Polymer(Korea), Vol. 31, No. 4, pp 356-367, 2007

스페이서와 에스터화도가 콜레스테릴 그룹을 지닌 아밀로오스들의 열방성 액정 특성에 미치는 영향

정승용 · 마영대†
단국대학교 고분자공학과
(2007년 5월 17일 접수, 2007년 6월 29일 채택)

Infulence of Spacer and Degree of Esterification on Thermotropic Liquid Crystalline Properties of Amyloses Bearing Cholesteryl Group

Seung Yong Jeong and Yung Dae Ma†
Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Hannam-ro, Yongsangu, Seoul 140-714, Korea
(Received May 17, 2007; Accepted June 29, 2007)

초록 : 세 종류의 아밀로오스 유도체들, 즉 에스터화도(DE)가 1.8에서 3의 범위에 있는 콜레스테릴옥시카본화 아밀로오스들(CAMs), DE가 0.3에서 3의 범위에 있는 (6-콜레스테릴옥시카보닐)펜타노화 아밀로오스들(PAMs), 그리고 완전치환 콜레스테릴옥시카본화 PAMs(CPAMs)들을 합성함과 동시에 이들의 열방성 액정 특성들을 검토하였다. DE≥2.6인 CAMs, DE=1.6인 PAM 그리고 모든 CPAMs는 쌍방성 콜레스테릭 상들을 형성하는 반면 DE≥2.2인 PAMs는 단방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. DE≥2.2인 PAMs 그리고 (6-콜레스테릴옥시카보닐)펜타노일 DE(DS)가 1.0 이상인 CPAMs는 온도상승에 의해 광학피치들(λ_m's)이 감소하는 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 그러나 이들의 시료가 동일한 온도에서 나타내는 λ_m은 DS가 증가함에 따라 감소하였다. 한편, CAMs, DE=1.6인 PAM 그리고 DS=0.3인 CPAM은 콜레스테릭 상의 전 범위에서 반사색깔을 나타내지 않았다. 이러한 사실은 콜레스테릴 그룹에 의한 나선의 비틀림력은 콜레스테릴 그룹과 주사슬을 연결하는 스페이서의 길이와 DS에 민감하게 의존함을 시사한다. 아밀로오스 유도체들에서 관찰되는 콜레스테릭 상들의 열적 안정성 그리고 질서도는 DE 혹은 DS에 민감하게 의존하였다. 이들의 결과를 수소결합력, 주사슬의 가소화 그리고 주사슬로부터 곁사슬 그룹의 운동의 탈리의 차이와의 관련하에서 검토하였다.

Abstract : Three kinds of amylose derivatives such as: cholesteryloxycarbonated amyloses(CAMs) with degree of esterification(DE) ranging from 1.8 to 3, (6-cholesteryloxycarbonyl)pentanoated amyloses(PAMs) with DE ranging from 0.3 to 3, and fully cholesteryloxycarbonated PAMs(CPAMs) were synthesized, and their thermotropic liquid crystalline properties were investigated. CAMs with DE≥2.6, PAM with DE=1.6 and all the CPAMs formed enantiotropic cholesteric phases, whereas PAM with DE≥2.2 exhibited monotropic cholesteric phases. PAM with DE≥2.2 and CPAMs with (6-cholesteryloxycarbonyl)pentanoyl DE(DS) more than 1.0 formed cholesteric phases with left-handed helical structures whose optical pitches (λ_m's) decrease with increasing temperature. However, the λ_m's of these samples decreased with increasing DS at the same temperature. On the other hand, CAMs, PAM with DE=1.6, and CPAM with DS=0.3 did not display reflection colors over the full cholesteric range, suggesting that the helicoidal twisting power of the cholesteryl group highly depends on the length of the spacer joining the cholesteryl group to the main chain and DS. The thermal stability and degree of order in the mesophase observed for the amylose derivatives highly depended on DE or DS. The results were discussed in terms of the difference in the hydrogen bond, the internal plasticization, and the decoupling of the motion of side group with the main chain.

Keywords : amylose, cholesterol, degree of esterification, temperature dependence of optical pitch, helicoidal sense.

서 론

주사슬과 곁사슬이 mesogenic 그룹들로 구성된 복합형 액정 고분자들의 특성은 주사슬과 곁사슬의 협동효과에 의해 지배되므로 곁사슬형 혹은 주사슬형 액정 고분자들이 나타내는 액정 상의 열적 안정성, 구조 특성 또는 액정 상을 형성하는 온도범위에 비해 판이한 현상을 나타낸다.[1] 이러한 사실 및 셀룰로오스, 키틴, 키토산 그리고 아밀로오스에 non-mesogenic 그룹들을 도입시켜 얻은 유도체들은 주사슬의 반강직성이 주된 요인이 되어 유방성 혹은 열방성 액정 상을 형성하는 사실을[2] 고려할 때, 천연에서 풍부히 생산되고 있는 다당류에 다

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

양한 mesogenic 그룹들을 도입시켜 얻은 유도체들은 새로운 특성을 지닌 액정 상을 형성할 것으로 생각된다. 최근 본 연구자들은 에스터화도(DE)가 약 2.1 이상인 하이드록시프로필 셀룰로오스와[3] 하이드록시프로필 키토산의[4] 6-cholesteryloxycarbonylpentanoic acid 에스터들 그리고 이들의 acrylic acid 에스터들 및 DE가 3 혹은 거의 3인 셀룰로오스, 아밀로오스, 키틴, 키토산, 알긴산, 풀루란 그리고 아밀로펙틴의 8-cholesteryloxycarbonylheptanoic acid 에스터들은 열방성 콜레스테릭 상들을 형성하는[5] 반면 DE=3 혹은 거의 3인 셀룰로오스, 아밀로오스. 키틴, 키토산, 알긴산, 풀루란 그리고 아밀로펙틴[6] 및 하이드록시프로필 셀룰로오스의[7] 6-[4-(4′-nitrophenylazo)phenoxy]pentanoic acid 에스터들은 열방성 네마틱 상들을 형성하는 사실을 보고하였다. 이러한 사실들은 DE=3 혹은 거의 3인 상기한 다당류와 다당류 유도체들의 알킬 에스터들이 나타내는 액정 상의 형성능과 구조특성에 비해 판이하며[2-6] 크고 강직한 mesogenic 그룹을 지닌 다당류 유도체들의 액정 상의 형성능과 구조특성은 non-mesogenic 그룹을 지닌 다당류 유도체들과 달리 다당류의 화학구조와 주사슬과 곁사슬의 결합양식 보다는 주로 곁사슬 mesogenic 그룹의 특징에 의해 지배됨을 시사한다. 또한 상기한 결과들은 DE=0.7~1.3인 cellulose acetate,[8] starch,[8] hydroxyethyl starch[8] 그리고 DE=0.6~2.0인 hydroxyethyl cellulose의[9] 4-cholesteryloxycarbonylpropanoic acid 에스터들 또는 DE=0.9인 ethyl cellulose의 4-methoxyazobenzen-4′-oxyacetic acid 에스터가[10] 나타내는 열방성 액정 구조특성과 판이하며 non-mesogenic 그룹과 mesogenic 그룹을 지닌 다당류 유도체들의 구조특성은 mesogenic 그룹의 함량에 민감하게 의존함을 시사한다.

곁사슬형 액정 고분자들은 통상 3가지의 구조 단위, 즉 주사슬, 유연한 스페이서 그리고 mesogenic 그룹으로 구성된다. 스페이서는 주사슬의 랜덤 코일 입체형태(conformation)의 장애로부터 벗어나 mesogenic 그룹들이 자발적으로 배향할 수 있게 하는 역할을 한다. 그러나 mesogenic 그룹의 배향능력이 주사슬이 취하는 랜덤 코일 입체형태에 의한 장애를 이겨낼 경우, mesogenic 그룹을 스페이서 없이 직접 주사슬에 연결시켜 얻은 곁사슬형 고분자들은 열방성 액정 상을 형성할 것으로 생각된다. 이러한 예측은 다양한 mesogenic 그룹을 스페이서 없이 폴리아크릴레이트 혹은 폴리메타크릴레이트에 도입시켜 얻은 고분자 물질들이[1(a),11] 스멕틱 혹은 네마틱 상 그리고 poly[1-(cholesteryloxycarbonyloxy)ethylene]이[12] 콜레스테릭 상을 형성하는 사실들에 의해 입증되었다. 이러한 사실 및 cholesteryloxycarbonated disaccharides가[13] 콜레스테릭 상을 형성하는 사실을 고려할 때, 반강직한 다당류에 mesogenic 그룹을 스페이서 없이 직접 도입시켜 얻은 유도체들은 새로운 액정 특성을 나타내리라 생각된다.

본 연구자들은 다당류의 화학구조, mesogenic 그룹과 non-mesogenic 그룹의 화학구조와 치환도, 주사슬과 곁사슬의 결합양식, 스페이서의 길이 등이 열방성 액정 특성에 미치는 영향에 대한 정보를 얻기 위하여 체계적인 연구를 진행중에 있다. 이러한 궁극적인 목적을 달성하기 위한 일환으로써 본 연구에서는 아밀로오스를 모델 다당류로 선정하여 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 DE를 달리하는 세 종류의 유도체, 즉 cholesteryloxycarbonated amyloses(CAMs), (6-cholesteryloxycarbonyl)pentanoated amyloses(PAMs) 그리고 cholesteryloxycarbonated PAMs(CPAMs)들의 열적 특성을 검토하였다(Figure 1). 이들의 결과와 콜레스테릴 그룹을 지닌 곁사슬형 그리고 복합형 액정 고분자들의 액정 특성에 대한 종래의 연구결과와 비교함에 의해 주사슬과 스페이서의 화학구조, 곁사슬 그룹의 치환도, 주사슬과 곁사슬의 결합양식 등이 액정 상의 형성능, 구조 특성, 열적 안정성, 질서도 등에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다.

