

液晶 重合體 3. 메소젠기를 결가지에 갖고 있는 Thermotropic Liquid Crystal 重合體

(Liquid Crystal Polymers 3. Thermotropic Liquid Crystal Polymers with Mesogenic Side Groups)

陳 政 一*

1. 머리 말

液晶性を 보여주는 저분자량 有機化合物의 構造는 매우 다양하며, 그 구조와 液晶狀과의 상관관계는 정성적이나마 꽤 확립되었다고 말할 수 있다. 특히 thermotropic mesogen이 될 構造的要素는 지금까지 발간된 여러 단행본에서도 자세히 다루고 있다^{1,2}. 이들은 모두 소위 rigid rod형이며 동시에 polarity나 polarizability가 비등방성이라는 점에서 같다.

이와같은 메소젠기가 비교적 유연한 비닐 중합체나 기타 선형 중합체의 결가지에 결합하고 있을 때 이들 또한 液晶性を 보여줄지 하는 점과 메소젠기의 존재가 주사슬의 형태에 어떠한 영향을 미치는가 하는 점은 흥미있는 일이다. 아직 발표된 보문은 별로 눈에 띄이지 않으나 이와 같은 重合體로 만든 membrane의 특성도 많은 관심을 끌고있다.

메소젠 구조요소가 선형 비닐중합체의 결가지에 연결되어 있는 合成重合體의 液晶性에 關한 研究는 여러 연구진에 의하여 지난 10여년간 많이 진행되어 왔다^{3,4}. 아래에서 더 자세히 말하겠으나, 이와 같은 重合體의 液晶性은 결원자단(메소젠기)의 構造 및 주사슬과 메소젠기 사이에 다리 노릇을 하는 소위 flexible spacer의 길

이에 주로 依存한다. 重合體가 液晶性이기 위하여 母體 비닐 單位體가 반드시 液晶性일 必要가 없을 뿐만 아니라, 모체 비닐單位體의 液晶 構造가 그로부터 만든 重合體의 液晶 構造와 一致하지 않을 때도 많아 일률적으로 말하기 어렵다.

지금까지 발표된 예를 종합하면 液晶重合體를 얻기위하여 사용한 단위체로는 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르 및 아미드 유도체가 가장 많으며 스티렌 유도체도 많다. 이 單位體든지 構造와 그 液晶狀에 관하여는 Blumstein과 Hsu³, Shibayev와 Plate⁵의 review article을 참조하기 바라며 본고에서는 이들 單位體의 一般的 合成法과 重合體의 液晶性을 그 構造와 관련지어 주로 살펴보고자 한다.

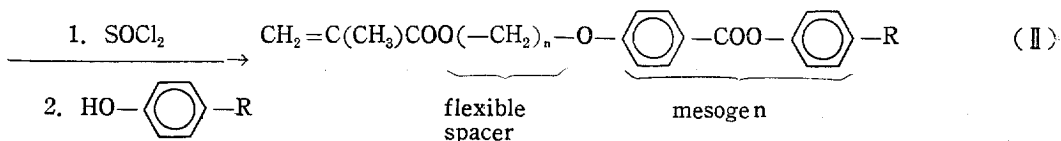
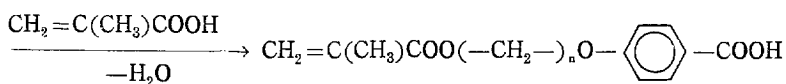
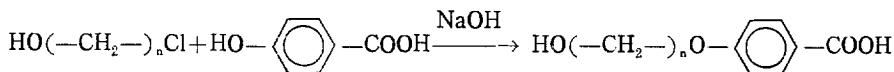
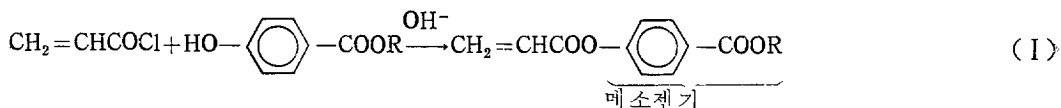
2. 單位體의 一般的 合成法

重合體에 液晶性を 부여하는 메소젠기는 벤조산 유도체, schiff base 유도체 및 콜로스테롤 유도체가 주종을 이루며, flexible spacer는 꼭 필요한 것은 아니다.

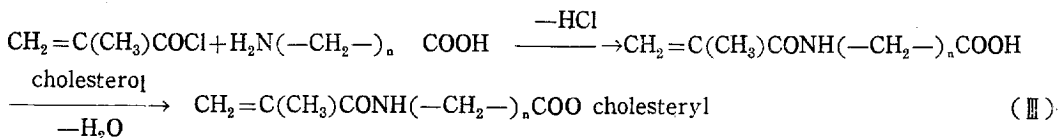
벤조산에스테르 메소젠기를 아크릴산이나 메타크릴산에 직접 결합시키고자 할 때는 아래(I)와 같이 Schotten-Baumann 반응을 사용한다³. R은 주로 페닐 유도체이다.

아크릴산 부분과 메소젠기 사이에 flexible spacer를 넣고 싶을 때는 다음(II)과 같은반응 단계를 밟아 합성할 수 있다⁶.

