

液晶 重合體

1. 液晶 重合體의 意味와 分析法

(Liquid Crystal Polymers 1. The Significance and Analytical Methods of Liquid Crystal Polymers)

陳 政 —*

1. 머 리 말

근년에 液晶 重合體에 관한 연구가 高分子科學 및 工學 分野에서 커다란 관심사가 되어 왔으며, 天然高分子物은 물론 合成高分子의 영역에까지 걸쳐 널리 연구가 진행되고 있다. 비교적 감작스레 液晶 重合體에 대한 관심이 커진 것은 역시 미국의 듀폰社 및 몇會社가 aramid 제통의 ultrahigh strength/high modulus 섬유를 液晶 溶液狀態로부터 spinning 함이發表됨에서 비롯하였다고 볼 수 있다. 이 重合體들은 rigid rod 구조를 하고 있음이 특징이며 이와 같은 化學構造를 갖고 있는 重合體의 合成·開發 연구가 열을 띠고 있을 뿐 아니라 여러 天然高分子의 特殊한 性質, 例컨데 세포막의 선택적 투과성 등을 좀더 잘 理解하려는 意圖에서도 이 分野에의 연구가 強調되고 있다.

우리나라는 아직 그렇지 못한 實情이나 인접한 日本에만 하더라도 여러 곳에서 이 分野의 연구가 理論·實驗 兩面에서 활발히 진행되고 있으며, 美國, 獨逸, 伊太利 및 蘇聯에서 특히 많은 연구를 행하고 있다. 이 分野에 美國化學會가 주최한 symposium 이 1977년 8월에 Chicago 에서 개최되었고, 더욱 最近에는 昨年 7월에 英國의 University of Leeds 에서 2일간에 걸친 international conference(筆者도 참여하였음)가 있었다. 올봄에 伊太利에서 또다시 이 分野에의 symposium 개최가 추진중에 있는 것을 보

더라도 이 研究分野에의 國際的 관심도를 짐작할 수 있다. 이 論考에서는 간단하게 液晶의 歷史, 性質 및 確認法을 論한 후 液晶의 性質을 보이는 合成高分子의 構造, 特性 및 그 應用을 앞으로 몇회에 걸쳐 살펴보기로 하겠다. 많이 중복은 되겠으나 편의상 각 회마다 인용문헌을 싣기로 하였으니 이 점을 양지해 주기 바란다.

2. 液晶의 意味

Gray 와 Winsor¹는 그들의 저서에서 다음과 같이 液晶을 定義하고 있다. 즉 "Liquid crystals represent a number of different states of matter in which the degrees of molecular order lie intermediate between the almost perfect long-range positional and orientational order found in solid crystals and the statistical long-range disorder found in ordinary isotropic amorphous liquids and gases". 이 定義中 가장 重要한 점은 '液晶'은 熱力學的으로 存在하는 物質의 한 狀態이며, 異方性(anisotropic property)을 보여줄 정도로 分子의 배열이 어떤 規則性を 갖고 있다는 점이다. 液晶狀의 存在는 19世紀末頃 低分子量 有機化合物에서 처음으로 觀察되었다. 독일의 Reinitzer²는 1888년에 콜레스테르의 에스테르들이 녹을 때 일단 불투명하고 현탁한 액체물질의 상태가 된 후 계속 加熱하여 一定한 溫度(clearing temperature라 흔히 칭함)에 도달하면 等方性(isotropic)의 투명한 液體로 됨을 觀察하였다. 그는 이 불투명한 중간 液體狀態에서는 分子들이 어떤 規則性を 갖고 配列하고 있다고 주장하였다. 후에 Lehmann³은 올레산암모늄

*고려대학교, 화학과

(Jin, Jung-II, Chemistry Department, Korea University, Seoul 132, Korea)

