

# 이량체액정의 PVT측정과 상전이 거동

남 수 용 · 강 봉 근\*

부경대학교 인쇄공학과, 부산 608-739

\* 부산전문대학 인쇄출판학과, 부산 616-737

(1996년 2월 1일 받음, 1996년 5월 18일 최종수정본 받음)

## PVT Measurement and Phase Transition Behavior of Dimer Liquid Crystals

*Su-Yong Nam*

Dept. of Graphic Arts Engineering, Pukyong National University,  
Pusan 608-739

\* Dept. of Printing & Publishing, Pusan Junior College, Pusan 616-737

(Received 1 February 1996, in final form 18 May 1996)

### Abstract

The PVT (pressure-volume-temperature) relation of main-chain dimer liquid crystals having structures such as  $\alpha, \omega$ -bis[(4,4'-cyanobiphenyl) oxy] alkane (CBA-n with  $n=9, 10$ ) were studied. These dimer liquid crystals are known to form an enantiotropic nematic mesophase.

In this work, we have determined the volume change as a function of temperature and pressure by using a GNOMIX PVT apparatus. In the V-T curves obtained from isobaric measurements on various pressures, volume changes were observed at the nematic-isotropic and nematic-crystal phase transitions. The volume changes at the transition exhibit slight odd-even effect with respect to the number of methylene unit  $n$ .

The values of the  $(\Delta S_{tr})_v$  obtained at the NI transition for CBA-9 and -10 were 6.9 and 12.6 J/mol · K. The values of  $(\Delta S_{CN})_v$  for the CN transition were estimated on the basis of DSC (differential scanning calorimetry) data: 58.8 (CBA-9) and 65.3 J/mol · K (CBA-10). For both transition, it was found that the correction about the volume change is significant, ranging from 40 to 60% of the total transition entropy observed under constant pressure.

## 1. 서 론

일반적으로 저분자액정(단량체액정)에서 mesogen기 말단에 결합되어져 있는 spacer는 액정상상의 열안정화에 중요한 역할을 하고 있다는 것이 잘 알려져 있다.<sup>1)</sup> 그리고 nematic-isotropic 상전이 온도( $T_{NI}$ ) 및 전이에 따른 열역학량은 spacer의 탄소수에 따라서 약한 우기효과(odd-even effect)를 나타낸다. 2개의 rigid mesogen을 soft spacer로 연결한 이량체액정(dimer liquid crystal) 및 주쇄형고분자(main-chain type polymer) 액정은 단량체 (monomer)액정에 비해 더욱 명확한 우기효과<sup>2, 4)</sup>를 나타낸다.(Fig. 1 참조)

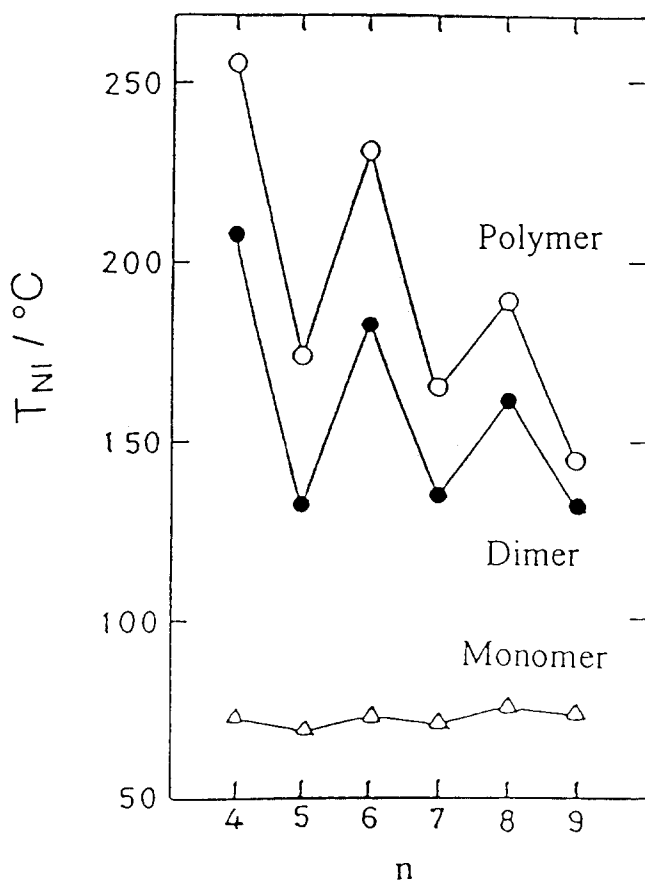


Fig. 1 Phase transition temperatures  $T_{NI}$  of monomer, dimer and polymer liquid crystals plotted against the number of methylene unit  $n$ .