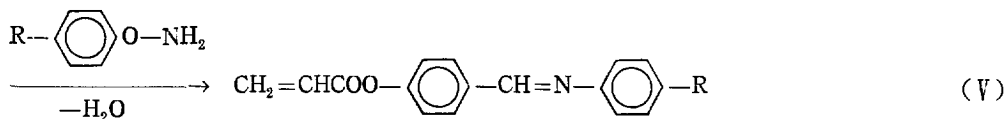
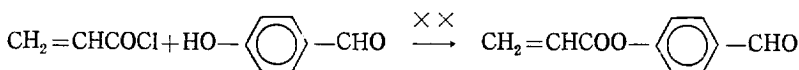
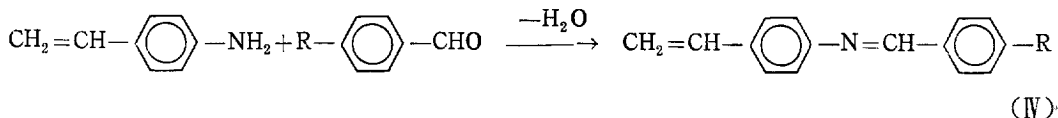
* 고려대학교, 화학과(Jin, Jung-Il, Chemistry Department, Korea University, Seoul 132, Korea)



유사한 구조를 갖고 있는 아크릴아미드의 유도체는 아래 (Ⅲ)와 같이 만들 수 있다⁷.



스티렌이나 아크릴산의 Schiff base는 식 IV 및 V와 같이 합성할 수 있다^{8,9}



이상에서 보여준 몇가지 대표적인 合成法만 보더라도 構造 變化의 可能性이 매우 큼을 알 수 있으며, 지금까지 研究·報告된 液晶重合體 중 이 비닐 단위체로 만든 重合體들이 가장 큰 부분을 차지하고 있으리라 믿어진다.

물론 선형중합체를 만든후 적당한方法으로 메소제기를 결사슬에 결합시킬 수도 있으나 현재까지 이 방법은 자주 사용하고 있지 않다.

3. 液晶狀態에서의 分子 秩序

Herz 등¹⁰은 1963년에 sodium styrlundecanoate를 소량의 디비닐벤젠과 共重合시켜 비누가 보여주는 分子 秩序(molecular order)를 三次元 分子 구조에 영구적으로 고정시킬 수 있었다. 이때

비누상(soap phase)은 다리결합때문에 큰熱力學的 안정성을 보여주었다. 이 重合體야말로 分子組織(molecular organization)을 다리결합에 依하여 固定시킨 合成重合體의 첫 예이며, 이와 같은 種類의 重合體를 종종 “固體 液晶(solid liquid crystal)”이라 부른다. 물론 이렇게 부르는 것이 적당한지는 의문의 여지가 있다.

더 最近에 strzelecki 등^{9,11,12}은 여러 mesomorphic monomer를 다리결합체 (cross-linking agent)와 共重合시켜 單位體가 보여주는 液晶狀을 그대로 유지하고 있는 重合體를 얻을 수 있었다.

그러나 單位體 자체가 液晶을 만들 수 있거나 또 다시 결합을 하고 있는 삼차원 그물구조를

만들어야만 液晶重合體를 얻을 수 있는 것은 결코 아니다. 결사슬에 있는 메소젠기가 쉽게 편국화될 수 있고 알맞게 배향된 이중극자라면 이웃 원자단간에 센 압력이 작용하여 중합체가 만들어진 후에도 分子間 및 分子內 秩序를 이룰 수 있어 液晶量合體 性質을 보여준다. 물론 熱에너지가 결 메소젠기간의 引力을 증가한다면 液晶은 파괴되거나 만들어지지 못할 것이다.

첫 글에서 지적한 바와 같이 液晶狀內的 分子秩序는 分子內 秩序(intramolecular order) 및 分子間 秩序(inter-molecular order)를 살펴봄으로써 分子配向에 관한 지식을 얻을 수 있다.

Tsvetkov 등¹³⁻¹⁵은 긴 알킬기를 결가지로 갖고 있는 重合體와 두 벤젠고리가 에스테르 결합하고 있는 메소젠기를 결사슬에 갖고 있는 重合體의 溶液 性質을 研究한 바 있으며, 前者의 경우는 결알킬기간의 相互作用을 주로 분산력(dispersion force)에 依하나 後者는 誘導(induction) 및 쌍극자의 힘에 依함을 밝혔다. 이들은 복굴절성, 확산 및 침강, Kerr 효과, 본성 점성도 및 빛 산란성등을 함께 조사하여 이들 重合體 사슬의 형태를 연구하였다.

p-*n*-alkyloxybenzoic acid의 *p*-phenylmethacrylic ester 重合體의 경우 결 원자단의 질서가 있음을 알았고, polarizability의 비등방성이 앞 글에서 다른 芳香族 폴리아미드의 光學 非等方性과 맞먹음을 觀察하였다^{13,15}. 다른 유연한 중합체에 비하여 이들은 주 골격 방향으로의 쌍극자 모멘트가 훨씬 컸으며, 이는 高度의 쌍극자 배향이 존재함을 암시해 주는 것이다.

以上과 같은 分子內 秩序에 比하여 分子間 秩序는 더 많은 重合體에 대하여 발표되었고, 편의상 이들이 갖고 있는 결메소젠기의 종류에 따라 분류하여 고찰하겠다.