과 μ -아족시페넨톨도 이와 같이 行動함을 보고 하였으며, 液晶이라는 말은 Lehmann⁴이 1889년에 처음으로 'flüssige Kristalle (liquid crystal)'라는 表現을 使用함에 비롯되었다. 後에 Friedel(佛人)⁵은 이 狀態가 참다운 結晶狀도 液體狀도 아니므로 이 用語는 不適當하다고 指摘하면서 'mesomorph(準結晶(?))'라는 말을 使用할 것을 주장하였다. 現在는 liquid crystal, mesomorphic 또는 mesomorphous phase, mesophase, paracrystal, 혹은 paracrystalline phase 등의 말이 混用되고 있으며 liquid crystal과 mesophase가 가장 흔히 使用되고 있다. 이 글에서는 편의에 따라 이들을 混用하겠다. 液晶狀을 보여주는 化合物을 液晶化合物(mesogen 또는 mesogenic compound, 또는 liquid crystalline compound)이라 칭한다.

위에서 말한 化合物들은 加熱(溫度)에 의하여 液晶狀態를 이루는 thermotropic liquid crystal에 속한다. 液晶狀은 또한 溶媒에 어느 임계농도 이상으로 용해시켜 얻을 수도 있으며 이들은 lyotropic liquid crystal이라 부른다. 임계농도가 溫度에 依存하는 점에 thermotropic system과 유사성이 있다 하겠다.

가역적으로 液晶狀態가 定義될 때에는 enantiotropic이라 하며, 과냉각상태에서만 液晶狀態가 存在할 때에는 monotropic이라 부른다. 양쪽성(amphibilic) 有機化合物中에는 lyotropic하여 물이나 유기용매중에서 液晶狀態를 形成하는 것이 많으며, thermotropic 液晶은 大部分 non-amphibilic 化合物에서 얻어진다. 작은 有機化合物中 液晶狀態를 보여주는 예로는 콜레스테롤에 스테르나 芳香族에스테르처럼 rigid rod 혹은 lath-like 化合物, camphor 등과 같은 구형분자, 양이온, 음이온, 및 비이온계 界面活性劑를 들 수 있다. 後에 다시 자세히 論하겠지만 重合體의 경우 aromatic polyamide 중에는 lyotropic한 것들이 많으며, aromatic polyester 중에는 thermotropic한 것들이 많다.

Flory⁶는 1956년에 rigid rod형의 粒子 溶液의 性質을 統計力學的으로 다루었고, rigid rod 粒子의 濃度を 增加시키면 임계농도에서 等方性

溶液層과 非等方性 溶液層으로 狀分離가 일어날 것을 豫言하였다. 이와 같은 두액층의 分리는 粒子間引力 에너지를 完全히 무시하고 단순히 粒子들의 비대칭성만 고려하여 얻은 結果이었다. DiMarzio⁷는 後에 Flory의 理論을 擴張하여 용융상태에 있는 rigid rod형 重合體의 液晶狀을 理論적으로 다루었다.

그후 이들의 理論은 1960년대에 미국의 듀폰社가 aromatic polyamide를 lyotropic liquid crystal 용액상태로부터 방사하여 high modulus fiber를 얻을 수 있었던 사실로 어느 程度 입증된 셈이다⁸. 그러나, 듀폰社에서 aramid 개발에 직접 참여한 사람중에 한분인 Schaeffgen 박사에게 의하면 듀폰社에서 개발한 重合體의 構造는 Flory의 豫言과는 전혀 관계없이 별도의 구상의 產物이며 當時 듀폰社에 技術 助言을 해주고 있던 Flory自身도 이 얘기를 듣고 몹시 놀라더라는 일화를 들은 記憶이 난다. 이와 같은 새로운 開發 및 發明에 이어 Eastman Kodak社는 1973년에 처음으로 thermotropic polyester의 發明을 發表하였고, 이에 뒤따라 미국의 여러 會社들이 새로운 thermotropic liquid crystalline aromatic polyester의 研究·開發에 熱을 올리고 있다. 이에 비추어 볼 때 液晶合成高分子의 歷史는 매우 짧다 하겠다.