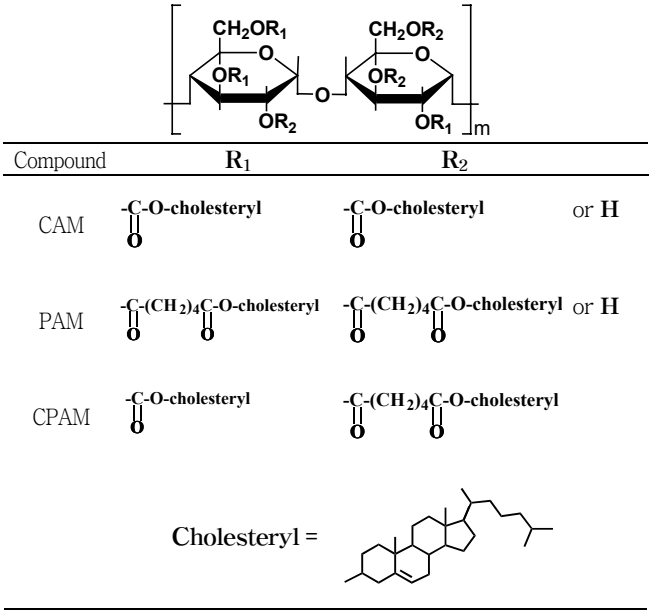

Figure 1. Chemical structures of CAM, PAM, and CPAM.

실 험

시약. 아밀로오스(Sigma사)는 80 ℃에서 48시간 건조하여 반응에 이용하였다. Cholesteryl chloroformate(CCF; Aldrich사), adipic acid(Tokyo Kasei사), thionyl chloride(Tokyo Kasei사), 콜레스테롤(Tokyo Kasei사) 그리고 이외의 반응 및 생성물의 정제에 사용한 시약은 일급 또는 특급의 시판품을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다.

분석. 아밀로오스와 아밀로오스 유도체들의 FT-IR(ATI-Mattson) 스펙트라는 KBr pellet법으로 측정하여 얻었다. ^{1}H-NMR(200 MHz, Gemini-2000) 스펙트라는 tetramethylsilane(TMS)을 기준물질로 하여 $CDCl_3$ 용액(5 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻었다. 광학 조직은 가열판(Mettler, FT-82)과 온도조절기(FT-80)를 부착시킨 편광현미경(Reichart Co.)에 의해 관찰하였다. 전이온도들과 엔탈피변화 값들은 가열과 냉각속도를 5 ℃/min으로 하여 얻은 differential scanning calorimeter(DSC; Mettler, Model 30)의 열곡선에 의해 결정하였다. 유도체들의 열적 안정성은 질소 기류하에서 가열속도를 5 ℃/min으로 하여 thermogravimetric analyzer(TGA; Mettler, Model TG-50)에 의해 얻은 열곡선에 의해 검토하였다. 콜레스테릭 상의 광학 피치(λ_m)와 나선방향은 circular dichroism(CD; JASCO Medel J-700)의 스펙트럼에 의해 결정하였다. CD 측정은 전보와[2(d),3] 동일한 방법에 의해 행하였다.

PAMs의 합성. 아밀로오스를 전보와[12] 동일한 방법에 의해 합성한 (6-cholesteryloxycarbonyl)pentanoyl chloride(CH6C)와 반응시켜 PAM을 합성하였다. 아밀로오스(0.324 g, 글루코오스 단위 $=2.0\times10^{-3}$ mol)와 CH6C를 다이옥산(20 mL), 피리딘(5.4 g)의 혼합용매에 분산시킨 용액을 질소기류하 110 ℃에서 24시간 환류시켰다. PAM의 DE는 글루코오스 단위 1 mol에 대한 CH6C의 mol수를 0.5, 1.2, 1.8, 2.4, 2.8 혹은 4.5로 변화시켜 조절하였다. 이하의 기술에 있어서 유도체들을 PAM-N(N=1, 2, 3, 4, 5 혹은 6)으로 나타내기로 한다. 예를 들어, PAM-5 그리고 PAM-6은 각각 CH6C를 2.8 그리고 4.5 mol을 투입하여 합성한 시료를 나타낸다. 반응이 종료된 후, 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 12시간 동안 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 에틸 에테르에 주입시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 PAM-N 용액중의 에틸 에테르는 증발시켜 제거하였다. 생성물을 다량의 아세톤에 침전시켰다. 회수한 침전물을 물, 에틸 에테르 그리고 아세톤에 반복처리하여 얻은 옅은 노란색의 PAM-N을 감압하 60 ℃에서 48시간 건조시켰다.

CAMs 그리고 CPAMs의 합성. PAM의 합성법과 동일한 방법에 의해 CAMs와 CPAMs를 합성하였다. CAM의 DE는 글루코오스 단위 1 mol에 대한 CCF의 mol수를 2, 2.8 혹은 4.5 mol로 변화시켜 조절하였다. 이하의 기술에 있어서 유도체들을 CAM-N(N=1, 2 혹은 3)으로 나타내기로 한다. 예를 들어, CAM-3은 4.5 mol의 CCF를 투입하여 합성한 시료를 나타낸다. CPAM은 PAM-N(N=1, 2, 3, 4 혹은 5)과 CCF를 반응시켜 합성하였다. 완전히 치환된 CPAMs를 합성하기 위하여 PAM-N중에 존재하는 OH mol수에 1.5배의 mol수에 해당되는 CCF를 첨가하여 반응시켰다. 이하의 기술에 있어서 유도체들을 CPAM-N(N=1, 2, 3, 4 혹은 5)으로 나타내기로 한다. 예를들어, CPAM-1은 PAM-1과 CCF를 반응시켜 얻은 시료를 나타낸다. 모든 시료들의 정제와 건조는 PAM과 동일한 방법에 의해 행하였다.

결과 및 토론

생성물의 확인. Figure 2에 아밀로오스와 PAM-N의 FT-IR 스펙트라를 나타냈다. 아밀로오스와 달리 PAM-N에는 CH(2973~2971, 2876~2874 cm^{-1}), C=O(-O)(1734~1737 cm^{-1}) 그리고 콜레스테릴 그룹중의 C=C(1667~1665 cm^{-1})의 신축진동 이외에 CH(1456~1461, 1375~1379 cm^{-1}) 그리고 C-O(1260~1262, 1173~1175 cm^{-1})의 굽힘진동에 의한 피크들이 관찰되었다. 한편, PAM-N이 나타내는 CH(2975~2972, 2874~2871 cm^{-1})에 대한 OH(3500 cm^{-1} 부근)의 흡수강도비는 CH6C의 mol수를 증가시켜 합성한 시료일수록 작아지며 PAM-6에는 OH 피크가 관찰되지 않았다. 이러한 사실로부터 DE가 조절된 PAM-N이 합성되었음을 알 수 있었다.

Figure 3에 CAM-N과 CPAM-1의 FT-IR 스펙트라를 나타냈다. CAM-N에는 CH(2945~2941, 2867~2865, 1455~1458, 1378~1379 cm^{-1})와 C=C(1667~1664 cm^{-1}) 그리고 카보네이트중의 C=O(1742~1745 cm^{-1})와 C-O(1242~1241, 1178~1175 cm^{-1})에 의한 피크들이 관찰되었다. 한편, CAM-N이 나타내는 OH에 대한 CH(2976~2971, 2878~2875 cm^{-1})의 흡수강도비는 CCF의 mol수를 증가시켜 합성한 시료일수록 작아지며 CAM-3에는 OH 피크가 관찰되지 않았다. 이러한 사실에 의해 DE가 조절된 CAM-N이 합성되었음을 알 수 있었다. Figure 3의 (d)가 보여주듯이, CPAM-1에는 OH 피크가 관찰되지 않았다. 다른 CPAM-N에도 OH 피크가 관찰되지 않는 사실로부터 PAM-N에 존재하는 OH 그룹이 콜레스테릴옥시카보닐 그룹으로 완전히 치환된 CPAM-N이 합성되었음을 알 수 있었다.

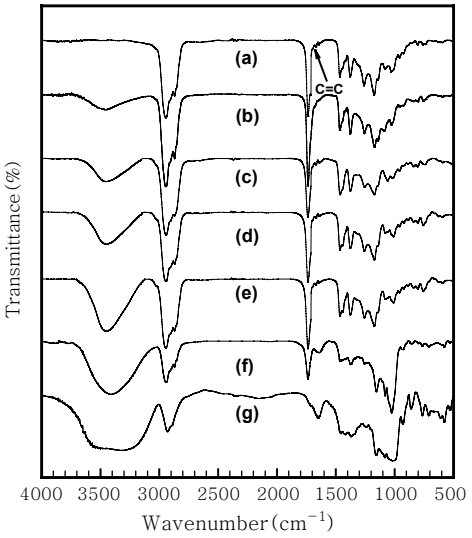

Figure 2. FT-IR spectra of (a) PAM-6, (b) PAM-5, (c) PAM-4, (d) PAM-3 (e) PAM-2, (f) PAM-1, and (g) amylase.

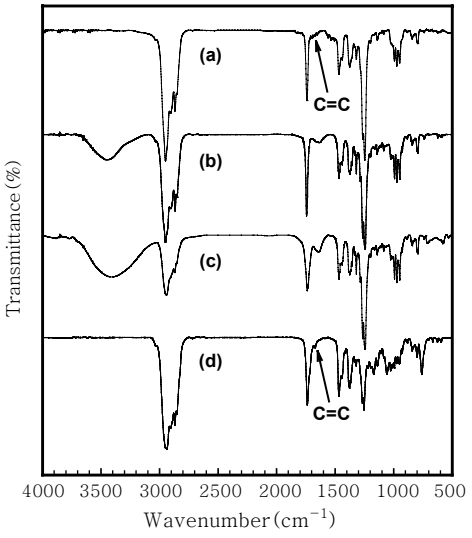

Figure 3. FT-IR spectra of (a) CAM-3, (b) CAM-2, (c) CAM-1, and (d) CPAM-1.

^{1}H-NMR스펙트라의 예로서 PAM-6, PAM-3, CAM-2, CPAM-1 그리고 CPAM-5의 경우를 Figure 4에 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 콜레스테릴 그룹의 수소에 기인한 특성 피크들이 0.68~0.72(18-H_3), 0.8~2.1(38H), 2.3~2.4(4-H_1), 4.41~4.79(3-H_1) 그리고 5.32~5.43(6-H_1) ppm에서 관찰될[12,13] 뿐만 아

니라 아밀로오스 고리중의 수소에 기인한 피크들이 3.3~5.2 ppm 부근에서[5,6] 관찰되었다. 다른 유도체들도 동일한 ^{1}H-NMR 스펙트라를 나타냈다. 이러한 사실에 의해 상기한 FT-IR 측정결과를 재확인할 수 있었다. 아밀로오스, PAM-N, 그리고 CAM-N들이 나타내는 FT-IR 스펙트라중의 OH와 CH 피크들의 최대 강도 값들을 이용하여 평가한[14] PAM-N과 CAM-N의 DE 값들을 Table 1에 나타냈다.