3.1 긴 파라핀기를 결가지에 갖고 있는 중합체

올레산비닐이 液晶 單位體로 研究된 첫 예이며, 이 단위체는 $-32^{\circ} \sim -18^{\circ}\text{C}$ 사이에 네마틱 상태로 존재한다. 이 化合物을 단독 중합시키면 지방(fat)과 유사한 중합체가 얻어지며 $34 \sim 38^{\circ}\text{C}$

에서 녹는다. 實驗的 증거는 충분치 않으나 Amerik 등은 이 重合體가 液晶性이라 말하고 있다¹⁶. 이에 반하여 세틸비닐 에테르는 스멕틱형의 액정을 만드는 단위체이나 그 重合體인 poly(cetylvinyl ether)는 液晶性을 보여주지 않는다¹⁷.

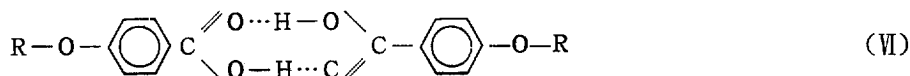
긴 알킬기를 결가지에 所有하고 있는 다른 種類의 重合體인 poly(*n*-alkyl acrylates), poly(*n*-alkyl methacrylates) 및 poly(*n*-alkyl vinyl-ester) 등은 X-선과 중성자 회절 연구에 의하면 두 종류의 間격(spacing)을 보여준다⁵. 하나는 결가지의 길이에 무관하며 대략 $-4 \sim 5\text{\AA}$ 에 해당하는 wide angle spacing (d')이고, 두번째 것은 알킬기의 길이에 따라 변하는 small angle spacing (d'')이다. 따라서 전자는 결 알킬기간의 거리를 후자는 重合體 주 골격간의 거리를 나타낸다.

Platé와 shifaev⁵에 의하면 $d'' = d_0 + an$ 으로 表示할 수 있으며, 여기서 d_0 는 重合體 골격의 지름이고 a 는 결가지가 CH_2 당 增加되는 길이($0.98 \sim 1.76$), n 은 메틸렌기의 개수이다. d' 나 d'' 는 물론 주사슬의 flexibility 및 결가지 결합 부위의 c-c 회전 자유도에 크게 의존한다. 실험적으로 구한 d'' 의 값은 중합체 골격이 결사슬 길이와 대략 같은 거리에 층을 이루고 있는 모델과 일치한다. 따라서 이들 重合體는 不規則 코일형 주 골격이 屬해 있는 lamellar plane에 수직한 방향으로 결 원자단이 단층을 이루고 있는 스멕틱 층 배열을 하고 있다고 볼 수 있다.

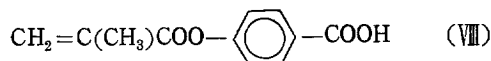
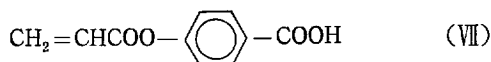
알킬기가 견고하고 극성인 작용기나 원자단을 통하여 주사슬에 결합된 중합체의 경우는 그 液晶 構造가 分明치 않다. *p*-*n*-alkoxy benzoic acid의 poly(*p*-phenyl methacrylic ester) 및 poly(*n*-alkylmaleimide)가 이 部類에 속한다. 이들 경우는 d'' 와 a 가 비정상적으로 큰 값을 가지며, 결가지 길이를 훨씬 증가한다. 이들은 주 골격을 포함하고 있는 lamellar 층 사이에 결 가지가 이중층(double layer)을 이루고 있으며, 이 이중층이 어느 정도 기울어져 있는 構造를 상상할 수 있으나 확실치 못하다.

3.2 비등방성이며 견고한 메소젠기를 결가지에 갖고 있는 중합체

p,n-propyloxy benzoic acid와 같은 *p,n*-알콕시벤조산은 아래(VI)와 같이 고리형 二合體(dimer)를 形成할 수 있어 thermotropic 液晶性을 보여 준다¹⁸. 이 構造는 同一 平面上에 六角形 고리가 연속으로 되어 있어 分子의 견고성이나 비등방성을 늘려주므로 液晶性을 보여준다 고 생각된다.



벤조산 구조를 결가지에 갖고 있는 비닐 중합체로는 acryloyloxybenzoic acid(VII)와 methacryloyloxybenzoic acid(VIII)의 중합체가 가장 많이 연구되었다.¹⁹



이 두 單位體는 各各 201° 및 182°C에서 녹으며 液晶은 만들지 못한다. 그러나 Blumstein 등¹⁹의 연구에 의하면 이들을 重合시키면 자발적으

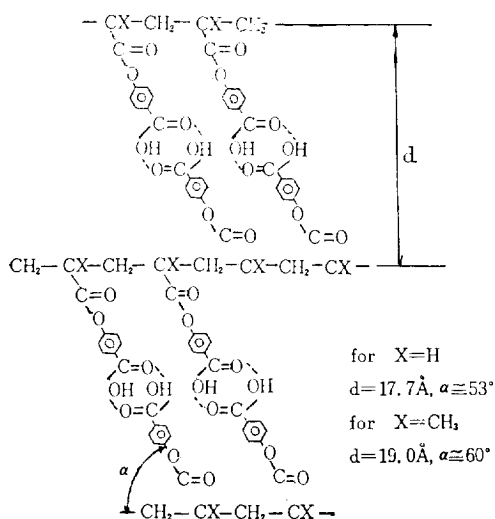


Figure 1. Disposition of benzoic acid moieties in smectic phases of alkoxybenzoic acids in polymers.

로 增構造(layered structure) (Fig. 1)를 하고 있으므로 主骨格은 lamella 평면에 위치하고 있다. 芳香族 메소젠기는 서로 平行하게 배향하고 있으나, 라멜라 평면에 50~60°의 각을 이루고 기울어 있다.

