 2008년 12월 12일 채택)

### Thermal and Optical Properties of Poly{1-(Cholesteryloxycarbonylalkanoyloxy)ethylene}s

Seung Yong Jeong and Yung Dae Ma<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,

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

(Received October 16, 2008; Revised December 11, 2008; Accepted December 12, 2008)

**초록:** 폴리{1-(콜레스테릴옥시카보닐알카노일옥시)에틸렌}들(PCALEn, n=2~8,10, 유연격자중의 메틸렌 단위들의 수)의 열 및 광학 특성을 검토하였다. 모든 동족체들은 좌측방향의 나선구조를 지닌 단방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. n=2 혹은 10인 PCALEn은 3≤n≤8인 PCALEn과 달리 콜레스테릭 상의 전 온도구간에서 반사색깔을 나타내지 않았다. 이러한 사실은 콜레스테릴 그룹에 의한 나선의 비틀림력은 콜레스테릴 그룹과 폴리에틸렌 사슬을 연결하는 유연격자의 길이에 민감하게 의존함을 시사한다. 유리전이온도들은 n이 증가함에 따라 낮아졌다. 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도들은 n이 7까지는 낮아지며 홀수-짝수 효과를 나타냈다. 그러나, n>7인 동족체들의 전이온도는 거의 일정하게 되었다. 이러한 거동은 유연격자의 홀수-짝수의 변화에 기인한 결사슬 그룹의 평균적인 형태변화의 견지에서 설명된다. 전이온도에서 관찰되는 엔트로피 증가의 변화도 동일한 관점에서 설명된다. PCALn에서 관찰되는 액정 상의 열적 안정성과 질서도 그리고 광학피치의 온도의존성은 셀룰로오스 트리(콜레스테릴옥시카보닐)알카노에이트들에 대해 보고된 결과들과 현저히 달랐다. 이들의 결과를 주사슬의 화학구조와 유연성 그리고 반복단위당의 메조단위들의 수의 차이들의 견지에서 검토하였다.

**Abstract:** The thermal and optical properties of poly{1-(cholesteryloxycarbonylalkanoyloxy)ethylene}s (PCALEn, n=2~8,10, the number of methylene units in the spacer) were investigated. All of the homologues formed monotropic cholesteric phases with left-handed helical structures. PCALEn with n=2 or 10, in contrast with PCALEn with 3≤n≤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 polyethylene chain. The glass transition temperatures decreased with increasing n. The isotropic-cholesteric phase transition temperatures decreased with increasing n up to 7 and showed an odd-even effect. However it became almost constant when n is more than 7. This behavior is rationalized in terms of the change in the average shape of the side chain on varying the parity of the spacer. This rationalization also accounts for the observed variation of the entropy gain for the clearing transition. The thermal stability and degree of order in the mesophase and the temperature dependence of the optical pitch observed for PCALEn were significantly different from those reported for cellulose tri(cholesteryloxycarbonyl)alkanoates. The results were discussed in terms of the differences in the chemical structure and flexibility of main chain and the number of the mesogenic units per repeating unit.

**Keywords:** poly(vinyl alcohol), cholesterol, spacer length, cholesteric phase, optical pitch.

## 서 론

콜레스테릭 액정 물질은 다른 액정 물질과 달리 원편광에 의한 선택 반사능, 반사파장의 각도의존성 등과 같은 특이한 광학 특성을 나타내므로 평판 디스플레이, 칼라 정보용, 유기안료, 광학 필터 등의 다

양한 소재로서의 활용이 기대된다.<sup>1-5</sup>

콜레스테롤은 chirality를 지닌 다른 화합물에 비해 가격이 저렴할 뿐만 아니라 mesogenic 그룹 자체가 chirality를 지니고 있어 콜레스테릭 물질을 합성하는데 유용한 소재라고 할 수 있다. 한편, 결사슬형 콜레스테릭 액정 고분자는 저분자 콜레스테릭 물질과 달리 가공성이 양호할 뿐만 아니라 유리전이온도보다 낮은 온도에서 콜레스테릭 상의 질서를 장시간 유지할 수 있는 장점이 있다. 이러한 사실들이 주된

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

요인이 되어 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 그리고 폴리실록세인과 같은 유연한 주사슬에 콜레스테릴 그룹을 유연격자(spacer)를 통하여 도입시켜 얻은 수많은 결사슬형 고분자들의 열방성 액정 특성이 검토되었다.<sup>6-18</sup> 이들의 결과에 의하면 단일중합체는 콜레스테릭 상을 형성하지 않고 스멕틱 상만을 형성한다. 따라서, 최근에 이르기까지 층상구조의 형성능을 저하시켜 콜레스테릴 그룹간의 chiral 상호작용을 발현시키기 위하여 콜레스테릴 그룹을 지닌 단량체와 다양한 non-mesogenic 혹은 mesogenic 그룹을 지닌 단량체를 랜덤 공중합시키는 방법이 널리 이용되어 왔다.<sup>6-8,10-13,18</sup>

콜레스테릴 그룹 이외의 mesogenic 그룹을 지닌 결사슬형 액정 고분자들에 대한 수많은 연구결과들에 의하면 특정한 주사슬과 mesogenic 그룹으로 구성된 단일중합체의 액정 특성은 유연격자의 길이와 홀수-짝수, 주사슬과 결사슬 그리고 유연격자와 mesogenic 그룹의 결합양식, -C=O 그룹의 배열순서 등에 민감하게 의존한다.<sup>8,19,20</sup> 이러한 사실들을 고려할 때, 특정한 주사슬에 콜레스테릴 그룹만을 상기한 인자들을 달리하여 도입시킴에 의해 새로운 특성을 지닌 콜레스테릭 액정 고분자의 발견이 가능할 것으로 기대된다. 극히 최근 본 연구자들은 poly {1-(cholesteryloxycarbonyloxy)ethylene} (PCALEO),<sup>21</sup> poly {1-(cholesteryloxycarbonylheptanoyloxy)ethylene},<sup>21</sup> 에스터화도(DE)가 3인 cholesteryloxycarbonated cellulose (CCEO),<sup>22</sup> (cholesteryloxycarbonyl)alkanoated celluloses (CCEn, n=2~8,10, 유연격자중의 메틸렌 단위들의 수)<sup>22</sup> 그리고 (8-cholesteryloxycarbonyl)heptanoated polysaccharides는<sup>23</sup> 콜레스테릭 상을 형성하며 콜레스테릭 상의 열적 안정성과 광학피치( $\lambda_m$ )의 온도의존성은 n과 다당류의 화학구조에 민감하게 의존함을 보고하였다. 이러한 사실들은 poly(cholesterylacrylate)는 액정 상을 형성하지 않으며<sup>7</sup> poly {cholesteryl- $\omega$ -(acryloyloxy)alkanoates} (PCAn, n=5,10),<sup>13,14</sup> poly {cholesteryl- $\omega$ -(methacryloyl)alkanoates} (PCMAN, n=1~5,7,9~11,15)<sup>9,17</sup> 그리고 강직한 주사슬에<sup>24-26</sup> 유연격자를 통하여 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 단일중합체들은 스멕틱 상만을 형성하는 사실에<sup>27</sup> 비해 판이하며 콜레스테릭 상의 형성능은 주사슬의 화학구조보다는 주로 주사슬과 결사슬 그룹의 결합양식에 민감하게 의존함을 시사한다.

본 연구자들은 주사슬의 화학구조, 주사슬과 결사슬 그리고 유연격자와 콜레스테릴 그룹간의 결합양식, 유연격자의 길이와 홀수-짝수 등이 콜레스테릴 그룹을 지닌 고분자들의 열방성 액정 특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 체계적인 연구를 진행중에 있다. 본 연구에서는 폴리(비닐 알코올)에 콜레스테릴 그룹을 폴리메틸렌 유연격자를 통하여 에스터 결합으로 도입시켜 얻은 poly {1-(cholesteryloxycarbonylalkanoyloxy)ethylene} s (PCALEn, n=2~8,10)의 열 및 광학 특성을 검토하였다. 본 연구결과와 복합형 액정 고분자인 CCEn에<sup>22</sup> 대한 선행 연구결과와 비교함에 의해 주사슬의 화학구조와 유연격자의 길이와 홀수-짝수가 콜레스테릭 상의 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다(Figure 1).

