

폴리[1-(콜레스테릴옥시카보닐옥시)에틸렌]과 폴리 [1-(콜레스테릴옥시카보닐헵타노일옥시)에틸렌]의 열방성 액정 거동

정승용 · 마영대[†]

단국대학교 고분자공학과

(2005년 9월 2일 접수, 2006년 1월 9일 채택)

Thermotropic Liquid Crystalline Behavior of Poly[1-cholesteryloxycarbonyloxy]ethylene] and Poly[1-(cholesteryloxycarbonylheptanoyloxy)ethylene]

Seung Yong Jeong and Yung Dae Ma[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,

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

(Received September 2, 2005; accepted January 9, 2006)

초록 : 폴리(비닐 알코올)을 콜레스테릴 클로로포메이트 또는 8-콜레스테릴옥시카보닐헵타노일 클로라이드(CH8C)와 반응시킴에 의해 폴리[1-(콜레스테릴옥시카보닐옥시)에틸렌](PCOE)과 폴리[1-(콜레스테릴옥시카보닐헵타노일옥시)에틸렌](PCOSE)를 합성함과 동시에 이들의 열 및 광학 특성을 검토하였다. CH8C는 단방성 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 PCOE와 PCOSE는 쌍방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. CH8C의 경우와 같이, PCOSE의 광학피치(λ_m)는 온도가 상승함에 따라 감소하였다. PCOE는 PCOSE와 달리 반사색깔을 나타내지 않았다. 이러한 사실은 콜레스테릴 그룹에 의한 나선의 비틀림력은 콜레스테릴 그룹과 주사슬을 연결하는 스페이서의 길이에 민감하게 의존함을 시사한다. PCOE와 PCOSE가 나타내는 액정 특성들은 폴리(콜레스테릴- ω -아크릴로일옥시알카노에이트들)이 나타내는 액정 특성들과 전혀 다르다. 이러한 결과들은 결사슬과 주사슬의 화학결합의 양식이 콜레스테릭 상의 형성능, 안정성 그리고 λ_m 의 온도 의존성에 중요한 역할을 함을 시사한다.

Abstract : Poly[1-(cholesteryloxycarbonyloxy)ethylene] (PCOE) and poly[1-(cholesteryloxycarbonylheptanoyloxy)ethylene] (PCOSE) were prepared by reacting poly(vinyl alcohol) with cholesteryl chloroformate or 8-cholesteryloxycarbonylheptanoyl chloride (CH8C), and their thermal and optical properties were investigated. CH8C formed a monotropic cholesteric phase whereas PCOE and PCOSE exhibited enantiotropic cholesteric phases. Like in the case of CH8C, the optical pitch (λ_m) of PCOSE decreased with increasing temperature. PCOE, contrast with PCOSE, did not display reflection colors, suggesting that the helical twisting power of the cholesteryl group highly depends on the length of the spacer joining the cholesteryl group to the main chain. The mesophase properties of PCOE and PCOSE were entirely different from those of poly(cholesteryl- ω -acryloyloxyalkanoates). The results indicate that the mode of chemical linkage of the side chain group with the main chain plays an important role in the formation, stabilization, and temperature dependence of λ_m of the cholesteric mesophase.

Keywords : poly(vinyl alcohol), cholesterol, optical pitch, mode of chemical linkage

서 론

콜레스테릭 액정 물질은 다른 액정 물질과 달리 원편광에 대한 선택 반사능, 반사과정의 각도의존성과 같은 특이한 광학 특성을 나타내므로 다양한 광학 소재로서 활용되고 있다. 콜레스테릭 액정 고분자도 저분자 콜레스테릭 액정 화합물과 같이 chiral 성분과 mesogenic 단위의 결합에 의해 얻을 수 있다. 콜레스테롤은 chirality를 지닌 다른 화합물에 비해 가격이 저렴할 뿐만 아니라 mesogenic 단위 자체가 chiral 그룹을 지니고 있는 사실이 주된 요인이 되어 지난 약 30년간 폴리

아크릴레이트와 폴리메타크릴레이트²¹ 그리고 폴리실록세인^{24,22-28} 같이 유연한 주사슬에 다양한 콜레스테롤 유도체를 도입시켜 얻은 고분자들의 열방성 콜레스테릭 상의 형성능이 보고되었다. 이들의 연구는 주사슬과 콜레스테릴 그룹의 결합양식에 따라 두 그룹으로 대별된다. 첫 번째 그룹은 메틸렌과 같은 유연한 스페이서가 없이 콜레스테릴 그룹을 직접 주사슬에 결합시켜 얻은 단일 중합체들로서 지금까지 보고되어진 고분자 가운데서 poly(cholesteryl acrylate) (PCA)와 poly(cholesteryl methacrylate)는 액정 상을 형성하지 않는 반면²⁴ poly(cholesteryl-4-acryloylbenzoate)는¹⁸ 스멕틱 상을 형성한다. 두 번째 그룹은 콜레스테릴 그룹을 스페이서를 통하여 주사슬에 결합시켜 얻은 물질들로서 poly(cholesteryl- ω -acryloyloxyalkanoates) (PChA-n)와 poly(cholesteryl- ω

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

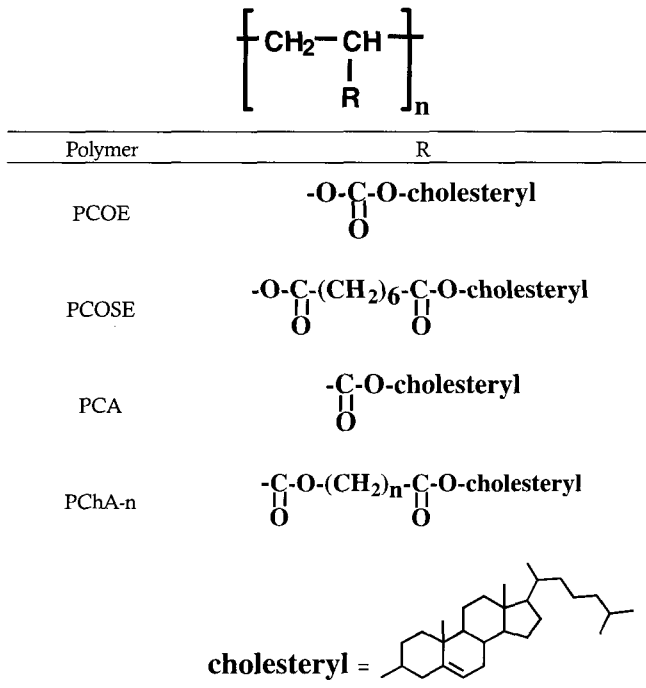


Figure 1. Chemical structures of PCOE, PCOSE, PCA, and PChA-n.

methacryloylalkanoates (PChM-n)²⁴ 그리고 poly[4-cholesteryl-4'-(acryloyloxy-*n*-alkyloxy)benzoates]를¹⁹ 제외한 모든 단일 중합체들은^{2,5,8-13,16,20,22,26,28} 콜레스테릴 상을 형성하지 않으며 스멕틱 상만을 형성한다. 그러나 콜레스테릴 그룹과 다양한 mesogenic 또는 non-mesogenic 그룹을 주사슬에 결합시켜 얻은 공중합체들의 대부분은 공중합체의 조성에 의존하며 콜레스테릴 액정 상을 형성한다.^{24,6,7,11-17,21-25,27,28} 이러한 결과들은 콜레스테릴 그룹을 지닌 결사슬형 고분자의 콜레스테릴 상의 형성능은 주사슬과 결사슬의 화학구조에 민감하게 의존함을 시사한다.

저분자 화합물^{29,32} 뿐만 아니라 주사슬형과 결사슬형 고분자들의^{2,4,33-35} 액정의 형성능, 열적 안정성, 구조특성 등은 에스터 그룹의 배열에 민감하게 의존한다. 최근 올리고당들과^{36,37} 반강직향 다당류들의³⁸ 6-cholesteryloxycarbonylpentanoic acid 에스터들은 콜레스테릴 상을 형성하는 것으로 보고되었다. 이러한 사실들을 고려할 때, PCA와 달리 에스터 그룹을 산소를 통하여 에틸렌 주사슬에 결합시켜 얻은 유도체 혹은 PChA-n과 에스터 그룹의 배열만을 달리하는 구조상의 이성체들은 새로운 특성을 지닌 콜레스테릴 상을 형성할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 폴리(비닐 알코올)에 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 두 종류의 유도체, 즉 poly[1-(cholesteryloxycarbonyloxy)ethylene] (PCOE)와 poly[1-(cholesteryloxycarbonyl-heptanoyloxy)ethylene] (PCOSE)의 열방성 액정의 형성능과 특성을 검토하였다. 본 연구결과와 PCA와 PChA-n들에 대한 종래의 연구결과들을 비교함에 의해 주사슬과 에스터 그룹의 결합양식과 배열순서 그리고 스페이서가 콜레스테릴 상의 형성능과 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다(Figure 1 참고).

실 험

시약. 가수분해도가 99% 이상인 Aldrich사의 폴리(비닐 알코올)

($M_w=85000\sim 98000$)을 구입하여 감압하 80 °C에서 48시간 건조하여 반응에 이용하였다. Cholesteryl chloroformate(Aldrich사), 콜레스테롤(Aldrich사), suberoic acid(Tokyo Kasei사), thionyl chloride(Tokyo Kasei사) 그리고 이외의 반응 및 생성물의 정제에 사용한 시약은 일급 또는 특급의 시판품을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다.