이들 重合體의 상변화를 세밀히 조사한 바 Fig. 2에서 실선으로 나타낸 변화는 관찰할 수 있었으나 점선으로 표시한 변화는 관찰할 수 없었다.

또한 폴리(아크릴옥시벤조산)의 카르복실기를

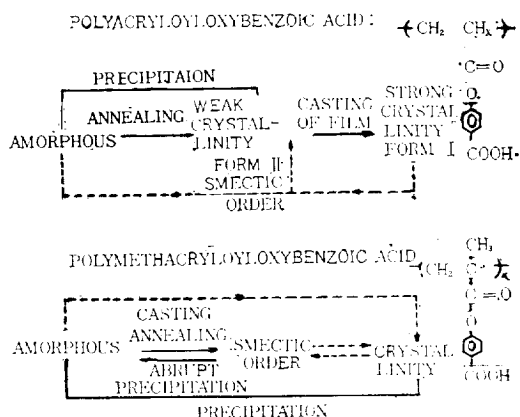
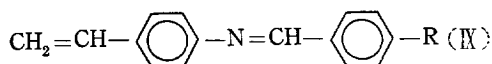


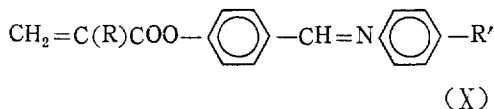
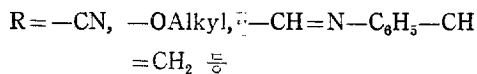
Figure 2. Phase transformations of poly(acryloyloxybenzoic acid) and poly(methacryloyloxybenzoic acid).

메틸화시키니 重合體의 結晶度가 급격히 감소했을 뿐 아니라 液晶性도 完全히 잃었다. 메틸화하지 않은 모체 중합체의 결정도는 40%이었다¹⁹.

이들이 發見한 또하나의 興味있는 事實은 이 重合體들이 smectic 液晶性이나 結晶性을 갖기 위하여 꼭 立體 規則性을 요하지 않으며 어택틱 중합체라도 카르복실기의 강한 相互 作用때문에 結晶性 및 液晶性을 가질 수 있다는 점이다.

Schiff base 유도체를 메소젠기로 결가지에 갖고 있는 液晶重合體에 關한 연구도 많이 發表되었으며 이들을 만들기 위하여 사용한 單位體의 일반식은 다음 (IX와 X)과 같다⁸.

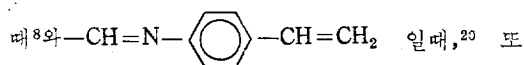




R=H나 CH₃; R'=-H, OAlkyl, -COOH, -CH=CHCOOAlkyl, -OCOCH=CH₂, 등.

지금까지 單位體의 경우는 50여종 이상의 化合物에 관하여 상변화에 관한 연구가 발표되었으며, 重合體의 경우도 20여종을 넘는다. 이처럼 schiff base 유도체인 중합체에 관한 연구가 많았던 것은 低分子量 有機化合物 液晶中 schiff base가 많이 연구된 것에 그 이유가 있는 것 같다.

이 單位體들은 一般的으로 네마틱 혹은 스멕틱 액정상을 보여 준다. 위 (IX)의 R=-CN일



(X)의 R=-N=CH-C₆H₅OCOCH=CH₂ 일때¹¹ 그 重合體는 네마틱 液晶狀을 기타 重合體는 주로 스멕틱상을 나타낸다.

重合體의 構造와 그 液晶性を 定性的으로 관련지어 볼 때, 대체적으로 말단기간의 상호 작용이 강하고 이웃 분자간의 측면 방향 인력이 작을 때는 네마틱상을 만드나, 이와 반대의 경우는 스멕틱상을 만드는 것 같다. 重合體의 액정구조가 분명치 않은 경우도 있다. 한 예로 Clough와 Blumstein²¹은 (IX)에서 R=-OC₄H₉인 중합체의 X-선 회절 (Fig. 3)을 조사해 보니 네마틱 구조도 아닌 두 液晶狀의 中間 程度의 分子秩序를 갖고 있음을 알았다.

(IX)과 (X)의 R이 긴 paraffin 사슬일 때는 그 중합체가 층구조를 만들기 쉽게하여 스멕틱 액정상을 만들게 한다^{8, 22, 23}.

아래 (XI)와 같은 di-(N-p-acryloxy benzylidene) hydrazine 단위체나 중합체는 두개의 강한 transverse dipole의 존재에도 불구하고 스멕틱이 아니고 네마틱형 액정상을 만드는데¹¹, 이는 N-N 히드라진 결합 주위로 자유 회전이 용이하여 결 메소제기의 견고성을 감소하기 때문인

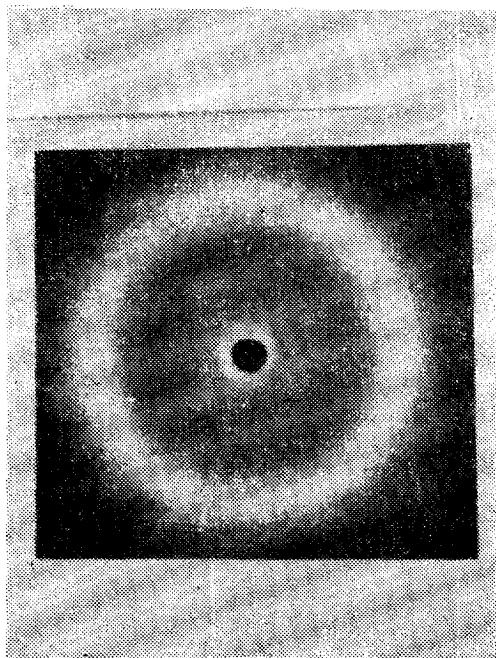
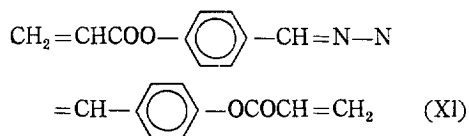


Figure 3. X-ray diffraction from poly(N-p-butoxybenzylidene-p-aminostyrene).