## 실 험

**시약.** 가수분해도가 99% 이상인 폴리(비닐 알코올) (Aldrich사, MW=85000~98000)을 구입하여 감압하 80 °C에서 48시간 건조

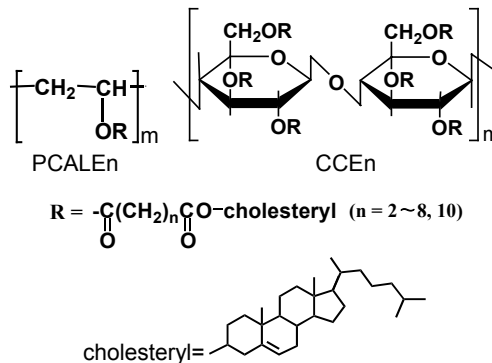


Figure 1. Chemical structures of PCALEn and CCEn.

하여 반응에 이용하였다. 콜레스테롤(Tokyo Kasei사) 그리고 aliphatic dicarboxylic acid chlorides {ClCO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COCl, n=2~8,10} (Tokyo Kasei사) 그리고 thionyl chloride(Tokyo Kasei사) 및 이외의 반응과 생성물의 정제에 사용한 용매와 시약은 특급 혹은 일급의 시판품을 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

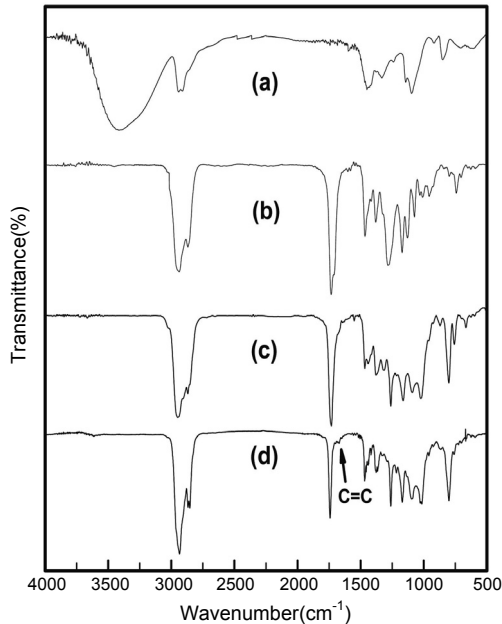
**분석.** 생성물은 KBr pellet법으로 얻은 FT-IR(Perkin-Elmer, Spectrum GX) 스펙트럼과 tetramethylsilane(TMS)를 기준물질로 하여 CDCl<sub>3</sub> 용액(5 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻은 <sup>1</sup>H-NMR(200 MHz, Gemini-2000) 스펙트럼에 의해 확인하였다. 광학 조직들은 가열판(Mettler, FP-82 HT)과 온도조절기(FP-90, Switzerland)를 부착시킨 편광현미경(Olympus BH-2, Japan)에 의해 관찰하였다. 상 전이시의 엔탈피변화( $\Delta H$ )는 질소기류하에서 가열과 냉각 속도를 5 °C/min으로 측정하여 얻은 differential scanning calorimeter(DSC; Mettler, Model 30)의 열곡선에 의해 평가하였다. 시료들의 열적 안전성은 질소기류하에서 가열속도를 5 °C/min으로 하여 thermogravimetric analyzer(TGA; Mettler, Model TG-50)에 의해 얻은 열곡선에 의해 검토하였다. 시료들의  $\lambda_m$ 은 전보와<sup>28,29</sup> 동일한 방법에 의해 측정하여 얻은 UV-VIS 스펙트럼(Macbeth COLOR-EYE 3100 spectrophotometer)의 최대 흡수 파장에 의해 결정하였다.

**PCALEn의 합성.** PCALEn은 폴리(비닐 알코올)과 전보와<sup>21,30,31</sup> 동일한 방법에 의해 합성한(cholesteryloxycarbonyl)alkanoyl chlorides(CACn, n=2~8,10, 알킬기중의 메틸렌 단위들의 수)를 반응시켜 합성하였다. 1,4-다이옥산(20 mL)/피리딘(5.4 g)의 혼합용매에 폴리(비닐 알코올)(0.1 g)과 폴리(비닐 알코올)에 존재하는 OH기의 mol수의 1.5배의 mol수에 해당되는 CACn을 투입하여 질소기류하 110 °C에서 24시간 환류시켜 합성하였다. 반응물을 다량의 상온 물에 주입시켜 12시간 동안 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 석유에테르에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액을 다량의 아세톤에 주입시켜 1시간 동안 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 물, 석유에테르 그리고 아세톤으로 반복처리하여 얻은 열은 노란색의 생성물들을 감압하 60 °C에서 48시간 건조시켰다.

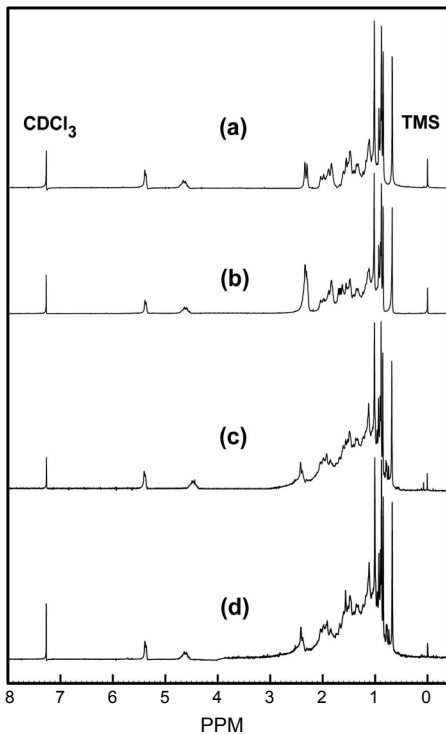
## 결과 및 토론

**생성물의 확인.** Figure 2에 폴리(비닐 알코올), PCALE3, PCALE5

그리고 PCALE10의 FT-IR 스펙트라를 나타냈다. 폴리(비닐 알코올)과 달리  $n=3,5,10$ 인 PCALEn에 있어서는 OH( $3500\text{ cm}^{-1}$  부근) 피크는 관찰되지 않고 CH( $2973\sim 2971, 2876\sim 2874\text{ cm}^{-1}$ ), C=O ( $-O$ ) ( $1737\sim 1734\text{ cm}^{-1}$ ) 그리고 콜레스테릴 그룹중의 C=C( $1667\sim 1665\text{ cm}^{-1}$ )의 신축진동 이외에 CH( $1461\sim 1456, 1379\sim 1375$



