

다당류계 액정의 연구동향

마 영 대

1. 서 론

최근 석유자원의 고갈 및 천연에서 풍부히 생산되고 있는 미이용자원의 활용화란 관점에서 화학수식에 의한 다당류의 고기능화에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 종래로부터 이 분야의 연구는 셀룰로오스가 중심이 되어 왔으며, 셀룰로오스계 액정의 발견이 하나의 주된 계기가 되어 다당류들에 액정성을 부여하여 고기능소재로서의 활용 및 액정형성능의 기원이란 학문적인 측면에서의 연구가 특히 국외 연구자들에 의해 활발히 진행되고 있다.

셀룰로오스와 같은 다당류들의 중요한 특징은 1) 분자 내에 반응성이 풍부한 다수의 -OH기를 지니고 있는 점(키틴과 키토산은 mucopolysaccharides로서 2개의 -OH기 이외에 각각 -NHCOC₂H₅와 -NH₂기를 지니고 있음) (그림 1), 2) 비교적 강한 고분자인 점, 3) chirality를 지니고 있는 점들을 들 수 있다. 1)의 특징으로 인하여 다당류들은 분자간력이 강하기 때문에 천연 상태로서는 용해하기 전에 분해된다. 따라서, 다당류 자신을 용해하는 것은 불가능하나 다당류의 관능기를 적절한 치환기, 특히 에테르 혹은 에스테르 결합으로 알킬기와 같은 유연한 측쇄를 도입함에 의해 용해성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 용점이 현저히 낮아져 용용상태를 실현시킬 수 있다. 이러한 많은 다당류 유도체들은 친액성 액정 혹은 친열성 액정을 형성하며, 이에 대한 주된 요인은 특징 2)에 있는 것으로서 생각되어 지고 있다. 또한 다당류계의 액정이 나타내는 cholestric 구조는 특징 3)으로부터 유래되는 것으로서 생각되어지고 있다.

다당류의 기능화에 관한 연구가 재차 활발하게 된 이유 중의 하나가 새로운 유기용매계의 발견이라고 할 수 있으며, 거의 대부분의 경우에는 단일 용매가 아니고 다당류에 일종의 배위착체를 형성시켜서 분자간의 응집력을 약

하게 하여 유기용매에 용해시키는 방법이 이용되고 있다. 이 경우, 다당류의 농도가 적절하면 친액성 액정을 형성하는 경우도 있으나(하기 참조), 상기한 바와 같이 다당류에 액정성을 부여하기 위해서는 통상 다당류의 화학수식이 필수 불가결하다. 이러한 연유로 인하여 다당류 유도체들의 친열성 액정의 형성능, 안정성, 구조특성 등은 1) 온도, 2) 분자량 혹은 중합도(DP), 3) 분자량 분포, 4) 치환기의 화학구조, 길이 및 결합양식, 5) 치환도(degree of substitution, DS), 6) anhydroglucose(AHG) unit 내의 DS분포(그림 2), 7) 주쇄상의 DS분포, 8) 측쇄가 hydroxypropyl(HP), dihydroxypropyl(DHP) 등의 경우에는 AHG당의 몰치환도(molar substitution, MS)에 의존하게 되며(그림 3) 이에 부가하여 친액성 액정의 특성은 9) 용매의 종류 및 농도에도 의존하게 된다.^{1,2}

상기한 바와 같이 다당류계의 액정특성은 복잡한 인자에 의해 지배되며, 이러한 인자들과의 관련하에서 액정특성을 이해하고자 하는 기초연구 뿐만 아니라 다당류의 액정성, 즉 다당류 유도체들의 분자집단 제어성을 이용하여 고기능 소재로서의 활용가능성도 활발히 검토되고 있다. 본 총설에서는 셀룰로오스계 액정을 중심으로 하여 극히 최근 보고되어진 키틴, 키토산, 아밀로오스계 등의 액정에



마영대

1974 인하대학교 화학공학과(학사)
1976~ Osaka University 화학공학과
1978 (석사)
1979~ Kyoto University 연수생
1981
1981~ Kyoto University 고분자공학과(박사)
1984
1988~ Kyoto University 방문교수
1989
1993~ 단국대학교 고분자공학과 교수
현재

Trends in Liquid Crystals Based on Polysaccharides

단국대학교 공과대학 고분자공학과(Yung-Dae Ma, Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, San 8, Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea)

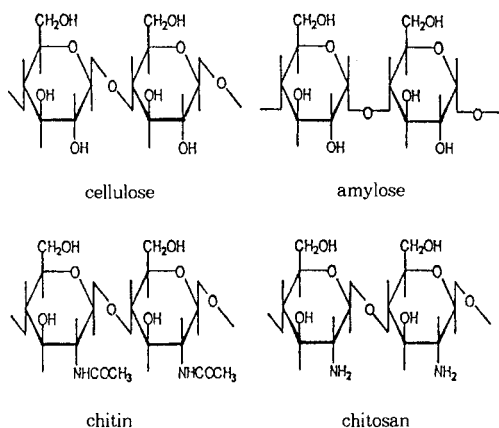


그림 1. Structure of cellulose, amylose, chitin, and chitosan.