것 같다.



위의 경우는 구조로부터 액정상을 쉽게 예측할 수 없음을 보여주는 좋은 예이다. 단위체나 중합체의 기하학적 구조, 구조 요소의 편극성, 결 메소제기의 쌍극성 상호 작용(종 및 횡적 방향으로) 등을 정량적으로 추정하기 힘들기 때문에 액정의 구조를 예측하기 어렵다.

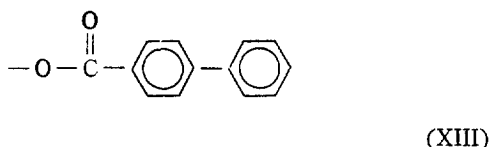
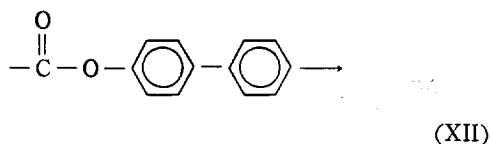
Schiff base 다음으로 벤조산에스테르 메소제기를 결가지에 갖고 있는 아크릴산 에스테르 중합체의 액정성이 많이 연구되었다. Magagnini 등²⁴은 결 메소제기의 기하구조, 견고성 및 비등방성등을 變化시켜 p-biphenyl acrylate, p-biphenyl methacrylate, p-phenylbenzyl acrylate, p-benzylphenyl acrylate 및 p-cyclohexylphenyl acrylate 등의 單位體 및 重合體의 液晶性を 조사하였다.

놀랍게도 이 單位體는 모두 液晶狀을 형성하지 않았고, 重合體도 poly(p-biphenyl acrylate)

와 poly(*p*-cyclohexylphenyl acrylate)만이 스펙
 텍 액정상을 보여 주었을 뿐 다른 重合體는 液
 晶性을 갖고 있지 않았다. 위의 두 重合體의 X-
 선 분석에 의하면 결 메소 젠기는 이중층을 이
 루고 있으며, 층평면에 위치하고 있는 주골격에
 수직한 방향으로 배향하고 있다. (Fig. 4).²⁵

이들이 관찰한 또 한가지 흥미있는 사실은 결
 메소젠기의 에스테르 결합 순서가 바뀐(XII→
 XIII) 폴리 (*p*-페닐 벤조산 비닐)은 액정성을 갖
 지 않는다는 점이다.

그 이유를 정확히 설명하기는 어려우나, 後者
 의 경우 주사슬에 —O—를 통하여 메소젠기가



결합하기 때문에 유연성이 증가하여 인접 메소
 젠기간의 상호 인력이 감소하기 때문인 것 같다
 지금까지 다른 重合體는 결 메소젠기가 주사

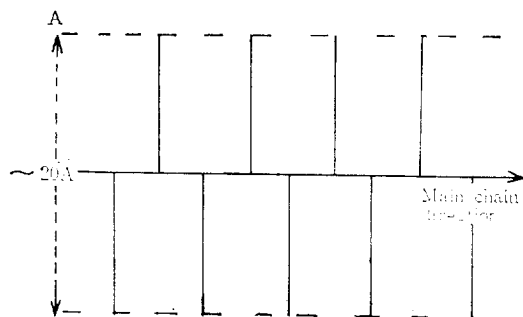


Figure 4. Schematic presentation of double
 layered smectic phase of poly(*p*-
 biphenyl acrylate).

슬에 직접 혹은 에스테르기를 통하여 결합하고
 있는 構造를 갖고 있으나 주 사슬과 메소젠기
 사이에 소위 flexible spacer가 존재하는 重合體
 도 液晶性을 보여줌이 잘 알려져 있다.

Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 메소젠기가
 직접 중합체사슬에 결합하고 있으면 메소젠기 가
 정돈하기에 제한을 받아 액정을 만들기 힘드나
 그 사이에 flexible spacer가 있으면 이와 같은
 제한이 완화되어 액정을 만들기 쉬워진다⁶.