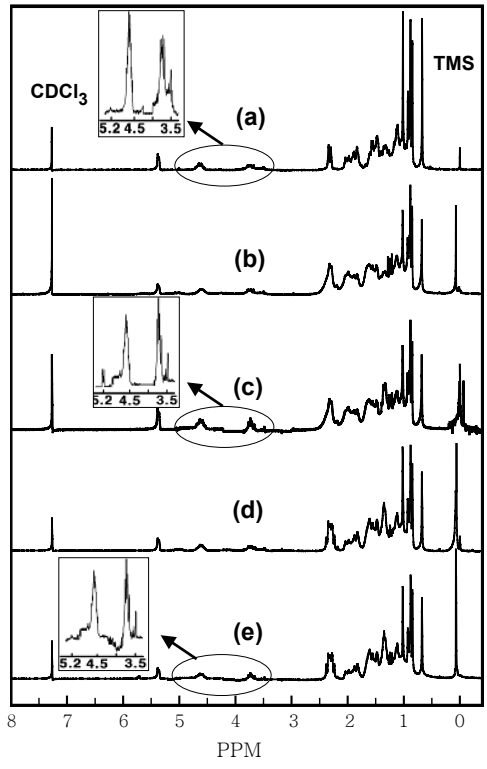

Figure 4. ^{1}H-NMR spectra of (a) PAM-6, (b) PAM-3, (c) CAM-2, (d) CPAM-1, and (e) CPAM-5.

열적 특성. PAM-1을 가열하면서 편광현미경에 의해 관찰할 경우, 시료는 약 225 ℃에서 용융됨과 동시에 서서히 열분해를 일으키기 시작하였다. PAM-2의 경우에 있어서는 가열시에는 약 190 ℃에서 결정의 용융 그리고 액체 상태의 시료를 냉각시에는 약 155 ℃에서 결정 상을 형성할 뿐 액정 상으로 판단되는 광학 조직을 형성하지 않았다. DE≥2.2인 PAM(N=4, 5 혹은 6)을 가열할 경우, 시료들은 약 157~172 ℃의 온도범위에서 용융되어 액체 상을 형성하였다. 그러나 액체 상으로부터 냉각시킬 경우, 시료들은 액정 상을 형성하였다. 이들의 시료에서 관찰되는 광학 조직의 예로서 PAM-5의 경우를 Figure 5의 (a)~(d)에 나타냈다. 약 200 ℃로부터 냉각시킬 경우, 콜레스테릴 그룹을 지닌 이당류,[13] 다당류,[4,5] 그리고 폴리(비닐 알코올)[12] 유도체들에서 관찰되는 현상과 동일하게 시료는 약 155 ℃에서 bâtonnet와 같은 조직 (a)를 형성함과 동시에 이들이 합쳐져 약 150 ℃에서 focal-conic 조직 (b)를 형성하였다. 조직 (b)에 응력을 가할 경우에 형성되는 Grandjean 조직 (c)는 콜레스테릭 상의 특유한 반사색깔을 나타냈다. 조직 (c)를 상온으로 급격히 냉각시킬 경우에는 시료가 나타내는 반사색깔은 약 12시간 그대로 유지되었다. 한편, 조직 (b)를 서서히 냉각시킬 경우, 시료는 약 60 ℃에서 고체 상 (d)로 변하였다. 이 상태에서는 응력에 의해 조직변화를 일으키는 것이 곤란하였다. PAM-4 그리고 PAM-6도 PAM-5와 동일한 현상을 나타냈다. DE≥2.2인 PAM-N과 달리 DE=1.6인 PAM-3을 가열할 경우, 시료는 약 148 ℃에서 용융되어 (b)와 같은 focal-conic 조직을 형성하였다. 이와 같은 조직은 약 212 ℃에서 액체 상으로 변화될 때까지 그대로 유지되었다. PAM-3가 형성하는 focal-conic

Table 1. Transition Temperatures (℃), Enthalpy Changes (J/g) in Square Brackets, and Thermal Stability of CAM, PAM-N, and CPAM-N

Sample	DE[j]	Heating				Cooling				
		T_g[a]	T_m[b]	T_{ci}[c]	T_d[d]	T_{ic}[e]	T_g[a]	T_s[f]	T_{ck}[g]	T_k[h]
CAM-3	3		179[35.7]	262[0.76]	290	247[0.52]			152[30.4]	
CAM-2	2.6		170[30.3]	265[0.55]	283	251[0.35]			158[26.2]	
CAM-1	1.8		165[25.4]		278					148[24.5]
PAM-6	3		172[23.7]		230	152[2.25]	26	55		
		27[i]		165[2.21][i]						
PAM-5	2.6		164[21.3]		230	158[2.05]	30	60		
		32[i]		172[1.91][i]						
PAM-4	2.2		157[20.2]		235	166[1.93]	34	70		
		36[i]		177[1.95][i]						
PAM-3	1.6		148[25.4]	212[2.80]	240	205[2.11]			130[22.3]	
PAM-2	1.0		190[24.1]		240					154[19.8]
PAM-1	0.3		~226		250					
CPAM-1			177[26.6]		265					
CPAM-2			168[25.3]	~225[1.24]	260	217[k]				
CPAM-3			165[22.5]	215[1.42]	245	204[1.34]			145[19.4]	
CPAM-4			160[23.9]	205[1.74]	240	194[1.49]			130[21.5]	
CPAM-5			155[25.1]	195[1.88]	235	188[1.72]			121[23.7]	

[a]Glass transtion temperature. [b]Melting point. [c]Cholesteric phase-to-isortopic liquid transition temperature. [d]Temperature at which 5% weight loss occured. [e]Isotropicic liquid phase-to-cholesteric phase transition temperature. [f]Cholesteric phase-to-solid transition temperature derter-mined by optical microscopic observation. [g]Cholesteric phase-to-crystalline phase transition temperature. [h]Crystallization temperature. [i]Second heating data. [j]Degree of esterification determined by FT-IR and ^{1}H-NMR measurements. [k]Determined by optical microscopic observation.

조직에 응력을 가할 경우에 형성되는 (c)와 같은 Grandjean 조직은 DE≥2.2인 PAM−N이 나타내는 Grandjean 조직과 달리 반사색깔을 나타내지 않았다. 액체 상태의 PAM−3을 냉각시킬 경우, 시료는 (a)와 같은 조직을 형성하지 않으며 약 202 ℃에서 focal−conic 조직을 형성하였다. 더욱 냉각시킬 경우, focal−conic 조직은 약 130 ℃에서 결정 상으로 변하였다. 이러한 사실들은 DE≥2.2인 PAM−N은 λ_m이 가시광 파장영역에 존재하는 단방성 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 PAM−3은 λ_m이 가시광 파장영역을 벗어나는 쌍방성 콜레스테릭상을 형성함을 의미한다. DE≤0.57인 cellulose acetate(아세틸화도=1.8~2.33),[8] ethyl cellulose(에테르화도=2.46),[8] 그리고 starch의[8] 4−cholesteryloxycarbonylpropanoic acid 에스터들은 열방성 액정 상을 형성하지 않는 반면 DE≥1.29인 cellulose acetate(아세틸화도=1.0),[8] DE=1.18인 starch,[8] DE=1.29인 hydroxyethyl starch(몰치환도=0.05),[8] 그리고 DE=0.6~2.0인 hydroxyethyl cellulose(몰치환도=2.5)의[9] 4−cholesteryloxycarbonylpropanoic acid 에스터들은 열방성 액정 상을 형성하는 것으로 보고되어 있다. 그러나 이들의 유도체가 나타내는 광학 조직들은 DE≥1.6인 PAM−N, DE≥2.1인 하이드록시프로필 셀룰로오스와[3] 하이드록시프로필 키토산의[4] 6−cholesteryloxycarbonylpentanoic acid 에스터들과 이들의 acrylic acid 에스터들 그리고 DE가 3 혹은 거의 3인 다당류들의 8−cholesteryloxycarbonylheptanoic acid 에스터들이[5] 나타내는 광학 조직에 비해 판이할 뿐만 반사색깔도 나타내지 않는다. 이러한 사실들 및 DE=3인 셀룰로오스의 4−cholesteryloxycarbonylpropanoic acid 에스터는 λ_m이 가시광 파장영역을 벗어나는 콜레스테릭 상을 형성하는 사실은[15] 콜레스테릴 그룹 또는 콜리스테릴 그룹과 non−mesogenic 그룹을 지닌 다당류 유도체들의 콜레스테릭 상의 형성능과 특성은 non−mesogenic 그룹의 화학구조보다는 주로 주사슬과 곁사슬을 연결하는 스페이서의 길이와 콜레스테릴 그룹의 DE에 민감하게 의존함을 시사한다.