**Figure 2.** FT-IR spectra of (a) poly(vinyl alcohol); (b) PCALE3; (c) PCALE5; (d) PCALE10.

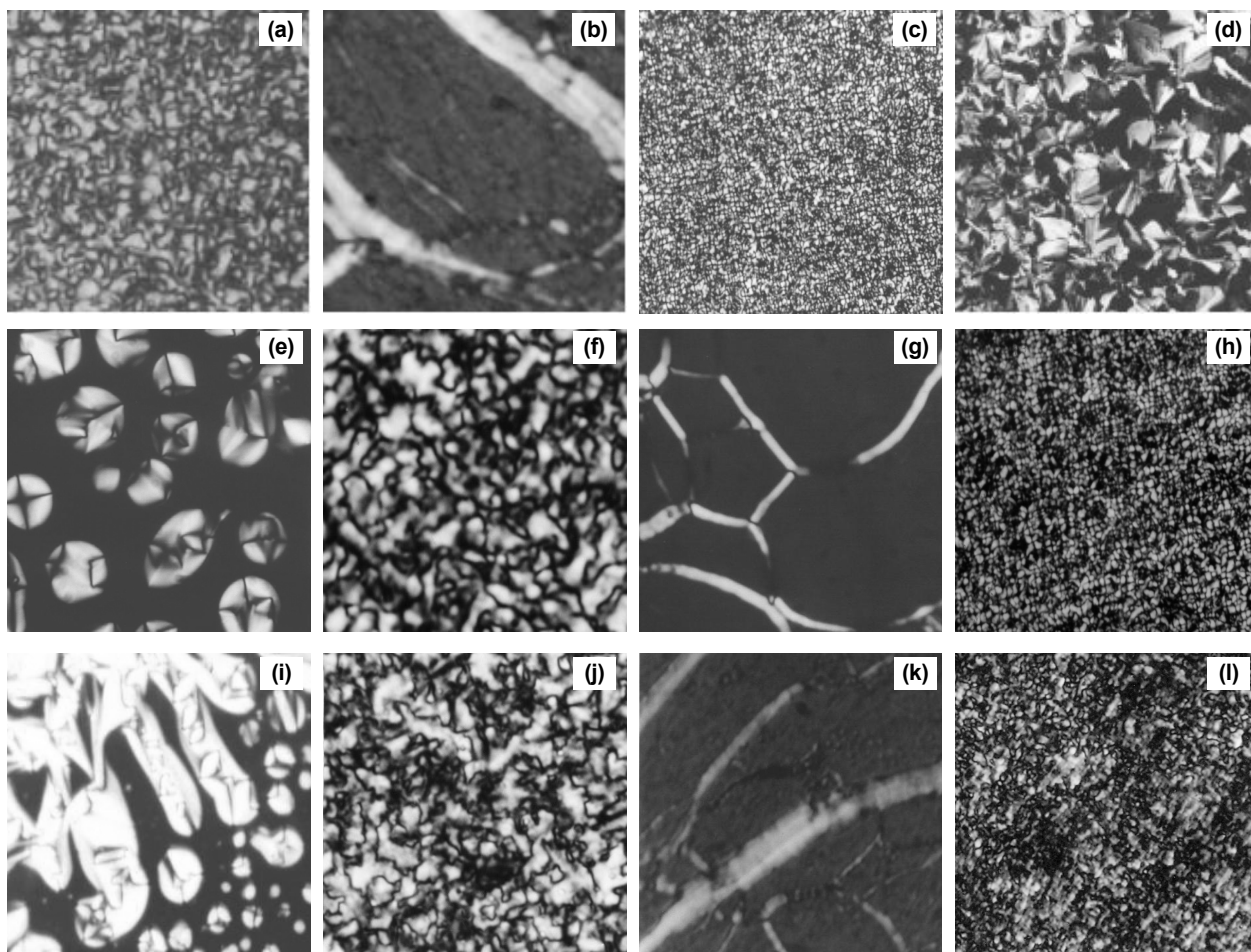


**Figure 3.**  $^1\text{H-NMR}$  spectra of (a) CAC3; (b) CAC10; (c) PCALE3; (d) PCALE10.

$\text{cm}^{-1}$ ) 그리고 C-O( $1262\sim 1260, 1195\sim 1173\text{ cm}^{-1}$ )의 굽힘진동에 의한 피크들이 관찰되었다. 다른 PCALEn도 동일한 FT-IR 스펙트라를 나타냈다.

Figure 3에 CAC3, CAC10, PCALE3 그리고 PCALE10의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트라를 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 콜레스테릴 그룹의 수소에 기인한 특성 피크들이  $0.67\sim 0.71$  ( $18\text{-H}_\beta$ ),  $0.8\sim 2.1$  ( $38\text{H}$ ),  $2.3\sim 2.4$  ( $4\text{-H}_\beta$ ),  $4.55\sim 4.82$  ( $3\text{-H}$ ) 그리고  $5.31\sim 5.43$  ( $6\text{-H}$ ) ppm에서 관찰되었다.<sup>21-23</sup> 한편, 주사슬의 에틸렌 단위중의 CH 그리고 주사슬과 유연격자중의  $\text{CH}_2$ 에 기인되는 수소피크들은 각각  $2.2$  그리고  $1.2\sim 2.0$  ppm 부근에서 콜레스테릴 그룹중의 수소에 기인한 피크들과 중복되어 나타났다. 다른 CACn과 PCALEn도 동일한  $^1\text{H-NMR}$  스펙트라를 나타냈다. FT-IR과  $^1\text{H-NMR}$  분석결과에 의해 완전 치환된 PCALEn이 합성되었음을 알 수 있었다.

**열적 특성.** PCALEn을 가열하면서 편광현미경에 의해 관찰할 경우, 모든 시료들에 있어서 결정 상의 용융만이 관찰될뿐 액정 상으로 판단되는 광학 조직은 관찰되지 않았다. 한편, 등방성 액체 상의 시료들을 냉각시킬 경우에는 모든 시료들은 액정 상을 형성하였다. 시료들에서 관찰되는 광학 조직의 예로서 PCALE3, PCALE8 그리고 PCALE10의 경우를 Figure 4의 (a)~(l)에 나타냈다. 액체 상태의 PCALE3을 서서히 냉각시킬 경우, 유도체는 약  $125\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 focal-conic 조직 (a)를 형성하였다. 조직 (a)에 응력을 가할 경우에 형성되는 Grandjean 조직 (b)는 콜레스테릭 상의 특유한 반사색깔을 나타냈다. 조직 (a)를 서서히 냉각시킬 경우, focal-conic 조직은 약  $53\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 고체 상 (c)로 변화하였다. 이 상태에서는 응력에 의해 조직 변화를 일으키는 것은 곤란하였다. 한편, 고체 상의 시료 (c)를 데시케이터중에 넣어 상온에서 3일간 방치시킬 경우, 조직 (c)는 결정 상 (d)로 변화하였다. 결정 상의 시료를 재차 가열할 경우, 시료는 약  $132\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 용융될뿐 액정 상을 형성하지 않았다.  $n=4,5,6,8$ 인 PCALEn은 PCALE3와 동일한 현상을 나타냈다(Figure 4의 (e)~(h) 참고). 액체 상태의 PCALE10을 냉각시킬 경우, 시료는 bâtonnets와<sup>21-23</sup> 같은 조직 (i)를 형성함과 동시에 이들이 합쳐져 focal-conic 조직 (j)를 형성하였다. 조직 (j)에 응력을 가할 경우에 형성되는 Grandjean 조직(k)는 반사색깔을 나타내지 않았다. 조직 (j)를 서서히 냉각시킬 경우, focal-conic 조직은 고체 상 (l)로 변화하였다. PCALE2는 PCALE10과 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 사실들은  $n=3\sim 8$ 인 PCALEn은  $\lambda_m$ 이 가시광선 파장영역에 존재하는 단방성 콜레스테릭 상을 형성하는 반면  $n=2,10$ 인 PCALEn은  $\lambda_m$ 이 가시광선 파장영역을 벗어 나는 단방성 콜레스테릭 상을 형성함을 의미한다. PCAn( $n=5,10$ ),<sup>13,14</sup> PCMAAn( $n=1\sim 5,7,9\sim 11,15$ ),<sup>9,17</sup> poly[2-((3-cholesteryloxy-carbonyl)oxy)ethyl methacrylate],<sup>15,16</sup> cholesteryl undecyl-enate<sup>32-34</sup> 혹은 cholesteryl butenate를<sup>7</sup> 지닌 폴리(메틸실록세인), poly(oxy-1,4-phenyleneoxyterephthaloyl)에 콜레스테릴 그룹을 폴리메틸렌 유연격자를 통하여 에테르 결합으로 도입시켜 얻은 동족체들( $n=6,8,10,12$ ),<sup>24</sup> poly(acetylene)에 5-cholesteryloxy-1-pentin 그룹을 도입시켜 얻은 고분자,<sup>25</sup> 그리고 poly(phenyl-acetylene)에 (cholesteryloxy-carbonyl)decyloxy 그룹을 도입시켜 얻은 고분자는<sup>26</sup> 스멕틱 상만을 형성한다. 한편, poly{1-(cholesteryloxy-carbonyl)hepanoated polysaccharides}<sup>23</sup> 그리고 CCEn( $n=2\sim 8,10$ )는<sup>22</sup> PCALEn과 동일하게 콜레스테릭 상만을 형성한다.