Spacer의 가장 간단한 것으로서는  $-O(CH_2)_nO-$ 와 같은 ether type이 있다. 이 계에서는 양단 mesogen의 배향 질서도(order parameter)는 methylene 기수  $n$ 이 홀수인가 짝수인가 따라서 큰 차이를 나타낸다는 것이 잘 알려져 있다.<sup>5)</sup>

이것은 mesogen의 배향질서의 변화와 더불어 spacer conformation도 크게 변한다는 것을 시사하고 있다.<sup>6,9)</sup> 이러한 점에 있어서 이량체 액정과 주쇄형 고분자 액정은 단량체 액정과는 조금 다르다. 각종 nematic액정에 대해서  $^2H$ -NMR 측정 결과를 이용하여 spacer conformation 해석을 행하고 있다.<sup>10,15)</sup> 이들의 결과는 spectra simulation에 사용하는 이론 model에도 조금 의존하지만 거의 대부분의 경우 soft spacer는 nematic 상태에서는 비교적 늘어난 conformation을 취하고 있다고 한다. 본 연구에서는 주쇄형 액정의 상전이에 따른 열역학적 특성을 검토하기 위해서 고분자 액정의 model 화합물인 이량체액정  $NC\phi O(CH_2)_nO\phi CN$  (CBA- $n$ ,  $n=9,10$ )을 이용하여 일정한 체적에서 전이 entropy변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다.

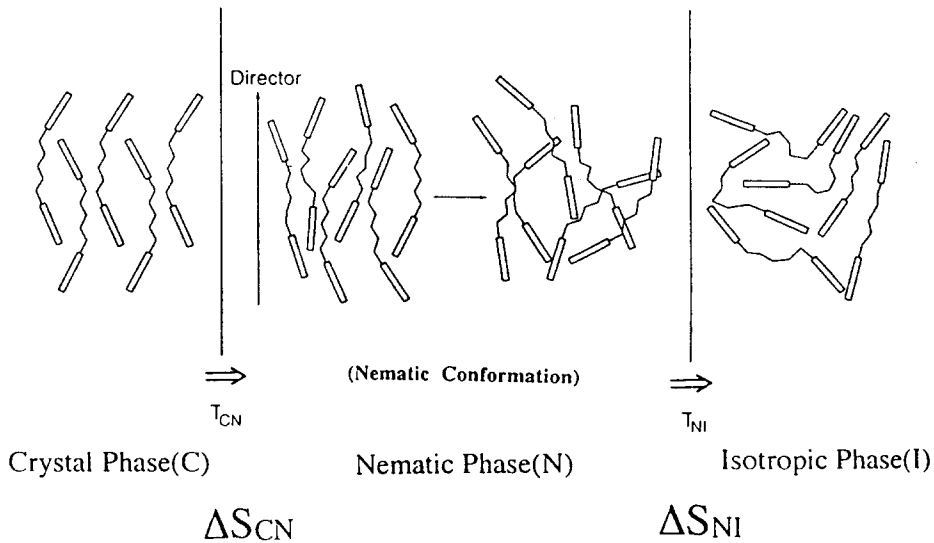


Fig. 2 Schematic representation of the crystal-nematic and nematic-isotropic transition and the corresponding entropy changes

체적변화에 따른 entropy는 다음과 같은 식으로 구하였다.<sup>16)</sup>

$$\Delta S_V = \gamma \Delta V_{tr} = (\alpha / \beta) \Delta V_{tr} \quad (1)$$

여기서  $\alpha = (\partial \ln V_{SP} / \partial T)_P$   
 $\beta = -(\partial \ln V_{SP} / \partial P)_T$

$\gamma$ 는 온도-압력계수,  $\Delta V_{tr}$ 은 전이점에 있어서 체적변화,  $\alpha$ 는 일정한 압력에서의 열팽창계수,  $\beta$ 는 등온압축율이다. 그리고 아래첨자 tr은 crystal-nematic(CN) 혹은 nematic-isotropic(NI) 상전이를 나타내고 있다.

일정한 체적에서의 entropy변화  $(\Delta S_{tr})_V$ 는 일정한 압력에서의 전이 entropy  $(\Delta S_{tr})_P$ 에서  $\Delta S_V$ 을 공제함으로서 구할 수 있다.

$$(\Delta S_{tr})_V = (\Delta S_{tr})_P - \Delta S_V \quad (2)$$

CN 및 NI상전이에서 정용(定容)전이 entropy  $(\Delta S_{CN})_V$  및  $(\Delta S_{NI})_V$ 는 식(2)로부터 구할 수 있다. 여기서는 계산결과와 비교하기 위하여 체적변화에 의한 전이 entropy  $\Delta S_V$  및 일정한 체적에서의 전이 entropy  $(\Delta S_{tr})_V$ 는 P=0MPa(0.1기압)에 대해서만 구하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료의 합성(CBA-10의 예)

4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 1g 과 1,10-dibromodecane 0.75g을 acetone 25ml에 용해시킨 다음 무수탄산칼륨 3.5g을 첨가시켜 18시간 동안 환류시켰다. 반응 용액을 냉각시킨 후 물 500ml에 투입하여 석출되어진 침전물을 걸러낸 다음, 수세, 건조시켰다. 생성물은 chloroform을 사용하여 column chromatography법에 의해 정제한 후, chloroform과 ethanol의 혼합용매로 재결정을 행하여 수율 50% 로 얻어진 백색 결정체를 시료로서 사용하였다.