DE=1.8인 CAM−1은 약 165 ℃에서 용융되어 약 270 ℃에서

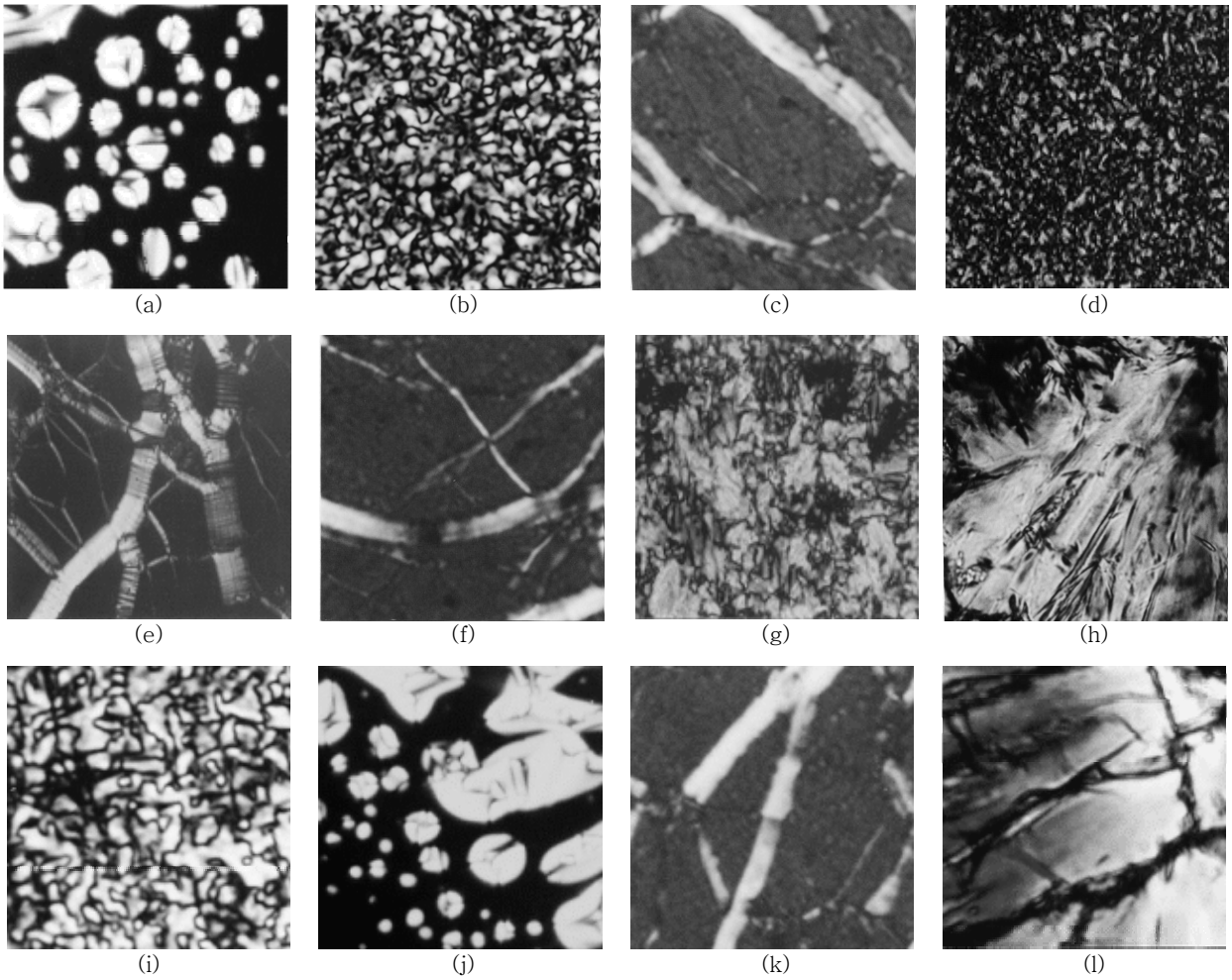

Figure 5. Optical textures observed for PAM−5, CAM−3, and CPAM−4: (a) PAM−5 cooled from the isotropic state to 155 ℃ (bâtonnets) ; (b) step−cooled sample (a) to 150 ℃(focal−conic texture) ; (c) sheared PAM−5 at 150 ℃(Grandjean texture); (d) step−cooled sample (b) to 60 ℃(solid); (e) heated CAM−3 at 185 ℃(oily−streaks texture); (f) sheared CAM−3 at 185 ℃(Grandjean texture); (g) CAM−3 cooled from the isotropic state to 242 ℃(focal−conic texture); (h) step−cooled from (g) to 152 ℃ (crystalline) ; (i) heated CPAM−4 at 180 ℃(focal−conic texture); (j) CPAM−4 cooled from the isotropic state to 193 ℃(bâtonnets); (k) sheared CPAM−4 at 160 ℃(Grandjean texture); (l) CPAM−4 cooled from the focal−conic texture to 130 ℃(crystalline).

열분해를 일으키기 시작할 때까지 액정 상으로 판단되는 광학 조직을 형성하지 않았다. 액체 상으로부터 냉각시킬 경우에도 시료는 약 148 ℃에서 결정 상을 형성할 뿐 액정 상을 형성하지 않았다. 한편, DE≥2.6인 CAM(N=2 혹은 3)은 액정 상을 형성하는 것으로 나타났다. CAM-3이 형성하는 광학조직들을 Figure 5(e)-(h)에 나타냈다. 가열할 경우, 시료는 약 185 ℃에서 용융되어 콜레스테릭 상의 전형적인 oily streaks 조직 (e)를 형성하였다. 조직 (e)에 응력을 가할 경우에 형성되는 Grandjean 조직 (f)는 시간이 경과되어도 그대로 유지되며 반사색깔을 나타내지 않았다. 더욱 가열할 경우, 조직 (e)는 약 262 ℃에서 액체 상으로 변하였다. 액체 상으로부터 냉각시킬 경우에 형성되는 focal-conic 조직 (g)는 응력에 의해 (f)와 같은 조직으로 변하였다. 더욱 냉각시킬 경우, 조직 (g)는 결정상 (h)로 변하였다. CAM-2도 CAM-3과 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 사실은 DE≥2.6인 CAM-N은 λ_m이 가시광 파장영역을 벗어나는 쌍방성 콜레스테릭 상들을 형성함을 의미한다. CCF는 액정 상을 형성하지 않는 반면[12] CCF와 폴리(비닐 알코올)[12] 혹은 이당류를[13] 반응시켜 얻은 유도체들은 CAM-2 그리고 CAM-3과 동일한 콜레스테릭 상의 특성을 나타낸다. 이러한 사실들은 주사슬의 화학구조와 무관하게 크고 강직한 콜레스테릴 그룹이 카보네이트 결합을 통하여 주사슬에 연결됨에 의해 액정의 형성능이 증가될 뿐만 아니라 콜레스테릴 그룹들간에 chiral 상호 작용을 일으킴을 시사한다. 곁사슬형 액정 고분자들의 특성을 분자 수준에서 합리적으로 설명하기 위하여 일반적으로 통용되고 있는 "spacer model"로서[1(a),16] 잘 설명되지 않는 실험결과들중의 하나가 스페이서가 없이 mesogenic 그룹을 직접 주사슬에 도입시켜 얻은 고분자 물질들이 열방성 액정 상들을 형성하는 사실이다.[1(a),11,12] Poly(cholesteryl acrylate)는 액정 상을 형성하지 않는 반면[1(a)] poly(cholesteryl acrylate)와 에스터 그룹의 배열만을 달리하는 poly[1-(cholesteryloxycarbonyloxy)]ethylene과[12] cholesteryloxycarbonated disaccharides가[13] 열방성 콜레스테릭 상을 형성하는 사실들로부터 판단할 때, CAM-2와 CAM-3이 콜레스테릭 상을 형성하는 사실은 주사슬과 에스터 그룹 사이에 존재하는 산소에 의해 cholesteryloxycarbonyl 그룹의 자유회전성이 증가되어[1(a)] 콜레스테릴 그룹들간에 chiral 상호작용을 일으킴을 시사한다. 이것이 메틸렌 스페이서가 없이 콜레스테릴 그룹을 반강직한 주사슬에 도입시켜 얻은 고분자가 콜레스테릭 상을 형성한다고 하는 최초의 보고이다.

CPAM-4의 광학 조직을 Figure 5(i)~(l)에 나타냈다. 가열할 경우, 시료는 약 160 ℃에서 용융되어 focal-conic 조직 (i)를 형성하였다. 조직 (i)는 약 205 ℃에서 액체 상으로 변화될 때까지 그대로 유지되었다. 액체 상으로부터 냉각시킬 경우, 시료는 약 193 ℃에서 bâtonnet와 같은 조직 (j)을 형성함과 동시에 이들이 합쳐져 약 185 ℃에서 (i)와 같은 focal-conic 조직을 형성하였다. 조직 (i)에 응력을 가할 경우에 형성되는 Grandjean 조직 (k)는 반사색깔을 나타냈다. 한편, 조직 (i)를 서서히 냉각시킬 경우, 시료는 약 130 ℃에서 결정상 (l)을 형성하였다. CPAM-2, CPAM-3, 그리고 CPAM-5도 동일한 현상을 나타냈다. 한편, CPAM-1을 가열할 경우에 결정 상이 용융되어 형성되는 focal-conic 조직은 약 220 ℃에서 서서히 열분해를 일으키기 시작할 때까지 그대로 유지되었다. 이러한 사실은 시료를 약 220 ℃에 방치할 경우에 투명하던 시료의 색깔이 서서히 갈색으로 변화되는 사실에 의해 확인할 수 있었다. CPAM-1이 형성하는 focal-conic 조직에 응력을 가할 경우에 형성되는 Grandjean 조직은 다른 CPAM-N의 경우와 달리 반사색깔을 나타내지 않았다. Focal-conic 조직을 서서히 냉각시킬 경우, CPAM-1은 결정 상을 형성하였다. 이러한 사실들은 PAM-N에 존재하는 OH 그룹들이 cholesteryloxycarbonyl 그룹들로 완전히 치환됨에 의해 스페이서의 길이를 달리하는 콜레스테릴 그룹들간에 chiral 상호작용을 일으켜 CPAM-N은 CAM-N 혹은 PAM-N과 특성을 달리하는 쌍방성 콜레스테릭 상들을 형성함을 의미한다. Finkelmann 등은[17] 최초로 스페이서의 길이를 달리하는 cholesteryl-ω-(4-methacryloyl-phenyl)alkanoate 단량체들을 공중합시킴에 의해 단독 중합체들이 형성하는 스멕틱 상의 형성능을 저하시켜 곁사슬형 콜레스테릭 액정 고분자의 제조가 가능함을 보고하였다. 그러나 이들의 연구 결과에 의하면 극히 한정된 조건, 즉 스페이서로 도입된 메틸렌 그룹의 수가 2와 12인 단당체들의 공급 mol수를 거의 동일하게 하여 합성한 공중합체만이 콜레스테릭 상을 형성한다. 따라서 지난 약 20년간 콜레스테릭 상의 형성능을 향상시킴과 동시에 새로운 특성을 지닌 곁사슬형 콜레스테릭 액정 고분자를 제조하기 위하여 폴리아크릴레이트 혹은 폴리메타크릴레이트,[1(a),18] 그리고 폴리실록세인[1(a),18(a),19] 등에 콜레스테릴 그룹과 다양한 mesogenic 혹은 chiral non-mesogenic 그룹들을 스페이서의 화학구조를 달리하여 도입시키는 수법이 널리 이용되어 왔다. 그러나 CPAM-N들이 나타내는 콜레스테릭 상의 특성이 판이한 사실 및 최근에 보고된 콜레스테릴 그룹을 지닌 단독 중합체들이 나타내는 콜레스테릭 상의 특성은 주사슬의 강직성, 스페이서로 도입된 메틸렌 그룹의 수 그리고 에스터 그룹의 배열 순서에 민감하게 의존하는 사실들을[5,12,13] 고려할 때, 종래에 제안된 방법과[1(a),18(a),19] 달리 아밀로오스 이외의 다당류 혹은 폴리(비닐 알코올) 등에 콜레스테릴 그룹들만을 메틸렌 그룹의 수, 에스터 그룹의 배열 순서 그리고 치환도 등을 달리하여 도입시킴에 의해서도 새로운 특성을 지닌 콜레스테릭 액정 고분자의 제조가 가능함을 시사한다.

