

(8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노화 다당류들의 열방성 액정 특성

정승용 · 마영대[†]

단국대학교 고분자공학과

(2006년 5월 2일 접수, 2006년 6월 20일 채택)

Thermotropic Liquid Crystalline Properties of (8-Cholesteryloxycarbonyl)heptanoated Polysaccharides

Seung Yong Jeong and Yung Dae Ma[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,

#Hannam-dong, Yongsan-gu, Seoul 140-714, Korea

(Received May 2, 2006; accepted June 20, 2006)

초록 : 셀룰로오스, 아밀로오스, 키토산, 키틴, 알긴산, 풀루란 또는 아밀로펙틴을 (8-콜레스테릴옥시카보닐) 헵타노일 클로라이드(CH8C)와 반응시켜 전치환 또는 거의 전치환 (8-콜레스테릴옥시카보닐) 헵타노화 다당류 유도체들을 합성함과 동시에 이들의 열방성 액정의 거동들을 검토하였다. CH8C의 경우와 같이, 아밀로펙틴 유도체를 제외한 모든 다당류 유도체들은 좌측방향의 나선구조를 지니며 온도상승에 의해 광학피치들(λ_m 's)이 감소하는 단방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 아밀로펙틴 유도체도 좌측방향의 나선구조를 지닌 단방성 콜레스테릭 상을 형성하나 다른 다당류 유도체들과 달리 콜레스테릭 상의 전 범위에서 반사색깔들을 나타내지 않았다. 이러한 사실은 콜레스테릴 그룹에 의한 나선의 비틀림력은 아밀로펙틴 중의 분기구조에 민감하게 의존함을 시사한다. 다당류 유도체들에서 관찰되는 액정 상의 열적 안정성과 질서도, 동일한 온도에서의 λ_m 의 크기 그리고 λ_m 의 온도 의존성은 콜레스테릴 그룹들을 유연한 스페이서들을 통하여 유연한 혹은 반강직한 골격들에 도입시켜 얻은 고분자들에 대해 보고된 결과와 전혀 다르다. 이들의 결과를 주사슬과 곁사슬의 화학구조 그리고 주사슬의 유연성의 차이와 관련하여서 검토하였다.

Abstract : Fully or nearly fully (8-cholesteryloxycarbonyl)heptanoated polysaccharide derivatives were synthesized by reacting cellulose, amylose, chitosan, chitin, alginic acid, pullulan or amylopectin with (8-cholesteryloxycarbonyl)heptanoyl chloride(CH8C), and their thermotropic liquid crystalline behaviors were investigated. Like in the case of CH8C, all the polysaccharide derivatives formed monotropic cholesteric phases with left-handed helicoidal structures whose optical pitches(λ_m 's) decrease with increasing temperature. Amylopectin derivative also formed a monotropic cholesteric phase with left-handed helicoidal structures but, in contrast with the other derivatives, did not display reflection colors over the full cholesteric range, suggesting that the helicoidal twisting power of the cholesteryl group highly depends on the branched structure in amylopectin. The thermal stability and degree of order in the mesophase, the magnitude of λ_m at the same temperature, and the temperature dependence of the λ_m observed for polysaccharide derivatives were entirely different from those reported for the polymers in which the cholesteryl groups are attached to flexible or semiflexible backbones through flexible spacers. The results were discussed in terms of the difference in the chemical structures of the main and side chains and flexibility of the main chain.

Keywords : polysaccharides, cholesterol, combined-type liquid crystalline, optical pitch, helicoidal sense.

서 론

히드록시프로필 셀룰로오스와¹ 아세톡시프로필 셀룰로오스가² 열방성 콜레스테릭 상을 형성한다는 사실이 보고된 이래 지난 약

20년간 알킬기와 같은 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 많은 셀룰로오스 유도체들의 열방성 액정 특성이 검토되었다.³ 이들의 결과에 의하면 셀룰로오스 유도체들이 형성하는 액정 구조는 곁사슬 전체의 화학구조보다는 주로 주사슬과 곁사슬의 결합양식에 의해 지배되며 히드록시프로필 셀룰로오스의 알킬 에스테르와 알킬 에테르^{3c} 그리고 trialkyl celluloses는^{3a,b} 콜레스테릭 상을 형성하

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

는 반면 cellulose trialkanoates와^{3a,b} O-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]acetyl cellulose는^{3d} 칼럼 상을 형성한다. 이러한 사실들은 셀룰로오스 이외의 다른 다당류에 다양한 non-mesogenic 그룹을 결합양식을 달리하여 도입시킴에 의해 새로운 특성을 지닌 액정 물질의 발견이 가능함을 시사한다. 그러나 이러한 관점에서 수행된 연구결과는 대단히 적을 뿐만 아니라 키토산 유도체들에 한정되어 있다.⁴

잘 알려져 있는 바와 같이 주사슬과 결사슬이 mesogenic 그룹으로 구성된 복합형 액정 고분자들의 특성은 주사슬과 결사슬의 협동효과에 의해 지배되므로 결사슬형 또는 주사슬형 액정 고분자들이 나타내는 열적 안정성, 구조 특성에 비해 판이한 현상을 나타낸다.⁵ 이러한 사실을 고려할 때, 반강직한 다당류들에 다양한 mesogenic 그룹을 결합양식을 달리하여 도입시킴에 의해 새로운 특성을 지닌 액정 고분자 물질의 발견이 가능할 것으로 기대된다. 그러나 이러한 관점에서 수행된 연구는 기초단계로서 대단히 적을 뿐만 아니라 이들의 연구에서 검토한 유도체들의 주사슬과 결사슬의 화학구조와 결합양식이 다르다.⁶ 따라서 이들의 연구결과로부터 다당류와 mesogenic 그룹의 화학구조가 액정의 형성능과 특성에 미치는 영향에 대한 정보를 얻는 것은 곤란하다.

콜레스테릭 액정 물질은 다른 액정 물질과 달리 원편광에 대한 선택 반사능, 반사파장의 각도의존성 등과 같은 특이한 광학 특성을 나타내므로 다양한 광학 소재로서의 활용이 가능하다.⁷ 최근 본 연구자들은 히드록시프로필 셀룰로오스와^{6f} 히드록시프로필 키토산의^{6e} 6-cholesteryloxycarbonylpentanoic acid 에스터들은 광학 피치(λ_m)가 가시광 파장영역에 존재하며 온도상승에 의해 감소하는 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성함을 알아냈다. 이러한 사실은 히드록시프로필 셀룰로오스 자체와 이의 알킬 에스터와 알킬 에테르 유도체들은 λ_m 이 온도상승에 의해 증가하며 우측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상^{3c} 그리고 히드록시프로필 키토산 자체와 이의 알킬 에스터와 알킬 에테르 유도체들은 λ_m 이 가시광 파장영역을 벗어나는 콜레스테릭 상을^{4,6e} 형성하는 사실과 판이하며 콜레스테릴 그룹을 지닌 다당류 유도체들의 콜레스테릭 상의 특성은 다당류의 구조보다는 주로 cholesterologen인 결사슬 콜레스테릴 그룹에 의해 지배됨을 시사한다.

특정한 non-mesogenic^{3a,b,g} 혹은 mesogenic 그룹을^{6a-d} 지닌 다당류 유도체가 나타내는 열방성 액정의 형성능과 특성은 결사슬 그룹의 치환도와 결합양식에 의존한다. 이들의 인자에 부가하여 히드록시프로필 셀룰로오스와 히드록시프로필 키토산 유도체들의 액정 특성은 히드록시 프로필기의 치환도와 몰치환도 그리고 이들의 분포에도 의존한다.^{3c,g} 이러한 인자들에 의한 영향을 배제하여 다당류의 화학구조 그리고 결사슬 mesogenic 그룹의 화학구조와 결합양식이 열방성 액정 상의 형성능과 특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 본 연구자들은 체계적인 연구를 진행중에 있다. 이러한 궁극적인 목적을 달성하기 위한 일환으로서 본 연구에서는 에스터화도 (DE)가 3 혹은 거의 3인 셀룰로오스, 아밀로오스, 키토산, 알긴산 그리고 아밀로펙틴의 8-cholesteryloxycarbonylheptanoic acid 에스터들을 합성함과 동시에 이들의 열적 특성을 검토하였다. 본 연구결과와 유연한,⁸ 반강직형^{6a,b,e,f} 또는 강직형⁹ 주사슬에 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 고분자 물질들의 액정 특성에 대한 종래의 연구결과와 비교함에 의해 주사슬과 결사슬의 화

학구조, 결사슬의 결합양식과 치환도 등이 콜레스테릭 상의 형성능과 특성에 미치는 영향에 대한 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다.

실 험

시약. 셀룰로오스(Asahi사, Avicel PH 101, MW=3.36×10⁴), 키토산(Katokichi사, 10B, 탈아세틸화도=100%), 키토산(Tokyo Kasei사), 아밀로오스(SIGMA사), 알긴산(Aldrich사, MW=4.8~18.6×10⁴), 폴루란(Hayashibara Biochemical Laboratory사, MW=1.0×10⁵), 그리고 아밀로펙틴(Tokyo Kasei사)은 시판품을 구입하여 감압하 80 °C에서 48시간 건조하여 반응에 이용하였다. 콜레스테롤(Aldrich사), suberoyl chloride(Tokyo Kasei사), thionyl chloride(Tokyo Kasei사) 그리고 이외의 반응 및 생성물의 정제에 사용한 시약은 특급 혹은 일급의 시판품을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

분석. 본 연구에서 합성한 시료들의 FTIR(ATI-Mattson) 스펙트라는 KBr pellet법으로 측정하여 얻었다. ¹H-NMR(200 MHz, Gemmi-2000) 스펙트라는 tetramethylsilane(TMS)을 기준물질로 하여 CDCl₃용액(5 wt%)을 상온에서 측정하여 얻었다. 유도체들의 액정의 형성능, 열적 안정성 및 조직 등은 가열관(Mettler, FT-82)과 온도조절기(FT-80)를 부착시킨 편광현미경(Reichert Co.)의 관찰과 가열과 냉각 속도를 5 °C/min으로 하여 얻는 differential scanning calorimeter(DSC; Mettler, Model 30)의 열곡선에 의해 검토하였다. 유도체들의 열적 안정성은 질소기류하에서 가열 속도를 5 °C/min으로 하여 thermogravimetric analyzer(TGA; Mettler, Model TG-50)에 의해 얻은 열곡선에 의해 검토하였다. 콜레스테릭 상의 λ_m 과 나선방향은 circular dichroism(CD; JASCO Model J-700)의 스펙트럼에 의해 결정하였다. 시료들의 제조법과 CD 측정방법은 전보에^{3c,6f} 상세히 기술하였다.