분석. FTIR(ATI-Mattson)스펙트럼은 폴리(비닐 알코올)은 KBr pellet 그리고 이외의 유도체들은 테트라하이드로후란 용액을 NaCl 판에 도포, 건조한 필름을 이용하여 얻었다. 모든 시료의 ¹H-NMR(200 MHz, Gemini-2000) 스펙트럼은 tetramethylsilane(TMS)를 기준물질로 하여 CDCl₃ 용액(5 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻었다. 시료들의 열적 특성은 가열과 냉각 속도를 5 °C/min으로 하여 얻은 different scanning calorimeter(DSC; Mettler, Model 30)의 열곡선에 의해 검토하였다. 고분자들의 열적 안정성은 질소 기류하에서 가열속도를 5 °C/min으로 하여 thermogravimetric analyzer(TGA; Mettler, Model TG-50)에 의해 얻은 열곡선에 의해 검토하였다. 유도체들의 액정의 형성능과 조직은 가열판(Mettler, FT-82)과 온도조절기(FT-80)를 부착시킨 편광현미경(Reichert Co.)의 관찰에 의해 검토하였다. 콜레스테릴 상의 광학 피치(λ_m)는 전보와^{36,39} 동일한 방법에 의해 측정하여 얻은 UV-VIS 스펙트럼(Macbeth COLOR-EYE 3100 spectrophotometer)의 최대의 흡수파장에 의해 결정하였다.

8-Cholesteryloxycarbonylheptanoyl chloride(CH8C)의 합성. CH8C는 8-cholesteryloxycarbonylheptanoic acid(CH8A)와 thionyl chloride를 반응시켜 합성하였다. CH8A의 합성법은 전보에 상세히 기술하였다.^{40a} CH8A(1g, 0.0018 mol)에 thionyl chloride(0.43 g, 0.0036 mol)와 dimethylformamide 2~3 방울을 첨가한 용액을 60 °C에서 2시간 동안 교반시켰다. 반응물중에 포함되어 있는 용매와 미반응 thionyl chloride는 감압하 60 °C에서 증발시켜 제거하였다. 반응물을 헥세인에 용해시켜 불용성분은 여과에 의해 제거하였다. 용액중의 헥세인은 증발시켜 제거하였다. 헥세인에 의해 반복처리하여 얻은 열은 노란색의 생성물을 감압하 상온에서 48시간 건조시켰다.

PCOE와 PCOSE의 합성. 1,4-다이옥산(20 mL)/피리딘(5.4 g)의 혼합용액에 폴리(비닐 알코올) (0.1 g)과 폴리(비닐 알코올)에 존재하는 OH기의 mol수의 2배의 mol수에 해당되는 cholesteryl chloroformate 또는 CH8C를 투입하여 질소기류 하에서 24시간 동안 환류시켰다. 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 12시간 동안 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 불용성분을 석유에테르에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액 중에 포함되어 있는 석유에테르는 증발시켜 제거하였다. 물과 석유에테르에 의해 2~3회 반복 처리하여 얻은 생성물을 감압하 상온에서 48시간 건조시켰다.

결과 및 토론

생성물의 확인. Figure 2에 CH8A, CH8C, 폴리(비닐 알코올), PCOE 그리고 PCOSE의 IR 스펙트라를 나타냈다. CH8A에는 carboxyl 그룹의 OH(3400-2500 cm⁻¹부근)와 C=O(1702 cm⁻¹), 지방족 C-H(2947, 2870 cm⁻¹), 에스터중의 C=O(1730 cm⁻¹)와 C-O(1260, 1173 cm⁻¹) 그리고 콜레스테릴 그룹에 존재하는 방향족중의 C=C(1665 cm⁻¹)의 신축진동에 의한 특성 피크들이 관찰되었다.^{40a,b} 한편, CH8C에는 carboxyl 그룹의 특성 피크들(OH와 C=O)은 관찰되지 않으며 C-H (2945, 2871 cm⁻¹), 에스터중의 C=O(1732 cm⁻¹)와 C-O(1261, 1172

cm^{-1}), $\text{C}=\text{C}(1667 \text{ cm}^{-1})$ 만이 관찰될 뿐만 아니라 $\text{C}-\text{Cl}(702 \text{ cm}^{-1})$ 의 신축진동에 의한 새로운 특성 피크가 관찰되었다. 이러한 사실로부터 CH8C가 합성되었음을 알 수 있었다. 폴리(비닐 알코올)과 달리 PCOE와 PCOSE에는 $\text{OH}(3500 \text{ cm}^{-1}$ 부근)의 특성 피크는 사라지고 CH_3 와 CH_2 의 비대칭과 대칭 신축 진동($2946, 2869 \text{ cm}^{-1}$) 그리고 굽힘 진동($1468, 1372 \text{ cm}^{-1}$)에 의한 흡수 피크 이외에 콜레스테롤 중에 존재하는 방향족 중의 $\text{C}=\text{C}(1673, 1669 \text{ cm}^{-1}$ 부근)에 의한 새로운 특성 피크가 관찰되었다. 또한 PCOE의 경우에는 카보네이트 중의 $\text{C}=\text{O}(1744 \text{ cm}^{-1})$ 와 $\text{C}-\text{O}(1263, 1248 \text{ cm}^{-1})$ 그리고 PCOSE의 경우에는 에스터중의 $\text{C}=\text{O}(1740 \text{ cm}^{-1})$ 와 $\text{C}-\text{O}(1241, 1176 \text{ cm}^{-1})$ 의 신축 진동에 의한 새로운 피크들이 관찰되었다. 이러한 사실로부터 폴리(비닐 알코올)에 존재하는 OH기가 CH8C로 완전히 치환된 PCOE와 PCOSE가 합성되었음을 알 수 있었다.

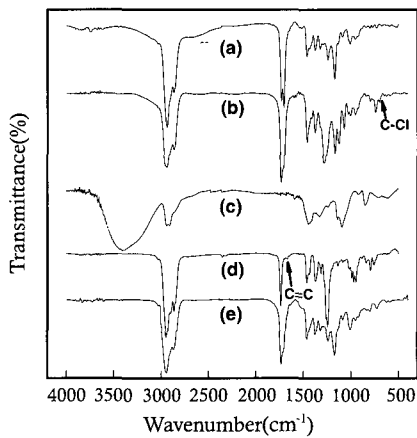


Figure 2. FTIR spectra of (a) CH8A, (b) CH8C, (c) poly(vinyl alcohol), (d) PCOE, and (e) PCOSE.

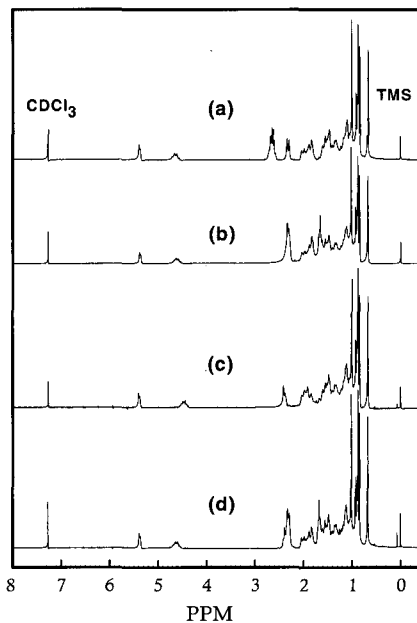


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) CH8A, (b) CH8C, (c) PCOE, and (d) PCOSE.

Figure 3에 CH8A, CH8C, PCOE 그리고 PCOSE의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 콜레스테릴 그룹의 수소에 기인한 특성 피크들이 0.67(18- H_3), 0.8-2.1(38H), 2.3-2.4(4 H_2), 4.38-4.69(3- H_1) 그리고 5.36-5.40(6- H_1) ppm에서 관찰되었다. 이들의 특성 피크 이외에 CH8A에는 carboxyl 그룹에 인접한 메틸렌 그룹 중의 수소에 기인한 피크들이 2.63($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)와 2.68($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) ppm에서⁴⁰ 관찰되었다. 한편, 주사슬 에틸렌 중의 CH 그리고 주사슬 에틸렌과 스페이서 중의 CH_2 에 기인되는 피크들은 각각 2.2 그리고 1.2~2.0 ppm 부근에서 콜레스테릴 그룹 중의 수소 피크들과 중복되어 나타났다. 따라서 이들의 피크들을 분석하는 것은 곤란하나 상기한 수소 피크들에 의해 FTIR 측정결과를 재확인할 수 있었다.