CAM-N, PAM-N, 그리고 CPAM-N의 DSC 열곡선들을 각각 Figure 6의 (a), (b), 그리고 (c)에 나타냈다. CAM-1의 경우, 가열시에는 결정의 용융온도(T_m=165 ℃)로 판단되는 커다란 흡열피크 그리고 냉각시에는 액체 상에서 결정 상으로의 전이온도(T_k=148 ℃)로 판단되는 커다란 발열피크만이 관찰되었다. 한편, CAM-2와 CAM-3의 경우, 가열시에는 T_m 그리고 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_{ci})로 판단되는 흡열피크들이 각각 170~179 ℃ 그리고 262~265 ℃의 온도범위에서 관찰되었다. 이들 시료를 냉각시킬 경우에는 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도(T_{ic}) 그리고 콜레스테릭 상에서 결정 상으로의 전이온도(T_{ck})로 판단되는 발열피크들이 각각 247~251 ℃ 그리고 152~158 ℃의 온도범위에서 관찰되었다. PAM-1을 가열할 경우에는 약 220 ℃ 이상의 온도에서 T_m 그리고 열 분해온도로 판단되는 흡열피크들이 관찰되었다. 한편, PAM-2의 경우, 가열 그리고 냉각시에는 각각 T_m=190 ℃ 그리고 T_k=154 ℃로 판단되는 커다란 피크들만이 관찰되었다. 이들 시료들과 달리 PAM-3의 경우, 가열시에는 T_m 그리고 T_{ci}로 판단되는 열적 변화가 각각 148 ℃와 212 ℃에서 관찰될 뿐만 아니라 냉각시에는 T_{ic} 그리고 T_{ck}로서 판단되는 열적 변화가 각각 205 ℃와 130 ℃에서 관찰되었다. 한편, DE≥2.2인 PAM-N의 경우, 가열

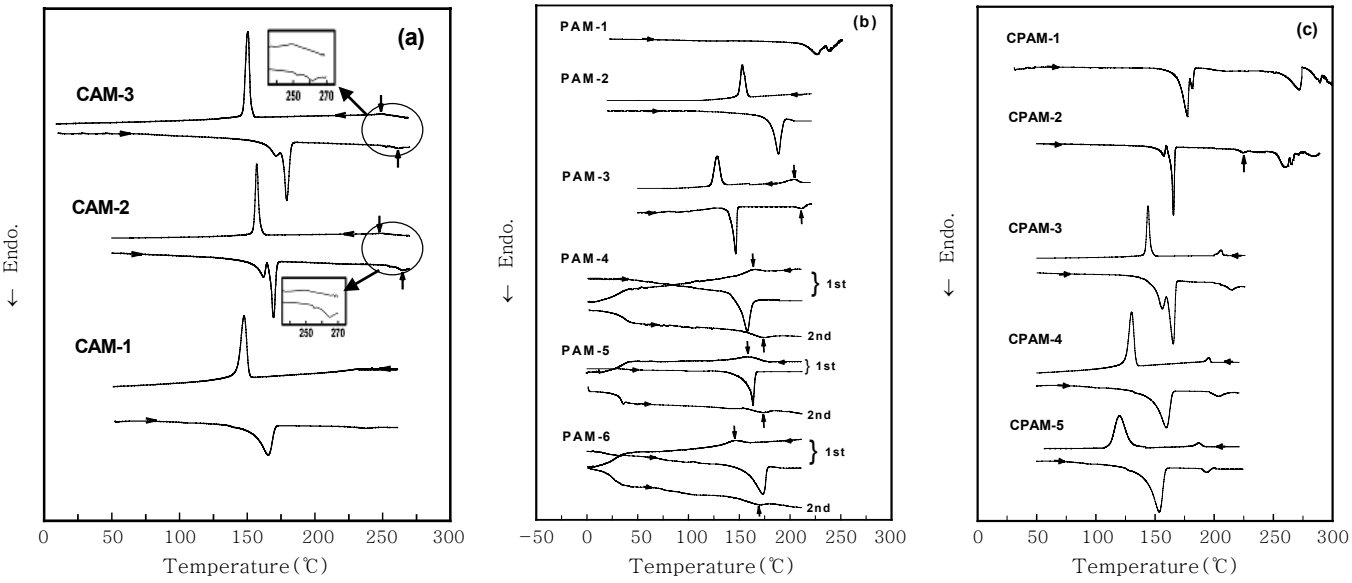

Figure 6. DSC thermograms of (a) CAM−N, (b) PAM−N, and (c) CPAM−N.

시에는 T_m으로 판단되는 흡열피크들만이 157~172 ℃의 온도범위에서 관찰되는 반면 냉각시에는 T_{ic} 그리고 유리전이 온도(T_g)로서 판단되는 열적 변화가 각각 152~166 ℃ 그리고 26~34 ℃의 온도범위에서 관찰되었다. 시료를 약 0 ℃까지 냉각시킨 후 바로 재가열할 경우, T_g 그리고 T_{ci}로 판단되는 열적 변화가 각각 27~36 ℃ 그리고 165~177 ℃의 온도범위에서 관찰될 뿐 T_m으로 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않았다. 콜레스테릴 그룹을 지닌 다당류 유도체들과[5] 저분자 화합물들에[20] 대해서 보고되어 있는 바와 같이 이러한 현상은 DE≥2.2인 PAM−N의 결정화 속도는 대단히 느리며 과냉각된 액정 상을 재가열함에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 현미경에 의해 관찰할 경우, 상온으로 과냉각시킨 시료들이 결정 상을 형성하는데 약 24시간이 소요되는 사실도 상기의 예측을 지지한다. CPAM−1을 가열할 경우, T_m으로 판단되는 열적 변화만이 177 ℃에서 관찰될 뿐 T_{ci}로서 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않고 약 260 ℃에서 열분해 온도로서 판단되는 열적 변화만이 관찰되었다. CPAM−2를 가열할 경우에는 T_m, T_{ci}, 그리고 열분해 온도로서 판단되는 열적 변화가 각각 168, 225, 그리고 약 260 ℃에서 관찰되었다. 상술한 현미경 관찰결과와 달리 5 ℃/min으로 하여 얻은 CPAM−1과 CPAM−2의 DSC 열곡선들에 있어서 약 220 ℃에서 열분해 온도로서 판단되는 열적 변화들이 관찰되지 않는 사실은 이들의 시료중에 포함되어 있는 에스터중의 C−O의 함량이 대단히 적은 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다(아래 참고). 다른 CPAM−N의 경우에 있어서는 T_m 그리고 T_{ci}로 판단되는 열적 변화가 각각 155~165 ℃ 그리고 195~215 ℃의 온도범위에서 관찰될 뿐만 아니라 T_{ic} 그리고 T_{ck}로 판단되는 열적 변화가 각각 188~204 ℃ 그리고 121~145 ℃의 온도범위에서 관찰되었다. 이러한 사실들은 상기한 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다.

열방성 액정 상은 가열에 의해 형성되므로 유도체들의 열적 안정성이 대단히 중요하다. 아밀로오스와 CAM−N, PAM−N, 그리고 CPAM−N의 TGA 열곡선들을 각각 Figure 7(a), (b), 그리고 (c)에 나타냈다. 아밀로오스와 거의 동일하게 모든 CAM−N은 약 270 ℃에서 열분해를 일으키기 시작하였다. 이러한 사실 및 카보네이트 중의 C−O 그리고 콜레스테롤이 각각 약 280 ℃ 그리고 310 ℃에서 열분해를 일으키기 시작하는 사실을 고려할 때,[12] 아밀로오스 환골격 그리고 C−O의 열분해가 각각 약 270 ℃와 280 ℃에서 일어나며 더욱 고온에서 콜레스테롤 그룹의 열분해가 일어나는 것으로 생각된다. 모든 PAM−N과 CPAM−N은 약 220 ℃에서 열분해를 일으키기 시작하였다. 이러한 사실은 아밀로오스 환골격의 열분해가 일어나기 전에 에스터 중의 C−O 그룹의 열분해가 일어남을 시사한다.[12] $-CH_2-$는 약 395 ℃[1(g)] 그리고 더욱 고온에서 에스터 중의 C=O가 열분해를 일으키는 사실들을[12] 고려할 때, 약 270 ℃에서 아밀로오스 환골격이 그리고 약 310 ℃ 이상의 온도에서 $-CH_2-$, C=O 등의 열분해가 일어나는 것으로 생각된다.

DSC 열곡선들에 의해 결정한 CAM−N, PAM−N, 그리고 CPAM−N의 전이온도들과 엔탈피변화(ΔH) 값들 및 TGA 열곡선들에 의해 결정한 시료들이 5 wt%의 열분해를 일으키는 온도들을 Table 1에 종합하여 나타냈다. CAM−N의 T_m은 165~179 ℃의 온도범위에 있으며 DE가 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타낸다. 한편, PAM−N의 T_m은 148~226 ℃의 온도범위에 있으며 DE=1.6인 PAM−3의 T_m이 가장 낮은 경향을 나타낸다. 유사한 현상이 (benzyl)cellulose[21] 그리고 (acetyl)(ethyl)cellulose에[14(a)] 대해서도 보고되어 있다. 이러한 현상은 DE가 0에서 약 1.6으로 증가함에 따라 수소결합력이 감소되어 T_m이 낮아지는 반면 DE가 약 1.6 이상으로 증가함에 따라 사슬들의 규칙성의 증가되어 결정 형성능이 향상되는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다.[14(a),21] DE≥1.8인 CAM−N이 T_m에서 나타내는 $\Delta H \approx 25\sim36$ J/g은 DE≥1.6인 PAM−N이 T_m에서 나타내는 $\Delta H \approx 20\sim25$ J/g에 비해 큰 경향을 나타낸다. 이러한 사실을 고려할 때, CPAM−N의 T_m이 155~177 ℃의 온도범위에 있으며 cholesteryloxycarbonyl 그룹의 함량이 증가함에 따라 T_m이 높아지는 사실은 OH 그룹이 cholesteryloxycar−