Finkelmann 등⁶은 아래(XIV)와 같은 구조를
 갖고 있는 일련의 重合體를 合成하여 상변화 및

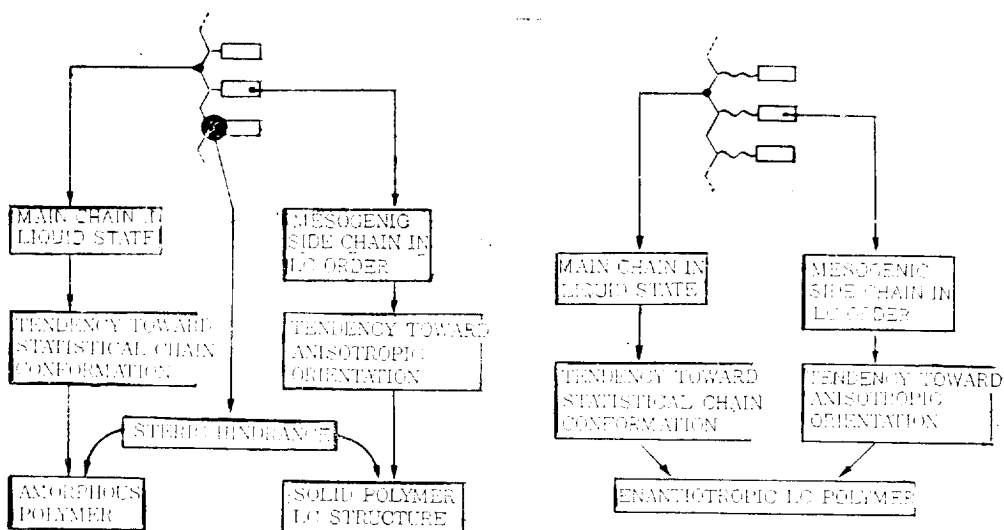


Figure 5. Liquid crystalline order formation in polymers with mesogenic side groups attached directly (left) or through spacers (right) to the main chain.

액정 상태를 조사하였던 바 R이 짧을 때(예컨대 $-\text{CH}_3$)는 네마틱, R이 길 때는 스멕틱액정상을 관찰하였다.

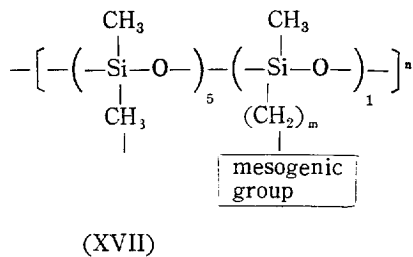
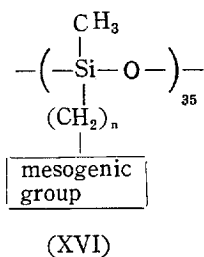
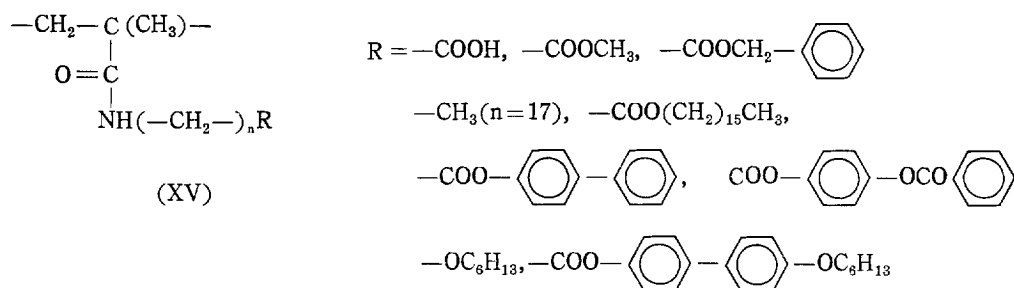
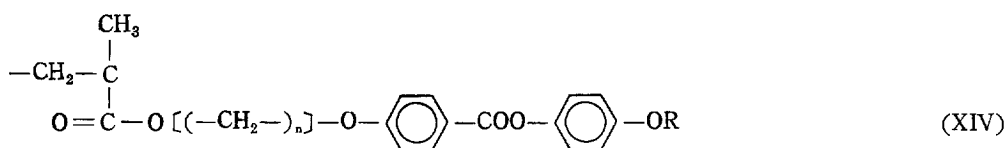
R이 $-\text{C}_6\text{H}_5\text{OR}$ 인 디페닐 유도체에서도 같은 경향을 관찰하였다. 이로부터 메소젠기와 같은 구조를 갖고 있는 低分子量的 액정상과 類似性을 찾을 수 있다. Frenzel과 Rehage²⁶는 R이 $-\text{CH}_3$ 인 중합체의 PVT 관계를 실험적으로 조사하여 nematic $\rightarrow$ isotropic transition이 일차변화임을 밝혔다.

Schibaev 등²⁷은 최근에 여러 폴리메타크릴아

미드 유도체(XV)를 조사하였던 바 마지막 두 중합체만 스멕틱 액정상을 보여 주었을 뿐 나머지는 액정 중합체가 아니었다.

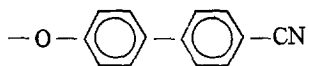
폴리(아크릴산 *p*-비페닐)경우와 달리 이 경우는 비페닐 에스테르가 액정성을 보여주지 않은 것은 매우 대조적이다.

Aguilera 등²⁸은 폴리실록산 주사슬에 메소젠기를 결 가지에 부착시켜 유리전이 온도(T_g)가 매우 낮은, 液晶重合體를 만들 수 있었다. 이들 중에는 T_g 가 실온보다 낮아 실온에서 이미 液晶狀態로 존재하는 組成을 아래에서 볼 수 있다.



type	mesogenic group	n	phase transition(°C)
XV	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	3	g32s117i
XVI	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	5	g16s152i
XVI	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	5	g43s83n99i

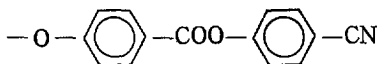
XVII



5

g-48s25i

XVII



5

g-15s44i

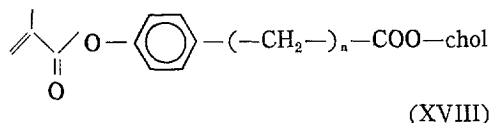
위에 준 data에서 g는 유리전이온도(Tg), s는 스멕틱상, n은 네마틱상, i는 등방성 액체로 변하는 온도를 나타낸다. 한 예로 g32s117i는 Tg가 32°C이며, Tg 이상에서 117°C까지는 스멕틱상으로 존재하고 117°C에서 등방성 액체가 됨을 뜻한다. 室温에서 液晶인 低分子量 有機化合物의 광범위한 應用을 生覺할 때, 이와 같이 室温에서 液晶인 重合體의 實用性은 많은 관심을 끌고 있다.