다당류 유도체들의 합성. 다당류 유도체들은 (8-cholesteryloxycarbonyl)heptanoyl chloride(CH8C)와 다당류를 1,4-다이옥산(20 mL)/피리딘(5.4 g)의 혼합용매 중에서 반응시켜 합성하였다. CH8C는 전보와^{8b} 동일한 방법에 의해 합성하였다. 다당류 유도체들의 합성법의 예로서 셀룰로오스 유도체는 다음과 같이 합성하였다. 셀룰로오스(0.324 g, anhydroglucose 단위당의 OH=0.006 mol)와 CH8C(4.87 g, 0.009 mol)를 다이옥산(20 mL)/피리딘(5.4 g)의 혼합용매에 분산시킨 용액을 110 °C에서 24시간 환류시켰다. 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 침전시켰다. 회수한 침전물을 석유에테르에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액 중의 석유에테르는 증발시켜 제거하였다. 물과 석유에테르로 반복 처리하여 얻은 생성물을 아세톤에 침전시켰다. 여과에 의해 회수한 열은 노란색의 침전물을 감압하 60 °C에서 24시간 건조시켰다. 다른 다당류 유도체들의 DE도 3 혹은 거의 3으로 조절하기 위하여 다당류의 환골격에 존재하는 OH의 mol수(키토산의 경우는 OH와 NH₂의 mol수 그리고 키토산의 경우에는 OH와 NH의 mol수)에 대해 1.5배의 mol수에 해당되는 CH8C를 첨가하여 다당류 유도체들을 합성하였다. 이하의 기술에 있어서 셀룰로오스, 아밀로오스, 키토산, 키토산, 폴루란 그리고 아밀로펙틴 유도체들을 각각 CHCE, CHAM,

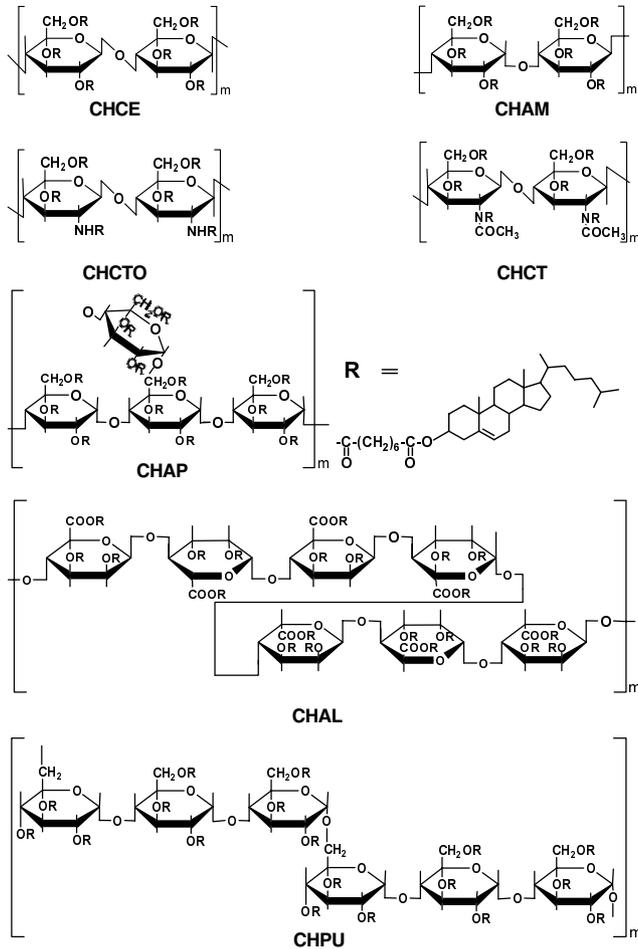


Figure 1. Chemical structures of CHCE, CHAM, CHCTO, CHCT, CHAL, CHPU, and CHAP.

CHCTO, CHCT, CHAL, CHPU 그리고 CHAP로 나타내기로 한다 (Figure 1).

결과 및 토론

생성물의 확인. 다당류와 다당류 유도체들의 FTIR 스펙트라의 예로서 키토산, 키틴, 알긴산, 아밀로펙틴 그리고 이들의 유도체의 경우를 Figure 2의 (a)–(j)에 나타냈다. 키토산(a)과 달리 CHCTO(b)에는 OH(3500 cm^{-1} 부근)와 NH_2 ($1600\sim 1630\text{ cm}^{-1}$)에 의한 흡수는 관찰되지 않고 NH(3354 cm^{-1}), CH($2973, 2876\text{ cm}^{-1}$), C=O(–O)(1734 cm^{-1}), 콜레스테릴 그룹중의 C=C(1667 cm^{-1}) 그리고 C=O(–NH)(1634 cm^{-1})의 신축진동과 NH(1510 cm^{-1}), CH($1456, 1375\text{ cm}^{-1}$) 그리고 C–O($1260, 1173\text{ cm}^{-1}$)의 굽힘진동에 의한 피크들이 관찰되었다. 이러한 사실로부터 glucosamine 중의 OH는 전부 NH_2 에는 한곳만 치환된 CHCTO가 생성되었음을 알 수 있었다. 키틴(c)에는 amide II(1540 cm^{-1}), amide III(1363 cm^{-1}) 그리고 amide I에 의한 두 개의 피크($1640, 1620\text{ cm}^{-1}$)가 관찰되는 사실로부터 CHCT의 합성에 이용된 키틴은 α -키틴임을 알 수 있었다.¹⁰ CHCT(d)에는 OH와 NH에 의한 피크는 관찰되지 않고 CH에

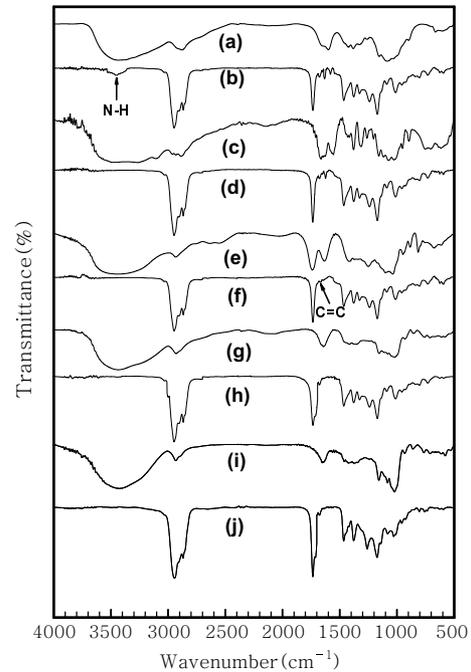


Figure 2. FTIR spectra of (a) chitosan, (b) CHCTO, (c) chitin, (d) CHCT, (e) alginic acid, (f) CHAL, (g) pullulan, (h) CHPU, (i) amylopectin, and (j) CHAP.

의한 피크($2973, 2876, 1456, 1375\text{ cm}^{-1}$)가 강하게 나타날 뿐만 아니라 C=C(1668 cm^{-1}) 그리고 N-acetyl 그룹 중의 C=O(1638 cm^{-1})와 C–O($1260, 1173\text{ cm}^{-1}$)에 의한 피크들이 관찰되었다. 이러한 사실은 N-acetyl glucosamine 중의 두 개의 OH와 NH에만 치환된 CHCT가 생성되었음을 의미한다. 알긴산(e)과 달리 CHAL(f)에는 카복실 그룹의 OH($3400\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 부근)와 산의 C=O(1702 cm^{-1})에 의한 피크는 관찰되지 않고 C=O(–O)(1738 cm^{-1})에 의한 단일 피크 그리고 C=C(1669 cm^{-1})와 C–O($1262, 1175\text{ cm}^{-1}$)에 의한 새로운 피크들이 관찰되었다. 풀루란(g)과 달리 CHPU에는 OH에 의한 피크는 관찰되지 않고 C=O(–O), C=C 그리고 C–O에 의한 새로운 피크들이 관찰되었다. CHAP(Figure 2의 (i)와 (j) 참고)와 다른 다당류 유도체들은 CHPU와 동일한 FTIR 스펙트라를 나타냈다. 이러한 사실은 본 실험의 조건하에서는 다당류에 존재하는 모든 OH에는 치환반응이 일어남을 의미한다.