물론 여러 biological chain molecule들이 막대같은(rod-like)형태를 하고 있으며 lyotropic 液晶狀을 形成함은 이들에 앞서 알려져 있었다. 폴리(L-글루탐산- γ -벤질)⁹등과 같은 폴리펩티드, tobacco mosaic virus, DNA 등이 lyotropic 液晶狀態를 만들며¹⁰, 生體細胞膜¹¹, 근육내의 superstructure¹², 일부 미생물의 chromosome 등¹²은 液晶의 分子構造를 갖고 있음이 밝혀져 있다. 이 글에서는 주로 合成高分子에 관하여 논하기로 하고 液晶의 性質을 갖고 있는 生體高分子에 관한 考察은 다음 機會로 미루겠다.

3. 分子 構造에 依한 液晶狀의 分類

分子構造에 依하여 液晶은 nematic, cholesteric 및 smectic 상태로 區分되며 이와 같은 分類는 lyotropic 및 thermotropic 液晶에 똑 같이 적용

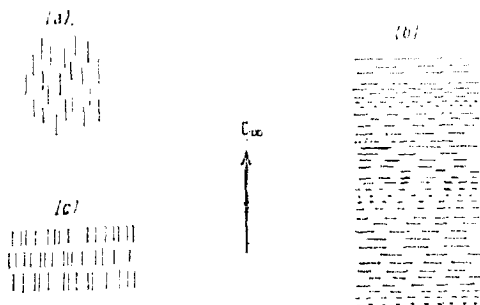


Figure 1. Organization of liquid crystal phases:
(a) nematic, (b) cholesteric and (c) smecticA

된다¹³. 물론 液晶化學에서는 低分子量化學物의 서술에 사용되어온 用語가 그대로 重合體에도 사용되고 있음을 지적하여 둔다. 이 세 상태의 차이를 Figure 1에 보여 주고 있다. nematic 狀에서는 한 부피요소(volume element)에 속하고 있는 粒子들의 長축이 어느 한 방향으로 配向하고 있으나 그 粒子들의 重心은 不規則하게 位置하고 있어 長거리 위치 질서(positional long range order)는 존재치 않는다. cholesteric 狀은 nematic phase의 한 變換꼴로 볼 수 있으며, 分子의 長軸에 수직인 平面주위로 나선선꼴로 꼬이는 구조를 하고 있다. 마지막으로 smectic phase에서는 分子들의 重心이 등거리 평면에 位置하고 있어 smectic 층을 形成하고, 分子의 長軸은 이 수직층에 平行(smectic A)일 수도 있으며 각을 이룰 수도 있다(smectic C). 기타 smectic B, D, E, F, G 등이 알려져 있으나 重合體의 경우는 현재까지 smectic A와 C만이 관찰되었다. 後에서 더 자세히 論하겠으나 重合體中에는 위에서 말한 어느 部類에도 屬하지 않는 例가 報告된 바 있다.

4. 液晶의 構造의 特性

위에서는 分子構造에 입각하여 液晶을 分類하였으나 液晶의 構造의 特性은 分子秩序(molecular order)와 그 texture에 依하여 좀더 자세히 말 할 수 있다. 液晶構造를 精確히 서술하려면 molecular scale의 物理的構造(physical structure)를 알아야 하며, 이를 위하여는 分子들의 配

向秩序(orientational order)와 位置秩序(positional order), 또 分子群의 超分子의 配列(super-molecular arrangement)을 밝혀야 한다. 高分子科學에서는 supermolecular structure를 흔히 morphology라고 부르고 있으나 液晶化學에서는 texture라는 말을 주로 사용하고 있다. 따라서 texture를 옳게 서술하려면 分子集團의 位置 및 配向秩序를 알아야 한다. 液晶의 分子構造 및 texture는 物理的 特性을 規定지을 뿐 아니라 技術的인 應用도 이에 依存하기때문에 매우 重要하다.