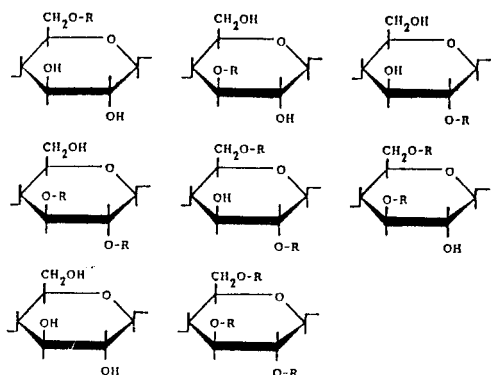


그림 2. Structure of variously substituted glucopyranose units.

관한 연구동향에 대하여 간략히 소개하고자 한다.

2. 본 론

2.1 셀룰로오스계 액정

2.1.1 친액성 액정

셀룰로오스계의 친액성 고분자가 발견된 것은 고분자 액정의 발견으로부터 약 20년이 경과된 1970년도의 중반의 일로서,³ 셀룰로오스 유도체가 고분자액정에 포함된 역사는 짧다고 할 수 있다. 그러나 여러 가지의 셀룰로오스 유도체가 시판되고 있는 점도 하나의 계기가 되어 지난 20년간 수많은 친액성 액정계가 발견되었으며 훌륭한 총설이¹ 보고되어 있다. 이에 대하여 관심이 있는 독자는 총설을 참고하기 바라며, hydroxypropyl cellulose (HPC)를 이용하여 등방상(isotropic phase)에서 이방상(anisotropic phase)이 나타나기 시작하는 농도가 용매의 종류에 민감하게 의존하는 사실을 검토한 예를 표 1에 나타냈다. 유용한 셀룰로오스의 비수계 용매가 계속

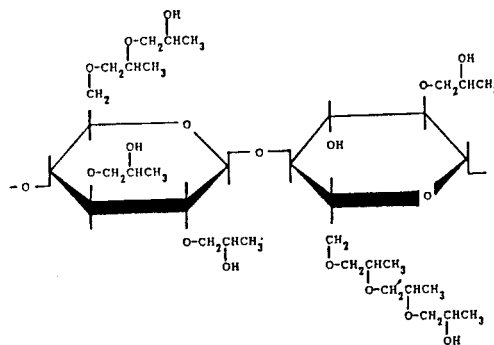


그림 3. Structure of hydroxypropyl cellulose (HPC) ; DS=2.5, MS=4.

표 1. Weight and Volume Fraction of (Hydroxypropyl)cellulose^a Required to Form a Mesophase in Various Organic Solvents^{1a}

Solvent	Polymer weight fraction	Polymer volume fraction
Formic acid	0.28	0.28
Acetic anhydrides	0.29	0.26
Acetic acid	0.30	0.27
Morpholine	0.33	0.29
Pyridine	0.36	0.31
Dioxane	0.38	0.34
Tetrahydrofuran	0.40	0.42
Dimethyl sulfoxide	0.41	0.38
Dimethylformamide	0.42	0.36
Cellosolve	0.43	0.36
Methanol	0.43	0.33
Ethanol	0.46	0.35
1-Pentanol	0.47	0.37
1,1-Dimethyl-1-ethanol	0.48	0.37
1-Propanol	0.49	0.38
2-Propanol	0.49	0.38

^a Klucel L(Hercules) ; Other Klucel grades give similar results.

적으로 발견되어, 셀룰로오스 자신의 친액성 액정에 관한 연구도 활발히 연구되고 있다(표 2).⁴⁻⁷ 이러한 사실은 말할 것도 없이 액정방사에 의한 고성능레이온의 제조가 기대되기 때문이다.^{6,7a,12}

2.1.2 친열성 액정

친열성 액정이 발견된 것은 1981년도의 일로서,¹³ HPC 및 HPC 유도체들이 적당한 온도에서 중간상을 형성한다고 하는 보고가 최초라 할 수 있으며, 최근에도 MS와 DS가 일정한 HPC 유도체들을 이용하여 치환기의 화학구조, 길이 및 치환도 등이 액정의 안정성 및 구조 특성에 미치는 영향을 검토하고자 하는 연구가 지속되고 있다.¹⁴ 최근 Sato 등은¹⁵ 균일계 및 비균일계 반응에 의해 MS와 DS가 조절된 DHPC에 cyanoethyl기를 도입시킨 CN-DHPC들의 열적특성을 검토하여, 이들 유도체들의 친열성 액정의 형성능, 안정성 등은 MS와 DS