열적 특성. CH8C를 가열하면서 편광현미경에 의해 관찰할 경우, 시료는 약 106 $^{\circ}\text{C}$ 에서 용융될 뿐 액정 상을 형성하지 않았다. 등방성 액체 상의 시료를 냉각시킬 경우에 관찰되는 광학 조직들을 Figure 4의 (a)~(f)에 나타냈다. 시료는 약 96 $^{\circ}\text{C}$ 에서 bâtonnets와 같은 조직 (a)를 형성함과 거의 동시에 이들이 합쳐진 커다란 조직, 즉 focal conic 조직 (b)를 형성하였다. 조직 (a)에서 focal conic 조직으로의 전이는 대단히 빠르게 약 94 $^{\circ}\text{C}$ 에서 시료 전체가 (b)와 같은 조직을 형성하였다. 이와 같은 조직에 응력을 가할 경우에 형성되는 Grandjean 조직 (c)는

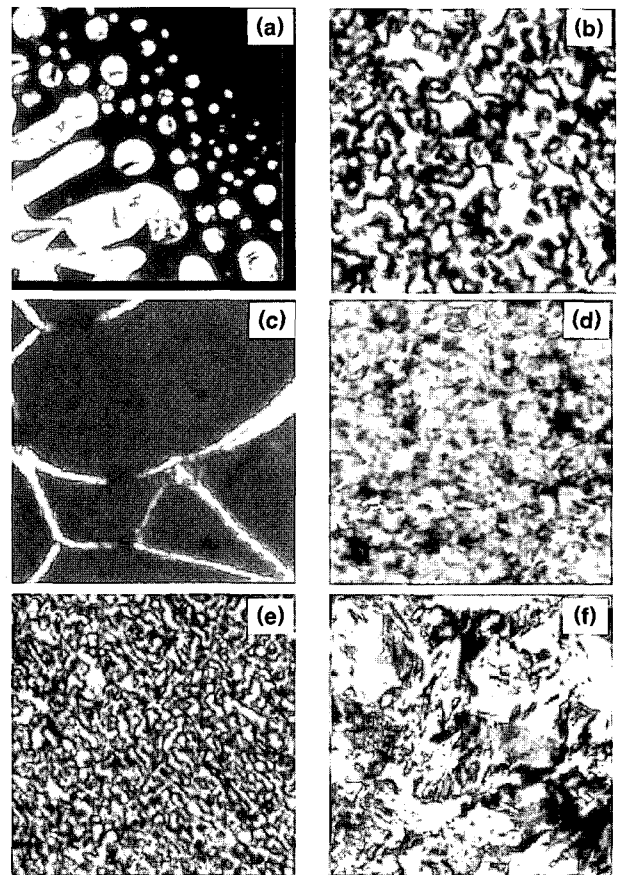


Figure 4. Optical textures observed for CH8C on slow cooling from the isotropic phase: (a) the mesophase at 96 $^{\circ}\text{C}$ (bâtonnet texture); (b) the untreated mesophase at 60 $^{\circ}\text{C}$ (focal conic texture); (c) the sheared mesophase at 60 $^{\circ}\text{C}$ (Grandjean texture); (d) step-cooled sample (b) to 30 $^{\circ}\text{C}$ (solid); (e) reheated sample (d) to 60 $^{\circ}\text{C}$; (f) incubated sample (b) for 10 days at room temperature (crystalline state).

콜레스테릭 상의 특유한 반사색깔을 나타냈다. 동일한 현상이 콜레스테릭 유도체^{40,41} 뿐만 아니라 콜레스테릴 그룹을 결사슬로 지닌 올리고당^{36,37} 유도체들에 대해서도 보고되어 있다(Gray는⁴¹ (a)와 같은 조직을 bâtonnets로 표현하였다. 스�멕틱 A 상에서 관찰되는 focal conic 조직을 형성하기 전에 나타나는 bâtonnets 조직 그리고 네마틱 상에서 관찰되는 schlieren 조직을 형성하기 전에 나타나는 droplet 조직과 구별하기 위하여 본 논문에서는 (a)와 같은 조직을 bâtonnets와 같은 조직으로 표현하였다.). 조직 (b)를 더욱 냉각시킬 경우, 조직 (b)는 약 30 °C에서 고체 상 (d)으로 변화하였다. 이 상태에서는 응력에 의해 조직 변화를 일으키는 것은 곤란하였다. 고체 상태의 시료를 바로 재차 가열할 경우에 형성되는 focal conic 조직 (e)은 약 98 °C에서 액체 상으로 변화될 때까지 그대로 유지되었다. 한편, 고체 상의 시료 (d)를 테시케이터 중에 넣어 상온에서 약 10일간 방치시킬 경우, 시료의 일부가 결정 상 (f)로 변화하였다. 결정 상의 시료를 재차 가열할 경우에는 약 106 °C에서 용융될 뿐 액정 상을 형성하지 않았다. 이러한 사실들은 CH8C의 결정화 속도는 대단히 느리며 CH8A가 쌍방성 콜레스테릭 상을 형성하는 것⁴⁰ 달리 CH8C는 단방성 콜레스테릭 상만을 형성함을 의미한다.

PCOE의 광학 조직을 Figure 5의 (a)~(d)에 나타냈다. 시료를 가열할 경우, 시료는 약 170 °C에서 용융되기 시작하며 서서히 콜레스테릭 상의 전형적인 oily streaks 조직 (a)을 형성하였다. 이와 같은 조직에 응력을 가할 경우, 시료는 oily streaks 조직을 일부 포함한 Grandjean 조직 (b)으로 변화하였다. 더욱 더 가열할 경우 249 °C에서 등방성 액체 상으로 변화하였다. 265 °C 상태의 액체 상의 시료를 냉각시킬 경우에 형성되는 focal conic 조직 (c)은 응력에 의해 (b)와 같은 조직으로 변화하였다. 응력에 의해 형성되는 Grandjean 조직 (b)은 시간이

경과되어도 그대로 유지되며 반사색깔을 나타내지 않았다. 한편, (c) 상태의 시료를 서서히 냉각시킬 경우, 138 °C에서 focal conic 조직은 결정 상 (d)으로 변화하였다. 약 168~210 °C의 온도 범위에서 콜레스테릭 상을 형성하는 (cholesteryloxycarbonyl) (cholesteryloxycarbonylpentanoyl)amylose와⁴² PCOE의 혼합물(50 : 50 wt%)은 상분리를 일으키지 않으며 약 170~190 °C의 온도범위에서 반사색깔을 나타냈다. 이러한 사실과 콜레스테릭 피치가 약 1 μm 이상인 경우에는 finger print 조직이 관찰되는 사실을 고려할 때, PCOE는 액정 상을 형성하는 전 온도구간에서 λ_m 이 가시광 파장보다 작은 빛을 반사하는 쌍방성 콜레스테릭 상을 형성함을 알 수 있었다.^{19,22-26,28} PCOE와 달리 cholesteryl chloroformate는 127 °C에서 용융될 뿐 액정 상을 형성하지 않는다. 이러한 사실은 크고 강직한 콜레스테릴 그룹이 카보네이트 결합을 통하여 에틸렌 주사슬에 연결됨에 의해 액정의 형성능이 증가될 뿐만 아니라 콜레스테릴 그룹들간의 chiral 상호작용을 일으킴을 시사한다. PCOSE의 광학조직을 Figure 5의 (e)~(h)에 나타냈다. 시료를 가열할 경우, 시료는 focal conic 조직 (e)을 형성하였다. 이 조직에 응력을 가할 경우, 시료는 Grandjean 조직 (f)을 형성하며 콜레스테릭 상의 특유한 반사색깔을 나타냈다. 더 가열할 경우 (e)와 같은 조직은 118 °C에서 액체 상으로 변화될 때까지 그대로 유지되었다. 액체 상의 시료를 냉각시킬 경우, 약 112 °C에서 시료의 일부는 bâtonnets와 같은 조직 (g)을 형성하였다. 이러한 조직은 빠르게 성장함과 동시에 합쳐져 약 108 °C에서는 시료 전체가 focal conic 조직 ((e) 참고)을 형성하였다. 시료를 냉각시킬 경우, focal conic 조직은 그대로 유지되며 약 30 °C에서 고체 상태 (h)로 변화하였다. 한편, 고체 상태로 되기 전의 focal conic 조직에 응력을 가하여 형성되는 Grandjean 조직을 냉각시킬 경우, Grandjean 조직은 그대로 유지되며 약 30 °C

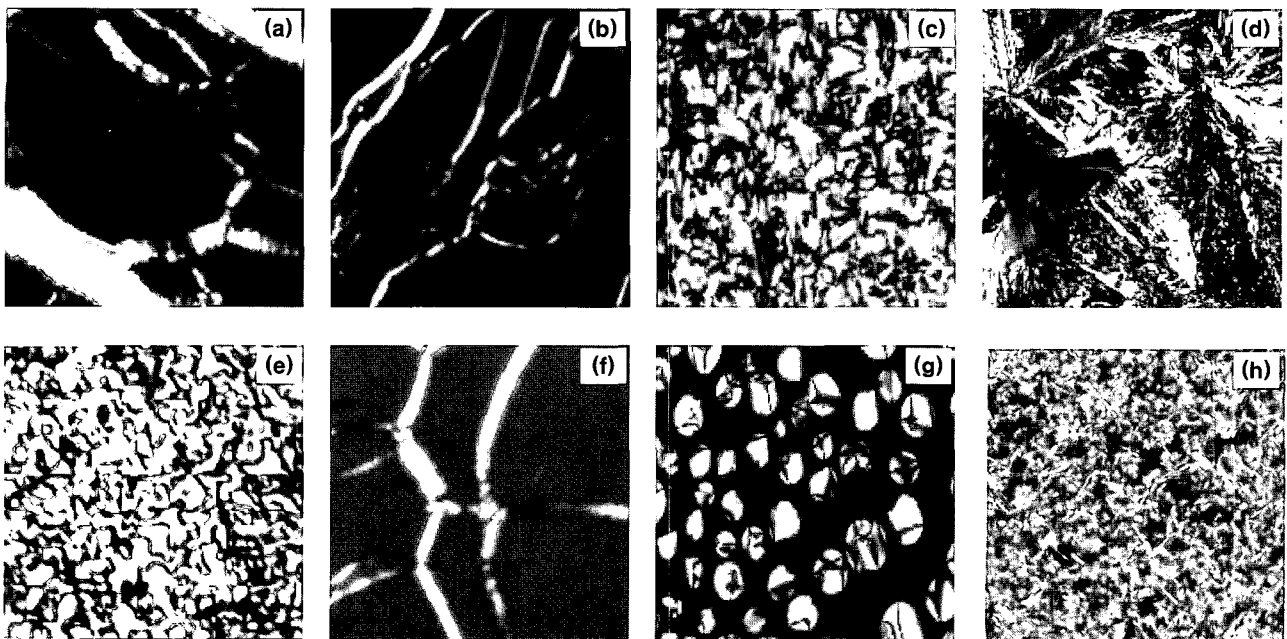


Figure 5. Optical micrographs of PCOE and PCOSE: (a) heated PCOE at 180 °C (oily-streak texture); (b) sheared PCOE at 180 °C (Grandjean texture); (c) PCOE cooled from the isotropic state to 218 °C (focal conic texture); (d) PCOE cooled to 136 °C (crystalline); (e) heated PCOSE at 100 °C (focal conic texture); (f) sheared PCOSE at 100 °C (Grandjean texture); (g) PCOSE cooled from the isotropic state to 112 °C (bâtonnet texture); (h) PCOSE cooled to 30 °C (solid).