液晶狀의 分子構造는 結晶에서 볼 수 있는 三次元的인 規則性 및 秩序와 流體에서 볼 수 있는 等方性的 無秩序한 狀態의 中間적인, 部分的으로 정돈된 질서를 갖고 있음을 위에서 이미 말한바 있다. 結晶秩序(crystalline order)는 長거리 위치질서(long range positional order)를 갖고 있으며 結晶의 熱 및 機械的性質은 이에 크게 依存한다. 非球形 粒子에 대하여는 위치질서에 덧붙여 배향질서도 알아야 그 分子構造를 옳게 말 할 수 있다. 물론 理想的인 結晶은 長거리배향질서도 갖는다.

대부분의 경우 녹는점 이상으로 加熱하면 長거리 위치 및 배향질서가 파괴되어, 용융상태에서는 단거리(short range)위치 질서만 存在하게 되며 단지 이웃 粒子들간의 相間關係만 알 수 있다. 이와 같은 단거리 질서를 흔히 쌍상관함수(pair correlation function)로 表示하며 이 函數는 壓力 또는 compressibility(壓縮率)등과 같은 流體狀態의 性質에 直接的인 關係를 갖는다. 雙상관함수 $g(r)$ 은 다음과 같이 表示할 수 있다¹⁴.

$$\rho g(r) = N^{-1} \langle \sum_{i,j} \delta(r + r_i - r_j) \rangle$$

ρ 는 유체의 밀도이며 r_i 와 r_j 는 粒子 i 와 j 의 位置이다.

液晶分子들의 平行配向(parallel orientation)은 thermal fluctuation 때문에 理想的인 完全平行配向에서 벗어나게 마련이며 平均配向程度는 다음과 같이 配向相關函數 S 로 나타낸다.

$$S = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) \rangle$$

θ_{ij} 는 거리 r 만큼 떨어진 두 粒子 i 와 j 의 分子軸間의 角度이다. 理想的인 nematic order 에서는 分子들이 모두 平行함으로 $S=1$ 이고 等方性 液體에서는 分子軸이 마구잡이로 配向하고 있으므로 $S=0$ 이다. 一般的으로 nematic 液晶狀의 低分子有機化合物의 경우 $S=0.4\sim 0.8$ 이며, 물론 어느 特定 化合物의 경우라도 이 값은 溫度에 따라 變한다. 豫測할 수 있는 바와 같이 溫度가 오름에 따라 S 값은 감소하며 clearing temperature에서 S 값은 보통 $0.3\sim 0.4$ 이다.

위에서 말하였듯이 液晶化合物이나 重合體는 녹는점에서 位置 및 配向 秩序를 모두 잃지않을 뿐 아니라, 여러 단계를 거쳐 無秩序한 液體로 되는 경우도 많이 알려져 있다. 네오펜탄과 같이 소위 플라스틱결정(plastic crystal)을 形成하는 경우는 녹는점에서 配向秩序는 거의 없어지나 位置秩序는 아직 남아있으며 더 높은 溫度로 加熱하여야 位置秩序를 잃게 된다. 플라스틱결정을 이루는 分子는 보통 球形이다. 이와는 대조적으로 녹는점에서 位置秩序는 잃지만 配向秩序는 그대로 유지하고 있다가 clearing temperature까지 가열하여야 等方性液體가 되는 경우가 있으며, 이들이 바로 液晶狀을 이룰 수 있는 化學種이며 앞에서 이미 언급한 바 있듯이 이 分子들은 disk-like 또는 막대형이다. 이와같은 기하학적인 分子모양 이외에 어느 정도 견고성(stiffness)도 있어야 한다. 液晶化合物中 位置秩序를 단계적으로 잃는 例도 있으므로, 液晶狀은 그 때 그때의 配向 및 位置秩序에 의하여 定義하여야 하는 複雜性이 있다.

더 巨視的인 液晶狀의 texture는 光學的 性質을 크게 左右하며, 機械的인 힘, 熱, 電場 및 磁場에 크게 영향을 받는다. texture의 變化는 필연적으로 光學的 性質의 變化를 가져오며, 바로 이점을 여러 應用 分野에서 利用하고 있다. 같은 液晶이라도 경우에 따라 homeotropic 혹은 homogeneous texture를 가질 수 있다. homeotropic texture에서는 分子들의 長軸이 試料필름에 수직인 방향으로 平行하게 配向되어 있고 homogeneous texture에서는 長축이 film 면에 平行인 방향으로 배향하고 있다. 이들의 光學的 性

質의 差異點은 아래에서 說明하겠다.