¹H-NMR 스펙트라의 예로서 CHCE, CHCT 그리고 CHCTO의 경우를 CH8C와 함께 Figure 3에 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 콜레스테릴 그룹의 수소에 기인한 특정 피크들이 0.68 (18–H₃), 0.8~2.1 (38H), 2.3~2.4 (4–H₂), 4.65~4.73 (3–H₁) 그리고 5.36~5.40 (6–H₁) ppm에서 관찰되었다. 그러나 CH8C와 달리 다당류 유도체들에 있어서는 다당류 고리중의 수소에 기인한 피크들이 3.2~5.2 ppm 부근에서¹¹ 관찰될 뿐만 아니라 CHCTO의 경우에는 glucosamine 중의 NH(5.72 ppm)에^{6c} 의한 피크도 관찰되었다. 한편, CHCT 중의 $-\text{COCH}_3$ ($2.04\sim 2.08\text{ ppm}$)에¹² 의한 피크는 콜레스테릴 그룹 중의 수소 그리고 $-\text{NHCOCH}_2$ 와 $-\text{OCOCH}_2$ ($2.05\sim 2.40\text{ ppm}$)에^{11a} 의한 피크와 중복되어 나

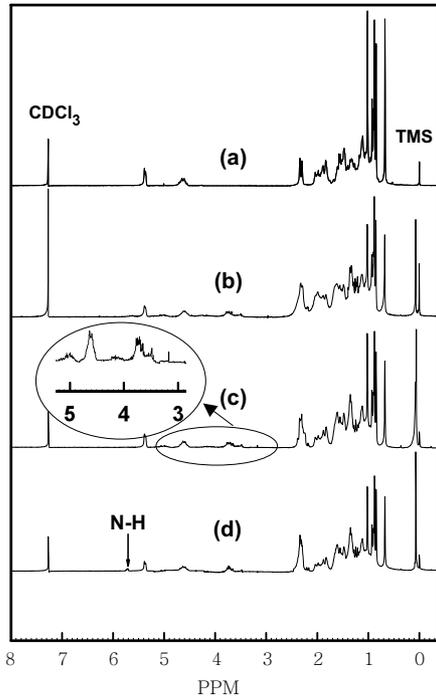


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) CH8C, (b) CHCE, (c) CHCT, and (d) CHCTO.

타났다. 다른 다당류 유도체들도 CHCE에서 관찰되는 것과 동일한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라를 나타냈다. FTIR과 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과들을 종합하여 판단할 때, 본 연구에서 합성한 시료들의 DE는 3 혹은 거의 3(CHPU와 CHAP의 경우)인 것으로 생각된다.

열적 특성. 상온에서 고체인 다당류 유도체들을 편광현미경에 의해 관찰한 예로서 CHAL, CHAP 그리고 CHCTO의 경우를 Figure 4의 (a)–(j)에 나타냈다. CHAL을 가열할 경우, 시료는 약 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 유동성을 나타내기 시작하며 약 $168\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 등방성 액체 상으로 변화될 때까지 액정 상과 결정 상의 혼합물로 판단되는 조직 (a)만을 형성하였다. 한편, 액체 상의 시료를 서서히 냉각시킬 경우에는 시료는 $152\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 bâtonnets와 같은 조직 (b)를 형성함과 동시에 이들이 합쳐져 약 $145\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 focal-conic 조직 (c)를 형성하였다. 동일한 현상이 콜레스테롤 유도체¹³ 뿐만 아니라 콜레스테릴 그룹을 결사슬로 지닌 올리고당과¹⁴ 고분자 물질들에^{6e,8b} 대해서도 보고되어 있는 사실을 고려할 때, 조직 (b)는 콜레스테릴 그룹을 지닌 물질들이 focal-conic 조직을 형성하기 전에 나타내는 일반적인 광학조직인 것으로 생각된다. 조직 (c)에 응력을 가할 경우에 형성되는 Grandjean 조직 (d)는 콜레스테릭 상의 특유한 반사색깔을 나타냈다. 조직 (d)를 상온으로 급격히 냉각시킬 경우에는 시료가 나타내는 반사색깔은 약 24시간 그대로 유지되었다. 한편, 조직 (c)를 서서히 냉각시킬 경우, 시료는 약 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 고체 상(e)로 변화하였다. 이 상태에서는 응력에 의해 조직변화를 일으키는 것은 곤란하였다. 이러한 사실은 CHAL은 단방성 콜레스테릭 상만을 형성함을 의미한다. CHAP와 CHCTO를 제외한 모든 다당류 유도체들은 CHAL과 동일한 현상을 나타냈다. CHAP도 가열시에는 액정 상으로 판단되는 조직은 형성하지 않으며 액체 상의 시료를 냉각시킬 경우에는 CHAL과 동일한 조직들

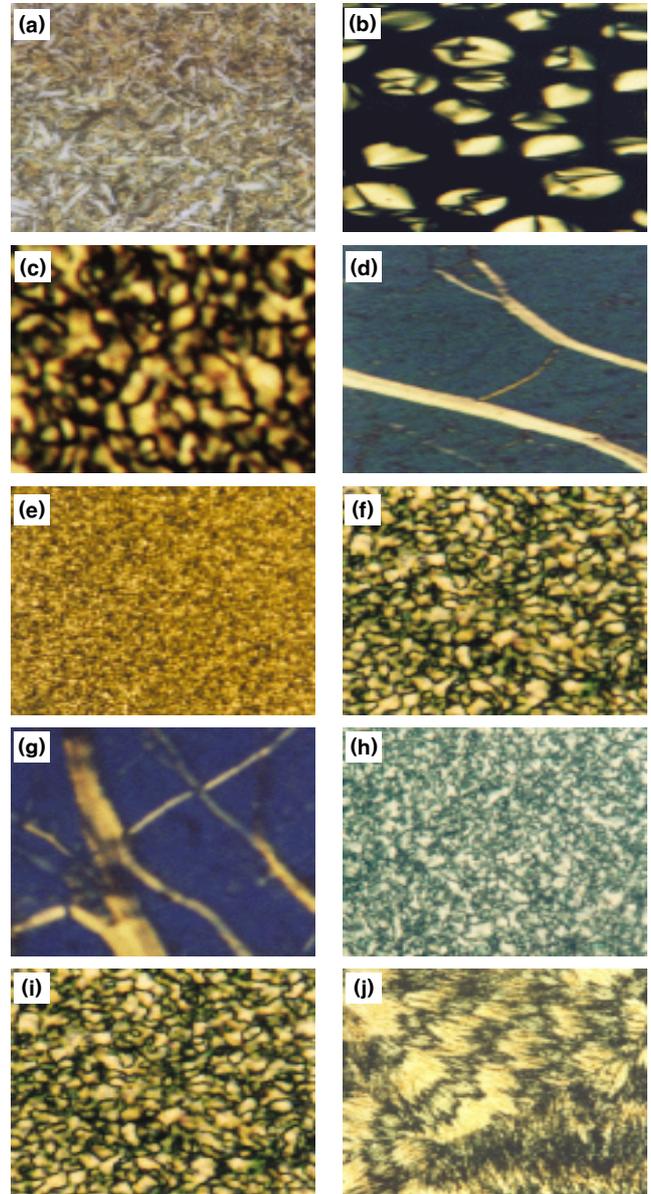


Figure 4. Optical micrographs of CHAL, CHAP and CHCTO: (a) heated CHAL at $150\text{ }^\circ\text{C}$; (b) CHAL cooled from the isotropic state to $152\text{ }^\circ\text{C}$ (bâtonnets); (c) step-cooled sample (b) to $145\text{ }^\circ\text{C}$ (focal-conic texture); (d) sheared CHAL at $145\text{ }^\circ\text{C}$ (Grandjean texture); (e) step-cooled sample (c) to $60\text{ }^\circ\text{C}$ (solid); (f) CHAP cooled from the isotropic state to $150\text{ }^\circ\text{C}$ (focal-conic texture); (g) sheared CHAP at $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Grandjean texture); (h) CHAP and CHAM mixture (50:50 wt%) at $140\text{ }^\circ\text{C}$; (i) CHCTO cooled from the isotropic state to $165\text{ }^\circ\text{C}$ (focal-conic texture); (j) step-cooled sample (i) to $100\text{ }^\circ\text{C}$ (crystalline).

을 형성하였다((f)와 (g) 참고). 그러나 focal-conic 조직 (f)에 응력을 가할 경우에 형성되는 Grandjean 조직 (g)는 CHAL과 달리 반사색깔을 나타내지 않았다. 그러나 다른 다당류 유도체들과의 혼합물(50:50 wt%)들은 상 분리를 일으키지 않으며((h) 참고) 반사색깔을 나타냈다. 이러한 사실 및 콜레스테릭 피치(p)가 약 $1\text{ }\mu\text{m}$ 이상인 경우에는 finger print 조직이 관찰되는 사실로

부터 판단할 때, 분기구조를 지닌 CHAP의 나선의 방향은 선형구조를 지닌 다른 다당류 유도체들과 동일한 반면 다른 다당류 유도체들과 달리 CHAP는 콜레스테릭 상을 형성하는 전 온도범위에서 λ_{m} 이 가시광 파장보다 작은 빛을 반사하는 단방성 콜레스테릭 상을 형성함을 알 수 있었다.^{8b} CHCTO도 가열시에는 액정 상을 형성하지 않으며 약 178 °C에서 액체 상을 형성하였다. 액체 상의 시료를 냉각시에 나타나는 focal-conic 조직 (i)에 응력을 가해 형성되는 Grandjean 조직은 반사색깔을 나타냈다. 조직 (i)를 서서히 냉각시킬 경우, 다른 다당류 유도체들과 달리 조직 (i)는 약 104 °C 부근에서 결정 (j)으로 변화하였다. 이러한 사실은 다른 유도체들과 동일하게 단방성 콜레스테릭 상을 형성하나 CHCTO의 결정화 속도는 다른 다당류 유도체들에 비해 빠름을 의미한다.

Cellulose trialkanoates는^{3a} 킬럼 상을 형성하는 반면 아밀로오스, 알긴산 그리고 아밀로펙틴의 trialkanoates는¹⁵ 액정 상을 형성하지 않는다. 이러한 사실들과 판이하게 본 연구에서 합성한 모든 다당류 유도체들은 CH8C와^{8b} 동일하게 콜레스테릭 상을 형성한다. 이러한 사실들은 알킬기와 같은 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 다당류 유도체들의 액정의 형성능과 구조 특성은 다당류의 화학구조에 민감하게 의존하는 반면 콜레스테릴 그룹과 같이 크고 강직한 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 다당류 유도체들의 액정의 형성능과 구조 특성은 mesogenic 결사슬 그룹의 화학구조에 지배됨을 시사한다.