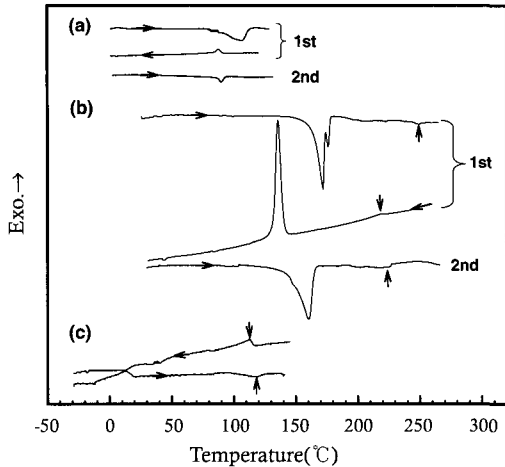


Figure 6. DSC thermograms of (a) CH8C, (b) PCOE, and (c) PCOSE.

에서 고체상으로 변화했다. 이 상태의 시료가 나타내는 반사색깔은 상온에서 약 3일 동안 유지되는 것으로 나타났다. 이러한 사실은 PCOSE는 액정 상을 형성하는 전 온도구간에서 λ_m 이 가시광 파장영역에 해당되는 빛을 반사하는 쌍방성 콜레스테릭 상을 형성함을 의미한다.

CH8C, PCOE 그리고 PCOSE의 DSC 열곡선들을 각각 Figure 6의 (a), (b) 그리고 (c)에 나타냈다. CH8C를 0 °C에서 120 °C까지 가열할 경우, 결정의 용융온도($T_m=106$ °C)로서 판단되는 열적 변화만이 관찰되며 액정 상에서 등방성 액체 상으로의 전이온도로서 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않았다. 한편, 120 °C부터 시료를 냉각시킬 경우에는 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도($T_c=96$ °C)로서 판단되는 작은 열적 변화가 관찰되었다. T_c 는 T_m 보다 10 °C가 낮을 뿐만 아니라 T_c 에서 엔탈피 변화(1.24 J/g)는 T_m 에서의 엔탈피 변화(8.6 J/g)에 비해 대단히 작다. 이러한 현상은 결정성의 시료가 단방성 액정 상을 형성하는 경우에 관찰되는 일반적인 현상으로서^{40a,43-45} 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다. Figure 6의 (a)에 나타난 바와 같이 CH8C를 T_c 에서 0 °C까지 냉각시켜 얻은 DSC 열곡선상에는 콜레스테릭 상에서 결정 상으로의 전이온도(T_d)로 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않았다. 한편, 0 °C 상태의 시료를 재차 가열할 경우에는 T_m 으로 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않으며 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이온도($T_g=98$ °C)로서 판단되는 열적 변화만이 관찰되었다. 액정 상태의 시료를 더욱 냉각시켜 얻어지는 DSC 열곡선에 의해 관찰되는 결정화 거동은 시료의 결정화 속도와 냉각 속도에 의존한다. 결정화 속도가 빠른 시료를 통상의 냉각 속도(2~10 °C/min)로 냉각시킬 경우에는 액정 상에서 결정 상으로의 전이온도로서 판단되는 열적 변화(발열 피크)가 관찰되며 전이시의 엔탈피 변화값은 시료의 결정화 속도와 냉각 속도에 의존한다. 한편, 많은 콜레스테릭 유도체들^{44,46-49} 또는 올리고당 유도체들에^{50,51} 대해 보고되어 있는 바와 같이 결정화 속도가 느린 화합물들의 경우에는 액정 상에서 결정 상으로의 전이에 해당되는 발열 피크가 관찰되지 않는다. 액정 상이 과냉각된 고체 상의 시료를 재차 가열할 경우에 관찰되는 열적 변화는 고체 상의 숙성 조건에 의존하며 결정화(발열 피크)가 일어나며 이어서 결정의 용융(흡열 피크) 그리고 액정 상에서 액체 상으로의 전이에 해당되는 흡열 피크가 관찰되는 경우와^{46,47,50} CH8C와 동일하게 액정 상에서 액체 상으로의 전이에 해당되는 열적 변화만이 관찰되는 경

우가^{49,51} 보고되어 있다. 이러한 사실들과 상기한 편광현미경의 관찰 결과를 고려할 때, CH8C를 재차 가열할 경우에 T_g 만이 관찰되는 사실은 CH8C의 결정화 속도는 대단히 느리며 과냉각된 액정 상(고체 상)의 시료를 바로 가열할 경우에는 결정 상을 형성하지 않고 액정 상에서 액체 상으로의 전이만이 일어남을 의미한다.

Figure 6의 (b)와 (c)에 나타난 바와 같이 PCOE와 PCOSE의 열적 거동은 CH8C와 다른 것으로 나타났다. PCOE를 가열할 경우에는 T_m 과 T_g 로 판단되는 흡열 피크가 각각 172 그리고 249 °C에서 관찰되었다. PCOSE가 열분해를 일으키기 시작하는 온도(약 270 °C)보다 낮은 온도, 즉 265 °C 상태의 시료를 냉각시킬 경우에는 T_g 와 T_c 로 판단되는 발열 피크가 각각 219와 136 °C에서 관찰되었다. 25 °C까지 냉각시킨 시료를 재차 가열할 경우에는 T_m 과 T_g 로 판단되는 흡열 피크가 각각 160와 223 °C에서 관찰되었다. 첫 번째와 두 번째 가열 시에 관찰되는 T_m 과 T_g 뿐만 아니라 엔탈피 변화에도 차이가 있는 것으로 나타났다(하기의 Table 1 참고). 이러한 현상은 재차 가열함에 의해 mesogenic 그룹의 재배열에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{51,52} PCOE와 달리 PCOSE는 무정형 고분자로서 가열시에는 유리 전이온도($T_g=14$ °C)와 $T_m=118$ °C 그리고 냉각시에는 T_c 와 T_g 로 판단되는 열적 변화가 각각 112 °C와 15 °C에서 관찰되었다. 이러한 결과들은 상기한 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다.

Figure 7에 콜레스테릭, 폴리(비닐 알코올), PCOE 그리고 PCOSE의

Table 1. Thermal and Mesophase Properties of CH8A, CH8C, PCOE, PCOSE, and PChA-n

Sample code	Transition temperatures(°C) and corresponding enthalpy changes[J/g] ^a									Reference
	Heating						Cooling			
	T_g	T_m	T_{sc}	T_{si}	T_{ci}	T_d^b	T_{ic}	T_{ck}	T_g	
CH8A	125				130		128	79		40a
	[64.6]				[5.3]		[6.6]	[14.0]		
CH8C	106						96			this study
	[8.6]						[1.24]			
PCOE	172				249	275	219	136		this study
	[32.5]				[0.66]		[0.89]	[25.7]		
	160 ^c				223 ^c					
PCOSE	14				118	210	112	15		this study
					[1.83]		[2.1]			
PChA-5	55			218						2,4
	~5			[4.0]						20
PChA-10	35		154		158					2,4
					[3.1~3.2]					
	~30			~140						16

^aDetermined by DSC measurement. T_g : glass transition temperature, T_m : melting temperature, T_{sc} : smectic phase-to-cholesteric phase transition temperature, T_{si} : smectic phase-to-isotropic liquid phase transition temperature, T_{ci} : cholesteric phase-to-isotropic liquid phase transition temperature, T_{ic} : isotropic liquid phase-to-cholesteric phase transition temperature, T_{ck} : cholesteric phase-to-crystalline phase transition temperature. Square brackets indicate the enthalpy values. ^bTemperature at which 5% weight loss occurred. ^cThe second heating data.

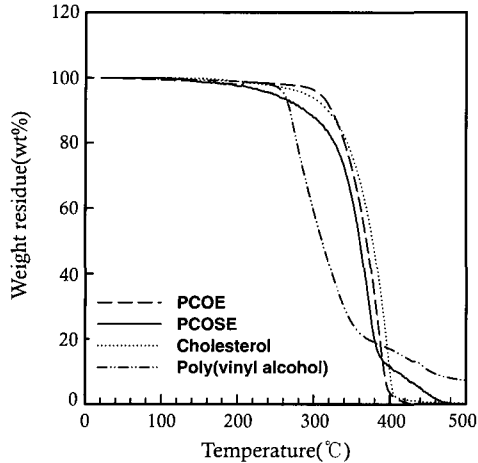


Figure 7. TGA thermograms of cholesterol, poly(vinyl alcohol), PCOE, and PCOSE.