표 2. Liquid Crystal Solution of Polysaccharides

	Solvent	ref.
Cellulose	N-methyl-morpholine-N-oxide/water	4
	Trifluoroacetic acid/dichloromethane or 1,2-dichloroethane	5
	LiCl/dimethyl acetamide	6
	NH ₄ SCN/NH ₃	7
	Trichloroacetic acid/methylene chloride	8
Chitin	N-N-dimethyl acetamide/LiCl	9
Chitosan	Acetic acid/water	10
	Formic acid	11

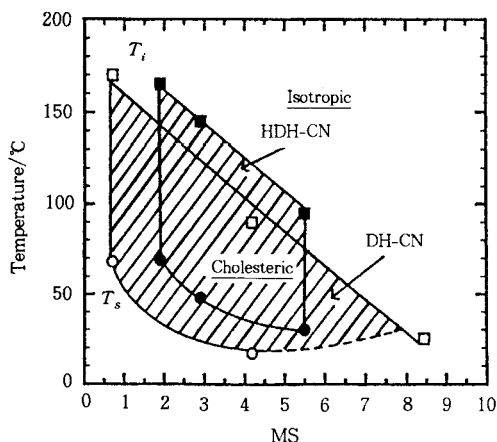


그림 4. Phase transition temperature of fully cyanoethylated DHPCs as a function of MS. (●, ■); HDH-polymers, and (○, □); DH-polymers.

및 이들의 분포 등에 의존함을 명백히 하였다(그림 4). 극히 최근 HPC 및 HPC의 에스테르 유도체들의 친열성 액정의 형성능, 안정성 및 구조특성도 MS와 DS에 민감하게 의존함이 보고되었다.¹⁶

상기한 바와 같이, HPC와 DHPC 및 이들의 유도체들은 MS와 DS를 달리하는 공중합체의 혼합물로 구성되어 있다고 할 수 있으며, 이들의 유도체들은 액정특성을 체계적으로 검토하는 데는 반드시 적절한 계들이라고 할 수 없다. 이러한 관점에서, Miyamoto 연구그룹은² 셀룰로오스의 수산기를 굴곡성 측쇄로 완전히 봉쇄한 유도체들(DS=3)을 이용하여, 측쇄의 화학구조 및 길이, 주쇄의 길이(DP) 등이 친열성 액정의 형성능 및 구조특성에 미치는 영향을 검토하였다. 상세한 사항에 대하여 관심이 있는 독자는 총설을² 참고하기 바람데 여기서는 흥미로운 연구결과를 몇가지 소개하고자 한다.

그림 5는 DP=200인 셀룰로오스의 알킬에스테르 및 알킬에테르 유도체(DS=3)의 용점(T_m)과 이방상에서 등방상으로의 전이온도(T_i)를 측쇄의 탄소수 n 의 함수로서 나타내고 있으며, 중간상을 형성하는 n 및 온도구간 뿐만 아니라 액정의 형성능 및 구조도 측쇄의 미소한

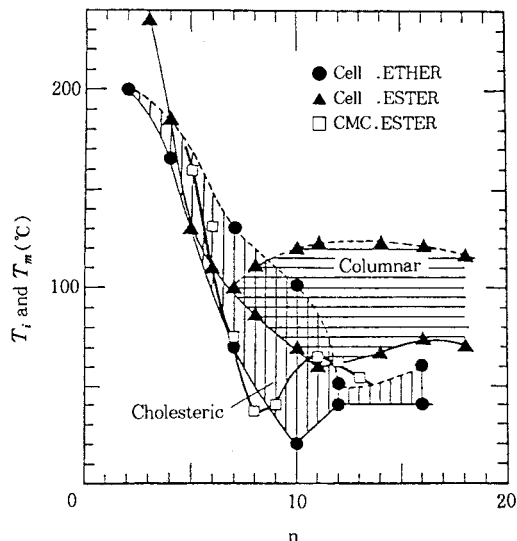


그림 5. The melting temperature T_m and isotropization temperature T_i of n -alkyl ester and ether derivatives of cellulose. The ester derivatives of CMC (tri-*O*-carboxymethyl cellulose) hardly form a mesophase for any n .

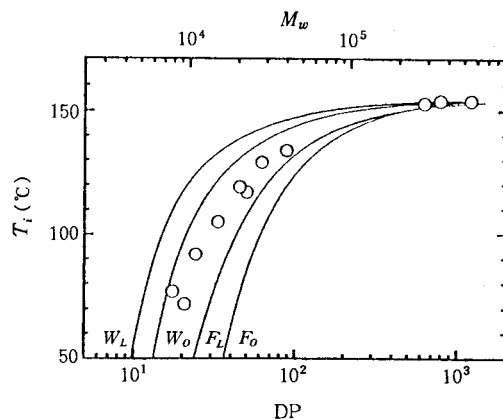


그림 6. Plot of T_i vs. DP for THC fractions(circles); the curves were calculated by the models indicated in the figure.