**Figure 4.** Optical textures observed for PCALE3, PCALE8, and PCALE10 on slow cooling from the isotropic phase: (a) PCALE3 at 125 °C (focal-conic texture); (b) sheared PCALE3 at 125 °C (Grandjean texture); (c) step-cooled sample (b) to 53 °C (solid); (d) incubated sample (c) at room temperature for 72 h (crystalline); (e) PCALE8 at 119 °C (bâtonnets); (f) PCALE8 at 113 °C (focal-conic texture); (g) sheared PCALE8 at 113 °C (Grandjean texture); (h) step-cooled sample (f) to 40 °C (solid); (i) PCALE10 at 115 °C (bâtonnets); (j) PCALE10 cooled from the isotropic state at 110 °C (focal-conic texture); (k) sheared PCALE10 at 110 °C (Grandjean texture); (l) step-cooled sample (j) to 40 °C (solid).

이러한 사실들은 콜레스테릴 그룹을 결사슬로 지닌 고분자 물질들의 콜레스테릭 상의 형성능은 주사슬의 강직성과 화학구조 그리고 유연 격자의 길이보다는 주로 주사슬과 결사슬 그룹의 결합양식과 C=O 그룹의 배열순서에 민감하게 의존함을 시사한다. Poly(cholesteryl acrylate)는 액정 상을 형성하지 않는<sup>7</sup> 반면 PCLE0는 콜레스테릭 상을 형성하는 사실도<sup>21</sup> 상기의 예측을 지지한다.

PCALEn의 DSC 열곡선들을 Figure 5에 나타냈다. 첫 번째 가열할 경우, 모든 시료들에 있어서 결정의 용융온도( $T_m$ )로 판단되는 커다란 흡열피크들만이 122~158 °C의 온도범위에서 관찰될뿐 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도로 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않았다. 한편, 액체 상의 시료들을 냉각시킬 경우에는 모든 시료들에 있어서 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도( $T_i$ ) 그리고 유리전이 온도( $T_g$ )로 판단되는 열적 변화가 각각 112~151 °C 그리고 7~23 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 시료들을 약 -10~-20 °C까지 냉각시킨 후 바로 재가열할 경우,  $T_m$ 으로 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않고  $T_g$  그리고 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이온도( $T_i$ )로 판단

되는 열적 변화만이 각각 9~24 °C 그리고 112~150 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 동일한 현상이 PCMA<sub>n</sub>에<sup>9</sup> 대해서도 보고되어 있다.

결정성 고분자 물질의 DSC 열곡선상에  $T_g$  그리고 결정화온도로서 판단되는 열적 변화가 관찰될까 않을까 하는 것은 시료들의 정제와 숙성조건 그리고 결정화 속도에 민감하게 의존할 것으로 생각된다. PCALE5, PCALE6 그리고 PCALE8을  $T_c$  이상의 온도로부터 60 °C까지 냉각시켜 48시간 동안 방치시킨 시료들을 이용하여 가열과 냉각 속도를 5 °C/min으로 하여 얻은 DSC 열곡선들을 Figure 6에 나타냈다. 첫 번째 가열할 경우, 모든 시료들에 있어서 60 °C에서 숙성시키지 않은 시료들의 두 번째 가열시와 달리(Figure 5)  $T_g$ 와  $T_i$ 는 관찰되지 않고  $T_m$ 만이 123~128 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 한편, 냉각시에는  $T_c$ 와  $T_g$ 로서 판단되는 열적 변화가 각각 116~122 °C 그리고 8~16 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 시료들을 약 0~-30 °C까지 냉각시킨 후 재가열할 경우,  $T_g$ 와  $T_i$ 로 판단되는 열적 변화가 각각 9~16 °C 그리고 118~121 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 이러한 사실은 PCALEn의 결정화 속도는 대단히 느리며 과

냉각된 액정 상(고체 상)의 시료를 바로 가열할 경우에는 분자들이 낮은 온도(9~24 °C)에서 세그먼트 운동을 일으키기 시작하여 높은 온도(112~150 °C)에서 액체 상을 형성함을 시사한다. 이러한 사실

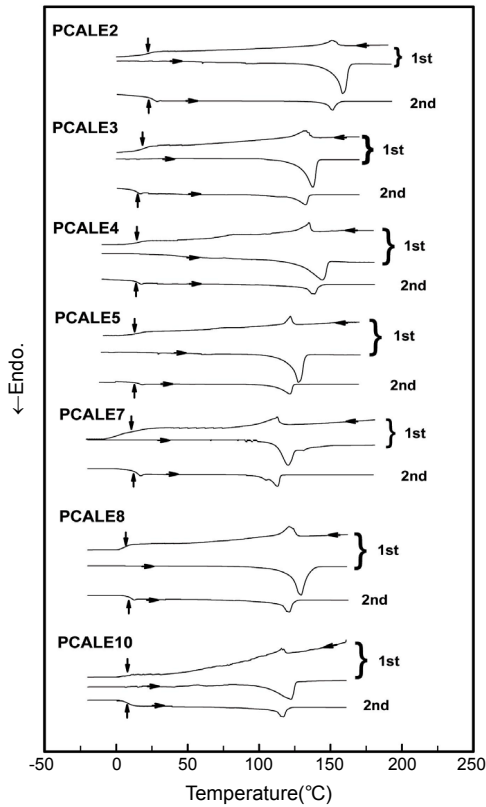


Figure 5. DSC thermograms of PCALEn.

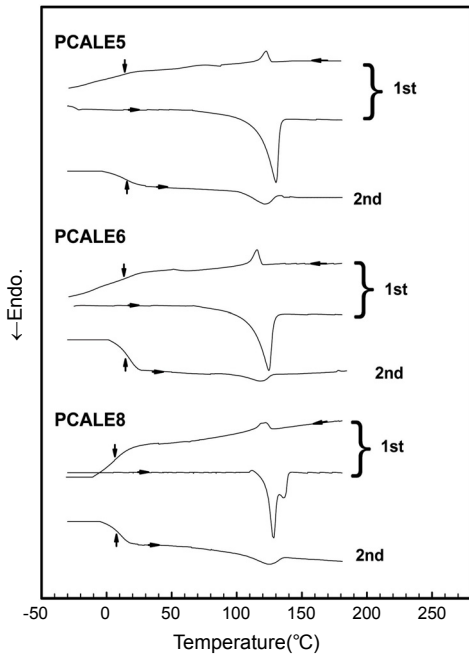


Figure 6. DSC heating and cooling cycles of (a) PCALE5; (b) PCALE6; (c) PCALE8 from -30 to 180 °C after incubating at 60 °C for 48 h.

들은 상기한 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다(본 연구결과와 달리 PCALE6은 쌍방성 콜레스테릭 상을 형성하는 것으로 보고되어 있다.<sup>21</sup> 이러한 사실은 시료들의 정제와 숙성조건 등의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.)

열방성 액정 상은 열에 의해 형성되므로 유도체들의 열적 안정성이 대단히 중요하다. Figure 7에 콜레스테롤, 폴리(비닐 알코올) 그리고 PCALEn의 TGA 열곡선들을 나타냈다. PCALEn, 폴리(비닐 알코올) 그리고 콜레스테롤은 각각 약 220 °C, 230 °C 그리고 240 °C에서 2 wt%의 중량감소를 나타냈다. 이러한 사실은 약 220 °C에서 에스터 중의 C-O 그룹들,<sup>21</sup> 약 230~240 °C의 온도범위에서 주사슬과 콜레스테릴 그룹들 그리고 더욱 고온에서 C-H와 에스터중의 C=O 그룹들의<sup>21</sup> 열분해가 일어남을 시사한다.