TGA 열곡선들을 나타냈다. 콜레스테롤, 폴리(비닐 알코올), PCOE와 PCOSE의 5 wt%가 감소되는 온도는 각각 310, 270, 275 °C 그리고 210 °C로 나타났다. 유도체들의 열분해 거동을 검토하기 위하여 PCOE와 PCOSE를 열분해를 일으키는 온도 이상으로 5 °C/min으로 가열하여 회수한 잔유물들에 대한 FTIR 스펙트라를 각각 Figure 8의 (a)와 (b)에 나타냈다. PCOE(20 °C)와 280 °C와 380 °C에서 회수한 잔유물의 스펙트라의 비교에 의해 알 수 있듯이, 280 °C에서는 카보네이트중의 C-O 흡수 강도만 약간 감소하는 반면 380 °C에서는 C-O뿐만 아니라 C=O와 C-H의 흡수 강도가 현저히 감소하였다. 한편, PCOSE의 경우에는 PCOE보다 낮은 온도(215 °C)에서 에스터중의 C-O 흡수 강도만이 약간 감소하는 반면 370 °C에서는 C-O뿐만 아니라 C=O와 CH의 흡수 강도가 현저히 감소하였다. 이러한 사실 및 280 °C에서는 콜레스테롤은 열분해를 일으키지 않는 사실을 고려할 때, 열분해를 일으키기 시작하는 온도가 PCOE에 비해 PCOSE가 낮은 사실은 주사슬과 결사슬을 결합하고 있는 에스터중의 C-O가 카보네이트중의 C-O에 비해 낮은 온도에서 열분해되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, 폴리(비닐 알코올)과 PCOE가 열분해를 일으키는 온도가 거의 동일한 사실을 고려할 때, 약 280 °C부터 에틸렌 주사슬과 PCOSE중의 스페이서에 존재하는 C-H가 열분해를 일으키기 시작하며 C-H보다 더욱 고온에서 C=O 그룹이 열분해를 일으키는 것으로 생각된다.

DSC, TGA 그리고 현미경 관찰에 의해 결정된 CH8C, PCOE, 그리고 PCOSE의 전이온도들과 엔탈피 변화값들을 Table 1에 종합하여 나타냈다. 비교를 위하여, CH8A와^{40a} PChA-n에^{24,16} 대해 보고된 열적 특성들도 Table 1에 함께 나타냈다. 본 연구에서 합성한 시료들이 T_m 혹은 T_c 에서 나타내는 엔탈피 변화값은 약 0.9~2.1 J/g으로서 콜레스테릴 그룹을 지닌 저분자와 고분자 콜레스테릭 액정 물질들이 T_m 혹은 T_c 에서 나타내는 엔탈피 변화값들의^{24,19,23-28} 범위내에 있다. 그러나 시료들의 콜레스테릭 상의 열적 안정성은 판이하며 PCOSE의 T_c (혹은 T_m)는 CH8C에 비해 높은 반면 PCOE의 T_m 에 비해 대단히 낮다. 이러한 사실들은 콜레스테릭 상의 열적 안정성은 주사슬과 스페이서에 민감하게 의존함을 의미한다.

결사슬형 액정 고분자의 특성을 분자 수준에서 합리적으로 설명하

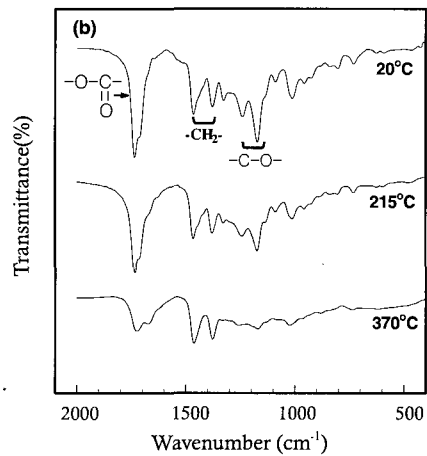
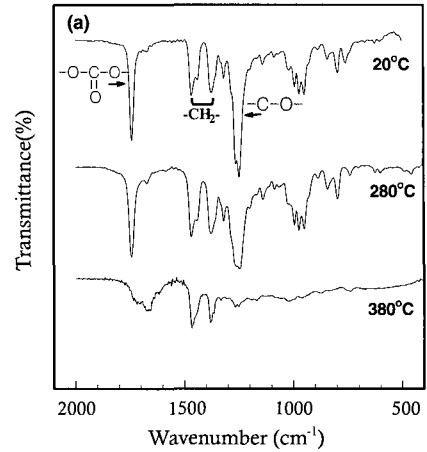


Figure 8. FTIR spectra of (a) PCOE and (b) PCOSE at different temperatures.

기 위하여 일반적으로 통용되고 있는 “spacer decoupling model”로서^{53,54} 설명되지 않는 실험결과들중의 하나가 고분자 물질이 나타내는 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_i)가 단량체^{4,35a,45,54} 또는 단량체와 거의 유사한 모델 저분자 화합물의^{54,55} T_i 에 비해 높은 사실이다. 콜레스테릴 그룹을 지닌 acrylate와 methacrylate 단량체들은 콜레스테릭 상을 형성하며^{4,18,19,28,56,57} 메틸렌 스페이서의 수가 3~10의 범위에 있는 ω -acryloyloxycarboxylic acid의 콜레스테릴 에스터들의 T_i (혹은 T_c)는 CH8C의 T_c 에 비해 약 14~27 °C가 낮은 것으로 보고되어 있다.^{4,56} 이러한 사실들을 고려할 때, PCOSE의 T_c 가 CH8C의 T_c 에 비해 높은 사실은 1-(cholesteryl-oxycarbonyl)heptanoyl)ethylene과 CH8C의 화학구조의 차이보다는 주로 에틸렌 주사슬의 영향에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 결사슬형 고분자가 나타내는 네마틱 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_{ni})가 단량체의 T_{ni} 에 비해 높은 사실은 주로 T_{ni} 에서의 비유이 고분자가 단량체에 비해 큰 사실로부터 초래됨이 제안되어 있다.⁵⁸ 이러한 설명은 1개의 분자가 주위의 분자 전체로부터 받는 인력포텐셜의 평균 크기가 분자의 물체적의 자승에 역비례하며(Maier-Saupe 이론)⁵⁹ 분자량에 의존하지 않는다는 가정, 즉 T_{ni} 에서의 질서 파라메타가 분자량에 의존하지 않는다는 가정을 토대로 하고 있다. 그러나 이러한 가정은 일반적으로 성립하지 않는다.^{58,60} 또한 강직한 주사슬에 mesogenic 그룹을 결사슬에 도입시켜

은 고분자가 나타내는 스펙트럼 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_m)가 단량체의 T_m 에 비해 높은 사실^{43,45,61} 및 결사슬형 고분자의 T_m 가 단량체의 T_m^d 또는 T_N (혹은 T_N)에^{35a,54} 비해 높은 사실들은 Maier-Saupe 이론으로는 설명되지 않는다. 상기한 실험 사실들을 온도변화에 따른 주사슬의 입체형태(conformation)의 변화와의⁶² 관련하여서 정량적으로 설명할 수 있는 이론은 정립되어 있지 않다. 실험 결과들을 정성적으로 설명하기 위하여 이용되고 있는 가상적인 “trimer model”에^{45,55,63} 의하면 PCOSE는 폴리에틸렌중의 인접한 2개의 에틸렌 세그먼트에 2개의 강직한 콜레스테릴 그룹이 스페이서를 통하여 연결되어 있는 trimer들로 구성되어 있다고 할 수 있다. 에틸렌 세그먼트에 2개의 콜레스테릴 그룹이 인접되어 있는 trimer의 이방성(anisotropy)은 CH8C의 이방성에 비해 클 것으로 생각된다. 따라서 CH8C에 비해 trimer의 이방성을 무배향 상태로 하는 데에는 많은 에너지, 즉 높은 온도가 요구되는 것으로 생각된다.

PChM-n(n=1-5,7,9,10,11,15)의 T_m 는 흡수-착수 효과를 나타내며 메틸렌 단위의 수(n)가 1에서 7로 증가함에 따라 약 70 °C가 낮아지며 n>9인 시료들의 T_m 는 거의 일정한 경향을 나타낸다.⁵² 유사한 현상이 PChA-n, poly(*N*-acryloyl- ω -aminocarboxylic acid)s 그리고 poly(*N*-methacryloyl- ω -aminocarboxylic acid)s의 콜레스테릴 에스터들⁴ 뿐만 아니라 cyanobiphenyl 또는 (nitrophenyl)azophenyl과 같이 극성 그룹을 지닌 mesogen을 결사슬로 지닌 고분자들을^{3,54,55,63,64,66} 제외한 다양한 mesogenic 그룹을 유연성을 달리하는 주사슬들에 도입시켜 얻은 고분자들에^{3,54,64,66,69} 대해서도 보고되어 있다. 이러한 결과들은 쌍극자간력에 의해 액정 상에서의 mesogenic 결사슬의 충전밀도가 낮아지는 경우를^{64,66,70} 제외한 mesogenic 결사슬 그룹을 지닌 고분자 액정물질들의 열적 안정성이 n이 증가함에 따라 낮아지는 현상은 주사슬과 결사슬의 화학구조에 민감하게 의존하지 않는 일반적인 현상을 시사한다. 상기한 실험결과들을 고려할 때, PCOSE의 T_m 가 PCOE의 T_m 에 비해 대단히 낮은 사실을 주로 메틸렌 스페이서에 의해 결사슬 그룹의 충전 밀도가 감소(자유체적의 증가)되어 주사슬의 가소화(internal plasticization)가 일어남에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{45,52}