차이에 의해 민감하게 의존함을 보여준다.^{2a-c}

그림 6은 tri-*O*-heptylcellulose(THC)의 분별시료($M_w/M_n=1.1\sim 1.3$)를 이용하여 DP와 T_i 간의 관계를 검토한 결과를 나타낸다.¹⁷ 저분자 영역에서는 DP가 증가함에 따라 T_i 가 증가하여, DP가 100 이상이 되면 T_i 는 일정한도에 수속함을 알 수 있다. 또한 DP가 100 이하에서 DP의 감소에 따라 T_i 는 낮아짐을 알 수 있으며, DP가 대단히 작은 경우에는 T_i 가 대단히 낮아져 중간상을 형성하지 않을 것으로 예상된다. 사실상, 셀로비오스(DP=2)의 수산기를 heptyl을 포함한 장쇄의 alkyl기로 치환시켜 얻은 에테르 유도체들은 약 -20 °C 부근의 온도

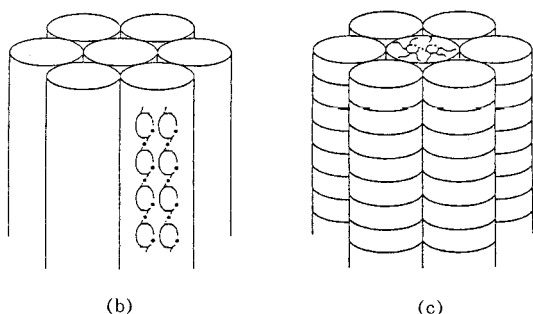
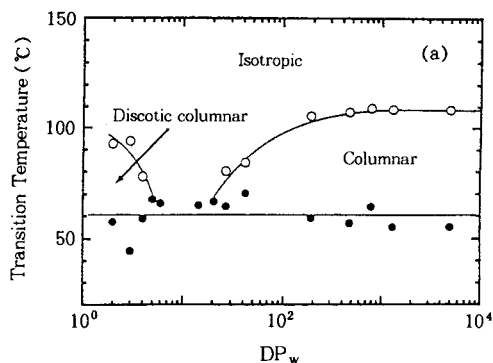


그림 7. (a) Transition temperatures T_i and T_m for narrow fractions of fully decanoated cellulose, (b) and (c) represent the columnar phase of cellulose(decanoate) and the hexagonal discotic columnar phase of cellobiose(decanoate), respectively.

에서도 중간상을 형성하지 않음이 판명되었다.^{18b} 그림 7a는 cellulose tri(decanoate) (CTD)의 $DP-T_m-T_i$ 의 관계를 나타낸다.¹⁹ 에테르 유도체가 올리고머 영역에서 액정성을 나타내지 않는 반면, 에스테르 유도체는 $DP < 5$ 영역에서 discotic hexagonal columnar 상을 형성하고, $DP > 30$ 에서는 hexagonal columnar 상을 형성한다(그림 7b, c 참고). 즉, DP가 올리고머 영역으로부터 증가함에 따라, 분자층이 column에 수직인 방향에서 column에 평행인 방향으로 이전함을 의미한다. 그림 7a로부터 알 수 있듯이, 이 전이점은 $DP=10$ 부근에 있는 것을 시사하나, 이 점은 $T_m > T_i$ 이기 때문에 실제로의 판측은 곤란하다. 고분자량 축의 T_i 점의 DP 의존성은 THC(그림 5)와 유사하다.

상기한 fully alkanoaded celloodigosacchrides의 액정 특성을 상세히 검토하여 치환기의 입체배치 및 길이 등이 액정구조에 미치는 영향도 보고되었다.¹⁹ 그림 8은 α -와 β -입체이성체(그림 9)들의 전이온도를 알킬치환기의 탄소수 n 의 함수로서 나타내고 있다. 그림 중의 D_{ho} (그림 7c), D_{ro} (그림 10)는 각각 hexagonal ordered상과 rectangular상을 나타낸다. n 에 무관하게 등방상으로의 전이온도는 α 체가 β 체에 비해 높고, α 체가 더욱 안정

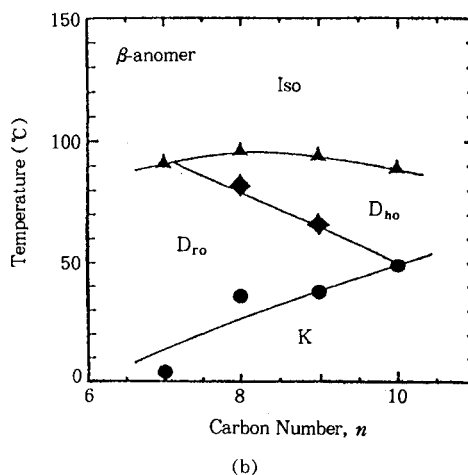
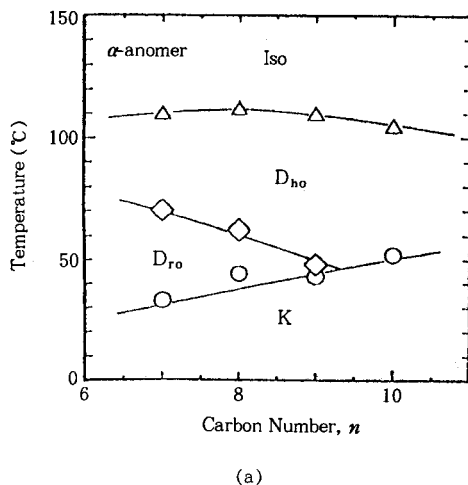