Shaikh 등은 4-cholesteryloxy-carbonylpropanoyl chloride (CH4C)와 cellulose acetate(아세틸화도=1.0), starch 그리고 hydroxyethyl starch(몰치환도=0.05)와 반응시켜 얻은 DE가 약 0.7~1.3 범위의 값을 갖는 유도체들과^{6a} 몰치환도가 2.5인 hydroxyethyl cellulose와 CH4C를 반응시켜 얻은 DE가 0.6~2.0인 유도체들은^{6b} 열방성 액정 상을 형성하는 것으로 보고하였다. 그러나 이들의 연구에서 검토한 유도체들이 나타내는 광학 조직은 본 연구에서 합성한 다당류 유도체들이 나타내는 광학 조직과 판이할 뿐만 아니라 반사색깔도 나타내지 않는다. 한편, 6-cholesteryloxy-carbonylpentanoyl chloride(CH6C)와 반응시켜 얻은 DE가 2.1~2.9의 범위의 값을 갖는 히드록시프로필 셀룰로오스와 히드록시프로필 키토산 유도체들과 이들의 acrylic acid 에스터들^{6e,f} 그리고 아밀로오스와 CH6C를 반응시켜 얻은 DE가 약 1.5이상인 유도체들은¹⁶ 콜레스테릭 상을 형성하며 반사색깔을 나타낸다. 이러한 사실들은 콜레스테릴 그룹을 결사슬로 지닌 다당류 유도체들의 콜레스테릭 상의 형성능과 특성은 다당류에 도입된 non-mesogenic 그룹의 화학구조보다는 DE와 다당류와 콜레스테릴 그룹 사이의 스페이서의 길이에 민감하게 의존함을 시사한다.

극히 최근 poly(cholesteryl- ω -acryloyloxyalkanoate)s는 스멕틱 상만을 형성하는 사실과^{8c,d} 판이하게 이들과 구조상의 이성체인 poly[1-(cholesteryloxy-carbonylheptanoyloxy)ethylene](PCOSE)는^{8b} 약 60 °C의 넓은 온도구간에서 반사색깔을 나타내는 콜레스테릭 상만을 형성하는 것으로 보고되었다. PCOSE와 본 연구에서 합성한 다당류 유도체들에 도입된 결사슬 그룹의 화학구조와 주사슬과 결사슬의 결합양식이 동일한 사실을 고려할 때, 콜레스테릴 그룹을 결사슬로 지닌 고분자들의 콜레스테릭 상의 형성능과 특성은 주사슬의 유연성보다는 주로 주사슬과 결사슬의

결합양식에 민감하게 의존함을 시사한다. 다당류들보다 유연한 poly(acetylene),^{9a} poly(oxy-1,4-phenyleneoxyterephthaloyl),^{9b} 또는 poly(phenylacetylene)에^{9c} 콜레스테릴 유도체를 에테르 결합으로 도입시켜 얻은 고분자 물질들은 스멕틱 상만을 형성하는 것으로 보고되어 있다. 따라서 콜레스테릴 그룹을 결사슬로 지닌 고분자물질의 콜레스테릭 상의 형성능과 특성에 대한 보다 명확한 해답을 얻기 위하여는 주사슬의 유연성, 주사슬과 결사슬의 결합양식, 스페이서의 길이 등을 달리하여 제조한 유도체들을 이용하여 액정 상의 구조 특성에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

감압하 60 °C에서 24시간 건조시킨 다당류 유도체들을 약 -40~210 °C의 온도범위에서 가열과 냉각 속도를 5 °C/min으로 하여 측정한 DSC 열곡선들을 Figure 5에 나타냈다. 첫 번째 가열시의 경우, 모든 시료들에 있어서 유리 전이 온도(T_g)로서 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않고 약 90~100 °C의 온도범위에서 결정에서 결정으로의 전이온도(T_{m1})로 판단되는 흡열피크들이 관찰되었다. T_{m1} 에서의 엔탈피 변화값들은 CHCE의 경우(13.8 J/g)를 제외하고는 0.3~3.2 J/g으로서 대단히 작은 것으로 나타났다. T_{m1} 이상으로 가열할 경우, 모든 시료들에 있어서 약 160~180 °C의 온도 범위에서 결정의 용융온도(T_{m2})로서 판단되는 커다란 흡열피크들이 관찰되었다. 액체 상의 시료들(210 °C)을 냉각시킬 경우에는 모든 시료들에 있어서 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도(T_c)로서 판단되는 작은 발열피크들이 관찰되었다. T_c 이하로 더욱 냉각시킬 경우, CHCTO를 제외한 모든 시료들에 있어서는 콜레스테릭 상에서 결정으로의 전이온도(T_f)로 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않고 T_g 만이 관찰되는 반면 CHCTO의 경우에는 106 °C에서 T_k 로서 판단되는 커다란 발열피크만이 관찰되며 T_g 는 관찰되지 않았다. 약 -40 °C로부터 시료를 재차 가열할 경우, CHCTO를 제외한 모든 시료들에 있어서 약 17~

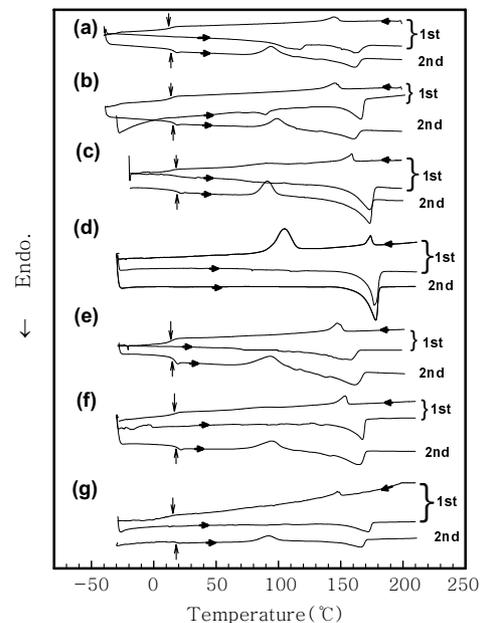


Figure 5. DSC thermograms of the virgin sample recorded on heating and cooling at a rate 5 °C/min: (a) CHCE; (b) CHAM; (c) CHAP; (d) CHCTO; (e) CHCT; (f) CHAL; (g) CHPU.

Table 1. Thermal and Mesophase Properties of CHCE, CHAM, CHCTO, CHCT, CHAL, CHPU, and CHAP

Sample code	DE ^d	Transition temperature(°C) and corresponding enthalpy changes[J/g] ^a									
		Heating					Cooling				
		T_g	T_c	T_{m1}	T_{m2}	T_d^b	T_{ic}	T_k	T_{cs}^c	T_g	Scan
CHCE	3			114 [13.8]	163 [10.7]	220	142 [3.4]		~60	17	1st
			17 [12.2]		161 [12.6]						2nd
CHAM	3			90 [3.2]	166 [17.4]	220	146 [3.5]		~58	17	1st
			18 [3.5]		162 [17.9]						2nd
CHCTO	~3	25 ^e		114 [1.1]	177 [31.5]	225	173 [3.7]	106 [23.0]		25 ^e	1st
		24 ^e			178 [32.2]						2nd
CHCT	~3			94 [0.3]	156 [20.1]	223	147 [3.8]		~62	15	1st
			17 [12.7]		16 [16.9]						2nd
CHAL	3				168 [27.1]	222	154 [3.4]		~61	17	1st
			18 [11.2]		165 [15.6]						2nd
CHPU	~2.83			91 [0.7]	170 [8.8]	218	148 [1.2]		~65	20	1st
			21 [5.5]		166 [8.7]						2nd
CHAP	~3			96 [1.9]	172 [30.9]	220	158 [3.5]		~58	18	1st
			19 [19.3]		172 [33.4]						2nd

^aDetermined by DSC measurement (at 5 °C/min). T_g : glass transition temperature, T_c : cold crystallization temperature, T_{m1} : crystal to crystal transition temperature, T_{m2} : melting temperature, T_{ic} : isotropic liquid phase-to-cholesteric phase transition temperature, T_k : crystallization temperature. Square brackets indicate the enthalpy values. ^bTemperature at which 5% weight loss occurred. ^cCholesteric phase-to-solid transition temperature determined by optical microscopic observation. ^dDegree of esterification (DE) determined by FTIR and ¹HNMR measurements. The DE of CHPU was estimated on the assumption that pullulan is comprised of 1→6- α -D-maltotriose repeating unit. ^eData taken from the DSC thermograms recorded on heating and cooling at 10 °C/min.

21 °C의 온도범위에서 T_g , 약 95 °C 부근에서 재결정화온도(T_c)로 판단되는 커다란 발열피크들과 그리고 약 160~170 °C의 온도범위에서 T_{m2} 로 판단되는 커다란 흡열피크들이 관찰되는 반면 CHCTO의 경우에는 T_g 는 관찰되지 않고 T_{m2} =177 °C만이 관찰되었다.

5 °C/min의 속도로서 측정된 DSC 열곡선들에 의해 결정된 전이 온도들과 엔탈피 변화값들을 Table 1에 종합하여 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 T_{ic} 는 T_{m2} 에 비해 약 4~20 °C가 낮은 뿐만 아니라 T_{ic} 에서의 엔탈피 변화값들(약 1~3.8 J/g)은 T_{m2} 에서의 엔탈피 변화값들(약 9~33 J/g)에 비해 대단히 작다. 이러한 현상은 단방성 액정 상을 형성하는 물질들에서 관찰되는 일반적인 현상으로서^{8b} 상기한 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다.