상술한 바와 같이 PCA는 액정 상을 형성하지 않으나²⁴ PCOE는 약 70 °C의 넓은 온도범위에서 콜레스테릭 상을 형성한다. 이러한 사실은 에틸렌 주사슬과 에스터 그룹 사이에 존재하는 산소에 의해 cholesterylloxycarbonyl 그룹의 자유 회전성이 증가되어^{35a} 콜레스테릴 그룹간의 상호작용이 일어남을 시사한다. 이것이 메틸렌 스페이서가 없이 콜레스테릴 그룹을 주사슬에 도입시켜 얻은 고분자가 콜레스테릭 상을 형성한다고 하는 최초의 보고이다(Mihara 등은¹⁸ cholesteryl-4-acryloylbenzoate를 라디칼 중합시켜 얻은 중합도가 약 3.6인 올리고머는 스펙트럼 상을 형성함을 보고하였다. 이와는 달리 Hu 등은¹⁹ 동일한 단량체를 이용하여 합성한 물질이 콜레스테릭 상을 형성함을 보고하였다. Hu 등이 사용한 중합조건은 Mihara 등이 사용한 개시제의 양에 2배에 해당하는 개시제를 투입한 사실 이외의 다른 조건은 Mihara 등이 사용한 조건들과 거의 동일하다. 이러한 사실을 고려할 때, Hu 등의 결과는 고분자 액정의 특성이 아니고 이량체 정도의 시료가 나타내는 액정 구조 특성인 것으로 생각된다. 또한, 동일한 조건하에서 cholesteryl-4-acryloylalkylbenzoates를 중합시켜 얻은 시료들이 콜레스테릭 상을 형성한다고 하는 Hu 등의 결과도 고분자의 액정 특성이라고 생각하기 어렵다).

PChA-5는 $T_m=55$ °C에서 218 °C의 온도범위에서 스펙트럼 상을 형성하며²⁴ 냉각시에는 콜레스테릭 상을 형성하는 것으로² 보고되어 있다. 한편, 중합도가 약 360인 PChA-10은 $T_m=35$ °C에서 약 148 °C까지는 스펙트럼 상 그리고 약 148~153 °C의 좁은 온도범위에서 콜레스테릭 상을 형성하는 것으로 보고되어 있다.²⁴ PChA-10의 분자량이 액정 특성에 미치는 연구결과에 의하면² 중합도가 약 10이하인 시료들의 상 전이온도는 중합도가 증가함에 따라 증가한다. 한편, 중합도가 100이상의 시료들의 상 전이온도는 일정치에 도달되는 경향을 나타낸다. 그러나 중합도가 약 18~360 범위에 있는 시료들이 콜레스테릭 상을 형성하는 범위는 약 4~5 °C로서 일정하다(Freidzon 등의²⁴ 연구결과와 달리, 최근 PChA-10과¹⁶ PChA-5는²⁰ 스펙트럼 상만을 형성하는 것으로 보고되었다. 이러한 차이에 대한 요인은 알 수가 없다.). PChA-5와 PChA-10이 나타내는 액정 특성과 관련하여 PCOSE는 $T_m=14$ °C에서 118 °C까지의 넓은 온도범위에서 콜레스테릭 상을 형성한다. 중합도가 약 2000 이상인 폴리(비닐 알코올)을 이용하여 PCOSE를 합성한 사실을 고려할 때, PChA-n(n=5 혹은 10)과 PCOSE가 나타내는 액정 특성의 차이는 분자량의 차이에 의해 초래되는 것이 아닌 것으로 생각된다. 주사슬과 결사슬이 아마이드(CO-NH) 결합으로 연결된 poly(*N*-acryloyl- ω -aminocarboxylic acid)s의 콜레스테릴 에스터들의 T_m 와 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도들은 PChA-n의 전이온도에 비해 대단히 높으며 스펙트럼 상만을 형성한다.²⁴ 이러한 사실 및 PCOSE의 T_m 와 T_m 는 PChA-n의 T_m 와 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도들에 비해 낮은 사실들은 콜레스테릭 상의 형성능과 열적 안정성은 주사슬과 결사슬의 결합양식에 민감하게 의존함을 시사한다. 주사슬과 결사슬 사이의 에스터 그룹의 배열만을 달리함에 의해 초래되는 C=O 그룹간의 쌍극자-쌍극자 상호작용력의 차이는 작은 반면 결사슬의 유연성의 차이는 클 것으로 생각된다.^{34,35a} 따라서 PChA-n에 비해 주사슬 둘레의 결사슬의 회전이 자유로운 PCOSE가 스펙트럼 상보다는 무질서한 콜레스테릭 상을 형성하기가 용이한 것으로 생각된다.

PChM-5와 PChM-10은 스펙트럼과 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 PChM-14는 스펙트럼 상만을 형성하는 것으로 보고되어 있다²⁴ (Freidzon 등의²⁴ 연구결과와 달리, 다른 연구그룹은^{5,52} PChM-n은 스펙트럼 상만을 형성하는 것으로 보고하였다.). 한편, PChM-n과 달리 스페이서의 화학구조를 달리하여 콜레스테릴 그룹을 폴리메타크레이트에 도입시켜 얻은 고분자들은 스펙트럼 상만을 형성한다.¹¹⁻¹³ 이러한 결과들과 PCOSE가 콜레스테릭 상을 형성하는 온도범위가 PChA-5와 PChA-10의 경우에²⁴ 비해 대단히 넓은 사실은 콜레스테릭 상의 형성능이 주사슬과 스페이서의 화학 구조보다는 주사슬과 결사슬의 결합양식에 민감하게 의존함을 시사한다. Cholesteryl undecylenate^{22,23,25} 혹은 cholesteryl butenate를⁴ 결사슬로 지닌 폴리(메틸실록세인)이 스펙트럼 상만을 형성하는 반면, 다당류³⁸ 그리고 하이드록시프로필 셀룰로오스와⁷¹ 키토산의⁷² 6-cholesterylloxycarbonylpentanoates들이 넓은 온도범위에서 콜레스테릭 상을 형성하는 사실도 상기의 예측을 지지한다.

광학 특성. 액체 상의 시료를 냉각시켜 가면서 얻은 CH8C와 PCOSE의 UV-VIS 스펙트럼을 Figure 9에 나타냈다. PCOE의 λ_m 은 가시광 파장영역을 벗어나므로 UV-VIS 측정에 의해 λ_m 을 결정할 수 없었다. 최대의 흡수파장에 의해 결정된 CH8C와 PCOSE의 λ_m 을 온도의 함수로서 Figure 10에 나타냈다. 이들의 시료는 약 30 °C에서 고

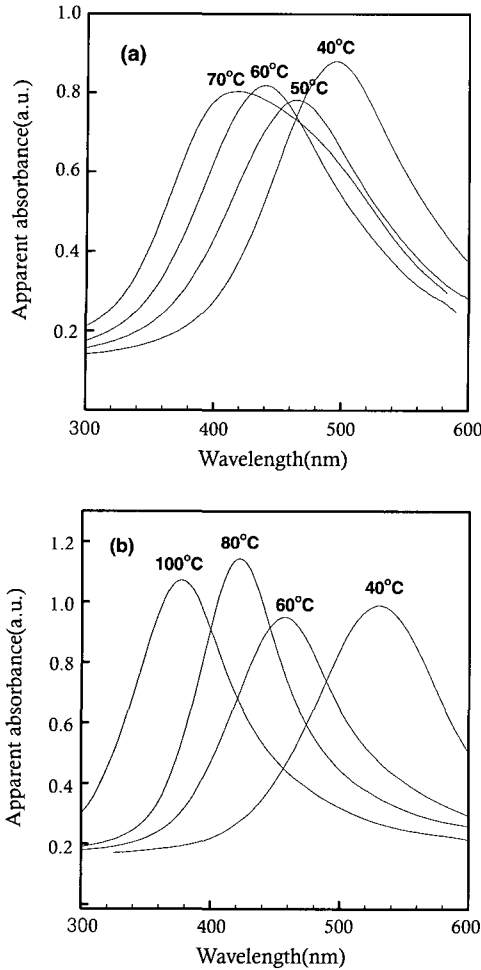


Figure 9. UV-VIS spectra of (a) CH8C and (b) PCOSE at different temperatures.

체 상으로 변화되므로 30 °C 이하에서의 UV-VIS 측정은 곤란하였다. 비교를 위하여 CH8A와^{40a} 중합도가 약 360인 PChA-10이²⁴ 나타내는 λ_m 의 온도 의존성도 함께 나타냈다. 그림이 보여주듯이, 모든 시료의 λ_m 은 온도가 상승함에 따라 감소한다. 대부분의 콜레스테릴 그룹을 결사슬로 지닌 올리고당과^{36,37} 고분자^{38,71,72} 물질 뿐만 아니라 저분자 콜레스테롤 유도체들의^{40,73} λ_m 은 온도가 상승함에 따라 감소하는 사실들에 의거하여 온도상승에 의해 λ_m 이 감소하는 현상은 콜레스테롤 그룹의 고유한 입체구조에 의해 지배되는 일반적인 현상인 것을 확인할 수 있었다.