5. 液晶의 構造 分析法

液晶의 構造는 光學 혹은 電子현미경으로 直接 觀察하는 直接分析法으로 調査할 수 있다. 그러나 이 方法만으로는 微細한 構造의 比較가 不可能하고 resolution이 充分치 못한 때도 있다. 이런 경우는 덜 直接的인 分析法으로 散亂法(scattering method)을 使用하여야 한다. X-線, 電子, 및 中性子 散亂法등은 structural parameter에 매우 민감하여 液晶 構造 研究에 자주 使用되며, 이 중에서 X-선 분석법이 가장 널리 쓰인다¹⁷. 어떤 方法을 使用하든 위에서 말한 液晶의 構造를 밝히는데 必要한 parameter들—분자 또는 초분자 scale의 단거리 및 장거리 위치 질서, 배향 질서—를 결정할 수 있어야 한다. 重合體의 경우에는 이에 덧붙여 重合體사슬의 形態(conformation)도 알아야 한다. 重合體 사슬의 形態 分析은 溶液의 경우는 빛이나 small angle X-ray 산란법에 의하여, 또 固體의 경우에는 neutron, small angle light scattering 法등이 가장 重要하다.

以上の 方法中 가장 많이 쓰이고 있는 X-선 분석법, cross-polarized microscope에 의한 觀察 및 그 意味를 定性的으로 說明하겠다. Thermotropic liquid crystal의 分子 構造는 주로 X-ray diffraction 法으로 研究되어 왔으며, 이는 低分子 化合物이나 重合體의 경우나 마찬가지이다. nematic phase는 약하며 확산된 속고리(weak diffuse inner ring)와 강하지만 확산된 겉고리(strong diffuse outer ring)를 X-선 회절에서 보여 준다. 속고리는 mesogen의 크기에 관계하며, 겉고리는 인접 분자간의 거리의 척도이다. nematic phase가 넓은 띠 모양의 X-선 회절을 보여 주는 것으로 미루어 보아 오직 단거리 位置 秩序만 갖고 있음을 알 수 있다. orientation된 시료는 X-선 회절 고리의 분할(splittling)을 보여 준다.

Cholesteric liquid crystal의 X-선 회절 모양은 nematic 경우와 매우 類似하다. smectic A는 smectic layer의 存在때문에 하나 또는 그 이상

의 확산되지 않은 속고리(sharp inner ring)와 확산된 바깥고리를 보여 준다. oriented sample 은 자오선 방향에 축퇴된 속고리를 보여주며 바깥고리는 적도방향에 넓은 아아크형의 회절띠로 변한다. Smectic C는 smectic A와 같으나 광學活性인 化合物을 넣어 주면 나사선 구조로 변한다. 또 oriented sample 은 적도 방향에 뚜렷이 볼 수 있는 doublets를 나타낸다. 液晶의 X-線分析은 De Vries¹⁸에 의하여 最初로 仔細히 연구되었으며, 지금도 흔히 De Vries의 結果를 좇아 새로운 液晶의 分子 構造를 確認하고 있다.