低分子量 cholesterol 誘導體 液晶들이 가장 넓게 실용화되고 있음에 비추어 콜레스테롤 혹은 콜레스타릴 에스테르 결기를 갖고 있는 선형 중합체의 液晶性도 많은 관심을 끌고 있다. 콜레스테롤 자체는 等方性이며, 히드록실기를 적당한 치환기로 바꿀 때만 液晶性을 보여준다.

콜레스테롤 원자단을 갖고 있는 비닐 단위체로는 cholesteryl acrylate, cholestanyl acrylate, 메타크릴산 및 메타크릴아미드의 유도체들을 들 수 있다⁸. Cholesteryl acrylate의 液晶構造 및

한 되어 존재하며 결 원자단은 대체로 이 평면에 수직인 배향을 하고 있는 층구조를 이루고 있다. (Fig. 6). 콜레스테롤 원자단이 flexible spacer를 통하거나 벤조산 구조를 거쳐 아크릴산이나 아크릴 아마이드 구조에 결합되어 있는 중합체도 스멕틱 액정상을 이룸이 밝혀졌다⁷. 이들이 모두 콜레스테릭 액정을 만들지 않고 스멕틱 구조를 만드는 흥미로운 점이다.

이상하게도 아래 (XVIII) 구조의 n이 2와 12인 단위체를 1:1 비로 공중합시키면 콜레스테릭 액정중합체가 얻어진다. 이 공중합체는 결과지에 콜레스테롤기를 갖고 있는 첫 enantiotropic cholesteric 중합체이다⁶.



4. 메소젠 결 원자단을 갖고 있는 중합체의 다른 성질

위에서 말한 重合體에 關한 研究 結果로 결 원자단(메소젠기)이 nematic, smectic, 혹은 cholesteric 조직을 갖고 있는 새로운 重合體를 合成할 수 있게 되었다. 이 重合體들은 종종 高度의 分子內 및 分子間 秩序를 갖고 있어, 分子 秩序度가 매우 높은 生高分子과 그렇지 못한 兒타 合成 重合體사이에 교량적인 위치를 차지하고 있다. 종합적으로 말하면, 이 部類의 重合體가 보여주는 性質은 결원자단(메소젠기)의 種類, 幾何學의 構造, 견고성, 편극성 및 극성에 주로 依存한다. 이들 重合體에서는 결 메소젠기가 전체 중합체의 극소적인 배향을 결정하며, 動力學 및 平衡의 性質을 左右함이 다른 重合體들과 크게 다른 점이다.

Anzinger 등³²은 폴리펩티드 결 사슬에 몇 가지 메소젠기를 부착시켜 폴리펩티드 주사슬의 형태를 IR 및 circular dichroism을 측정하여 조

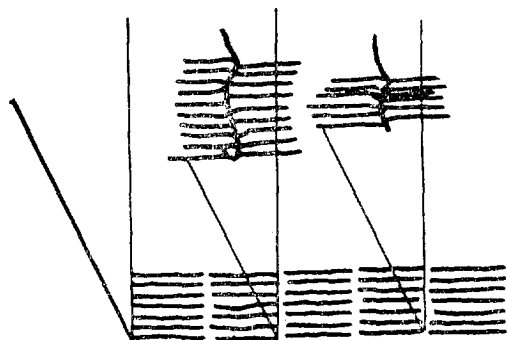


Figure 6. Smectic organization of poly(cholesteryl acrylate) and poly(cholesteryl methacrylate).

상변화에 대하여는 상이한 報告들이 발효되어 있으나^{29,30} 그 液晶狀이 콜레스테릭한 것에는 틀림없는 것 같다.

Blumstein 등³¹에 의하면 cholesteryl acrylate와 cholesteryl methacrylate의 단독 중합체는 스멕틱 A상으로, 중합체 주사슬은 한 평면에 국

사하였던 바 메소젠기의 존재를 말미암아 주사슬의 형태가 크게 바뀔을 관찰하였다.

아직 결론적으로 말하기는 어려우나 위에서 조금 언급하였듯이, 지금까지 발표된 몇 예에 의하면 液晶重合體에서는 tacticity 조차 超分子 및 結晶 構造에 큰 影響을 미치지 못하는 것 같다.

5, 19, 33, 34

또 이 重合體들의 物性은 配向된 domain의 크기 構造上的 非等方性, domain간에 作用하는 引力의 세기에 주로 의존한다. 긴 파라핀기를 결가지에 갖고 있는 중합체의 경우를 제외하고는⁵ 이 重合體들의 기계적 성질 및 투전성 등에 관한 연구는 아직 별로 눈에 띄이지 않으며 앞으로 이分野의 研究가 크게 기대된다. 또한 이들 重合體로 만든 membrane의 선택적 투과성에 관한 연구는 생고분자막의 행동에 관한 이해 증진 및 model로서 관심을 끌기 시작하고 있다.