콜레스테릭 피치(p), 콜레스테릭 상의 평균굴절률(\bar{n}) 그리고 λ_m 간에는 $\lambda_m = (\bar{n}p)$ 의 관계가 성립한다.⁴ \bar{n} 은 약 1.5로서 일정한 값을 가지므로^{4,74} 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. 일반적으로 D 와 q 는 온도에 의존하며 이들의 온도 의존성은 콜레스테릭 상을 형성하는 물질의 종류에 의존한다. D 는 열팽창에 의해 증가하나 D 의 열팽창률($d\ln D/dT$)은 10⁻⁴ °C로서 일반적으로 대단히 작다.³⁹ 이러한 사실들을 고려할 때, Figure 10에 나타난 바와 같이 모든 시료들의 λ_m 이 온도가 상승함에 따라 감소하는 사실은 온도상승에 의해 q 가 증가하는 사실로부터 초래되는 것

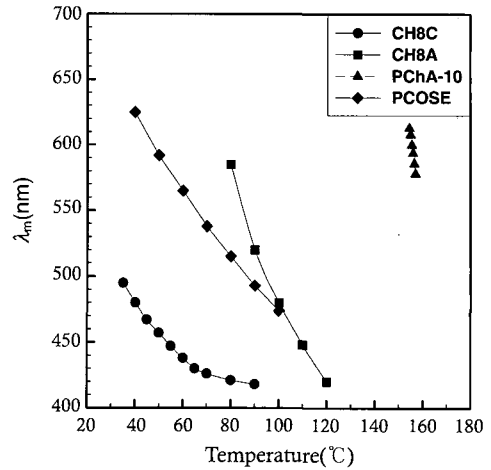


Figure 10. Temperature dependence of the optical pitch (λ_m) for CH8A,^{40a} CH8C, PCOSE, and PChA-10²⁴(see text for details).

으로 생각된다.

Figure 10이 보여주듯이, CH8C가 콜레스테릭 상을 형성하는 온도 범위는 CH8A에 비해 저온쪽으로 이동된다. T_c 에서의 엔탈피 변화는 CH8A가 CH8C에 비해 약 5배가 큰 사실로부터 판단할 때(Table 1 참고), 이러한 현상은 CH8A의 말단에 존재하는 OH 그룹간에 형성되는 수소결합력에 의해 콜레스테릭 상의 열적 안정성이 CH8A가 CH8C에 비해 증가하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. CH8A와 CH8C가 T_c 에서 나타내는 mol 반복단위당의 엔트로피 변화는 각각 8.9 그리고 1.9 J/(K·mol)로서 CH8C에 비해 큰 사실은 T_c 에서의 콜레스테릭 상의 질서도가 CH8C에 비해 CH8A가 높음을 의미한다. 이러한 사실 및 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율이 CH8A가 CH8C에 비해 큰 사실은 질서도가 증가하면 온도상승에 의한 q 의 증가율이 증가함을 시사한다. 온도가 상승할 경우, 분자들의 열운동으로 인한 분자간력의 감소율은 수소결합을 지닌 CH8A가 CH8C 보다 크며 이로 인한 입체형태의 변화도 CH8A가 CH8C에 비해 클 것으로 생각된다. 이러한 예측이 타당할 경우, 콜레스테릴 그룹들간의 chiral 상호작용력에 의해 지배되는 q 의 증가율은 입체형태의 변화가 크면 증가함을 시사한다. 2-Haloethoxyethylcholesteryl ethers가^{73a} 나타내는 콜레스테릭 상의 질서도와 λ_m 의 온도 의존성이 말단의 할로젠 원소의 종류에 민감하게 의존하는 사실도 상기의 예측을 지지한다. Cholesteryl alkanoates의 콜레스테릭 상의 질서도는 스페이서의 길이에 의존하며⁷⁵ 콜레스테릴 그룹을 지닌 twin, dimer 그리고 trimer들의 콜레스테릭 상의 질서도와 λ_m 의 온도 의존성은 스페이서의 길이에 의존한다.^{73b,76} 따라서 수소결합력이 질서도와 λ_m 의 온도 의존성에 미치는 영향을 온도상승에 의한 입체형태의 변화와의 관련하에서 보다 깊이 이해하기 위해서는 스페이서의 길이를 달리하는 cholesteryloxycarbonylalkanoic acids와 cholesteryloxycarbonylalkanoyl chlorides를 이용하여 콜레스테릭 상의 특성에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

PCOE, PCOSE 그리고 PChA-10이 T_c 에서 나타내는 엔탈피 변화값들을 이용하여 계산되는 mol 반복단위당의 엔트로피 변화는 각각 0.58~0.80, 2.7 그리고 4.7 J/(K·mol)로서 스페이서의 길이가 증가할수록 콜레스테릭 상의 질서도는 증가함을 시사한다. 이러한 현상은 결사슬형^{34,55,63,64,66} 혹은 복합형^{68,69,76} 고분자들이 나타내는

스멕틱 상 혹은 네마틱 상의 질서도가 메틸렌 단위의 홀수와 짝수에 의존하며 메틸렌 단위의 수가 증가할수록 증가하는 현상과 유사하다. 이러한 사실들은 주사슬과 mesogenic 그룹의 화학구조에 관계없이 일반적으로 스페이서의 길이가 증가함에 따라 결사슬 mesogenic 그룹이 주사슬의 억압으로부터 벗어나 결사슬 mesogenic 그룹의 배향질서가 증가함을 시사한다. 이러한 예측이 타당할 경우, 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율이 PChA-10이 PCOSE에 비해 큰 사실은 온도상승에 의한 q 의 증가율은 질서도가 큰 PChA-10이 PCOSE에 비해 큼을 시사한다. 상술한 바와 같이 콜레스테릴 그룹을 지닌 결사슬형 단독 고분자가 넓은 온도범위에서 콜레스테릭 상을 형성한다고 하는 보고는 전무한 실정이다. 따라서 콜레스테릴 그룹을 결사슬로 지닌 단독 고분자의 콜레스테릭 상의 형성능과 특성에 대한 보다 명확한 해답을 얻기 위하여는 PCOSE와 결합양식과 스페이서의 길이를 달리하는 유도체들을 이용하여 콜레스테릭 상의 형성능, 질서도 그리고 λ_m 의 온도 의존성에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

PChM-10의 λ_m 이 가시광 파장영역에 존재하는 온도범위는 0.2 °C 이하로서⁷⁷ PChA-10 보다도 대단히 좁다. 한편, PCOE와 달리 PCOSE는 대단히 넓은 온도범위에서 λ_m 이 가시광 파장영역에 존재하는 콜레스테릭 상을 형성한다. 이러한 사실들은 λ_m 의 크기는 주사슬에 존재하는 메틸 그룹에 민감하게 의존하지 않으며 λ_m 를 조절하기 위해 널리 이용되고 있는 공중합 수법과²⁴ 달리 주사슬과 결사슬의 결합양식과 스페이서의 길이만을 달리함에 의해서도 λ_m 의 조절이 가능함을 시사한다. 또한 콜레스테릴 그룹을 지닌 단량체들을 중합시켜 얻어지는 단일 중합체들과 달리 PCOE 혹은 PCOSE의 치환도를 조절함에 의해서도 새로운 특성을 지닌 콜레스테릭 액정 물질의 합성이 가능함을 시사한다.^{36,38,71,72}

결 론

폴리(비닐 알코올)과 cholesteryl chloroformate 또는 CH8C를 반응 시킴에 의해 두 종류의 유도체, 즉 PCOE와 PCOSE를 합성함과 동시에 이들의 열 및 액정 특성을 검토하였다. 이들의 결과와 PCA, PChA-n 그리고 PChM-n들의 열 및 액정 특성에 대한 종래의 연구 결과와 비교하여 아래의 결론을 얻었다.