결정성 고분자물질의 DSC 열곡선상에 T_g , T_c 또는 T_k 로서 판단되는 열적 변화가 관찰될까 안될까 하는 것은 시료의 숙성조건과 결정화 속도 그리고 DSC 측정 속도에 민감하게 의존할 것으로 생각된다. 합성한 CHAM과 CHCTO를 210 °C까지 가열한 후 바로 상온까지 냉각시킨 시료들을 이용하여 가열과 냉각 속도를 10 또는 20 °C/min하여 얻은 DSC 열곡선들을 Figure 6(a)~(d)에 나타냈다. 첫 번째 가열할 경우, 5 °C/min으로 하여 열곡선들의 경

우(Figure 5)와 달리 두 시료들에 있어서 T_{m1} 는 관찰되지 않고 CHAM의 경우에는 T_g =20~21 °C와 T_c =107~116 °C 그리고 CHCTO의 경우에는 T_g =22~25 °C와 T_c =83~93 °C로서 판단되는 새로운 열적 변화들이 관찰되었다. 한편, T_c 이상으로 가열할 경우에는 5 °C/min의 경우와 거의 동일한 온도들(Table 1), 즉 CHAM과 CHCTO의 T_{m2} 는 각각 161~164 °C 그리고 178~179 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 이러한 사실들로부터 판단할 때, 합성한 최초의 시료들을 5 °C/min으로 하여 얻은 DSC 열곡선 상들에 있어서 T_g 와 T_c 가 관찰되지 않는 사실은 시료 중의 결정의 함량이 무정형(또는 과냉각된 액정 상)의 함량에 비해 대단히 많아 무정형 부분의 세그먼트 운동과 재결정화에 의한 열적 변화가 대단히 작은 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 액체 상태의 시료들을 냉각시킬 경우에는 5 °C/min의 경우와 거의 동일한 T_{ic} 와 엔탈피 변화값들(Table 1), 즉 CHAM과 CHCTO는 각각 T_{ic} =144~145 °C(3.7 J/g) 그리고 T_{ic} =172~173 °C(3.7 J/g)가 관찰되었다. T_{ic} 이하로 냉각시킬 경우, CHAM의 경우에는 T_g =18~19 °C만이 관찰되는 반면 CHCTO의 경우에는 T_k =101~107 °C와 T_g =21~24 °C가 관찰되었다. CHCTO가 T_k 에서 나타내는 엔탈피 변화는 냉각 속도에 의존하며 5, 10 그리고 20 °C/min의 경

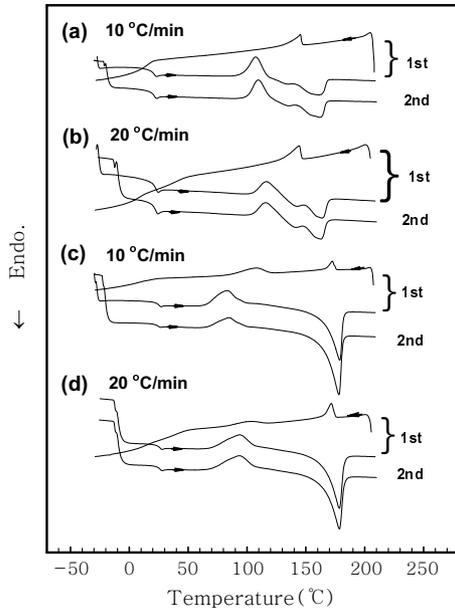


Figure 6. DSC heating and cooling cycles of CHAM and CHCTO from -30 to 210 °C immediately after being cooled from the isotropic phase to room temperature at 10 and 20 °C/min: (a) and (b) CHAM; (c) and (d) CHCTO.

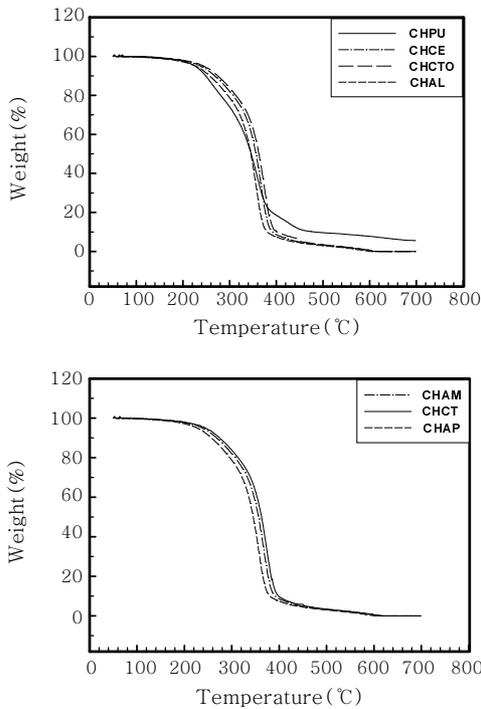


Figure 7. TGA thermograms of the samples recorded under nitrogen at a heating rate of 5 °C/min.

우에 각각 23.0, 8.5 그리고 2.7 J/g으로서 냉각 속도가 빠를수록 작은 것으로 나타났다. 이러한 사실들로부터 판단할 때, CHCTO의 결정화 속도는 다른 다당류 유도체들의 결정화 속도들에 비해 대단히 빠르며 CHCTO를 5 °C/min으로 냉각시에 T_g 가 관찰되지 않는 사실은 시료중의 결정의 함량이 많은 관계로 인하여 초래되는

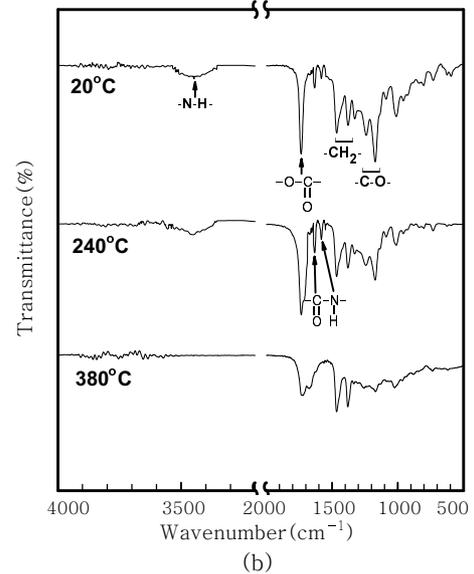
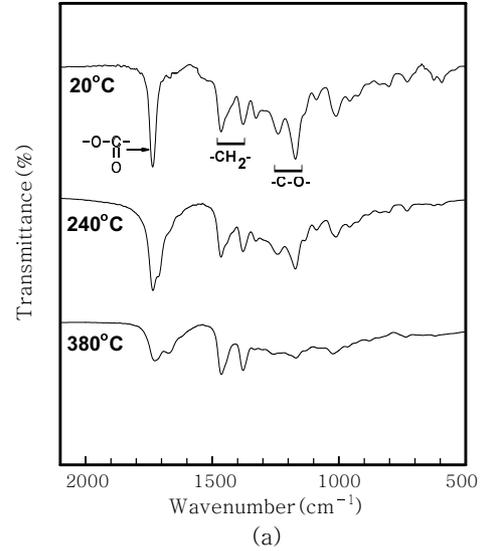


Figure 8. FTIR spectra of (a) CHAL and (b) CHCTO at different temperatures.

것으로 생각된다. -30 °C 상태의 시료를 재차 가열할 경우, CHAM의 경우 ($T_g=20\sim 21$ °C, $T_c=110\sim 116$ °C)와 같이 CHCTO의 경우에도 $T_g=22\sim 25$ °C 그리고 $T_c=84\sim 94$ °C에서 관찰되는 사실도 상기의 예측을 지지한다.

Figure 7에 시료들의 TGA 열곡선들을 나타냈다. 그림이 보여주듯이, 모든 시료들은 약 220 °C 부근에서 열분해를 일으키기 시작한다. 시료들의 열분해 거동을 검토하기 위하여 CHAL과 CHCTO를 열분해가 시작되는 온도 이상으로 5 °C/min으로 240 °C까지 가열하여 10분간 방치시켜 회수한 잔유물과 380 °C까지 가열하여 회수한 잔유물의 FTIR 스펙트라를 Figure 8에 나타냈다. 열분해 전의 시료들(20 °C)과 잔유물들의 스펙트라의 비교에 의해 알 수 있듯이, 240 °C에서는 에스터 중의 C-O 흡수강도만이 약간 감소하는 반면 380 °C에서는 C-O 뿐만 아니라 C=O와 CH의

흡수강도가 현저히 감소하였다. 또한 380 °C에서 회수한 CHCTO의 잔유물에는 NH의 흡수도 관찰되지 않았다. 이러한 사실은 모든 시료들이 약 220 °C에서 열분해를 일으키기 시작하는 사실은 에스터중의 C-O가 분해되는 결과에 의해 초래됨을 시사한다. 한편, 380 °C에서 잔유물이 나타내는 FTIR 스펙트라와 다당류 자체들이 열분해를 일으키기 시작하는 온도가 약 270 °C인 사실을 고려할 때,^{10,17} 380 °C에서는 결사슬 뿐만 아니라 주사슬도 열분해를 일으키는 것으로 생각된다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 다당류 유도체들의 T_g 는 17~25 °C의 온도범위에 있으며 CHCTO의 T_g 가 다른 유도체들의 T_g 에 비해 약 4~8 °C가 높은 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 세그먼트 운동은 다당류의 화학구조에 민감하게 의존하지 않으며 CHCTO에 존재하는 NH와 C=O간에 작용하는 수소결합력에 의해 저해됨을 의미한다. 결사슬에 도입된 스페이서와 mesogenic 그룹이 동일할 경우, 주사슬의 유연성이 증가하면 T_g 는 낮아질 것으로 생각된다. 그러나 이러한 예측과는 달리 methoxybiphenyl mesogenic 그룹을 oxyhexamethylene 스페이서를 통하여 poly(*p*-phenyleneterephthalate)와¹⁸ poly(*p*-phenylene cyclohexanoate)¹⁹ 주사슬에 도입시켜 얻은 고분자들의 T_g 는 각각 65 °C와 64~65 °C로서 거의 같은 것으로 보고되어 있다. 이러한 현상과 유사하게 CHCTO를 제외한 다른 다당류 유도체들이 나타내는 T_g 는 15~21 °C의 온도범위에 있으며 PCOSE의 T_g =14~15 °C와^{8b} 커다란 차이가 없다. 이러한 사실은 다당류 유도체들의 T_g 는 주사슬의 운동보다는 주로 다당류와 콜레스테릴 그룹 사이에 도입된 oxycarbonylhexamethylenecarbonyloxy 스페이서 운동에 의해 지배됨을 시사한다. PCOSE와 C=O 그룹의 배열순서를 달리하는 poly(cholesteryl- ω -acryloyloxy pentanoate)와^{8a} poly(cholesteryl- ω -acryloyloxydecanoate)의^{8a,20} T_g 가 각각 55 °C 그리고 30~35 °C로서 대단히 높은 사실 및 polyacetylene에 heptylcarbonyloxybiphenyl mesogenic 그룹을 carbonyloxypropamethyl 스페이서를 통하여 도입시켜 얻은 고분자의 T_g =100~102 °C에 비해 스페이서 중의 C=O 그룹의 배열 순서만을 달리하는 구조상의 이성체의 T_g =127~141 °C가 대단히 높은 사실도²¹ 상기의 예측을 지지한다.