Liebert와 Strzelecki¹¹ 및 Clough 등³⁵은 네마틱 단위체를 磁場중에서 重合시켜 비등방성 重合體를 얻을 수 있었을 뿐 아니라 이와 같이 얻은 重合體의 열팽창성도 비등방성임을 알았다³⁵. 문제는 이들 重合體가 경우에 따라 점성도와 Tg가 높고 溶解度가 나빠 機械 및 점탄성적 성질에 관한 연구나 morphology 조사가 그리 쉽지 않은 데 있다. 그러나 적당한 조건하에서 이들 중합체가 고도의 분자 질서를 갖게 만들 수 있음이 분명하며, 따라서 용액이나 용융 상태로부터 분자 사슬이 크게 배향된 필름이나 섬유 등의 제조가 가능하다고 보며 앞으로 새로운 재료의 개발이라는 관점에서 더욱 많은 사람들의 관심을 끌것에 예상된다.

REFERENCE

1. G.W. Gray and P.A. Winsor (Eds.), "Liquid Crystals & Plastic Crystals," Volume 1 and 2, John Wiley & Sons, Inc., London 1974.
2. G.R. Luckhurst and G.W. Gray (Eds.), "The Molecular Physics of Liquid Crystals", Academic Press, New York, 1979.
3. A. Blumstein and E.C. Hsu, In "Liquid

Crystalline Order in Polymers (A. Blumstein ed.)", Academic Press, New York, 1978, pp. 105~140.

4. A. Blumstein (Ed.), "Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media," ACS Symposium Series 74, American Chemical Society, Washington, D.C., 1978.
5. N.A. Platé and V. P. Schibaev, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **8**, 117 (1974).
6. H. Finkelmann, H. Ringsdorf, W. Siol, and J. H. Wendorff, Reference 4, p. 27.
7. V.P. Shibaev, J.S. Fredizon, and N.A. Platé *Dokl Akad. Nauk SSSR*, **227**, 1412 (1976).
8. E. C. Hsu and A. Blumstein, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 129 (1977).
9. L. Strzelecki, L. Liébert, and P. Keller, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, P. 2750 (1975).
10. J. Herz, F. Reiss-Husson, P. Rempp, and V. Luzzati, *J. Polym. Sci.*, **4**, 1275(1963).
11. L. Strzelecki and L. Liébert, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, p. 597 (1973); *ibid* p. 605 (1973).
12. Y. Bouligand, P.E. Cladis, L. Liébert, and L. Strzelecki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **25**, 233 (1974).
13. V.N. Tsvetkov, *Vysokomol. Soedin.*, **7**, 1468 (1965); *ibid*, **11**, 132 (1969).
14. V.N. Tsvetkov et al., *Vysokomol. Soedin.*, **A-14**, 67(1972); *ibid*, **A-15**, 22270(1973).
15. V.N. Tsvetkov et al., *Europ. Polym. J.*, **9**, 481 (1973).
16. Y. B. Amerik and B.A. Krentsel, *J. Polym. Sci.*, **C-16**, 1383 (1967).
17. G. Hardy, K. Nyitrai, F. Cser, G. Cselik and J. Nagy, *Europ. Polym. J.*, **5**, 133 (1969).
18. G. W. Gray, "Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals," Academic Press, New York, 1962.

19. A. Blumstein *et al.*, *Macromolecules*, **9**, 243 (1976).
20. E.C. Hsu, L.K. Lim, R.B. Blumstein, and A. Blumstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **33**, 35 (1976).
21. S.B. Clough and A. Blumstein, pp. 1~20 of Reference 4.
22. C.M. Paleos, T.M. Laronge, and M.M. Labes, *Chem. Comm.*, p. 1115 (1968).
23. E. Perplies, H. Ringsdorf, and J. H. Wendorff, *Makromol. Chem.*, **175**, 553 (1974).
24. P. L. Magagnini *et al.*, *Europ. Polym. J.*, **10**, 585 (1974),
25. B. A. Newman, V. Frosini, and P.L. Magagnini, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 87 (1975).
26. J. Frenzel and G. Rehage, *Makromol. Chem* **180**, 2269 (1979).
27. V. P. Sohibaev *et al.*, *Europ. Polym. J.*, **16**, 277 (1980).
28. C. Aguilera, H. Ringsdorf, A. Schneller and R. Zentel, IUPAC, Macro Florence (Italy), 1980. Preprints, **3**, 306.
29. G. Hardy, K. Nyitrai, and F. Cser, Preprint, IUPAC, *Int. Symp. Macromol. Chem.*, Budapest, **4**, 121 (1969).
30. W. J. Toth and A. V. Tobolsky, *J. Polym Sci.*, **B-8**, 289 (1970).
31. A. Blumstein *et al.*, pp. 56~70 of Reference 4.
32. H. Anzinger, J. Schmitt, and M. Mutter, IUPAC, Macro Florence (Italy), 1980, Preprints, **2**, 527; J.-I. Jin, *Polymer (Korea)*, **5(1)**, 60 (1980).
33. H. Saeki, K. Iimura, and M. Takeda, *Polym. J.*, **3**, 414 (1972).
34. G. Ceccarelli, V. Frosini, P.L. Magagnini, and B.A. Newman, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ect.*, **13**, 109 (1975)
35. S.B. Clough, A. Blumstein, and E.C. Hsu, *Macromolecules*, **9**, 123 (1976).