- 1) CH8C는 단방성 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 PCOE와 PCOSE는 쌍방성 콜레스테릭 상을 형성한다.
- 2) PCOE는 액정 상을 형성하는 전 온도구간에서 반사색깔을 나타내지 않는 반면 PCOSE는 CH8C와 동일하게 액정 상을 형성하는 약 70 °C의 넓은 온도구간에서 반사색깔을 나타냈다. 이러한 사실로부터 λ_m 의 크기는 스페이서의 길이에 민감하게 의존함을 알 수 있었다.
- 3) PCOSE의 λ_m 은 CH8C 그리고 PChA-10과 동일하게 온도가 상승함에 따라 감소한다.
- 4) PCOE와 PCOSE가 나타내는 콜레스테릭 상의 형성능, 온도구간, 열적 안정성 그리고 λ_m 의 온도 의존성은 PCA, PChA-n 그리고 PChM-n이 나타내는 특성들과 판이하다. 이러한 사실로부터 콜레스테릴 그룹을 결사슬로 지닌 단일 중합체의 콜레스테릭 상의 형성능과 특성은 주사슬과 결사슬의 화학구조보다는 주사슬과 결사슬의 결합양식에 민감하게 의존함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. (a) G. Pfaff and P. Reynders, *Chem. Rev.*, **99**, 1963 (1999). (b) N. Tamaoki, *Adv. Mater.*, **13**, 1135 (2001).
2. N. A. Plate, *Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals*, Plenum Press, New York, Chap. 4, p. 197 (1987).
3. V. P. Shibaev and Ya. S. Freidzon, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B. McArdle, Editor, Chapman and Hall, Inc., New York, Chap. 9, p. 260 (1989).
4. Ya. S. Freidzon and V. P. Shibaev, *Liquid-Crystal Polymers*, N. A. Plate, Editor, Plenum Press, New York, Chap. 7, p. 251 (1993).
5. S.-I. Yusa, K. Kakimoto, T. Yamamoto, and Y. Morishima, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 253 (2001).
6. S. H. Chen and M. L. Tsai, *Macromolecules*, **23**, 5055 (1990).
7. S. Krishnamurthy and S. H. Chen, *Macromolecules*, **24**, 3481 (1991).
8. M. Arnold, S. Poser, H. Fisher, W. Frank, and H. Utschick, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 487 (1994).
9. H. Fisher, S. Poser, M. Arnold, and W. Frank, *Macromolecules*, **27**, 7133 (1994).
10. H. Fisher, S. Poser, and M. Arnold, *Macromolecules*, **28**, 6957 (1995).
11. S. Weidner, D. Wolff, and J. Springer, *Liq. Cryst.*, **20**, 587 (1996).
12. S. Weidner, D. Wolff, and J. Springer, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1337 (1996).
13. S. Weidner, D. Wolff, and J. Springer, *Liq. Cryst.*, **22**, 193 (1997).
14. A. Yu. Bobrovsky, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, **25**, 679 (1998).
15. A. Yu. Bobrovsky, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, **27**, 57 (2000).
16. H. Hattori and T. Uryu, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **38**, 887 (2000).
17. A. Stohr and P. Strohriegel, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 751 (1998).
18. T. Mihara, T. Uedaira, and N. Koide, *Liq. Cryst.*, **29**, 855 (2002).
19. J.-S. Hu, B.-Y. Zhang, Y.-G. Jia, and Y. Wang, *Polym. J.*, **35**, 160 (2003).
20. T. Kaneko, H. Nagasawa, J. P. Gong, and Y. Osada, *Macromolecules*, **37**, 187 (2004).
21. E. B. Barmatov, M. V. Barmatova, B.-S. Moon, and J.-G. Park, *Macromolecules*, **37**, 5490 (2004).
22. J.-S. Hu, B.-Y. Zhang, Z.-J. Liu, and B.-L. Zang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2670 (2002).
23. B.-Y. Zhang, J.-S. Hu, Y.-G. Jia, and B.-G. Du, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 2123 (2003).
24. J.-S. Hu, B.-Y. Zhang, Y.-G. Jia, and S. Chen, *Macromolecules*, **36**, 9060 (2003).
25. J.-S. Hu, B.-Y. Zhang, Y. Wang, and F.-B. Meng, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3870 (2004).
26. B.-L. Zhang, J.-S. Hu, F.-B. Meng, and B.-Y. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2511 (2004).
27. H. Ogawa, E. Stibal-Fisher, and H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 593 (2004).
28. J.-S. Hu, B.-Y. Zhang, Y. Guan, and X.-Z. He, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **42**, 5262 (2004).
29. S.-W. Cha, J.-I. Jin, M. Laguerre, M. F. Achard, and F. Hardouin, *Liq. Cryst.*, **26**, 1325 (1999).
30. S. M. Harwood, K. J. Toyne, J. W. Gray, M. Parsley, and G. W. Gray, *Liq. Cryst.*, **27**, 443 (2000).
31. T. Tasaka, H. Okamoto, Y. Morita, K. Kasatani, and S. Takenaka, *Mol.*

- Cryst. Liq. Cryst.*, **40A**, 15 (2003).
32. J.-I. Jin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 249 (1995).
 33. A. Sirigu, *Liquid Crystallinity in Polymers*, A. Ciferri, Editor, VCH Publishers, Inc., New York, Chap. 7, p. 261 (1991).
 34. D. J. Simmonds, *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications*, A. A. Collyer, Editor, Elsevier Applied Science, London and New York, Chap. 7, p. 349 (1992).
 35. (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) J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2607 (2003).
 36. J.-H. Kim and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 113 (2004).
 37. Y.-D. Ma, J.-H. Kim, and J.-H. Choi, *Industrial Technology Research Paper*, Dankook University, **3**, 27 (2003).
 38. J.-H. Kim, M. Sc. Dissertation, Dankook University, 2000.
 39. S.-Y. Jeong, J.-H. Choi, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **26**, 523 (2002).
 40. (a) Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Industrial Technology Research Paper*, Dankook University, **5**, 21 (2004). (b) J.-W. Lee, J.-I. Jin, M. F. Achard, and F. Hardouin, *Liq. Cryst.*, **28**, 663 (2001). (c) D. Tsiourvas, T. Felekis, Z. Sideratou, and C. M. Paleos, *Liq. Cryst.*, **31**, 739 (2004).
 41. G. W. Gray, *J. Chem. Soc.*, 3733 (1956).
 42. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, to be published.
 43. S. Koltzenburg, F. Stelzer, and D. Nuyken, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 821 (1999).
 44. C. V. Yelamaggard, M. Mathews, T. Fujita, and N. Iyi, *Liq. Cryst.*, **30**, 1079 (2003).
 45. J. W. Y. Lam, X. Kong, Y. Dong, K. K. L. Cheuk, K. Xu, and B. Z. Tang, *Macromolecules*, **33**, 5027 (2000).
 46. D. W. Lee, J.-I. Jin, M. Laguerre, M. F. Achard, and F. Hardouin, *Liq. Cryst.*, **27**, 145 (2000).
 47. S.-W. Cha, J.-I. Jin, M. Laguerre, M. F. Achard, and F. Hardouin, *Liq. Cryst.*, **26**, 1325 (1999).
 48. C. V. Yelamaggard, A. Srikrishna, D. S. Shankar Rao, and S. Krishna Prasad, *Liq. Cryst.*, **26**, 1547 (1999).
 49. C. V. Yelamaggard, U. S. Hiremath, and D. S. Shankar Rao, *Liq. Cryst.*, **28**, 351 (2001).
 50. N. L. Morris, R. G. Zimmermann, G. B. Jameson, A. W. Dalziel, P. M. Reuss, and R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2177 (1988).
 51. R. Mukkamala, C. L. Burns, Jr., R. M. Catchings III, and R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9498 (1996).
 52. T. Yamaguchi, T. Asada, H. Hayashi, and N. Nakamura, *Macromolecules*, **22**, 1141 (1989).
 53. For a discussion of the spacer decoupling model and its limitation, see: reference 35.
 54. 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).
 55. C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 545 (1993).
 56. P. J. Shannon, *Macromolecules*, **16**, 1677 (1983).
 57. E. M. Barrall II and J. F. Johnson, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **C17**, 137 (1979).
 58. H. Finkelmann, *Liquid Crystallinity in Polymers*, A. Ciferri, Editor, VCH Publishers, New York, Chap. 8, p. 315 (1991).
 59. (a) W. Maier, A. Saupe, and Z. Naturf, **13A**, 564 (1958). (b) W. Maier, A. Saupe, and Z. Naturf, **14A**, 882 (1959). (c) W. Maier, A. Saupe, and Z. Naturf, **15A**, 287 (1960).
 60. C. Böeffel and H.-W. Spiess, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B. McArdle, Editor, Chapman and Hall, Inc., New York, Chap. 8, p. 224 (1989).
 61. J. W. Y. Lam, Y. Dong, K. K. K. Cheuk, J. Luo, Z. Xie, H. S. Kwok, Z. Mo, and B. Z. Tang, *Macromolecules*, **35**, 1229 (2002).
 62. (a) W. R. Krigbaum, G. Brelsford, and A. Ciferri, *Macromolecules*, **22**, 2487 (1989). (b) A. Ciferri, *Liquid Crystallinity in Polymers*, A. Ciferri, Editor, VCH Publishers, New York, Chap. 6, p. 209 (1991). (c) A. Takada, T. Fukuda, J. Watanabe, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **28**, 3394 (1995).
 63. C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 3803 (1993).
 64. A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **28**, 3617 (1995).
 65. B. R. Maughon, M. Weck, B. Mohr, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **30**, 257 (1997).
 66. A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **32**, 6215 (1999).
 67. J. M. Rodriguez-Parada, R. Duran, and G. Wegner, *Macromolecules*, **22**, 2507 (1989).
 68. V. Percec, A. D. Asandei, D. H. Hill, and C. Crawford, *Macromolecules*, **32**, 2597 (1999).
 69. B.-Q. Chen, A. Kameyama, and T. Nishikubo, *Macromolecules*, **32**, 6485 (1999).
 70. C. T. Imrie, T. Schlee, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **26**, 539 (1993).
 71. J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 92 (2004).
 72. J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 41 (2004).
 73. (a) S. Bhattacharya and Y. Krishnan-Ghosh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **381**, 33 (2002). (b) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudhölter, *Liq. Cryst.*, **18**, 851 (1995). (c) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudhölter, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1469 (1996). (d) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudhölter, *The Solid Films*, **284-285**, 308 (1996). (e) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudhölter, *Liq. Cryst.*, **27**, 1515 (2000). (f) N. Tamaoki, H. Matsuda, and A. Takahashi, *Liq. Cryst.*, **28**, 1823 (2001). (g) S. Shubashree and B. K. Sadashiva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **411**, 193 (2004). (h) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudhölter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **411**, 193 (2004).
 74. S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer(Korea)*, **25**, 279 (2001).
 75. E. M. Barrall II, *Liquid Crystals*, F. D. Saeva, Editor, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, Chap. 9, p. 335 (1979).
 76. J. Stumpe, Th. Fisher, and H. Menzel, *Macromolecules*, **29**, 2831 (1996).
 77. Ya. S. Freidzon, Ye. G. Tropsha, V. V. Tsukruk, V. V. Shilov, V. P. Shibaev, and Yu. S. Lipatov, *Polym. Sci., U.S.S.R(Engl. Tranl.)*, **29**, 1505 (1987).