### 2.2 DSC측정 및 밀도측정

열측정은 Perkin-Elmer사의 DSC-2형 열량계를 사용하여 질소분위기하에서 승온-감온 속도를 10deg/min로 측정하였다. 전이온도 및 전이 enthalpy결정기준으로는 인덱스를 사용하였다.

밀도 측정은 특급 ethanol을 이용하여 30°C(1기압)에서 pycnometer법으로 측정하였다. 그 결과는 CBA-9 : 1.139(g/cm<sup>3</sup>), CBA-10 : 1.135(g/cm<sup>3</sup>)이었다.

### 2.3 PVT측정

PVT(pressure-volume-temperature) 측정은 GNOMIX사의 PVT 수지 특성을 측정하는 장치 사용하였으며 측정조건은 다음과 같다.

- a) 등압 측정 : 온도 ; 30~250°C(3°C/min)  
                  압력 ; 10MPa, 40MPa
- b) 등온 측정 : 온도 ; 30~250°C(10°C간격)  
                  압력 ; 10MPa~100MPa(10MPa간격)

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 3과 fig. 4에 PVT 등온 측정으로 부터 얻은 CBA-9,10에 대한 결과를 비체적-온도 ( $V_{sp}-T$ ) 및 비체적-압력( $V_{sp}-P$ )으로 나타내었다. 여기서  $P=0\text{MPa}$ (○)의 비체적은 10~100MPa(●)에서 얻어진 실측치로부터 다항식을 이용하여 외삽(extrapolation)에 의해 얻어진 값이다.

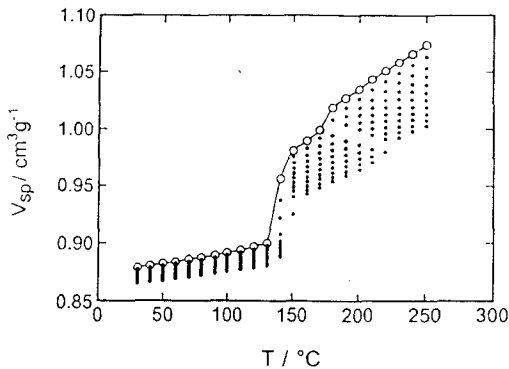


Fig. 3 Volume-temperature relations for CBA-9 from 10 to 100 MPa for each MPa. Extrapolated values to zero pressure are indicated by open circles.

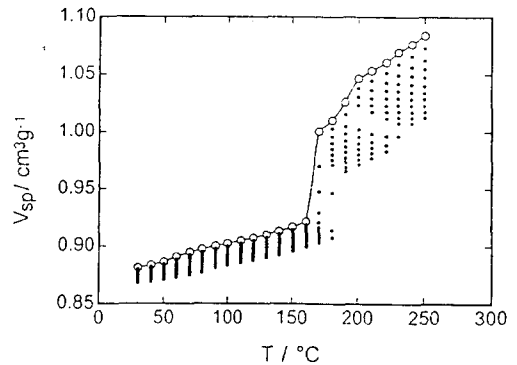


Fig. 4 Volume-temperature relations for CBA-10 from 10 to 100 MPa for each 10 MPa. Extrapolated values to zero pressure are indicated by open circles.

저온측에 나타난 체적불연속은 CN상전이에 의한 것이며 고온측에 나타난 것은 NI상전이에 의한 것이다. 이러한 결과로 부터 CBA-9, 10의 CN 및 NI상전이는 1차 상전이라는

것을 알 수 있다.

Fig. 5와 Fig. 6에는 비체적-압력( $V_{sp}$ - $P$ )에 대한 결과를 나타냈다.