그림 8. Transition temperatures vs. sidechain carbon number (n) for (a) the α -anomer and (b) the β -anomer of fully alkanoaded cellobiose.

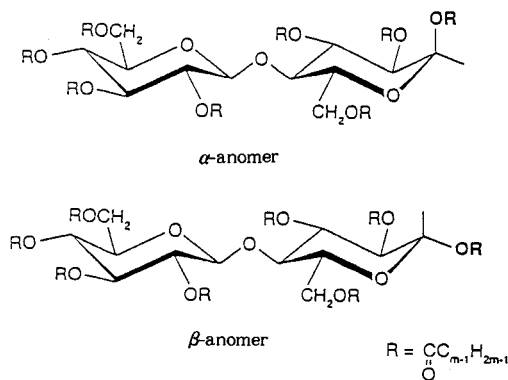


그림 9. The structures of α - and β -cellobiose octaalkanoates.

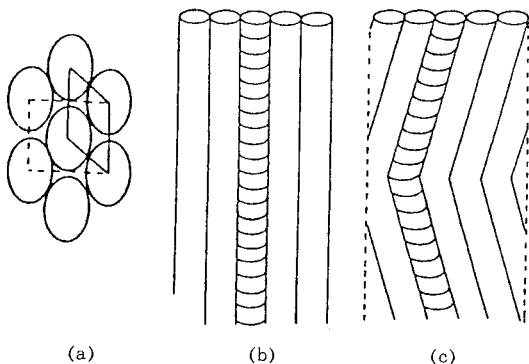


그림 10. Schematic representation of two dimensional rectangular packing of columns in the D_{10} phase ; (a) cross section, (b) columns built up by the disks of α -anomer and (c) of β -anomer.

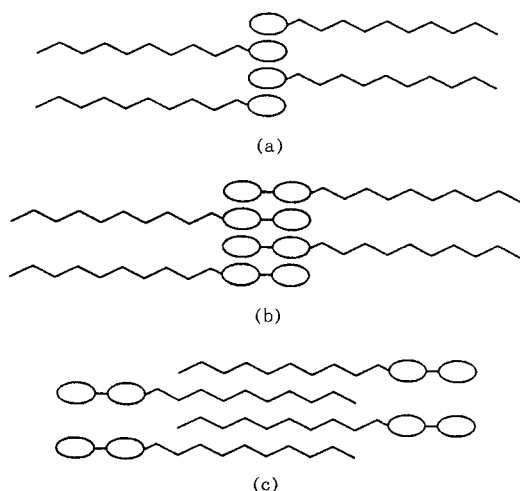


그림 11. A possible structure for 1-O- β -D cellobiosides.

한 중간상을 형성함을 알 수 있다. 이러한 사실은 등방상으로의 전이엔트로피의 결과로부터도 확인되었다. 또한 그림은 온도 변화에 따른 액정구조 변화도 α 체와 β 체는 판이함을 보여준다. 더욱 흥미로운 사실은 저온 영역에서 관측되는 D_{10} 의 구조도 판이하며, β 체의 경우에는 글루코스환의 법선방향에 대해 column이 일정각도로 기울어져 있는 사실이다(그림 10).

상기의 올리고당 유도체 이외에 올리고당의 환원말단 C₁ 위치에만 에테르 결합으로 알킬기를 도입시킨 1-O-alkyl- β -D-glucopyranosides²⁰ 및 1-O- β -D-cellobiosides²¹ smectic상을 형성함이 보고되었다(그림 11). 이들의 액정형성의 구동력은 당잔기에 존재하는 수산기간의 분자간의 수소결합과 소수성 알킬기의 용해에 의한 것으로 생각되고 있다.

2.1.3 셀룰로오스 유도체의 액정성의 기원

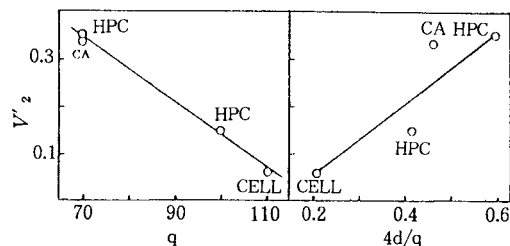


그림 12. Experimental value of V_2' for several polymer/solvent systems plotted vs. q or $4d/q$.