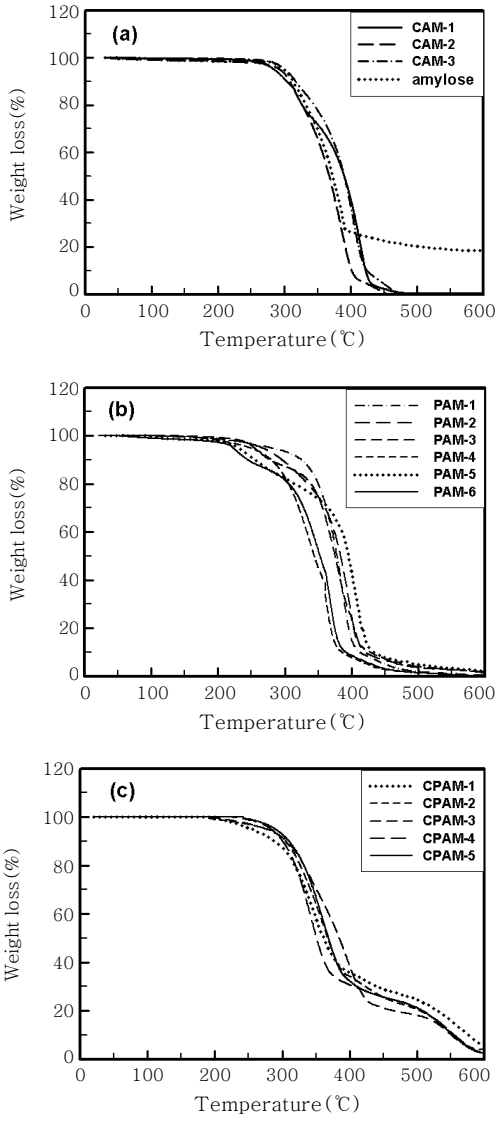

Figure 7. TGA thermograms of (a) amylose and CAM−N, (b) PAM−N, and (c) CPAM−N.

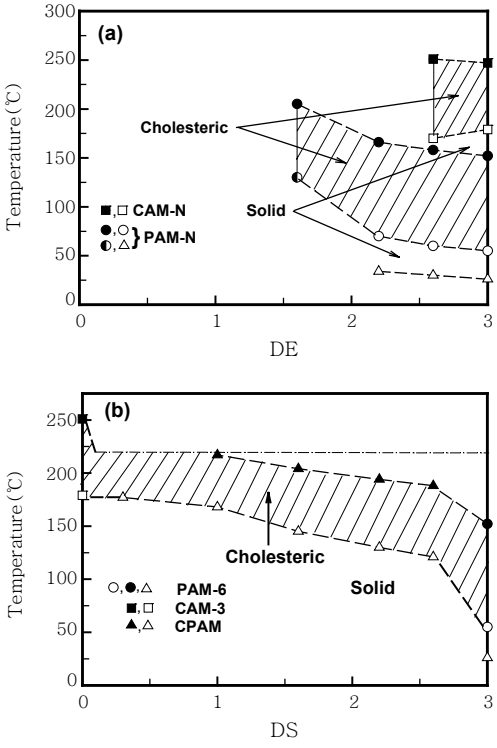

Figure 8. (a) Transition temperatures as a function of esterification(DE) for CAM−N(first heating) and PAM−N(first cooling) : (□) melting point(T_m) ; (■) clearing point(T_{ci}) ; (△) glass transition point(T_g) ; (○) liquid crystal−solid phase transition point(T_s) ; (◐) liquid crystal−crystalline phase transition point; (●) liquid−liquid crystal transition point(T_{ic}). (b) Transition temperatures as a function of cholesteryloxycarbonylpentanoyl DE(DS) for CAM−3(first heating), PAM−6(first cooling), and CPAM−N(first heating): (□, △) T_m ; (■, ▲) T_{ci} ; (●) T_{ic} ; (○) T_s ; (△) T_g. The dot−dash line represents the approximate temperature of degradation of PAM−6 and CPAM−N.

bonyl 그룹으로 치환됨에 의해 결정 형성능이 향상되는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다.[14(a)]

CAM−N 그리고 PAM−N의 상 전이온도들을 DE의 함수로서 Figure 8(a)에 나타냈다. 한편, 완전치환 유도체들, 즉 CAM−3, PAM−6, 그리고 CPAM−N의 상 전이온도들을 cholesteryloxycarbonylpentanoyl 그룹의 DE(DS)의 함수로서 Figure 8(b)에 나타냈다. Figure 8(a)가 보여주듯이, DE≥2.2인 PAM−N의 T_g는 DE가 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 주로 DE가 증가함에 따라 OH 그룹들간의 수소결합력이 감소하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.[14,22] DE=3으로 동일하더라도 PAM−6의 T_g=26 ℃는 스페이서가 긴 (8−cholesteryloxycarbonyl)heptanoated amylose(HAM)의[5] T_g=17~18 ℃에 비해 높은 경향을 나타낸다. 유사한 현상이 강직한 주사슬에 무극성인 콜레스테릴 그룹을 폴리메틸렌을 통하여 연결시킨 복합형 액정 고분자들의 T_g들에 대해서 보고되어 있다.[1(b)] 이러한 현상은 스페이서의 길이가 증가함에 따라 자유체적이 증가되어 곁사슬 그룹의 운동이 보다 낮은 온도에서 일어나는 결과에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

CAM−N의 T_{ci} 그리고 PAM−N의 T_{ic}는 DE가 감소함에 따라 높아지는 경향을 나타낸다(Figure 8(a)). 유사한 현상이 하이드록시프로필 셀룰로오스의 acrylic acid 에스터들의[14(c)] T_{ci} 그리고 하이드록시프로필 셀룰로오스와[3] 하이드록시프로필 키토산의[4] 6−cholesteryloxycarbonylpentanoic acid 에스터들의 T_{ic}에 대해서도 보고되어 있다. 이러한 현상들은 주로 DE가 감소함에 따라 수소결합력이 증가되어 콜레스테릭 상의 열적 안정성이 증가되는 결과로서 초래되는 것으로 생각된다.[2(a),5,6,23] DE≥2.6인 PAM−N의 T_{ic}는 DE≥2.6인 CAM−N의 T_{ci}에 비해 약 100 ℃가 낮은 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 주로 메틸렌 스페이서에 의해 곁사슬 그룹의 충진 밀도가 감소(자유체적의 증가)되어 주사슬의 가소화(internal plasticization)가 일어남에 의해 초래되는 것으로 생각된다.[12,13,24] Figure 8(b)가 보여주듯이, 완전치환 유도체들이 나타내는 T_{ci} 혹은 T_{ic}가 DS가 증가함에 따라 감소하는 사실도 상기의 예측을 지지한다.

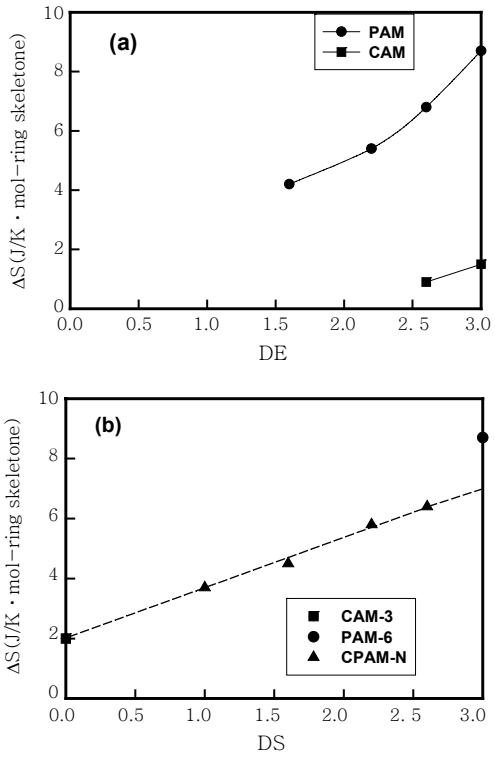

Figure 9. (a) Plot of transition entropies against DE for CAM−N and PAM−N : (●) at T_{ic} ; (■) at T_{ci} and (b) plot of transition entropies against DS for CAM−3, PAM−6, and CPAM−N : (■,▲) at T_{ci} ; (●) at T_{ic}.

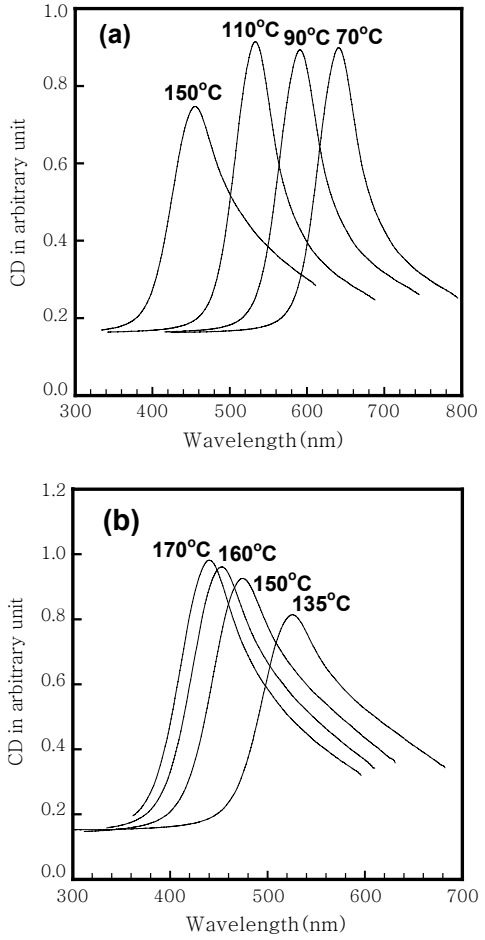

Figure 10. CD spectra of (a) PAM−5 and (b) CPAM−4 at different temperatures.