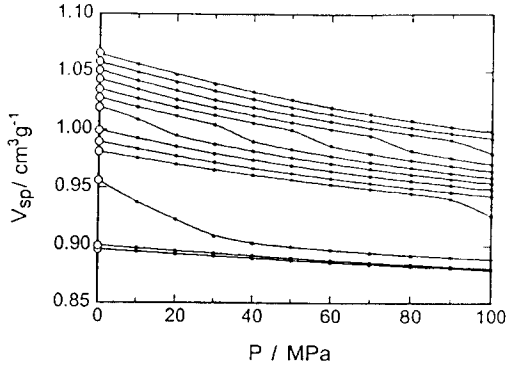


Fig. 5 Volume-pressure isotherms for CBA-9 from 120°C to 240°C by 10°C interval. Open circles indicate specific volumes at  $P=0$  estimated by extrapolation

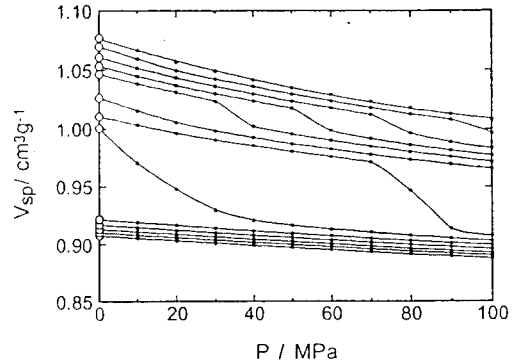


Fig. 6 Volume-pressure isotherms for CBA-10 from 120°C to 240°C by 10°C interval. Open circles indicate specific volumes at  $P=0$  estimated by extrapolation

비체적-온도의 결과와 같이 전이 영역에서는 체적불연속성이 나타났다.

Fig. 7과 Fig. 8에 등압측정( $P=10,40\text{MPa}$ )에 의해 얻어진 비체적-온도에 대한 결과를 나타냈다. 등온측정에서 외압에 의해 얻어진 결과( $P=0\text{MPa}$ )를 비교하기 위해서 함께 나타내었다. 다른 측정법에 의한 결과임에도 불구하고 모순이 없다는 것을 알 수 있다. 그래서 이후의 계산은 모두 등온측정 결과를 이용하여 평가하였다.

또한 일정한 압력( $P=10\text{MPa}$ )하에서 승온-강온 양사이클에서 얻어진 CBA-9와 CBA-10의 결과를 Fig. 9와 Fig. 10에 비체적-온도에 대해서 나타냈다.

CBA-9,10 모두다 결정화 온도  $T_c$ 는 용해점보다 낮은 온도에서 일어나며 냉각시 과냉각현상(super cooling effect)이 나타났다. 그러나 NI상전이에 대해서는 실험적인 조건아래에서 승온-강온에서 거의 일정하게 나타났다.

전이영역의 중간점을 전이온도로서 결정하여 각 압력에 있어서 전이온도를 plot한 결과를 Fig. 11(CBA-9)과 Fig. 12(CBA-10)에 나타냈다.

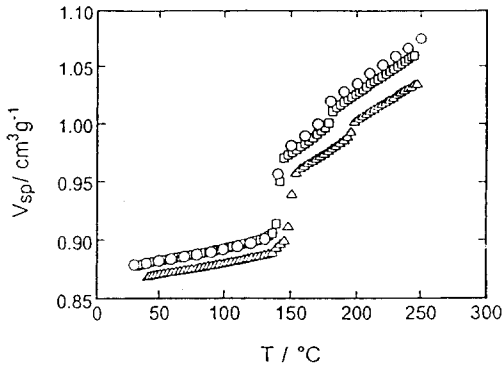


Fig. 7 Comparison of  $V_{sp}$ - $T$  relations derived from isotherma ( $P=0$ ) and isobaric measurements ( $P=10$  and  $40$  MPa) for CBA-9. Open circles for  $P=0$  were taken from Figure 3.

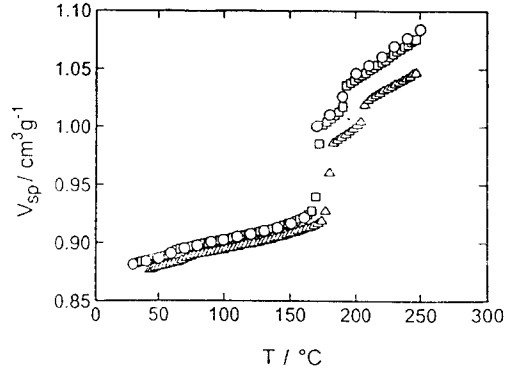


Fig. 8 Comparison of  $V_{sp}$ - $T$  relations derived from isotherma ( $P=0$ ) and isobaric measurements ( $P=10$  and  $40$  MPa) for CBA-9. Open circles for  $P=0$  were taken from Figure 3.

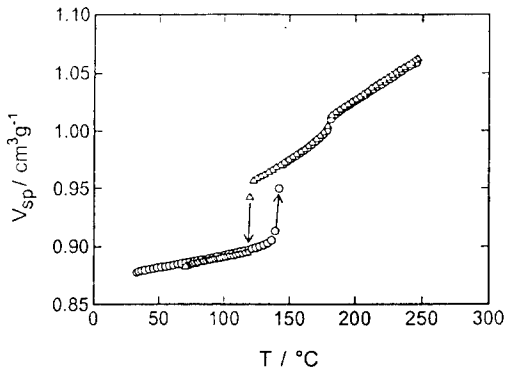


Fig. 9 The  $V_{sp}$ - $T$  curves obtained under an isobaric condition ( $P=10$  MPa) with ascending and descending temperatures for CBA-9.