상술한 바와 같이, 셀룰로오스계 액정의 대부분은 cholesteric(또는 nematic) 액정을 형성한다. 이상은 기본적으로 “hard interaction”, 즉 분자의 강직성으로부터 유래되는 것으로 생각되고 있다.

친액성 액정계에 관한한, 이러한 생각을 지지하는 증거는 많이 존재한다. 그 중의 하나로서 등방상으로부터 이방상이 나타나기 시작하는 농도 V_2' (V_2 는 고분자의 체적분율)에 관한 이론과 실험결과를 비교하는 것이다. 셀룰로오스와 같이 반강직성 고분자를 이론적으로 취급하기 위하여 제안된 근사법으로서 Flory는²² 분자쇄를 길이 b (Kuhn의 통계적 쇄장), 직경 d 인 강직봉이 자유롭게 회전하는 joint로 연결되어 있는 Kuhn쇄로서 바꾸어 놓아, 이 Kuhn의 segment의 축비

$$X = b/d = 2q/d \quad (1)$$

로서 분자의 강직도를 특징지을 것을 제안하였다. b 는 지속장(persistence length) q 의 2배가 된다. 강직봉²³ 및 Kuhn쇄에²⁴ 대한 Flory의 이론식은 하기 식으로 나타내어진다.

$$V_2' \approx \frac{8}{X} \left(1 - \frac{2}{X} \right) \quad (2)$$

q 의 실측값에 근거를 두어 상식에 의해 예측되는 V_2' 의 값은 실험결과와 거의 만족하는 것이 알려져 있다.²² 한편, Cifferi 등은²⁵ 식(1)과 (2)가 예측하는 V_2' 에 비해 실험치가 계통적으로 작은 것을 보였다. 이에 대한 요인은 별도로 하고 Cifferi의 실험결과, 즉 회박용액에서 결정된 q 의 값도 V_2' 의 상관, 즉 q 가 클수록 V_2' 가 작아짐을 명확히 제시하고 있다(그림 12). 이것은 Flory 이론 뿐만 아니라 반강직성 고분자의 이론이^{24,26} 일반적으로 요청하고 있는 것이라 할 수 있다. 또한, 이론의²⁶ 예측에 의하면 쇄의 contour 길이(전장) L 이 충분히 큰 경우($L \gg q$), V_2' 는 일정하나, L 이 작게 되면(예를 들어 $L/2q < 3$), V_2' 는 L 이 감소함에 따라 증대한다. 이것은 셀룰로오스계 액정이 일반적으로 인정하고 있는 현상

이다.^{25,27} 또한, 온도가 상승함에 따라 섀는 유연하게 되기 때문에(q 가 감소한다) V' 는 증대하는 것으로 생각되며,²² 이러한 점도 실험결과에 부합된다.^{25,28,29} 이와 같이, 셀룰로오스계가 친액성 액정상을 형성하는 주된 요인은 주쇄의 반강직성에 기인된다고 하는 것은 의심할 여지가 없다.

액정에 관한 통제이론은 다수 발표되어 있으나, 굴곡성 고분자의 용융액정에 관하여 실험과 대조가 가능한 형태로 정식화된 것은 최근의 일이라고 할 수 있다. Fukuda 등은¹⁷ 친액성 액정에 관한 이론들이 요청하는 개념을 친열성 액정계에 도입함에 의해 THC 시료에서 관측되는 nematic 상에서 등방성상으로의 전이온도(T_i)와 전이엔트로피(ΔS_i) (그림 13)의 분자량 의존성은 다음과 같이 이해될 수 있음을 제안하였다. 반굴곡성 고분자에 있어서의 친열성 액정의 형성능 및 온도에 기인되는 배향-무배향의 전이는 2개의 기구에 의해 유래된다. 첫째는 분자간 에너지적 상호작용(soft interaction)에 관련된다. 온도가 증가함에 따라 에너지항의 상대중요성은 감소되기 때문에 에너지 효과에 의해 안정화된 중간상은 충분히 높은 온도에 있어서는 불안정하게 된다. 이 기구는 저분자 물질 뿐만 아니라 반굴곡성의 고분자 물질에도 적용된다. 다른 기구로서는 온도 변화에 따른 분자의 유연성을 들 수 있다.^{30,31} 즉, 온도가 상승함에 따라 섀는 더욱 유연하게 되고(q 가 감소), conformational 엔트로피는 증대하여, 배향된 상중에서 배향된 conformation을 취하는 것은 더욱 어렵게 된다. 따라서 중간상의 안정성의 요인이 soft 상호작용에 의한 것인지 hard 상호작용에 의한 것인지에 관계없이 낮은 온도에서 안정하게 배향된 중간상은 높은 온도에서는 궁극적으로 불안정하게 된다. 이 기구는 강인한 저분자의 중간상 형성분자(mesogen)의 특징이 아니고 반굴곡성 고분자의 특유의 특성이라고 할 수 있다. 따라서 THC 시료에서 관측되는 T_i (혹은 ΔS_i)의 DP 의존성에 대한 주된 원인은 고분자쇄의 유연성이 온도에 의존한다고 하는 개념으로 이해될 수 있다. 이러한 개념의 타당성은 THC의 T_i (혹은 ΔS_i), DP 데이터와 실측치 $q=43.2 \exp(-5.0 \times 10^{-3}T)$ nm 등을 이용하여 각종 통계 이론이 예측하는 것과 정량적인 비교, 검토에 의해 입증되었다.¹⁷