液晶의 texture는 cross-polarized microscope로 주로 調査하며 加熱이 必要할 때에는 가열판 위에 試料를 놓고, 현미경의 polarizer와 analyzer 사이에 이 가열판을 놓고 實驗을 行한다¹⁹. 液晶의 optical texture는 試料의 두께에 많이 의존하므로 特定 試料가 어떤 液晶群에 屬하는지 매우 조심하여 結論을 내려야하며, X-線 結果와 比較하여 그 構造를 論하는 것이 보통이다. 두터운($\sim 100\mu\text{m}$) nematic 시료는 실모양(threaded)의 Schlieren texture를 보여 주며 실 같은 선이 nematic 중에 움직이거나 흘러 다니는 것을 觀察할 수 있다. nematic이라는 말은 회람어의 실에 해당하는 néma에서 誘導되었다. 얇은($\sim 5\mu\text{m}$) 시료는 point-like disclination을 갖고 있는 schlieren texture를 보여 주며, 둘 또는 4개의 검은 줄이 연결되어 있는 중심점을 찾을 수 있다. 또는 연마한 대리석 표면 같은 소위 marble texture도 nematic에서 관찰된다. 시료를 놓은 유리의 表面效果도 重要하며, 예컨대 위에서 언급한 바 있는 homeotropic texture에서는 分子의 長軸이 光學軸에 平行하게 정돈되어 있으므로 birefringence를 보여 주지 않는 pseudo-isotropic texture이다. 이 때는 윗 덮개 유리(cover glass)를 건드리 分子配列을 混亂시키면 flash-like brightness를 볼 수 있다. 물론 그 化學 構造에 크게 依存하지만 現在까지 發表된 液晶 合成重合體중에는 nematic狀의 例가 가장 많이 알려져 있다.

결사슬에 콜레스테를 유도체나 혹은 주사슬이 광學活性인 mesogenic segment로 되어 있는 重

합體는 cholesteric liquid crystal phase를 形成하며, nematic liquid crystal에 光學活性인 化合物을 첨가하여도 低分子量의 有機化合物에서 처럼 cholesteric phase로 變한다. cholesteric 液晶은 nematic 液晶과 잘 섞이는 同형(isomorphous)이며 熱力學的 性質도 매우 비슷하다. Cholesteric phase의 光學活性은 溫度에 크게 影響을 받는데 이는 뒤틀린 구조의 pitch가 溫度에 敏感하게 變하기 때문이다. 특히 cholesteric $\rightarrow$ smectic A 전이점 근처에서는 이 變化가 크며, 低分子量 cholesteric 有機化合物을 利用하여 thermo-graphing이나 溫度 測定을 할 수 있는 것은 이 때문이다. Cholesteric phase를 加熱하여 isotrope를 만든후 다시 냉각시키면 nematic에서 처럼 반드시 둥근 droplet형의 液晶狀을 만들지 않고 때로는 bâtonnets라고 부르는 긴 바나나꼴의 液晶狀이 나타나며 이들이 자라 소위 "focal-conic" texture를 만든다. 이 texture는 試料가 두꺼울 때 잘 觀察되며 가는 거문선이 타원 혹은 쌍곡선 모양을 하고 있다. 덮개 유리를 움직여 주면 "focal conic" texture는 "planar" toxture로 변하여 여기 저기 찢어서 굽히는 막대모양의 birefringence texture를 볼 수 있다. 이 texture에서는 뒤틀린 축이 시료막에 수직인 방향으로 정돈되어 있으며, 단절된 모양은 配列의 不連續(alignment discontinuity)에 기인한다. 또 한가지 cholesteric mesophase의 optical texture로 자주 관찰되는 것으로 소위 Grandjean step이 있으며, 이는 wedge형층을 갖고 있는 시료에서 흔히 볼 수 있다. clearing point 直前に 나사선 축이 cholesteric film 面에 平行하고 나사선의 pitch가 크면 그를 직접 관찰할 수도 있으며 de Gennes²⁰은 이를 "fingerprint(손금)" texture라고 명명하였다.

線形重合體의 主사슬에 mesogen 구조가 比較的 긴 flexible spacer에 의하여 연결되어 있거나, 비닐重合體의 결가지에 mesogen기가 긴 flexible spacer를 통하여 주사슬에 연결되어 있는 경우는 smectic 液晶을 이룬다. Smectic A 경우는 배향질서(S)가 0.8 $\sim$ 0.9까지도 되며, smectic layer에 기인한 lamellar구조 때문에 smectic A

와 C도 focal-conic texture를 보여 준다. 이 focal-conic texture의 모양은 이 액晶들이 만드는 layered structure에 직접 관련이 있다. 액晶과 유리의 interface에 타원형의 disclination line을 보여 주는 혼한 focal-conic texture도 試料의 두께가 얇아지면 fan-shaped focal-conic texture로 변해 타 원형을 찾아 볼 수 없게 된다. 덮개 유리를 움직이면 fan texture는 "pseudo-isotropic" texture로 변하는 경우가 종종 있다. 이는 分子層이 서로 필름면에 平行하게 되기 때문이며 갑자기 덮개 유리를 움직이기 쉬워진다. nematic 경우와는 달리 pseudo-isotropic smectic A 필름 경우는 덮개 유리를 움직여도 光學的 變化가 생기지 않는다.