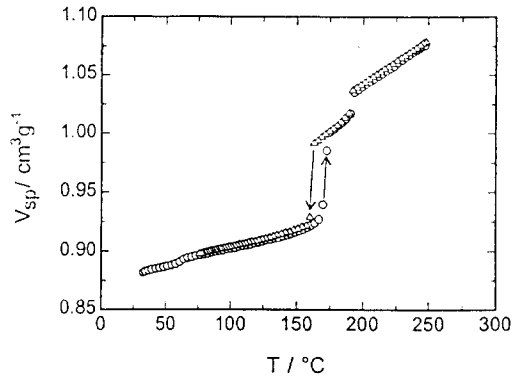


Fig. 10 The  $V_{sp}$ - $T$  curves obtained under an isobaric condition ( $P=10$  MPa) with ascending and descending temperatures for CBA-9.

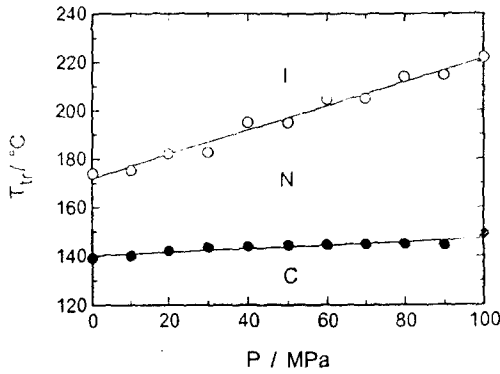


Fig. 11 Relationship between temperature and pressure at solid-nematic, nematic-isotropic transition points for CBA-9.

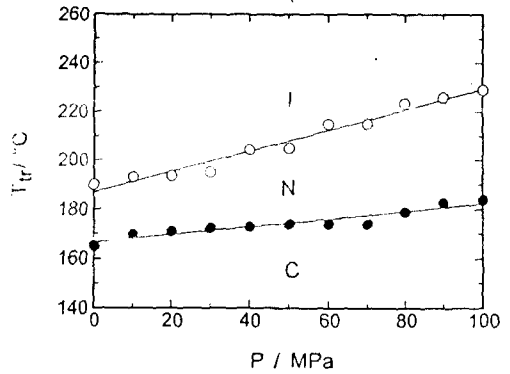


Fig. 12 Relationship between temperature and pressure at solid-nematic, nematic-isotropic transition points for CBA-10.

그리고 전이에 따른 체적변화를 선형 최소 자승법(method of least square)으로 얻은 결과를 Fig. 13(CBA-9)과 Fig. 14(CBA-10)에 나타냈다.

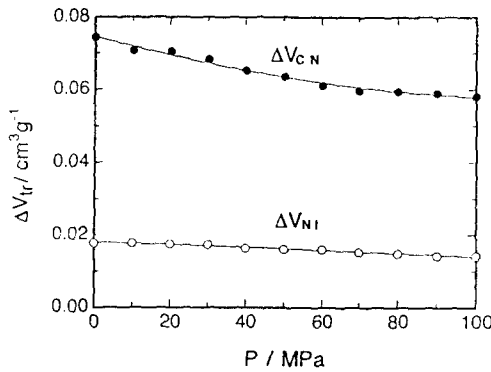


Fig. 13 Variation of transition volumes  $\Delta V_{CN}$ (squares) and  $\Delta V_{NI}$ (circles) as a function of pressure for CBA-9.

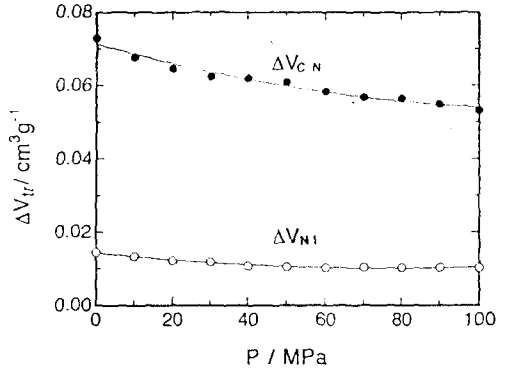


Fig. 14 Variation of transition volumes  $\Delta V_{CN}$ (squares) and  $\Delta V_{NI}$ (circles) as a function of pressure for CBA-10.

CBA-9,10 모두다 CN상전이에 따른 체적변화  $\Delta V_{CN}$ 는 압력의 증가에 따라 감소하지만 NI상전이에 의한 체적변화  $\Delta V_{NI}$ 는 압력 의존성이 작다는 것을 알 수 있다.  $\Delta V_{NI}$ 는 CN상전이에 의한  $\Delta V_{CN}$ 의 약 20~30%정도였으며, 일반적인 단량체액정<sup>17)</sup>보다는 크지만 반결정성 주쇄형고분자 액정<sup>18)</sup>에 비해 작게 나타났다.