다당류 유도체들의 T_i 는 142~173 °C 온도범위에 있으며 PCOSE의 T_i =118 °C에^{8b} 비해 높은 반면 강직한 주사슬, 즉 poly(oxy-1,4-phenyleneoxyterephthaloyl)에 콜레스테릴 그룹을 octamethylene 스페이서를 통하여 도입시켜 얻은 고분자가 나타내는 스멕틱 상에서 액체 상으로의 전이온도(227 °C)에^{9b} 비해 낮은 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 주사슬이 강직할수록 배향되어 있는 주사슬의 입체형태 엔트로피(conformational entropy)를 증가시켜 무배향 상태(액체 상태)로 하기 위하여는 많은 에너지, 즉 높은 온도가 요구되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.²² 다당류 자체의 유연성은 다당류의 화학구조에 의존하며 셀룰로오스는 아밀로오스에 비해 강직한 것으로 알려져 있다.²³ 그러나 셀룰로오스와 아밀로오스의 tricarbonylates의 유연성은 거의 동일한 것으로 보고되어 있다.²⁴ 이러한 사실과 다당류 유도체들이 나타내는 T_g 에 커다란 차이가 관찰되지 않는 사실을 고려할 때, 다당류 유도체들의 유연성에는 커다란 차이가 없을 것으로 생각된다. 이러한 예측이 타당하며 다당류 유도체들의 DE는 3 또는 거의 3인 사

실을 고려할 때, CHCTO의 T_i 가 다른 다당류 유도체들에 비해 약 15~31 °C가 높은 사실은 주로 C=O와 NH 그룹간의 수소결합력에 의해 액정 상이 안정되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, 다른 다당류 유도체들에 있어서의 T_i 의 차이(14~16 °C)는 주로 다당류의 화학구조와 DE의 차이에 기인한 분자들의 충전구조의 차이로 인한 van der Waals력 및 C=O 그룹간의 쌍극자간력의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

Table 1에 나타낸 T_i 에서의 엔탈피 변화값들을 이용하여 계산되는 CHPU의 반복단 구조 mol당의 엔트로피 변화값은 4.5 J/k·mol-ring skeleton로서 다른 다당류 유도체들의 엔트로피 변화값들(13.2~15.3 J/k·mol-ring skeleton)에 비해 약 1/3 정도의 작은 값을 가진다. 한편, 결사슬형 콜레스테릭 액정 고분자들, 즉 poly[1-(cholesteryloxycarbonyloxy) ethylene],^{8b} PCOSE,^{8b} polymethylmethacrylate에 콜레스테릴과 methoxybiphenyl 그룹,²⁵ polymethylsiloxane에 콜레스테릴과 malachite 그룹,²⁶ 그리고 polysiloxane에 콜레스테릴과 4-hexyloxybenzoyl 그룹을²⁷ 도입시켜 얻은 고분자들이 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_i)에서 나타내는 엔트로피 변화값은 각각 0.6~0.8, 2.7, 0.7~4.1, 0.6~2.0 그리고 5.0~6.5 J/k·mol로 보고되어 있다. 결사슬형 콜레스테릭 액정 고분자들이 T_i 에서 나타내는 엔트로피 변화값들은 CHPU의 엔트로피 변화값과 거의 같거나 작은 반면 다른 다당류 유도체들의 엔트로피 변화값들에 비해 대단히 작은 경향을 나타낸다. 이러한 사실들은 주사슬의 유연성이 증가함에 따라 콜레스테릭 상의 질서도는 증가함을 시사한다. 이러한 예측이 타당할 경우, CHPU가 다른 다당류 유도체들에 비해 질서도가 낮은 사실은 CHPU가 다른 다당류 유도체들에 비해 DE가 낮은 사실(Table 1 참고) 및 주사슬이 유연한 사실에^{23a} 의해 초래되는 것으로 생각된다. 콜레스테릭 상의 질서도는 주사슬의 유연성의 차이에 기인한 주사슬과 결사슬의 배향벡터의 차이로 인한 주사슬과 결사슬의 인력의 차이 이외에^{5b,9b} 주사슬과 결사슬의 결합양식과 결사슬 그룹의 화학구조에도 의존할 것으로 생각된다. 따라서 주사슬의 유연성이 콜레스테릭 상의 질서도에 미치는 영향에 대한 명확한 해답을 얻기 위하여는 결사슬 그룹의 화학구조 그리고 주사슬과 결사슬의 결합양식을 동일하게 하고 주사슬의 강직성만을 달리하여 얻은 콜레스테릭 액정 고분자들을 이용하여 T_i (혹은 T_c)에서의 엔트로피 변화에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

광학 특성. 상술한 바와 같이 CHAP의 λ_m 은 가시광 파장영역을 벗어나므로 CD 스펙트럼을 얻을 수 없었다. T_c 이상의 온도로 시료들을 가열한 후 냉각시켜 가면서 CD 측정에 의해 얻은 스펙트라의 예로서 CHCE, CHAM, CHCTO 그리고 CHAL의 경우를 Figure 9에 나타냈다. 모든 시료들은 온도와 무관하게 양의 CD 피크들을 나타냈다. 다른 시료들도 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 사실 및 상술한 바와 같이 CHAP와 다른 유도체들의 혼합물은 상분리를 일으키지 않으며 반사색깔을 나타내는 사실들에 의해 본 연구에서 합성한 모든 다당류 유도체들은 좌측 방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성함을 알 수 있었다. 동일한 현상이 반강직 또는 유연한 주사슬에 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 많은 고분자들에 대해 보고되어 있다.^{6e,f} 이러한 사실들은 콜레스테릭 상을 지닌 고분자들이 형성하는 콜레스테릭 상의 나선방향은 주사슬의 유연성에 무관하게 콜레스테릴 그룹의 고유한 입체구조에 의

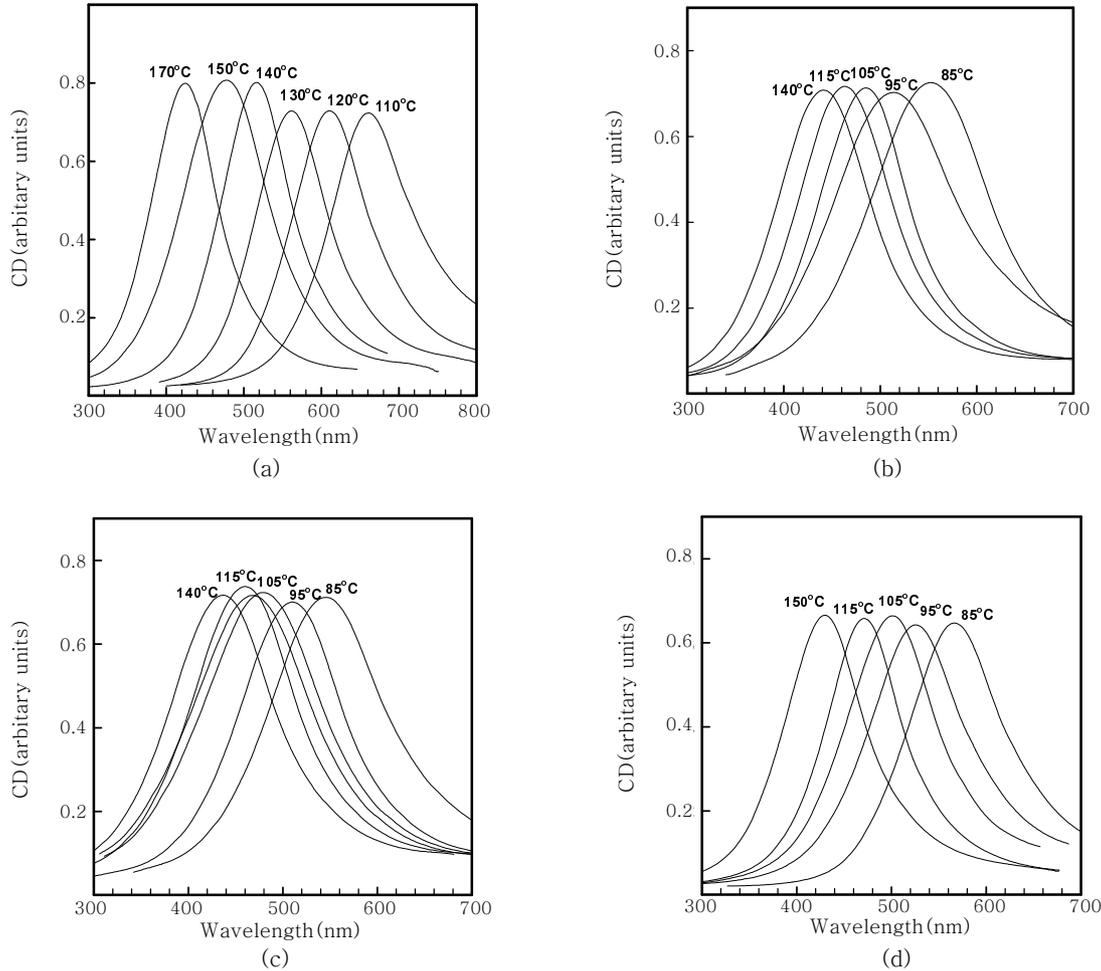


Figure 9. CD spectra of (a) CHCTO, (b) CHCE, (c) CHAM, and (d) CHAL at different temperatures.