상기한 바와 같이, THC와 CTD의 DP- T_m - T_i 의 관계 및 액정구조 특성이 판이할 뿐만 아니라 CTD의 ΔS_i 는 THC의 ΔS_i 의 약 2배가 된다(그림 14). 그림에서 알 수 있듯이 CTD의 올리고머와 고분자의 ΔS_i 는 틀리며 올리고머와 고분자의 액정구조가 상이함을 시사한다. CTD의 올리고머와 고분자의 액정구조는 글루코스가 칼럼의 중심부에 위치하며, 이 둘레에 알킬기가 차지하고 있는 구조, 즉 글루코스 부분과 알킬기가 상분리되어 있는 구조를 취하는 것이 공통점이라고 할 수 있다(그림 7). 이러한 사실에 대한 주된 요인은 에스테르 유도체에 존재

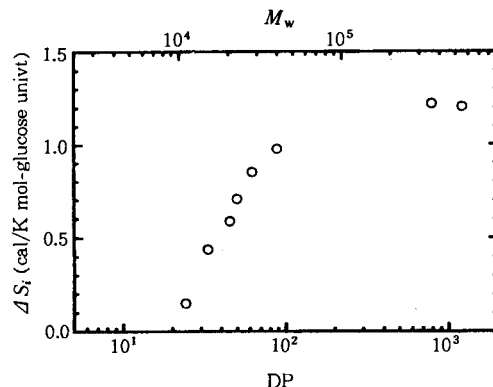


그림 13. Plot of ΔS_i vs. log DP for THC fractions; ΔS_i in unit of cal/K·mol-glucose unit.

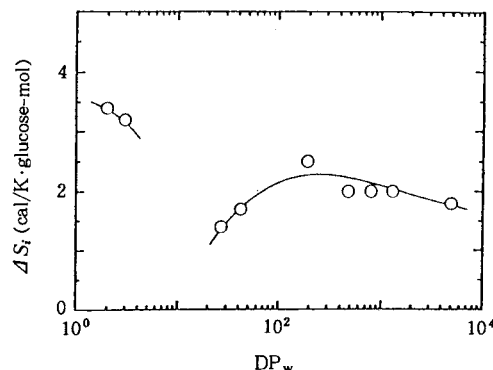


그림 14. The isotropization entropy ΔS_i per mole of unhydroglucose unit as a function of DP_i ; $\Delta S_i = \Delta H_i/T_i$.

하는 C=O가 에너지적 또는 입체적(혹은 양자)으로 중요한 역할을 하는 것으로 생각되고 있다.^{2d} 따라서, 칼럼상의 안정성은 알킬기의 수와 글루코스 중심의 크기의 미묘한 균형에 의존한다고 생각할 수 있다. 올리고머 영역에서 DP가 증가함에 따라 T_i 와 ΔS_i 가 감소, 즉 올리고머상이 불안정하게 되는 것은 글루코스 부분의 discotic 배열이 칼럼 표면의 알킬기의 밀도를 변화시켜 글루코스 부분과 알킬기 부분의 최적 균형을 깨기 때문인 것으로부터 초래되며, DP가 더욱이 증가됨에 따라 궁극적으로는 discotic 형에서 고분자 칼럼형으로의 분자배열이 일어나는 것으로서 생각되고 있다. 한편, 고분자영역에서 T_i 및 ΔS_i 가 증가하여 일정치에 도달하는 것은 1) DP의 증가에 의해 결정 결함을 야기할 수 있는 섀달단의 수의 감소, 혹은 2) THC 시료에서 관찰된 바와 같이 고분자의 유연성의 관점, 즉 유연성의 온도의존성은 분자량에 의존한다고 하는 개념으로 이해될 수 있으리라 생각되고 있다.¹⁸

2.1.4 Cholesteric(Chiral Nematic) 액정의 구조 특성

그림 15에 나타낸 바와 같이, cholesteric 액정은 배향

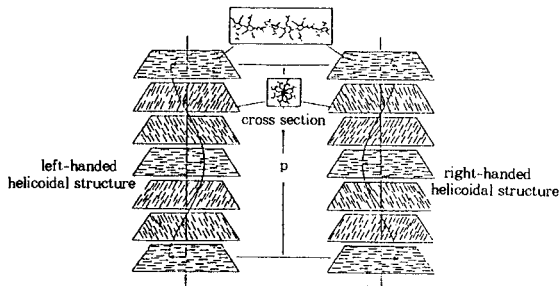


그림 15. Schematic representation of a cholesteric liquid crystalline structure of a cellulose derivative; $P = \lambda_0 / \bar{n}$, where P is the pitch, λ_0 is the reflection wavelength, and $\bar{n}$ is the mean reflection index of a sheet.