압력  $P=0\text{MPa}$ 에 있어서 열팽창계수  $\alpha$ 는  $\ln V_{SP}-T$  곡선에서 구하였다. 그리고 등온압축을  $\beta$ 는  $\ln V_{SP}-P$ 에서 구하였다. 이러한 방법으로 얻은  $\alpha$  및  $\beta$ 를 Table 1에 나타냈다.



Table 1. Experimental values of  $\Delta V_{tr}$ ,  $\alpha=(\partial \ln V_{sp}/\partial T)_P$  and  $\beta=-(\partial \ln V_{sp}/\partial P)_T$  estimated for  $P=0$  in the nematic and isotropic region

Thermal Process	CN transition					NI transition			
	T <sub>m</sub> or T <sub>c</sub> ℃	$\Delta V_{CN}$ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$\alpha \times 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\beta \times 10^3$ MPa <sup>-1</sup>		T <sub>NI</sub> ℃	$\Delta V_{NI}$ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$\alpha \times 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\beta \times 10^3$ MPa <sup>-1</sup>
heating	139.0	0.0730	0.832	0.511	<b>CBA-9</b>	174.0	0.0145	0.864	0.805
cooling	125.0	0.0594	0.756	0.511		174.0	0.0159	0.862	0.918
heating	165.0	0.0745	0.993	0.605	<b>CBA-10</b>	190.0	0.0178	0.772	0.765
cooling	164.0	0.0716	0.883	0.626		189.0	0.0197	0.780	0.888

CBA-9에서 열팽창계수  $\alpha$ 는 nematic상과 등방상은 거의 같지만, CBA-10의 경우는 nematic상이 등방상보다 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 단량체액정의 PVT측정에서도 알려져있다.<sup>17)</sup> 그러나 등온압축율  $\beta$ 는 등방상의 경우가 nematic상 보다 크다는 것을 알 수 있다.

일반적으로 1기압하에서의 entropy변화는 DSC측정으로부터 구할 수 있다. DSC측정으로 부터 얻어진 CN 및 NI상전이에 있어서 전이 enthalpy( $\Delta H_{tr}$ ) 및 entropy( $\Delta S_{tr}$ )을 Table 2에 나타냈다.

Table 2. Summary of DSC results

thermal process	CN transition				NI transition		
	T <sub>m</sub> or T <sub>c</sub> ℃	$\Delta H_{CN}$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_{CN}$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>		T <sub>NI</sub> ℃	$\Delta H_{NI}$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_{CN}$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
heating	134.8	48.93	119.9	<b>CBA-9</b>	173.0	4.16	9.3
cooling	104.0	50.50	133.9		171.5	4.52	10.2
heating	164.6	56.84	129.8	<b>CBA-10</b>	184.0	9.42	20.6
cooling	124.8	54.61	137.2		183.0	10.47	23.0

DSC측정의 전이온도는  $V_{sp}$ - $T$ 곡선에서 구한 것에 비해 낮게 나타났다. 감온시의 과냉각도  $\Delta T=T_m-T_c$ 는 PVT측정에서는 CBA-9에서 14℃, CBA-10에서 1℃였으나 DSC에서는 각각 약 30℃와 40℃로 확대 되었다. 결정화에 있어서 과냉각의 효과는 강온속도가 빠를수록 크게 나타나는 경향이 있다. 전이에 따른  $\Delta H_{tr}$  및  $\Delta S_{tr}$ 은 일반적으로 DSC피크의 면적으로부터 구한 값은 10~15%정도의 오차를 포함하고 있다.

한편 상전이에 따른 enthalpy변화는 다음과 같은 Clapeyron식을 이용하여 PVT측정 결

과로부터 구할 수 있다.

$$\Delta H_{tr} = T_{tr} \Delta V_{tr} \frac{dP}{dT} \quad (3)$$

여기서  $dP/dT$ 는 상경계곡선의 기울기를 나타낸다. NI상전이에 있어서 등온측정과 등압측정에서 얻어진  $dP/dT$ 의 값은 거의 일치 하였다.

식(3) 과 같은 방법에 의해 얻어진  $\Delta H_{NI}$  및  $\Delta S_{NI}$ 을 Table 3에 나타냈다.