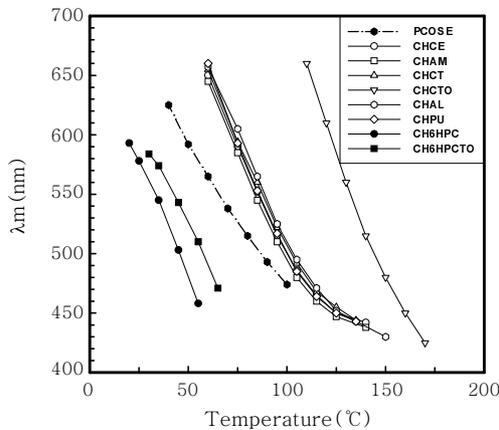


Figure 10. Temperature dependence of the optical pitch (λ_m) for polysaccharides derivatives (open marks). The closed marks represent the results for PCOSE,^{8b} (CH6HPC),^{6f} and (CH6HPCTO)^{6e} (see text for details).

해 지배됨을 의미한다.

CD 스펙트럼의 최대 반사파장에 의해 결정된 다당류 유도체들의 λ_m 을 온도의 함수로 Figure 10에 나타냈다. 비교를 위하여

PCOSE,^{8b} 물치환도가 4.9인 히드록시프로필 셀룰로오스를 이용하여 합성한 DE가 2.91인 (6-cholesteryloxycarbonyloxypropyl) cellulose(CH6HPC)와^{6f} 물치환도가 6.2인 히드록시프로필 키토산을 이용하여 합성한 DE가 2.77인 (6-cholesteryloxycarbonylpentoxypopyl) chitosane(CH6HPCTO)가^{6e} 나타내는 λ_m 의 온도 의존성을 Figure 10에 함께 나타냈다. 그림이 보여주듯이, λ_m 이 가시광 파장영역에 존재하는 온도구간은 CHCTO, CHCTO를 제외한 다른 다당류 유도체들, PCOSE, CH6HPCTO 그리고 CH6HPC의 순으로 낮은 온도영역으로 이동되는 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 주사슬의 유연성, 다당류의 화학구조, 스페이서의 길이 그리고 주사슬과 결사슬의 결합양식 그리고 결사슬의 화학구조와 DE 등의 차이로 인한 콜레스테릭 상의 열적 안정성, 즉 T_{ic} (또는 T_{ic})의 차이에 의해 초래되는 현상이라 할 수 있다. CHCTO가 다른 다당류 유도체들에 비해 λ_m 이 고온 영역에 나타나는 사실은 상술한 바와 같이 수소결합력에 의해 다른 다당류 유도체들에 비해 CHCTO의 T_{ic} 가 높은 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 다당류의 화학구조가 동일함에도 불구하고 λ_m 의 온도구간이 CHCTO에 비해 CH6HPCTO 그리고 CHCE에 비해 CH6HPC의 경우가 대단히 낮은 온도영역으로 이동되는 현상을 나타낸다. 이러한 결과는 주로 CHCTO에 비해 CH6HPCTO

그리고 CHCE에 비해 CH6HPC의 경우가 스페이서의 길이가 긴 관계로 인하여 결사슬의 충전밀도가 감소(자유체적의 증가)되어 초래되는 주사슬의 가소화(internal plasticization)로 인하여^{8b,28} CH6HPCTO($T_{ic}=68$ °C)와^{6e} CH6HPC($T_{ic}=69$ °C)의^{6f} 콜레스테릭 상의 열적 안정성이 낮아지는 사실에 의해 초래되는 것이라 할 수 있다. 한편, CH6HPCTO가 CH6HPC의 경우에 비해 스페이서의 길이가 긴 사실에도 불구하고 λ_m 이 거의 동일한 온도구간에 존재하는 사실은 스페이서의 증가로 인한 T_{ic} 의 강하가 NH와 C=O 그룹간의 수소결합력에 의한 T_{ic} 의 증가에 의해 상쇄되는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 결사슬의 화학구조가 동일함에도 불구하고 다당류 유도체들이 PCOSE에 비해 λ_m 이 고온 영역에 나타나는 사실은 상술한 바와 같이 다당류들이 폴리에틸렌 주사슬보다 강직하여 다당류들의 T_{ic} 가 PCOSE의 $T_{ci}=118$ °C보다^{8b} 높은 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다. PCOSE의 λ_m 이 CH6HPCTO와 CH6HPC의 λ_m 에 비해 고온영역에서 나타나는 사실은 주로 다당류 주사슬에 비해 폴리에틸렌이 유연한 사실에 기인한 T_{ci} 의 강하에 비해 PCOSE의 스페이서의 길이가 CH6HPCTO와 CH6HPC의 스페이서 길이들에 비해 짧은 사실에 기인한 T_{ic} 의 상승이 큰 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 상기한 결과들은 주사슬의 유연성과 스페이서의 화학구조 등을 조절함에 의해 콜레스테릭 상의 열적 안정성과 λ_m 의 온도영역의 조절이 가능함을 의미한다.

콜레스테릭 상의 평균굴절률(n), p 그리고 λ_m 간에는 $\lambda_m=np$ 의 관계가 성립한다.²⁹ n 은 약 1.5로서 일정한 값을 가지므로^{3c,30} λ_m 의 크기는 p 에 지배된다고 할 수 있다. 한편, pseudonematic 층간의 거리(D)와 층간의 비틀림각(q) 그리고 p 간에는 $p=2\pi D/q$ 의 관계가 성립한다. D 와 q 는 온도에 의존하며 이들의 온도 의존성은 콜레스테릭 상을 형성하는 물질의 종류에 의존한다. D 는 열팽창에 의해 증가하나 D 의 열팽창률($dlnD/dT$)은 약 10^{-4} °C⁻¹로서 일반적으로 대단히 작다.³¹ 이러한 사실들을 고려할 때, Figure 10에 나타난 모든 유도체들의 λ_m 이 온도가 상승함에 따라 감소하는 사실은 온도상승에 의해 q 가 증가하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

Figure 10이 보여주듯이, 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율은 CHCTO가 다른 다당류 유도체들에 비해 약간 큰 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 메틸렌 그룹의 수가 동일할 경우, cholesteryloxycarbonylalkanoic acids가 cholesteryloxycarbonylalkanoic chlorides에 비해 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율이 큰 현상과^{8b,13c} 동일하며 λ_m 의 감소율은 수소결합력에 의해 지배됨을 시사한다. 온도가 상승할 경우, 분자들의 열운동에 의한 분자간력의 감소율은 수소결합력을 지닌 물질의 경우가 수소결합력이 없는 물질에 비해 크며 이로 인한 입체형태의 변화도 클 것으로 생각된다. 이러한 예측이 타당할 경우, 콜레스테릴 그룹들간의 chiral 상호작용력에 의해 지배되는 q 의 증가율은 입체형태의 변화가 크면 증가함을 시사한다. 한편, 수소결합력을 지니고 있는 CH6HPCO와 CH6HPC가 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율에는 현저한 차이가 없는 사실은 두 물질의 물치환도와 DE의 차이로 인하여 NH와 C=O 그리고 OH 그룹들간의 수소결합력의 차가 대단히 작아짐을 시사한다. 결사슬의 화학구조가 동일함에도 불구하고 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율은 CHCTO를 제외한 다른 다당류 유도체들의 경우가 PCOSE

의 경우에 비해 약간 큰 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 주사슬의 유연성이 증가하면 온도상승에 의한 q 의 증가율이 증가함을 시사한다. 콜레스테릴 그룹을 결사슬로 지닌 단독 고분자가 넓은 온도 범위에서 콜레스테릭 상을 형성한다고 하는 보고는 대단히 적으며 Figure 10에 나타난 고분자들이 전부라고 할 수 있다. 따라서 콜레스테릴 그룹을 지닌 단독 고분자의 콜레스테릭 상의 형성능과 λ_m 의 온도 의존성에 대한 일반적인 견해를 얻기 위하여는 주사슬의 유연성, 스페이서의 길이, 그리고 주사슬과 결사슬의 결합양식을 달리하는 많은 유도체들을 이용하여 콜레스테릭 상의 형성능과 특성에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

결론

셀룰로오스, 아밀로오스, 키토산, 키틴, 알긴산, 풀루란 그리고 아밀로펙틴을 CH8C와 반응시켜 DE가 2.83~3인 범위의 값을 갖는 다당류 유도체들을 합성하였다. 이들의 열방성 액정 특성과 non-mesogenic 혹은 콜레스테릴 그룹을 에스터 결합으로 도입시켜 얻은 다당류 유도체들이 나타내는 열방성 액정 특성에 대한 종래의 연구결과를 비교함에 의해 다음과 같은 사실들을 알아냈다.

1) CH8C와 동일하게 모든 다당류 유도체들은 단방성 콜레스테릭 상을 형성한다. 이것이 셀룰로오스와 키토산 유도체를 제외한 다른 다당류 유도체들이 콜레스테릭 상을 형성한다고 하는 최초의 보고이다.