分子軸이 기울어진 액晶狀中에는 smectic C가 가장 흔하며 "broken" fan texture나 "broken" focal-conic texture를 보여 준다. 때로는 nematic phase와 유사한 Schlieren texture를 보여 주지만 검은 선이 4개가 연결되어 있는 singularity만 관찰된다. Smectic C의 Schlieren texture는 smectic A의 pseudo-isotropic texture에 해당하며 分子層이 서로 필름면에 平行하다. Schlieren 모양은 분자축의 기울기(tilt direction)의 變化에 基因한다. 덮개 유리를 움직이면 기울기 방향의 flow alignment 때문에 光學的 영향을 크게 준다. 등방性 液體에서 smectic C로 변할 때는 smectic A로 변할 때와 같이 bâtonnet가 나타나나 nematic에서 smectic C로 변할 때는 우선 종선(縱線)이 있는 striated texture로 된 후 더 냉각시키면 schlieren texture로 변하는 경우도 있다. Smectic C를 加熱하면 直接 isotropic liquid로 될 수도 있고 또는 smectic A 및 nematic phase를 거쳐 isotropic liquid로 변하는 경우도 알려져 있다. 이와 같은 變化들을 低分子量 化合物에서는 特히 觀察할 수 있으나 重合體의 경우는 그리 分明치 못할 경우가 많으므로 세밀히 觀察하여야 한다. 기타의 smectic phase (B, E, D, F 등)는 드문 경우이며 重合體의 경우는 아직 알려지지 않았으므로 이들에 대한 說明은 略하기로 한다. 以上에서 말한 X-線 회절 모양 및 optical texture의 實例은 앞으로

液晶重合體를 分類하여 說明하는 位置에서 必要에 따라 보여 주겠다.

液晶의 상변화에 따른 熱力學的 data를 얻기 위하여는 DTA(differential thermal analysis)나 DSC(differential scanning calorimetry)法을 사용하며, 液晶 構造 分析을 위하여 IR, NMR 및 ESR 등의 分光學的인 方法도 使用하고 있다. 그러나 液晶狀의 種類에 따른 分光學的 response에 關하여는 더 研究가 必要하며 高分子物의 경우 초기 단계를 벗어나지 못하고 있다. 筆者는 現在 Italy의 Pisa大 Chiellini 교수팀 및 독일 Freiburg大의 Kothe 박사 연구진과 함께 液晶 高分子의 高溫 IR 및 spin labelling된 液晶 重合體의 ESR 연구를 行하고 있는바 그 結果에 대한 기대가 크다. 이 연구는 Massachusetts大의 Lenz 교수와 공동으로 行하고 있다.

또 한가지 자주 쓰이는 方法은 시료에 液晶狀이 이미 알려져 있거나 혹은 光學活性인 高分子有機化合物을 섞어 optical texture의 變化를 현미경으로 조사함으로써 그 重合體 液晶狀을 判別하는 實驗法이다²¹. 앞에서 말하였듯이 nematic phase에 光學活性인 化合物을 섞으면 cholestric으로 變한다든지 혹은 이미 그 液晶狀이 알려진 化合物과 isomorphous한지 觀察하여 判別하는 法이다. 實例은 後에 들겠다.

Stein 등²²이 많이 研究한 small angle light scattering 法은 現在까지 主로 結晶性 高分子 및 低分子量의 化合物, 특히 cholestric 液晶에 많이 利用되었으며 앞으로 高分子 化合物의 液晶狀研究에 많은 도움을 줄 수 있는 方法으로 그 應用이 주목되고 있다. 이 方法은 定性·定量的 兩面으로 使用 可能하다. 이 方法을 利用한 例도 後에 보여 주겠다.