DSC와 TGA 열곡선들 그리고 편광현미경의 관찰에 의해 결정된 PCALEn의 열적 특성들을 Table 1에 종합하여 나타냈다. PCALE0,<sup>21</sup> PCALEn, CCE0<sup>22</sup> 그리고 CCEn을<sup>22</sup> 액체 상으로부터 냉각시킬 경우에 관찰되는 전이온도들을 n의 함수로서 Figure 8에 나타냈다. CCE0와 CCE2에서 관찰되는 것과 같이 PCALE0의 T<sub>c</sub>는 PCALE2의 T<sub>c</sub>에 비해 대단히 높은 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 유연격자의 길이가 비교적 짧은 결사슬형<sup>9,19,20</sup> 혹은 복합형<sup>35,36</sup> 액정 동족체들에

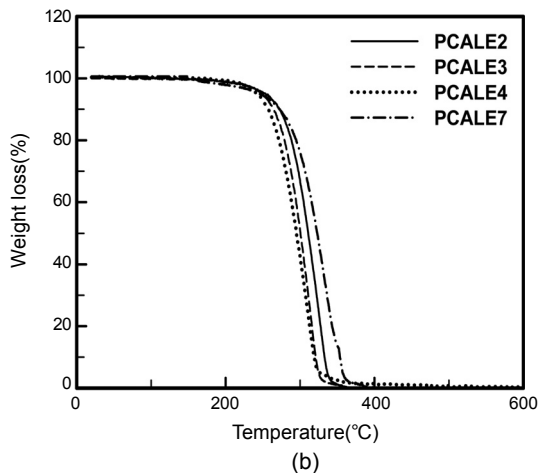
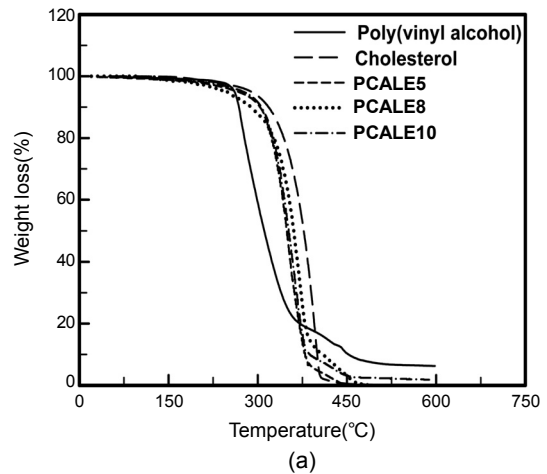
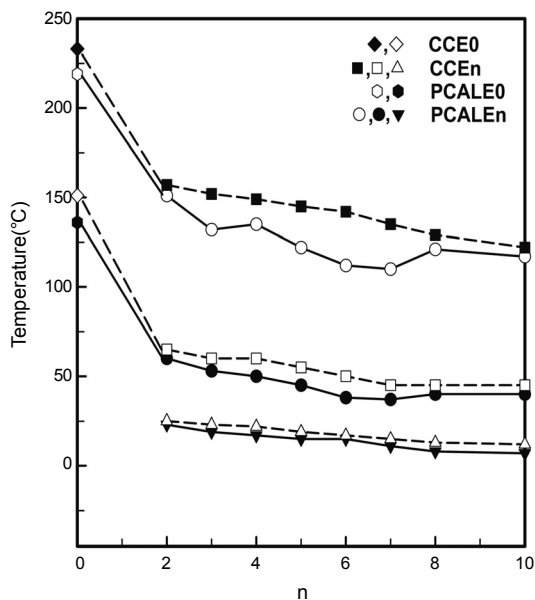


Figure 7. TGA thermograms of cholesterol, poly(vinyl alcohol), and PCALEn.

**Table 1. Transition Temperatures(°C), Enthalpy Changes(J/g) in Square Brackets, and Thermal Stability of PCALE0 and PCALEn**

| Sample code         | Heating |           |            |         | Cooling    |         |         |            | Scan |
|---------------------|---------|-----------|------------|---------|------------|---------|---------|------------|------|
|                     | $T_g^a$ | $T_m^b$   | $T_{ci}^c$ | $T_d^d$ | $T_{ic}^e$ | $T_s^f$ | $T_g^a$ | $T_{ck}^g$ |      |
| PCALE0 <sup>h</sup> |         | 172[32.5] | 249[0.66]  | 275     | 219[0.89]  |         |         | 136[25.7]  |      |
| PCALE2              | 24      | 158[18.4] | 150[1.49]  | 242     | 151[1.54]  | ~60     | 23      |            | 1st  |
| PCALE3              | 21      | 137[13.8] | 131[1.21]  | 240     | 132[1.23]  | ~53     | 19      |            | 2nd  |
| PCALE4              | 18      | 143[19.2] | 137[1.84]  | 238     | 135[1.87]  | ~50     | 17      |            | 1st  |
| PCALE5              | 16      | 128[16.4] | 122[1.57]  | 232     | 122[1.62]  | ~45     | 15      |            | 2nd  |
| PCALE6 <sup>h</sup> | 14      | 124[17.6] | 118[2.03]  | 230     | 112[2.10]  | ~38     | 15      |            | 1st  |
| PCALE7              | 13      | 121[15.3] | 112[1.91]  | 230     | 113[1.95]  | ~37     | 11      |            | 2nd  |
| PCALE8              | 10      | 128[18.3] | 120[2.78]  | 230     | 121[2.85]  | ~40     | 8       |            | 1st  |
| PCALE10             | 9       | 122[21.1] | 116[2.96]  | 229     | 117[3.04]  | ~40     | 7       |            | 2nd  |

<sup>a</sup>Glass transition temperature. <sup>b</sup>Melting temperature. <sup>c</sup>Cholesteric-to-isotropic liquid phase transition temperature. <sup>d</sup>Temperature at which 5% weight loss occurred. <sup>e</sup>Isotropic liquid-to-cholesteric phase transition temperature. <sup>f</sup>Cholesteric-to-solid phase transition temperature determined by polarization microscopy. <sup>g</sup>Cholesteric-to-crystalline phase transition temperature. <sup>h</sup>Data taken from reference 21.



**Figure 8.** Plot of transition temperatures against n (the number of methylene units in the spacer) of CCE0,<sup>22</sup> CCEn,<sup>22</sup> PCALE0,<sup>21</sup> and PCALEn. The data are based on the DSC cooling thermograms: (◆, ◻, ○, ◐) liquid-to-cholesteric phase transition point ( $T_{ic}$ ), (◇, ●) cholesteric-to-crystalline phase transition point ( $T_{ck}$ ), (◻, ●) cholesteric-to-solid phase transition point ( $T_s$ ), (△, ▼) glass transition temperature ( $T_g$ ).

서 관찰되는 현상과 유사하며 mesogenic 그룹의 총진밀도가 대단히 높은 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. CCEn의  $T_{ic}$ 는 n이 증가함에 따라 낮아지는 반면 PCALEn의  $T_{ic}$ 는 PCMAN가 스멕틱 상에서 액체 상으로의 전이온도( $T_{is}$ )들이 나타내는 현상과 유사하게<sup>9,37</sup> n이

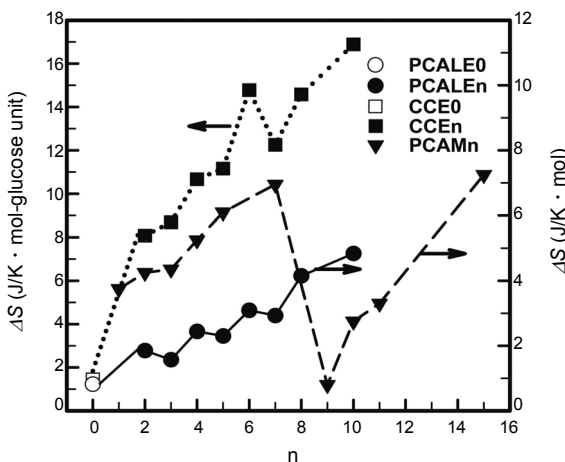
7까지는 홀수-짝수효과를 나타내며 낮아지나 n>7에서는 거의 일정하게 되는 경향을 나타낸다. 모든 CCEn 그리고 PCALEn의  $T_g$ 와 동일 (Figure 8)하게 모든 CCEn 그리고 n≤7인 PCALEn의  $T_{ic}$ 가 n이 증가함에 따라 낮아지는 사실은 결사슬 그룹의 총진밀도의 감소(자유체적의 증가)에 기인한 주사슬의 가소화(internal plasticization)에 의해 초래되는 것으로 생각된다.<sup>9,21,22,24</sup> PCALE0와 PCALEn의  $T_{ic}$ 는 112~219 °C의 온도범위에 있으며 CCE0와 CCEn의  $T_{ic}$ =122~233 °C에<sup>22</sup> 비해 낮은 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 주로 pseudonematic 상에서 결사슬 그룹과 동일한 방향으로 배향되어 있는<sup>36</sup> 반강직한 셀룰로오스 사슬의 입체형태 엔트로피(conformational entropy)를 증가시켜 무배향 상태(액체 상태)로 하기 위하여는 많은 에너지, 즉 높은 온도가 요구되는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다.<sup>22,38,39</sup>