Table 1에 나타낸 T_{ci} 혹은 T_{ic}에서의 ΔH 값들을 이용하여 계산되는 CAM−N 그리고 PAM−N의 반복 환구조 mol당의 엔트로피 변화(ΔS)값들을 DE의 함수로서 Figure 9(a)에 나타냈다. 한편, 완전치환 유도체들이 T_{ci} 혹은 T_{ic}에서 나타내는 ΔS 값들을 DS의 함수로서 Figure 9(b)에 나타냈다. CAM−N 그리고 PAM−N의 ΔS는 DE가 감소함에 따라 감소하는 사실은 스페이서의 길이에 무관하게 DE의 감소에 기인한 사슬들의 규칙성의 감소에 의해 콜레스테릭 상중에서 주사슬과 곁사슬간에 작용하는 인력이 작아지는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다.[5] DE≥2.6인 PAM−N이 T_{ic}에서 나타내는 ΔS 값들은 DE≥2.6인 CAM−N이 T_{ci}에서 나타내는 ΔS 값들에 비해 약 5.5~6.7 J/K・mol−ring skeleton이 큰 경향을 나타낸다. 한편, DS≤2.6인 완전치환 유도체들의 ΔS는 DS에 비례하여 증가하는 경향을 나타낸다(Figure 9 (b)). PAM−6의 ΔS가 DS에 비례하지 않는 사실은 다른 시료들과 달리 냉각 DSC 열곡선의 ΔH 값을 이용하여 ΔS를 평가한 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 이러한 사실 및 HAM이[5] T_{ic}에서 나타내는 ΔS=14.5 J/K・mol−ring skeleton은[5] PAM−6이 T_{ic}에서 나타내는 ΔS=8.7 J/K・mol−ring skeleton에 비해 크며 그리고 poly[1−(cholesteryl−oxycarbonylheptanoyloxy)ethylene]이 T_{ic}에서 나타내는 ΔS=2.7 J/K・mol은 poly[1−(cholesteryloxycarbonyloxy)ethylene]이 T_{ci}에서 나타내는 ΔS=0.58~0.80 J/K・mol에 비해 큰[12] 사실들은 주사슬과 콜레스테릴 그룹을 연결하는 메틸렌 단위의 수가 증가함에 따라 콜레스테릭 상의 질서도는 증가함을 시사한다. 이러한 현상은 곁사슬형[24(a),(c),25] 혹은 복합형[1(c−d)] 고분자들의 스멕틱 혹은 네마틱 상의 질서도가 메틸렌 단위의 홀수−짝수에 의존하며 메틸렌 단위의 수가 증가할수록 증가하는 현상과 유사하다. 이러한 사실들은 주사슬과 mesogenic 그룹의 화학구조 그리고 액정구조에 관계없이 일반적으로 스페이서의 길이가 길어짐에 따라 곁사슬 mesogenic 그룹이 주사슬의 억압으로부터 벗어나 곁사슬 mesogenic 그룹의 배향질서가 증가함을 시사한다.[24(a)]

광학 특성. DE≥2.2인 PAM−N 그리고 CPAM−N(N=2, 3, 4 혹은 5)를 T_{ic} 이상의 온도로부터 T_{ck} 혹은 고체 상으로의 전이온도(Table 1)까지 냉각시켜 가면서 CD 측정에 의해 얻은 스펙트라의 예로서 PAM−5와 CPAM−4의 경우를 Figure 10에 나타냈다. 시료들은 온도에 무관하게 양의 CD 피크들을 나타냈다. 다른 PAM−N 그리고 CPAM−N도 동일한 CD 스펙트라를 나타냈다. 상술한 바와 같이 DE≥2.6인 CAM−N, PAM−3 그리고 CPAM−1의 λ_m은 가시광 파장영역을 벗어나므로 이들 시료의 CD 스펙라는 얻을 수 없었다. 그러나 PAM−3/PAM−4, CAM−2(혹은 CAM−3)/CPAM−5 그리고 CPAM−1/CPAM−4의 혼합물(50 : 50 wt%)들은 상분리를 일으키지 않으며 각각 약 80~120 ℃, 175~180, 그리고 120~190 ℃의 온도범위에서 반사색깔을 나타냈다. 이러한 사실과

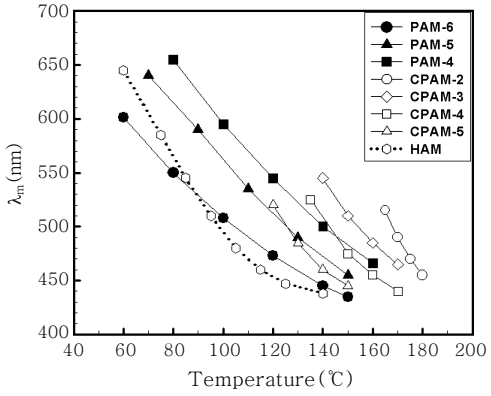

Figure 11. Temperature dependance of the optical pitch (λ_m) for PAM−N, CPAM−N, and HAM.[5]

콜레스테릭 피치(p)가 약 1 μm 이상인 경우에는 fingerprint 조직이 관찰되는 사실을[26] 고려할 때, CAM−N, PAM−3, 그리고 CPAM−1들은 콜레스테릭 상을 형성하는 전 온도구간에서 λ_m이 가시광 파장보다 작은 빛을 반사하는 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성함을 시사한다. 콜레스테릴 그룹을 지닌 저분자 화합물[13,27] 뿐만 아니라 유연한 주사슬에 콜레스테릴 그룹[12,18] 혹은 콜레스테릴 그룹과 다양한 mesogenic 그룹을[3−5,19(d),28] 도입시켜 얻은 고분자들 그리고 반강직한 주사슬에[3−5,29] 콜레스테릴 그룹 혹은 콜레스테릴 그룹과 non−mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 고분자 물질도 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성하는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들은 콜레스테릴 그룹을 지닌 물질들이 형성하는 콜레스테릭 상의 나선방향은 콜레스테릴 그룹의 고유한 입체구조에 의해 지배되는 일반적인 현상임을 시사한다.

CD 스펙트럼의 최대 반사파장에 의해 결정한 DE≥2.2인 PAM−N, CPAM−N(N=2, 3, 4, 혹은 5)들, 그리고 HAM의[5] λ_m을 온도의 함수로서 Figure 11에 나타냈다. 그림이 보여주듯이, 모든 시료들의 λ_m은 온도가 상승함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다.

콜레스테릭 상의 평균굴절률(n), p 그리고 λ_m 간에는 $\lambda_m = np$의 관계가 성립한다.[30] n은 약 1.5로서 일정한 값을 가지므로[2(d),3,4,12] λ_m의 크기는 p에 지배된다고 할 수 있다. 한편, pseudonematic 층간의 거리(D)와 층간의 비틀림각(q), 그리고 p 간에는 $p = 2\pi D/q$의 관계가 성립한다. D와 q는 온도에 의존하며 이들의 온도 의존성은 콜레스테릭 상을 형성하는 물질의 종류에 의존한다. D는 열팽창에 의해 증가하나 D의 열팽창률($dlnD/dT$)은 약 10^{-4} ℃$^{-1}$로서 일반적으로 대단히 작다.[14(c)] 이러한 사실들을 고려할 때, Figure 11에 나타낸 모든 유도체들의 λ_m이 온도가 상승함에 따라 감소하는 사실은 온도상승에 의해 q가 증가하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

Figure 11이 보여주듯이, PAM−N이 나타내는 온도상승에 의한 λ_m의 감소율에는 현저한 차이가 관찰되지 않는 반면 동일한 온도에서의 λ_m은 DE가 감소함에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 동일한 현상이 하이드록시프로필 셀룰로오스,[3] 하이드록시프로필 키토산,[4] 그리고 셀룰로오스에[29] 6−cholesteryloxycarbonylpentanoyl 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들에 대해서도 보고되어 있다. 이러한 사실들은 온도상승에 의한 q의 증가율은 DE에 민감하게 의존하지 않는 반면 동일한 온도에서의 q는 DE가 감소(수소결합력의 증가)하면 감소함을 시사한다. PAM−N에 비해 CPAM−N이 나타내는 λ_m의 온도범위는 좁아질 뿐만 아니라 온도상승에 의한 λ_m의 감소율과 동일한 온도에서의 λ_m의 크기는 cholesteryloxycarbonyl 그룹의 함량이 증가하면 증가하는 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 동일한 온도에서 콜레스테릴그룹들간의 chiral 상호작용에 의해 지배되는 q와 온도상승에 의한 q의 감소율은 cholesteryloxycarbonyl 그룹의 함량이 증가함에 따라 감소함을 시사한다. CAM−3와 달리 PAM−6와 HAM은 λ_m이 가시광 파장영역에 존재하는 콜레스테릭 상을 형성하나 이들이 나타내는 λ_m의 온도의존성(Figure 11)은 CPAM−N들에 비해 판이한 현상을 나타낸다. 이러한 사실은 DE=3으로 동일하더라도 스페이서의 길이에 기인한 곁사슬 그룹들의 충진구조의 차이로[1(h),24(a)] 인하여 q의 온도의존성이 판이하게 되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 폴리메타크릴레이트에 콜레스테릴 그룹과 다양한 mesogenic 혹은 chiral non−mesogenic 그룹을 조성을 달리하여 도입시켜 얻은 공중합체들이[18(b,d,e)] 나타내는 λ_m의 온도의존성은 CPAM−N의 경우에 비해 판이한 현상을 나타낸다. 또한 하이드록시프로필 셀룰로오스에 알킬기를 도입시켜 얻은 유도체들이 나타내는 λ_m의 온도의존성은 치환도 뿐만 아니라 알킬기의 결합양식에도 민감하게 의존한다.[31] 따라서 콜레스테릴 그룹을 곁사슬로 지닌 고분자들이 나타내는 λ_m의 온도의존성에 대한 보다 명확한 해답을 얻기 위하여는 주사슬과 곁사슬의 화학구조와 결합양식, 치환도, 스페이서의 길이 등을 달리하는 많은 유도체들을 이용하여 광학 특성에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

결 론

아밀로오스와 CCF 혹은 CH6C를 반응시킴에 의해 DE가 조절된 두 종류의 유도체, 즉 CAM들과 PAM들을 합성하였다. 또한 PAM과 CCF를 반응시켜 완전치환 CPAM들을 합성하였다. 이들의 열 및 광학특성을 검토하여 다음과 같은 사실들을 알아냈다.

1) DE≥2.6인 CAM들은 쌍방성 콜레스테릭 상을 형성하였다. 이것이 반강직한 주사슬에 콜레스테릴 그룹을 스페이서 없이 도입시켜 얻은 고분자가 콜레스테릭 상을 형성한다고 하는 최초의 보고이다.

2) DE=1.6인 PAM은 CAM들과 동일하게 λ_m이 가시광 파장영역을 벗어나는 쌍방성 콜레스테릭 상들을 형성하는 반면 DE≥2.2인 PAM들은 약 80 ℃의 넓은 온도구간에서 반사색깔을 나타내는 단방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 이러한 사실과 CAM들에 대한 결과에 의해 콜레스테릭 상의 형성능과 광학 특성은 DE와 스페이서의 길이에 민감하게 의존함을 알 수 있었다.