Table 3. Values of  $\Delta H_{NI}$  and  $\Delta S_{NI}$  estimated on the basis of the Clapeyron equation<sup>a)</sup>

sample	thermal process	$T_{NI}$ °C	$\Delta V_{NI}$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$dP/dT$ MPaK <sup>-1</sup>	$\Delta H_{NI}$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_{CN}$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
<b>CBA-9</b>	heating	174.0	7.45	2.00	6.66	14.9
	cooling	174.0	8.17	2.05	7.49	16.7
<b>CBA-10</b>	heating	190.0	9.39	2.35	10.23	22.1
	cooling	189.0	10.38	2.36	11.32	24.5

a)  $\Delta H_{tr} = T_{tr} \Delta V_{tr} dP/dT$

DSC법(Table 2)과 PVT법(Table 3)의 차이는 약 10~40%정도이며 이것은 DSC측정시의 승온-강온속도 및 피크의 baseline 선택에 의한 오차라고 생각할 수 있다.

Fig. 7에 나타낸 바와 같이 CN상전이 경계곡선은 압력증가에 따른 변화가 상당히 작다는 것을 알 수 있다. 따라서  $dP/dT$ 값의 정확한 결정은 본 실험에서는 어렵기 때문에 Table 3에  $\Delta H_{CN}$  및  $\Delta S_{CN}$  값은 나타내지 않았다.

Table 4에  $\Delta V_{tr}$ ,  $\gamma$ ,  $\Delta S_v$  ( $\Delta S_{tr}$ )<sub>v</sub>의 값을 나타냈다.

Table 4. Estimation of the entropy change at constant volume for CBA-n with n=9 and 10<sup>a)</sup>

thermal process	CN transition					NI transition			
	$\Delta V_{CN}$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\gamma$ MPa K <sup>-1</sup>	$\Delta S_v^{6)}$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$(\Delta S_{CN})V^{d)}$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>		$\Delta V_{CN}$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\gamma$ MPa K <sup>-1</sup>	$\Delta S_v^{b)}$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$(\Delta S_{CN})V^{d)}$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
heating	37.5	1.63	61.1	58.8	<b>CBA-9</b>	7.5	1.07	8.0	6.9
cooling	30.5	1.48	45.1	88.8		8.2	0.94	7.7	9.0
heating	39.3	1.64	64.5	65.3	<b>CBA-10</b>	9.4	1.01	9.5	12.6
cooling	37.8	1.41	53.3	83.9		10.4	0.89	9.3	15.2

NI상전이에서 열-압력계수  $\gamma$  는 CBA-9에서는 1.07이며, CBA-10의 경우는 1.01이다. 이들의 값은 단량체액정 5CB, 7CB(4-n-alkyl-4'-cyanobiphenyl) 및 5OCB, 8OCB(4-n-alcoxy-4'-cyanobiphenyl)에서 보고 되어진  $\gamma$  에 비해 작게 나타났다. 본 연구에서는  $\gamma$  를  $\alpha/\beta$  비로서 구하였다.

Table 4에서 CN상전이에 의한  $(\Delta S_{CN})_V$  을 평가하는 데는 DSC 측정결과를 이용하였으며,  $(\Delta S_{NI})_V$  의 평가는 PVT 측정 결과로부터 구하였다. 이것은 다음과 같은 이유에 의한 것이다. NI상전이에서는 과냉각 효과의 영향은 거의 받지 않지만 DSC 측정시의 전이 피크 면적이 작기 때문에 baseline의 선택에 따라서 오차가 크게 나타난다. 한편 CN상전이에서는 압력의존성이 작기 때문에 정확한  $dP/dT$  을 구하는 것이 어렵지만 DSC 측정시의 전이 피크 면적은 크게 나타나므로 baseline의 선택에 의한 오차는 상당히 작게 나타난다. 따라서 NI상전이에서는 PVT 측정 결과로부터 구한  $(\Delta S_{NI})_P$  을, CN상전이에서는 DSC 측정에서 얻어진  $(\Delta S_{NI})_P$  을 이용하였다.

본 연구에서 얻어진  $(\Delta S_{NI})_V$  의 값 7~13J/mol·K은 Orwoll<sup>17)</sup>에 의해 보고 되어진 nCB 및 nOCB 의 0.2~0.8J/mol·K보다 크다. 일정체적하에 있어서 전이 entropy는 spacer의 존재에 따라 증대한다고 생각할 수 있다. CN 및 NI 상전이에 있어서 체적팽창에 대한 보정항은 일정 압력하에서 얻어진 전이 entropy의 40~60%정도이다.