상술한 바와 같이 CCEn의  $T_{ic}$ 는 glucose penta(cholesteryl-oxy carbonyl)alkanoates<sup>40</sup> 그리고 cellobiose octa(cholesteryl-oxy carbonyl)alkanoates<sup>41</sup>의  $T_{ic}$ 과 동일하게 홀수-짝수 효과를 나타내지 않으며 n이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. 한편, 2≤n≤5인 PCALEn의  $T_{ic}$ 는 1≤n≤5인 PCMAN의  $T_{is}$ 에서 관찰되는 현상과<sup>9</sup> 동일하게 n이 짝수인 경우가 n이 홀수인 경우에 비해 높은 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 결사슬 그룹의 총진구조는 액정 구조보다는 주사슬의 화학구조(선상구조와 환상구조)의 차이에 의존함을 시사한다. 결사슬형 콜레스테릭 액정 고분자의 경우, pseudonematic 층에서의 주사슬은 랜덤 코일 상태로 존재하며 mesogenic 그룹에 의해 지배되는 pseudonematic 벡터는 주사슬에 수직인 방향일 것으로 생각된다.<sup>36</sup> 한편, 결사슬형 액정 고분자에서 관찰되는 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도의 홀수-짝수 효과는 결사슬 그룹의 평균적인 입체형태와 결사슬 그룹이 주사슬의 억압으로부터 벗어나는 정도(결사슬 그룹의 자유도)가 n에 의존하는 사실에 의해 초래되는

것으로 보고되어 있다.<sup>9,42-44</sup> 이러한 사실들을 고려할때, PCALEn의  $T_c$ 는  $n$ 이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 높은 사실은  $n$ 이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해 유연격자가 trans 입체형태를 형성하여 콜레스테릴 그룹이 주사슬에 수직방향으로 배향되어 있는 분율이 많은 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 한편, 홀수-짝수 효과가  $n$ 이 증가함에 따라 감소하는 사실은  $n$ 이 증가함에 따라 결사슬 그룹의 자유도가 증가되어 trans 입체형태를 형성하는 분율은 감소하고 gauche 입체형태를 형성하는 분율은 증가하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 이러한 예측이 타당할 경우,  $n$ 이 증가함에 따라 주사슬에 수직방향으로 mesogenic 그룹이 평행하게 배향되어 있는 분율은 감소하여 결사슬 그룹간에 작용하는 인력은 작아질 것으로 생각된다.  $2 \leq n \leq 7$ 인 PCALEn의  $T_c$ 가  $n$ 이 증가함에 따라 낮아지는 사실도 이러한 예측을 지지한다.

PCALEn의  $T_g$ 는 7~23 °C의 온도범위에 있으며 CCEn의<sup>22</sup>  $T_g$ =12~25 °C, glucose penta(cholesteryloxycarbonyl)alkanoates ( $n=2\sim 8,10$ )의<sup>40</sup>  $T_g$ =13~29 °C 그리고 cellobiose octa(cholesteryloxycarbonyl)alkanoates ( $n=2\sim 8,10$ )의<sup>41</sup>  $T_g$ =11~22 °C와 거의 차이가 없다. 이러한 사실은 콜레스테릴 그룹을 지닌 유도체들의  $T_g$ 는 주사슬의 운동보다는 주로 주사슬과 결사슬 그룹 사이에 도입된 oxycarbonylalkylenecarbonyloxy 유연격자의 운동에 의해 지배됨을 시사한다.<sup>41,45</sup>

PCALEO와 PCALEn이  $T_c$ 에서 나타내는  $\Delta H$  값들(Table 1)을 이용하여 평가되는 엔트로피변화( $\Delta S$ ) 값들, CCE0와 CCEn이<sup>22</sup>  $T_c$ 에서 나타내는  $\Delta S$  값들 그리고 PCAMn이<sup>9,37</sup>  $T_{si}$ 에서 나타내는  $\Delta S$  값들을  $n$ 의 함수로서 Figure 9에 나타냈다. Glucose penta(cholesteryloxycarbonyl)alkanoates<sup>40</sup> 그리고 cellobiose octa(cholesteryloxycarbonyl)alkanoates<sup>41</sup>  $T_c$ 에서 나타내는  $\Delta S$ 와 동일하게 CCEn의  $\Delta S$ 는 홀수-짝수 효과를 나타내지 않으며  $n$ 이 6까지는  $n$ 이 증가함에 따라 증가한다. 그러나, CCEn의  $\Delta S$ 는  $n=7$ 에서 급격히 감소한 후  $n$ 이 8에서 10으로 증가함에 따라 재차 증가하는 현상을 나타낸다. 이러한 현상은 PCAMn이  $T_{si}$ 에서 나타내는  $n$ 의 증가에 따른  $\Delta S$ 의 변화와 유사하다(Figure 9 참고). CCE7 그리고 PCMA9 이외



**Figure 9.** Plot of transition entropies ( $\Delta S$ ) of PCALE0,<sup>21</sup> PCALEn, CCE0,<sup>22</sup> CCEn,<sup>22</sup> and PCAMn<sup>9</sup> against  $n$ : (□, ■, □, ●) at  $T_c$ ; (▼) at the smectic-to-liquid phase transition point ( $T_{si}$ ).

의 CCEn과 PCMA9에 있어서  $n$ 이 증가함에 따라  $\Delta S$ 가 증가하는 사실은 결사슬 그룹이 주사슬의 역압으로부터 벗어나 액정 상에서의 분자 배열의 질서도가 증가함을 시사한다. 한편, CCE7 그리고 PCMA9의  $\Delta S$ 가 급격히 감소하는 사실은 각각  $n=7$  그리고  $n=9$ 에서 결사슬 그룹의 총진구조가 현저히 변하는 사실로부터 초래되는 것으로 보고되어 있다.<sup>9,22,37</sup> 상기한 동족체들의  $\Delta S$ 와 판이하게 PCALEn의  $\Delta S$ 는 홀수-짝수 효과를 나타내며  $n$ 이 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타낸다. 이러한 사실은 결사슬 그룹의 총진구조는 주사슬의 화학구조와 주사슬과 결사슬 그룹의 결합양식에 민감하게 의존함을 시사한다. PCALEn의  $T_c$ 와 동일하게  $T_c$ 에서의  $\Delta S$ 가 홀수-짝수 효과를 나타내는 사실은  $n$ 이 짝수인 경우가 홀수인 경우에 비해  $T_c$ (혹은 역으로의 전이온도)에서 gauche에서 trans 입체형태의 변화(혹은 역으로의 입체형태의 변화)가 많이 일어나는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다.<sup>42-44</sup>

Figure 9가 보여주듯이,  $1 \leq n \leq 7$ 인 PCMA9의  $\Delta S=4.2\sim 7.0$  J/K · mol은 PCALEn의  $\Delta S=1.6\sim 4.8$  J/K · mol에 비해 큰 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 스택틱 상이 콜레스테릭 상에 비해 분자 배열의 질서도가 높은 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, CCEn의  $\Delta S=8.1\sim 16.9$  J/K · mol-glucose unit는 PCALEn의  $\Delta S$  값들에 비해 대단히 큰 사실은 글루코오스 단위당에 도입된 3개의 결사슬 그룹들간에 강한 인력이 작용하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.<sup>38,46</sup> CCEn이 나타내는 콜레스테릴 그룹 1개당의 엔트로피 변화 ( $\Delta S/3=2.7\sim 5.6$  J/K · mol-glucose unit)는 PCALEn의  $\Delta S$  값들과 거의 유사한 사실도 상기의 예측을 지지한다.