液晶을 電場이나 磁場위에 놓고 위에서 말한 여러가지 方法으로 그 變化를 觀察함으로써 液晶 構造에 關하여 더 有益한 結果를 얻을 수도 있다. 液晶이 電場 및 磁場에 민감한 점을 工業 應用分野에서 널리 利用하고 있으나 高分子 液晶의 應用은 아직 눈에 띄이지 않고 있다. 물론 低分子量化合物에 比하여 점성도가 높아 外部場에 대한 response가 느린 不利한 點을 無視할 수

는 없다(本學會誌 다음 호에 계속).

REFERENCES

1. G. W. Gray and P. A. Winsor (Eds), "Liquid Crystals & Plastic crystals," Volume 1, John Wiley & Sons, Inc., London, 1974, page ix.
2. F. Reinitzer, *Monatsch. Chem.*, **9**, 421 (1898).
3. O. Lehmann, *Z. Kristallogy.*, **18**, 464 (1890).
4. O. Lehmann, *Z. phys. Chem.*, **4**, 462 (1889).
5. G. Friedel, *Ann. Phys. (Paris)*, **18**, 273 (1922).
6. P. J. Flory, *Proc. R. Soc., Ser. A*, **234**, 73 (1956)
7. E. A. Di Marzio, *J. Chem. Phys*, **35**, 658 (1961).
8. 이 내용의 review article로는 W. B. Black, In "Wholly Aromatic High-Modulus Fibers" (C. E. H. Bawn, ed.), MTP Int. Rev. Sci., Phys. Chem. Ser. 2, Macromol. Sci. Vol., Ch. 2, p. 34~122, Butterworth, London, 1975 및 G. B. Carter and V. T. J. Schenk, In "Ultra-High Modulus Organic Fibers" (I. M. Ward, ed.), Ch. 13. Halsted Press and Wiley, New York, 1975를 참조하기 바란다.
9. J. Hermans, *J. Colloid Sci.*, **17**, 638(1962).
10. 이분야의 문헌조사를 R. K. Mishra, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **29**, 201 (1975)에서 볼 수 있음.
11. K. R. Porter and M. A. Bouneville, "An Introduction to the Finestructure of Cells and Tissues," Lea & Febiger, Philadelphia, 1964.
12. Y. Bouligand, In "Liquid Crystalline Order in Polymers (A. Blumstein, ed.)," Academic Press, New York, 1978, pp. 261~297.
13. 이 분야에 관한 기초 지식은 다음과 같은 review article에서 얻을 수 있다.
A. Saupe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **7**, 97 (1968)
G. H. Brown and W. G. Shaw, *Chem Rev.*, **57**, 1049 (1957)
14. P. A. Egelstaff, "An Introduction to the Liquid State," Academic Press, 1967.
15. R. S. Stein and P. R. Wilson, *J. Appl. Phys.*, **33**, 1914 (1962)
16. 이 분야의 review로는 아래의 것들이 우수하다.
G. W. Gray, "Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals," Academic Press, New York, 1962.
H. Sackmann and D. Demus, *Mol. Cryst.*, **21**, 239 (1973).
17. L. V. Azaroff, *Mol Cryst. Liq. Cryst.*, **60**, 73 (1980).
18. A. de Vries, *Acta Cryst.*, **A. 25**, S. 135 (1969).
- 19.液晶의 optical texture는 아래의 책에서 여러 예를 천연색 사진으로 볼 수 있다.
D. Demus and L. Richter, "Textures of Liquid Crystals," Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
20. P. G. de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals," Oxford University Press, London, 1975.
21. J. S. Dave and R. A. Vora in Reference 1, pp. 153~174.
22. R. S. Stein, In "Structure and Properties of Polymer Films," R. W. Lenz and R. S. Stein, Ed., Plenum Press, New York, 1973.