NI상전이에 있어서 우기효과(odd-even effect)는 체적변화의 보정에 의해서도 변하지 않는다. 따라서 일정체적하에서의 전이 entropy가 대부분 spacer conformation에 의한 것이기 때문이라고 생각되어진다.  $(\Delta S_{CN})_V$  과  $(\Delta S_{NI})_V$  을 비교해보면 대부분의 변화는 CN상전이 (80~90%)에서 생기며, NI상전이에 의한 변화는 불과 10~20%정도이라는 것을 알 수 있다.  $(\Delta S_{CN})_V$  과  $(\Delta S_{NI})_V$  을 합한 값은 결정상태에서 등방상까지 일정체적하에서의 전이 entropy를 나타내고 있다. Table 4에서  $(\Delta S_{CN})_V + (\Delta S_{NI})_V$  는 CBA-9의 경우는 65.7J/mol·k이며, CBA-10은 77.9J/mol·K이다. 이값은 polymethylene 연쇄  $-(CH_2)_n-$  ( $n=9,10$ )의 crystal-nematic 상전이에 의해 얻어진 값(70~90 J/mol·k)과 비슷하다는 것을 알 수 있다. 이것은 주쇄형 액정의 상전이에 있어서 spacer conformation으로부터의 기여가 중요한 역할을 하고 있다는 것을 시사하고 있다. 이러한 PVT 측정결과는 CN 및 NI 상전이의 기구를 분자 수준에서 해석하는데 중요한 수단이 된다는 것을 의미한다.

X-ray 연구결과<sup>19)</sup>로부터 이량체 액정은 결정상태에서 높은 결정성을 나타낸다고 보고 되었다. <sup>2</sup>H-NMR/RIS 해석은 nematic 상태에서의 spacer conformation에 관한 정보를 제공해 준다. 등방상에서 분자를 random coil 상태로 가정하면 각각의 상전이에 있어서 conformation entropy 변화를 계산할 수 있다.<sup>20, 21)</sup> 본 연구에서 실험적으로 구한 일정한 체적에서의 전이 entropy와 비교하므로써 전이에 있어서 spacer 역할의 중요성을 알 수 있다.

## 4. 결 론

고분자 액정의 model 화합물인 이량체액정 CBA-n(n=9, 10)에 대해서 PVT측정으로 부터 체적변화에 따른 전이 entropy를 구하여 일정 체적에서 전이 entropy를 평가하였다.

(1) CN 및 NI전이에 따른 체적변화에 의한 entropy는 일정한 압력에서의 전이 entropy의 40~60%정도인 것을 알 수 있었다.

(2) 일정한 체적에서의 전이 entropy에도 우기효과가 나타났다.

(3)  $(\Delta S_{CN})_V$ 과  $(\Delta S_{NI})_V$ 을 비교해 보면 대부분의 entropy변화는 CN상전이(80~90%)에서 생기며 nematic-isotropic 상전이에 의한 entropy변화(10~20%)는 비교적 작다는 것을 알 수 있었다.

## Reference

1. H. Kelker, and R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystal*: Verlag Chemie : Weinheim, 1980.
2. A. Abe and H. Furuya, *Macromolecules*, **22**, 2982(1989).
3. A. C. Griffin, S. R. Vaidya, R. S. L. Hung, and S. Gorman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **1**, 131(1985).
4. A. Blumstein and O. Thomas, *Macromolecules*, **15**, 1264(1982).
5. J. w. Emsley, G. R. Luckhurst, and G. N. Shilstone, *Mol. Phys.*, **53**, 1023(1984).
6. H. Furuya, A. Abe, K. Fuhrmann, M. Ballauff, and E. W. Fischer, *Macromolecules*, **24**, 2999(1991).
7. D. Y. Yoon and S. Bruckner, *Macromolecules*, **18**, 651(1985).
8. D. Y. Yoon, S. Bruckner, W. Volksen, J. C. Scott, and A. C. Griffin, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **79**, 41(1985).
9. S. Bruckner, J. C. Scott, D. Y. Yoon, and A. C. Griffin, *Macromolecules*, **18**, 2709(1985).
10. E. T. Samulski, M. M. Gauthier, R. B. Blumstein, and A. Blumstein, *Macromolecules*, **17**, 479(1984).
11. A. C. Griffin and E. T. Samulski, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2975(1985) ; *Faraday*

- Discuss. Chem. Soc.*, **79**, 7(1985).
12. D. J. Photinos, C. D. Poon, E. T. Samulski, and H. Toriumi, *J. Phys. Chem.*, **96**, 8176(1992).
  13. D. J. Photinos, E. T. Samulski, and H. Toriumi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **88**, 1875(1992).
  14. J. W. Emsley, N. J. Heaton, G. R. Luckhurst, and G. N. Shilstone, *Mol. Phys*, **64**, 377(1988).
  15. S. T. W. Cheung and J. W. Emsley, *Liq. Cryst.*, **13**, 265(1993).
  16. A. E. Tonelli, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4749(1970).
  17. R. A. Orwoll, V. J. Sullivan, and G. C. Campbell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **149**, 121(1987).
  18. D. J. Walsh, G. T. Dee, and P. W. Woitkowski, *Polymer*, **30**, 1467(1989)
  19. L. Malpezzi, S. Bruckner, E. Galbiati, and G. R. Luckhurst, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **195**, 179(1991).
  20. A. Abe and H. Furuya, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **159**, 99(1988).
  21. A. Abe, N. Kimura, and M. Nakamura, *Makromol. Chem. Theory Simul.*, **1**, 401(1992).