**광학 특성.** PCALEn을  $T_c$  이상의 온도로부터 콜레스테릭 상에서 고체 상으로의 전이온도( $T_s$ ) (Table 1)까지 냉각시키며 UV-VIS 측정에 의해 얻은 스펙트라의 예로서 PCALE3 그리고 PCALE7의 경우를 Figure 10에 나타냈다.  $n=4,5,6,8$ 인 PCALEn도 동일한 UV-VIS 스펙트라를 나타냈다. 상술한 바와 같이  $n=2,10$ 인 PCALEn의  $\lambda_m$ 은 가시광선 파장영역을 벗어나므로 이들 시료의 UV-VIS 스펙트라는 얻을 수 없었다. 그러나, PCALE2/PCALE4 그리고 PCALE10/PCALE6의 혼합물(50 : 50 wt%)은 상분리를 일으키지 않으며 각각 약 110~130 °C 그리고 85~105 °C의 온도범위에서 반사색깔을 나타냈다. 이러한 사실 및 콜레스테릭 피치가 약 1  $\mu m$  이상인 경우에는 fingerprint 조적이 관찰되는 사실을 고려할 때,<sup>22,47</sup> PCALE2와 PCALE10은  $\lambda_m$ 이 가시광선 파장보다 작은 빛을 반사하는 콜레스테릭 상을 형성하는 것으로 생각된다. 한편, 모든 PCALEn과 우측방향의 나선구조를 지니며 상온에서 약 120 °C까지 반사색깔을 나타내는 히드록시프로필 셀룰로오스의<sup>48</sup> 혼합물들(50 : 50 wt%)은 상분리 현상을 나타냈다. 이러한 사실은 콜레스테릴 그룹을 지닌 많은 저분자 화합물 뿐만아니라 결사슬형 액정 고분자들에 대해 보고되어 있는 것과 같이<sup>22</sup> 모든 PCALEn은 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상들을 형성함을 의미한다.

UV-VIS 스펙트럼의 최대 흡수파장에 의해 결정된 PCALEn ( $n=3\sim 8$ )의  $\lambda_m$ 을 온도의 함수로서 Figure 11에 나타냈다. 그림이 보여주듯이, 모든 유도체들의  $\lambda_m$ 은 온도가 상승함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다.  $\lambda_m$ 은 pseudonematic 층간의 비틀림각( $q$ )에 역비례하는 사실을 고려할 때,<sup>21,22,48</sup> 모든 유도체들의  $\lambda_m$ 이 온도가 상승함에 따라 감소하는 사실은 온도상승에 의해  $q$ 가 증가하는 사실로부

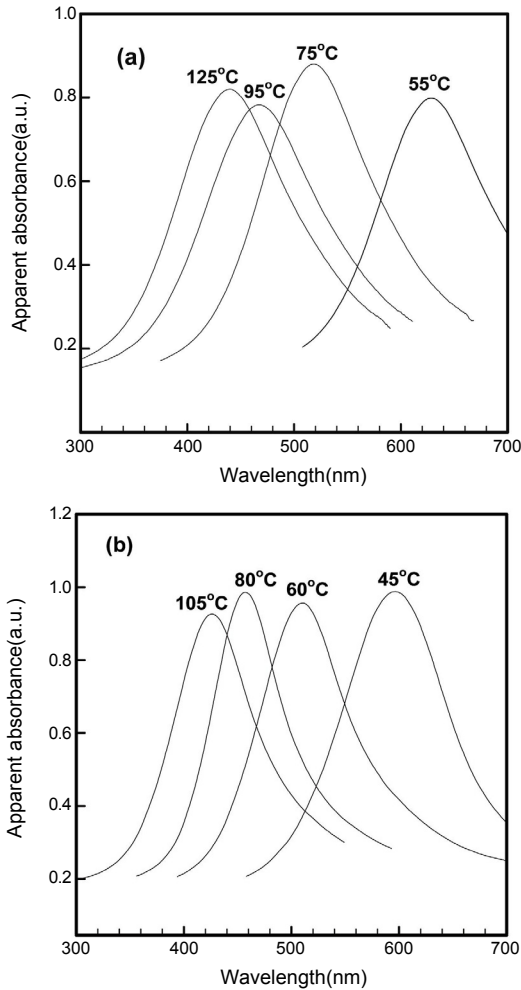


Figure 10. UV-VIS spectra of (a) PCALE3 and (b) PCALE7 at different temperatures.

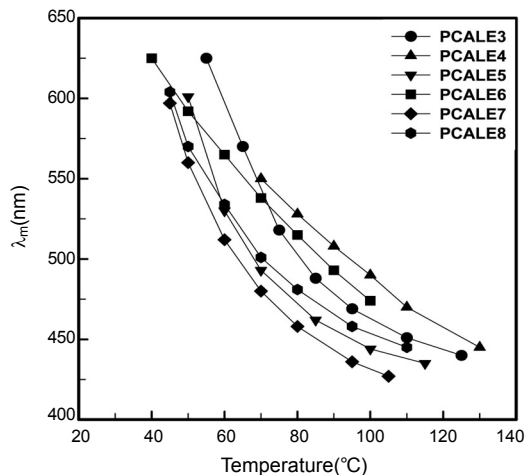


Figure 11. Temperature dependence of the optical pitch ( $\lambda_m$ ) for PCALEn ( $n=3\sim 8$ ).

터 초래되는 것으로 생각된다.

PCALEn이  $T_{ic}$ 에서 나타내는  $\Delta S$ 는 PCALE8>PCALE6>PCALE7>PCALE4>PCALE5>PCALE3의 순으로 큰 반면(Figure 9)

온도상승에 의한  $\lambda_m$ 의 감소율은 PCALE3 ≈ PCALE5 ≈ PCALE7 > PCALE5 ≈ PCALE8 > PCALE6 ≈ PCALE4의 순으로 큰 경향을 나타낸다. 이러한 현상과 달리 CCEn이  $T_c$ 에서 나타내는  $\Delta S$ 는 CCE6 > CCE8 > CCE7 > CCE5 > CCE4 > CCE3의 순으로 큰 반면 온도상승에 의한  $\lambda_m$ 의 감소율은 CCE6 ≈ CCE7 ≈ CCE5 > CCE4 > CCE3 ≈ CCE8의 순으로 큰 경향을 나타낸다.<sup>22</sup> 이러한 사실들은 콜레스테롤에 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 저분자 화합물<sup>49</sup> 그리고 콜레스테릴 그룹을 결사슬로 지닌 올리고당류와<sup>40,41</sup> 공중합체에<sup>10</sup> 대해 보고되어 있는 바와 같이 콜레스테릭 상의 질서도가 증가하면 반듯이 온도상승에 의한  $q$ 가 증가하지 않음을 시사한다. 이러한 현상들과 달리 콜레스테릴 그룹을 지닌 twin과<sup>50</sup> triplet의<sup>51</sup> 경우에 있어서는 콜레스테릭 상의 질서도가 증가함에 따라 온도상승에 의한  $q$ 가 증가하는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들은 콜레스테릴 그룹들간의 chiral 상호작용력에 의해 지배되는  $q$ 의 온도의존성은 주사슬의 화학구조, 유연격자의 길이와 홀수-짝수, 주사슬과 결사슬의 결합양식, 공중합체에 도입된 mesogenic 그룹의 화학구조 등의 차이에 기인한 온도상승에 의한 분자들의 입체형태의 변화에 민감하게 의존함을 시사한다.

### 결론

폴리(비닐 알코올)에 콜레스테릴옥시카보닐 그룹을 폴리메틸렌 유연격자를 통하여 에스터 결합으로 완전 치환시켜 얻은 PCALEn ( $n=2\sim 8,10$ )의 열 및 광학 특성을 검토하여 다음과 같은 사실들을 알아냈다.