2) 셀룰로오스 알킬 에스터들은 컬럼 상을 형성하는 반면 대부분의 다른 다당류들의 알킬 에스터들은 액정 상을 형성하지 않는다. 이러한 사실과 본 연구결과에 의해 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 다당류 유도체들의 액정의 형성능과 구조 특성은 다당류의 화학구조에 민감하게 의존하는 반면 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 다당류 유도체들의 액정의 형성능과 구조 특성은 다당류의 화학구조에 민감하게 의존하지 않으며 결사슬 그룹에 의해 지배됨을 알 수 있었다.

3) 모든 다당류 유도체들은 좌측 방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성한다. 아밀로펙틴 유도체를 제외한 모든 다당류 유도체들의 λ_m 은 온도상승에 의해 감소하며 λ_m 의 감소율은 키토산 유도체의 경우가 다른 유도체들에 비해 약간 큰 것으로 나타났다. 이러한 사실은 온도상승에 의한 q 의 증가율은 수소결합력에 의해 증가하나 다당류의 화학구조에는 민감하게 의존하지 않음을 시사한다. 한편, 아밀로펙틴 유도체는 다른 다당류 유도체들과 달리 반사색깔을 나타내지 않는 사실로부터 q 의 크기는 분기구조에 민감하게 의존함을 알 수 있었다.

4) 콜레스테릴 그룹을 지닌 결사슬형 고분자들에 비해 다당류 유도체들이 형성하는 콜레스테릭 상은 열에 안정하다. 이러한 사실은 다당류가 지니고 있는 반유연성으로 인하여 유연한 주사슬의 경우와 달리 배향된 다당류 주사슬을 무배향 상태로 하기 위하여는 높은 온도, 즉 많은 에너지가 요구되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, 다당류 유도체들이 나타내는 열적 안정성의 차이는 유도체들의 유연성의 차이보다는 유도체들에 존재하는 NH와 C=O 그룹간의 수소결합력 혹은 C=O 그룹들간의 쌍극자간력 등의 에너지적 상호작용의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

5) 다당류 유도체들이 형성하는 콜레스테릭(chiral 네마틱) 상의

질서도는 유연한 주사슬에 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 고분자들의 콜레스테릭 상의 질서도에 비해 크다. 이러한 사실은 콜레스테릭 상 중에서의 주사슬과 곁사슬의 배향벡터의 차이로 인한 곁사슬과 주사슬간에 작용하는 인력의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

감사의 글 : 본 연구는 2004년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Shimamura, J. L. White, and J. F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2615 (1981).
2. S.-L. Tseng, A. Valente, and D. G. Gray, *Macromolecules*, **14**, 715 (1981).
3. For a recent review, see: (a) T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995). (b) 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). (c) S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer(Korea)*, **25**, 279 (2001). (d) Q. Zhou, L. Zhang, H. Okamura, M. Minoda, and T. Miyamoto, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **39**, 376 (2001). (e) Z. Yue and J. M. G. Cowie, *Macromolecules*, **35**, 6572 (2002). (f) Y.-D. Ma, *Polymer Science and Technology*, **8**, 555 (1997).
4. (a) K. Ogura, T. Kanamoto, T. Sannan, K. Tanaka, and Y. Iwakura, *Proc. Int. Conference on Chitin and Chitosan*, Japan, p. 39 (1982). (b) J.-H. Jeong, M. Sc. Dissertation, Dankook University, 1998. (c) Y.-D. Ma and K.-H. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 418 (2000).
5. (a) V. Percec and C. Pugh, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B. McArdle, Editor, Chapman and Hall, Inc., New York, Chap. 3, p. 30 (1989). (b) R. Zentel, *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. I, p. 52 (1998).
6. (a) V. A. E. Shaikh, N. N. Maldar, S. V. Lonikar, C. R. Rajan, and S. Ponrathnam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 195 (1998). (b) V. A. E. Shaikh, N. N. Maldar, S. V. Lonikar, C. R. Rajan, and S. Ponrathnam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 763 (1999). (c) C. Wu, Y. Huang, and S. Chen, *Polym. Bull.*, **48**, 33 (2002). (d) C. Wu, Q. Gu, Y. Huang, and S. Chen, *Liq. Cryst.*, **30**, 733 (2003). (e) J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 41 (2004). (f) J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 92 (2004).
7. (a) G. Pfaff and P. Reynders, *Chem. Rev.*, **99**, 1963 (1999). (b) N. Tamaoki, S. Song, M. Moriyama, and H. Matsuda, *Adv. Mater.*, **12**, 94 (2000). (c) N. Tamaoki, *Adv. Mater.*, **13**, 1135 (2001). (d) M. Moriyama, S. Song, H. Matsuda, and N. Tamaoki, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1003 (2001). (e) N. Tamaoki, H. Matsuda, and A. Takahashi, *Liq. Cryst.*, **28**, 1823 (2001).
8. (a) Ya. S. Freidzon and V. P. Shibaev, *Liquid-Crystal Polymers*, N. A. Plate, Editor, Plenum Press, New York, Chap. 7, p. 251 (1993). (b) S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 35 (2006). (c) H. Hattori and T. Uryu, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **38**, 887 (2000). (d) T. Kaneko, H. Nagasawa, J. P. Gong, and Y. Osada, *Macromolecules*, **37**, 187 (2004).
9. (a) S. Koltzenbrug, F. Stelzer, and O. Nuyken, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 821 (1999). (b) S.-W. Cha, J.-I. Jin, D.-C. Kim, and W.-C. Zin, *Macromolecules*, **34**, 5432 (2001). (c) J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2607 (2003).
10. S.-S. Kim, S.-H. Kim, and Y.-M. Lee, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **34**, 2367 (1996).
11. (a) M. Sugiura, M. Minoda, J. Watanabe, T. Fukuda, and T. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1939 (1992). (b) T. Itoh, H. Suzuki, and T. Miyamoto, *Bull. Inst. Chem. Res. (Kyoto Univ.)*, **70**, 132 (1992).
12. (a) K. Aoi, A. Takasu, and M. Okada, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 3835 (1994). (b) N. Kubota and Y. Eguchi, *Polym. J.*, **29**, 123 (1997).
13. (a) Y.-D. Ma, S.-Y. Jeong, and J.-H. Choi, *Industrial Technology Research Paper (Dankook University)*, **2**, 49 (2001). (b) Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Industrial Technology Research Paper (Dankook University)*, **5**, 21 (2004). (c) Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Industrial Technology Research Paper (Dankook University)*, **6**, 1 (2005). (d) Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Industrial Technology Research Paper (Dankook University)*, **6**, 21 (2005).
14. (a) Y.-D. Ma, J.-H. Kim, and J.-H. Choi, *Industrial Technology Research Paper (Dankook University)*, **3**, 27 (2003). (b) J.-H. Kim and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 113 (2004).
15. (a) C.-I. Oh, M. Sc. Dissertation, Dankook University, 1996. (b) H. Jeong, M. Sc. Dissertation, Dankook University, 1997.
16. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, to be published.
17. (a) S. K. Rath and R. P. Singh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1795 (1998). (b) C. Xiao, S. Gao, and L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 617 (2000). (c) V. D. Athawale and S. C. Rath, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1067 (1997). (d) C. Xiao, Y. Lu, H. Liu, and L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 26 (2001). (e) D. Vega, M. A. Villar, M. D. Failla, and E. M. Valles, *Polym. Bull.*, **37**, 229 (1996). (f) T. L. Vigo, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, Editors, Jhon Wiley & Sons, Inc., Vol. 3, p. 110 (1985). (g) X. Qu, A. Wirsén, and A.-C. Albertsson, *Polymer*, **41**, 4841 (2000).

18. B. Reck and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **6**, 389 (1986).
19. B. Reck, H. Ringsdorf, K. Gardner, and H. Starkweather, *Makromol. Chem.*, **190**, 2511 (1989).
20. H. Hattori and T. Uryu, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **38**, 887 (2000).
21. J. W. Y. Lam, X. Kong, Y. Dong, K. K. L. Cheuk, K. Xu, and B. Z. Tang, *Macromolecules*, **33**, 5027 (2000).
22. (a) A. Ciferri, *Liquid Crystallinity in Polymers*, A. Ciferri, Editor, VCH Publishers, New York, Chap. 6, p. 209 (1991).
(b) A. Takada, T. Fukuda, J. Watanabe, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **28**, 3394 (1995).
23. (a) M. Yalpani, *Polysaccharides*, Elsevier Science Publishers, New York, Chap. 4, p. 83 (1988). (b) E. A. MacGregor and C. T. Greenwood, *Polymers in Nature*, John Wiley & Sons, New York, Chap. 6, p. 240 (1980).
24. B. Hsu, C. A. McWherter, D. Brant, and W. Burchard, *Macromolecules*, **15**, 1350 (1982).
25. S. Weidner, D. Wolff, and J. Springer, *Liq. Cryst.*, **20**, 587 (1996).
26. J. H. Hu, B.-Y. Zhang, Y. Wang, and F. B. Meng, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3870 (2004).
27. H. Ogawa, E. Stibal-Fisher, and H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 593 (2004).
28. (a) J. W. Y. Lam, X. Kong, Y. Dong, K. K. L. Cheuk, K. Xu, and B. Z. Tang, *Macromolecules*, **33**, 5027 (2000).
(b) T. Yamaguchi, T. Asada, H. Hayashi, and N. Nakamura, *Macromolecules*, **22**, 1141 (1989).
29. H. de Vries, *Acta Crystallogr.*, **4**, 219 (1951).
30. (a) L. Wang and Y. Huang, *Macromolecules*, **37**, 303 (2004). (b) X. Wang, L. Wang, and Y. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3574 (2004). (c) L. Wang and Y. Huang, *Liq. Cryst.*, **30**, 1129 (2003).
31. S.-Y. Jeong, J.-H. Choi, and Y. -D. Ma, *Polymer(Korea)*, **26**, 523 (2002).