3) 모든 CPAM들은 쌍방성 콜레스테릭 상을 형성하였다. 그러나 8−cholesteryloxycarbonylpentanoyl DE(DS)가 0.3인 CPAM은 반사색깔을 나타내지 않는 반면 DS≥1.0인 CPAM들은 약 20~30 ℃의 온도구간에서 반사색깔을 나타냈다. 이러한 사실에 의해 PAM 중의 OH 그룹들이 cholesteryloxycarbonyl 그룹들로 완전히 치환됨에 의해 액정의 형성능이 향상될 뿐만 아니라 콜레스테릴 그룹들간에 chiral 상호작용을 일으켜 q에 현저한 변화가 일어남을 알 수 있었다.

4) CAM들 그리고 PAM들의 액정 상의 열적 안정성은 DE가 감소함에 따라 증가하였다. 그러나 DE가 동일할 경우, CAM에 비해

PAM이 형성하는 액정 상은 열에 대단히 불안정하다. 한편, CPAM들의 액정 상의 열적 안정성은 DS가 증가함에 따라 낮아진다. 이러한 사실들은 액정 상의 열적 안정성은 수소결합력의 증가에 의해 향상되는 반면 스페이서에 기인한 곁사슬 그룹들의 자유체적의 증가(주사슬의 가소화)에 의해 저하되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

5) CAM들 그리고 PAM들이 형성하는 콜레스테릭 상의 질서도는 DE가 감소함에 따라 감소하였다. 이러한 현상은 DE의 감소에 기인한 사슬들의 규칙성의 감소에 의해 콜레스테릭 상중에서의 주사슬과 곁사슬간에 작용하는 인력의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 한편, DE가 동일할 경우, 질서도는 PAM이 CAM에 비해 높은 사실 및 완전치환 유도체들의 질서도는 DS가 증가함에 따라 증가하는 사실은 스페이서에 의해 곁사슬 그룹이 주사슬의 억압으로부터 벗어나 곁사슬 그룹의 배향질서가 증가되는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

6) 유연한 혹은 반강직한 주사슬에 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 고분자들에 대해 보고되어 있는 결과와 동일하게 본 연구에서 검토된 모든 유도체들은 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 이러한 사실들에 의해 콜레스테릴 그룹을 곁사슬로 지닌 콜레스테릭 액정 고분자들이 형성하는 나선방향은 주사슬의 강직성, 스페이서의 길이, 그리고 DE 혹은 DS에 무관하게 크고 강직한 콜레스테릴 그룹의 입체구조에 의해 지배됨을 알 수 있었다.

7) PAM들이 나타내는 온도상승에 의한 λ_m의 감소율은 DE에 민감하게 의존하지 않는 반면 동일한 온도에서의 λ_m의 크기는 DE가 감소함에 따라 증가하였다. 한편, 완전치환 유도체들이 나타내는 온도상승에 의한 λ_m의 감소율과 동일한 온도에서의 λ_m의 크기는 DS가 감소함에 따라 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 동일한 온도에서의 q와 온도상승에 의한 q의 감소율은 cholesteryloxycarbonyl 그룹의 함량이 증가함에 따라 감소함을 시사한다.

참 고 문 헌

1. For a review, see: (a) V. Perce and C. Pugh, *Side Chain Liquid Crystal Polymers,* C. B. McArdle, Editor, Chapmann and Hall, New York, Chap. 3, p. 30 (1989). (b) R. Zentel, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, and H.-W. Spiess, V. Vill, Editor, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol. 3, Chap. I , p. 52 (1998). (c) V. Perce, A. D. Asandei, D. H. Hill, and D. Crawford, *Macromolecules,* **32**, 2597 (1999). (d) J. Stumpe, Th. Fisher, and H. Menzel, *Macromolecules*, **29**, 2831 (1996). (e) B.-Q. Chen, A. Kameyama, and T. Nishikubo, *Macromolecules*, **32**, 6485 (1999). (f) X. L. Piao, J.-S. Kim, Y.-K. Yun, J.-I. Jin, and S.-K. Hong, *Macromolecules*, **30**, 2294 (1997). (g) J.-W. Lee, J.-I. Jin, B.-W. Jo, J.-S. Kim, W.-C. Zin, and Y.-S. Kang, *Acta Polym.*, **50**, 399 (1999). (h) S.-W. Cha, J.-I. Jin, D.-C. Kim, and W.-C. Zin, *Macromolecules,* **34**, 5432 (2001).
2. For a review, see: (a) T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995). (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.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer (Korea)*, **25**, 279 (2001). (e) Q. Zhou, L. Zhang, H. Okamura, M. Minoda, and T. Miyamoto, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **39**, 376 (2001). (f) Z. Yue and J. M. G. Cowie, *Macromolecules,* **35**, 6572 (2002).
3. J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 92 (2004).
4. J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 41 (2004).
5. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 338 (2006).
6. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 37 (2007).
7. Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Polymer Preprint*, IUPAC-PSK30, 940, (2006).
8. V. A. E. Shaikh, N. N. Maldar, S. V. Lonikar, C. R. Rajan, and S. Ponrathnam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 195 (1998).
9. V. A. E. Shaikh, N. N. Maldar, S. V. Lonikar, C. R. Rajan, and S. Ponrathnam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 763 (1999).
10. C. Wu, Q. Gu, Y. Huang, and S. Chen, *Liq. Cryst.,* **30**, 733 (2003).
11. (a) T. Mihara, T. Uedaira, and N. Koide, *Liq. Cryst.,* **29**, 855 (2002). (b) J.-S. Hu, B.-Y. Zhang, Y.-G. Jia, and Y. Wang, *Polym. J.*, **35**, 160 (2003). (c) A. V. Sesha Sainath, A. Kameswara Rao, and A. V. Reddy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 465 (2000).
12. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 35 (2006).
13. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 58 (2007).
14. (a) J.-X. Guo and D. G. Gray, *Macromolecules,* **22**, 2082 (1989). (b) J. C. Thies and J. M. G. Cowie, *Polymer*, **42**, 1297 (2001). (c) S.-Y. Jeong, J.-H. Choi, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea),* **26**, 523 (2002).
15. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, to be pulished.
16. C. Pugh and A. L. 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).
17. H. Finkelmann, H. Ringsdorf, W. Siol, and J. H. Wendorff, *Macromol. Chem.,* **179**, 829 (1978).
18. For a review, see: (a) Ya. S. Freizon and V. P. Shibaev, *Liquid-Crystal Polymers*, N. A. Plate, Editor, Plenum Press, New York, Chap. 7, p. 251 (1993). (b) S. Weidner, D. Wolff, and J. Springer, *Liq. Cryst.,* **20**, 587 (1996). (c) S. Weidner, D. Wolft, and J. Springer, *Liq. Cryst.*, **22**, 193 (1997). (d) A. Yu. Bobrosky, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.,* **25**, 679 (1998). (e) A. Yu. Bobrosky, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.,* **27**, 57 (2000). (f) H. Hattori and T. Uryu, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **38**, 887 (2000). (g)

T. Kaneco, H. Nagasawa, J. P. Gong, and Y. Osada, *Macromolecules*, **37**, 187 (2004). (h) E. B. Barmatov, M. V. Barmatov, B.-S. Moon, and J.-G. Park, *Macromolecules*, **37**, 5490 (2004).

19. For a review, see: (a) J.-S. Hu, B.-Y. Zhang, Z.-J. Liu, and B.-L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2670 (2002). (b) B.-Y. Zhang, J.-S. Hu, Y.-G. Jia, and B.-G. Du, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 2123 (2003). (c) J.-S. Hu, B.-Y. Zhang, Y.-G. Jia, and S. Chen, *Macromolecules*, **36**, 9060 (2003). (d) J.-S. Hu, B.-Y. Zhang, Y. Wang, and F.-B. Meng, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3870 (2004). (e) B.-L. Zhang, J.-S. Hu, F.-B. Meng, and B.-Y. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2511 (2004). (f) J.-S. Hu, B.-Y. Zhang, Y. Guan, and X.-Z. He, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **42**, 5262 (2004).
20. (a) T. Pfeutter, D. Hanft, and P. Strohriegl, *Liq. Cryst.*, **29**, 1555 (2002). (b) A. Del Campo, A. Meyer, E. Perez, and A. Bello, *Liq. Cryst.*, **31**, 109 (2004). (c) F. Branolenburger, B. Mattes, K. Seifert, and P. Strohriegl, *Liq. Cryst.*, **28**, 1035 (2001).
21. A. Isogai, A. Ishizu, and J. Nakano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2097 (1984).
22. C. Wu, Y. Huang, and S. Chen, *Polym. Bull.*, **48**, 33 (2002).
23. Y.-D. Ma, A. Takada, M. Sugiura, T. Fukuda, T. Miyamoto, and J. Watanabe, *Bull. Chem. Jpn.*, **67**, 346 (1994).
24. (a) T. Yamaguchi, T. Asada, H. Hayashi, and N. Nakamura, *Macromolecules*, **22**, 1141 (1989). (b) J. W. Lam, X. Kong, Y. Dong, K. K. L. Cheuk, K. Xu, and B. Z. Tang, *Macromolecules*, **33**, 5207 (2000). (c) A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **28**, 3617 (1995).
25. (a) C. Pugh and A. L. 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). (b) C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 545 (1993). (c) C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 3803 (1993). (d) A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **32**, 6215 (1999).
26. (a) K.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer (Korea)*, **25**, 545 (2001). (b) H. Ogawa, E. Stibal-Fischer, and H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 593 (2004). (c) L.-M. Liu, B.-Y. Zhang, C.-S. Cheng, and Y.-Y. Zheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 773 (2004). (d) 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).
27. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Chemical Materials (Dankook University)*, **3**, 29 (2006).
28. (a) M. L. Tsai and S. H. Chen, *Macromolecules*, **23**, 1908 (1990). (b) S. H. Chen and M. L. Tsai, *Macromolecules*, **23**, 5055 (1990). (c) S. Krishnamurthy and S. H. Chen, *Macromolecules*, **24**, 3481 (1991).
29. J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Industrial Technology Research Paper (Dankook University)*, **7**, 75 (2006).
30. H. de Vires, *Acta Crystallogr.*, **4**, 219 (1951).
31. T. A. Yamagishi, F. Guittard, M. Godinho, A. F. Martin, A. Cambon, and P. Sixou, *Polym. Bull.*, **32**, 47 (1994).