1) 폴리아크릴레이트 혹은 폴리메타크릴레이트에 PCALEn과 C=O 그룹의 배열순서만을 달리하여 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 동족체들은 스택틱 상만을 형성하는 사실과 판이하게 모든 PCALEn은 PCALEn과 동일한 결합양식을 통하여 콜레스테릴 그룹을 셀룰로오스에 도입시켜 얻은 동족체들과 동일하게 단방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 이러한 사실들은 콜레스테릴 그룹을 결사슬로 지닌 고분자들의 콜레스테릭 상의 형성능은 유연격자의 길이와 주사슬의 화학구조보다는 주로 주사슬과 결사슬 그룹의 결합양식에 민감하게 의존함을 시사한다.

2) PCALE2 그리고 PCALE10은 폴리 {1-(콜레스테릴옥시카보닐옥시)에틸렌} 과 동일하게 광학피치가 가시광선 과장영역을 벗어나는 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상들을 형성하는 반면  $3 \leq n \leq 8$ 인 PCALEn은 약 65~90 °C의 넓은 온도구간에서 반사색깔을 나타내는 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 이러한 사실은 콜레스테릴 그룹에 의한 나선의 비틀림력은 콜레스테릴 그룹과 폴리에틸렌 사슬을 연결하는 유연격자의 길이에 민감하게 의존함을 시사한다.

3) PCALEn의 유리전이온도들은  $n$ 이 증가함에 따라 낮아졌다. 한편, PCALEn의 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도들은  $n=7$ 까지는 낮아지며 홀수-짝수 효과를 나타냈다. 그러나,  $n>7$ 에서는 상 전이온도들은 거의 일정하게 되었다.  $n$ 이 증가함에 따라 유리전이온도들과 상 전이온도들이 낮아지는 현상은 결사슬 그룹에 의한 주사슬의 가소화에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

4) 상 전이온도들과 같이 상 전이온도에서의 엔트로피 변화들도 홀수-짝수 효과를 나타냈다. 이러한 현상은 결사슬 그룹의 평균적인 입



체형태의 변화가 유연격자의 홀수-짝수에 의존하는 사실로부터 초래 되는 것으로 생각된다.

5)  $3 \leq n \leq 8$ 인 PCALEn의 광학피치는 온도가 상승함에 따라 감소하였다. 그러나, 온도상승에 의한 광학피치의 감소율은  $n$ 에 민감하게 의존하며 콜레스테릭 상의 질서도의 증가(엔트로피 변화값의 증가)와 특정한 상호관계를 나타내지 않았다. 이러한 사실은 콜레스테릭 그룹들간의 chiral 상호작용력에 의해 지배되는 pseudonematic 층간의 비틀림력은 온도상승에 의한 분자들간의 상호작용력의 변화와 이로 인한 분자들의 입체형태의 변화가  $n$ 에 민감하게 의존함을 시사한다.

## 참 고 문 헌

- G. Pfaff and P. Reynders, *Chem. Rev.*, **99**, 1963 (1999).
- N. Tamaoki, *Adv. Mater.*, **13**, 1135 (2001).
- M. Moriyama, S. Song, H. Matsuda, and N. Tamaoki, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1003 (2001).
- N. Tamaoki, H. Matsuda, and A. Takahashi, *Liq. Cryst.*, **28**, 1823 (2001).
- V. Shibaev, A. Bobrovsky, and N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729 (2003).
- V. P. Shibaev and Ya. S. Freidzon, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B McArdle, Editor, Chapman and Hall, Inc., New York, Chap. 9, p 260 (1989).
- Ya. S. Freidzon and V. P. Shibaev, *Liquid-Crystal Polymers*, N. A. Plate, Editor, Plenum Press, New York and London, Chap. 7, p 251 (1993).
- C. Pugh and A. L. Kister, *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 124 (1998).
- T. Yamaguchi, T. Asada, H. Hayashi, and N. Nakamura, *Macromolecules*, **22**, 1141 (1989).
- S. Weidner, D. Wolff, and J. Springer, *Liq. Cryst.*, **20**, 597 (1996).
- S. Weidner, D. Wolff, and J. Springer, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1337 (1996).
- S. Weidner, D. Wolff, and J. Springer, *Liq. Cryst.*, **22**, 193 (1997).
- H. Hattori and T. Uryu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 337 (2000).
- T. Kaneko, H. Nagasawa, J. P. Gong, and Y. Osada, *Macromolecules*, **37**, 187 (2004).
- M. Arnold, S. Poser, H. Fischer, W. Frank, and H. Utschick, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 487 (1994).
- H. Fischer, S. Poser, and M. Arnold, *Macromolecules*, **28**, 6957 (1995).
- S.-I. Yusa, K. Kakimoto, T. Yamamoto, and Y. Morishima, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 253 (2001).
- E. B. Barmatov, M. V. Barmatova, B.-S. Moon, and J.-G. Park, *Macromolecules*, **37**, 5490 (2004).
- V. Percec and C. Pugh, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B. McArdle, Editor, Chapman and Hall, Inc., New York, Chap. 3, p 30 (1989).
- V. P. Shibaev, *Liquid-Crystal Polymers*, N. A. Plate, Editor, Plenum Press, New York and London, Chap. 6, p 193 (1993).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 35 (2006).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 169 (2008).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 338 (2006).
- S.-W. Cha, J.-I. Jin, D.-C. Kim, and W.-C. Zin, *Macromolecules*, **34**, 5342 (2001).
- S. Koltzenburg, F. Stelzer, and D. Nuyken, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 821 (1999).
- J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2607 (2003).
- Shibaev *et al.*<sup>6,7</sup> have reported that PCAn( $n=5,10$ ) and PCMan( $n=5,10$ ) form the smectic phases in wide range of temperatures and the cholesteric phases are observed in a narrow temperature range. In contrast with these results, PCA10 and PCA5 have been reported to form only a smectic phase by Hattori *et al.*<sup>13</sup> and by Kaneko *et al.*,<sup>14</sup> respectively. PCMan( $n=1-5,7,9-11,15$ ) have been also reported to form only smectic phases by Yamaguchi *et al.*<sup>9</sup> and by Yusa *et al.*<sup>17</sup> The origin of this difference remains unanswered.
- S.-Y. Jeong, J.-H. Choi, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **26**, 523 (2002).
- J.-H. Kim and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 113 (2004).
- Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Industrial Technology Research Paper(Dankook University)*, **6**, 1 (2005).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Chemical Materials(Dankook University)*, **4**, 19 (2007).
- J.-S. Hu, B.-Y. Zhang, Z.-J. Liu, and B. L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2670 (2002).
- B.-Y. Zhang, J.-S. Hu, Y.-G. Jia, and B.-G. Du, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 2123 (2004).
- J.-S. Hu, B.-Y. Zhang, and F. B. Meng, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3870 (2004).
- B.-Q. Chen, A. Kameyama, and T. Nishikubo, *Macromolecules*, **32**, 2597 (1999).
- V. Percec, A. D. Asandei, D. H. Hill, and D. Crawford, *Macromolecules*, **32**, 2597 (1999).
- T. Yamaguchi and T. Asada, *Liq. Cryst.*, **10**, 214 (1991).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 37 (2007).
- A. Takada, T. Fukuda, J. Watanabe, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **28**, 3394 (1995).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 475 (2007).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 230 (2008).
- C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **36**, 3803 (1993).
- A. A. Crag and C. T. Imrie, *J. Mater. Chem.*, **4**, 1705 (1994).
- A. A. Crag, I. Winchester, P. C. Madden, P. Larcey, I. W. Hamley, and C. T. Imrie, *Polymer*, **39**, 1197 (1998).
- X. L. Piao, J. S. Kim, Y.-K. Yun, J.-I. Jin, and S.-K. Hong, *Macromolecules*, **30**, 2294 (1997).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 58 (2007).
- B. Huang, J. J. Ge, Y. Li, and H. Hou, *Polymer*, **48**, 264 (2007).
- S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer(Korea)*, **25**, 279 (2001).
- Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Industrial Technology Research Paper(Dankook University)*, **10**, 1 (2005).
- A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Schdhalter, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1469 (1996).
- A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Schdhalter, *Thin Solid Films*, **284**, 308 (1996).