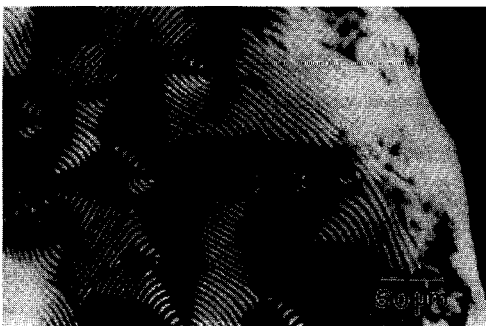


그림 16. Microscopic photograph of texture of cholesteric liquid crystal of tri-O-heptyl cellulose at 85 °C.

질서가 나선적인 배치(좌측 혹은 우측)를 취하는 것이 특징이며, 각각의 cholesteric 층중의 분자의 중심위치 및 분자장축 방향의 질서는 nematic 액정과 동등하다. 각층에서의 분자장축 방향이 360° 회전한 2개의 층간의 거리는 cholesteric pitch(P)로 불리우며, P 가 가시광 영역에 있을 경우에는 액정박막은 선택반사에 의한 cholesteric 특유의 색깔을 나타낸다. 정량적으로는 circular dichroism(CD)의 측정에 의해 P 의 크기 및 나선의 방향을 알 수 있다. P 가 $1 \mu\text{m}$ 이상의 경우에는 지문상(fingerprint) 조직이 관찰되며(그림 16),³² 2개의 인접한 밝은 선들(혹은 검은 선들)은 P 의 1/2에 해당된다. cholesteric 상은 셀룰로오스 유도체들의 친액성계,^{1,33} 뿐만 아니라 친열성계들에² 있어서 가장 흔히 나타나는 상으로서, 친열성 액정계의 P 는 측쇄의 길이 및 화학구조, DS, 주쇄의 길이(DP), 온도에 의존하며, 친액성계의 경우에는 이들 인자 이외에 용매의 종류 및 농도에도 의존한다.^{1,2}

Cholesteric 상의 구조특성에 관한 연구는 HPC 유도체들을 대상으로 하는 것이 대부분이었으나,^{1,14,33} 이 물질들의 액정특성은 상기한 인자 이외에 MS에도 의존하기 때문에 구조특성을 체계적으로 검토하는 데는 반드시 적

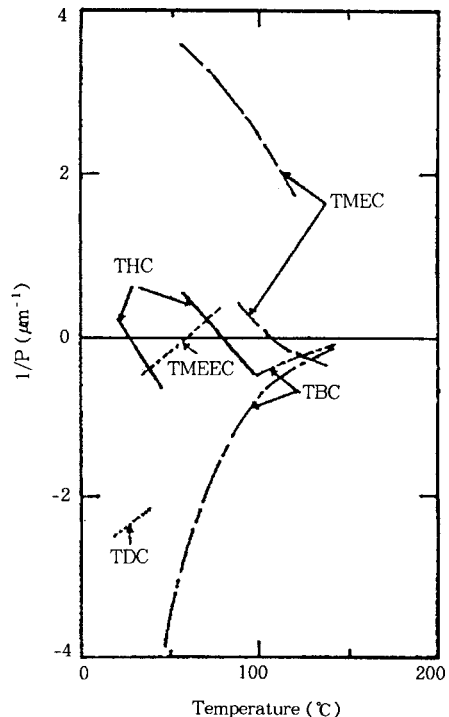


그림 17. Inverse pitch P^{-1} as a function of temperature for fully etherified cellulose: THC=Cell-OC₇H₁₅, TDC=Cell-OC₁₀H₂₁, TBC=Cell-OC₂H₄-OC₄H₉, TMEC=Cell-(OC₂H₄)₂-OCH₃, TMEEC=Cell-(OC₂H₄)₃-OCH₃.

절한 계라고는 할 수 없다. 이러한 관점하에서, 최근 Miyamoto 등은^{32,34} DS=3인 각종의 셀룰로오스에테르 유도체들을 합성함과 동시에 친열성 cholesteric 상의 특성을 체계적으로 검토하였다. 그림 17에 P^{-1} 와 T 의 관계를 종합하여 나타냈다.^{2d} P 가 양인 것은 우측방향 나선 그리고 P 가 음인 것은 좌측방향의 나선을 나타낸다. 그림 중 동일 시료에 대하여 2개의 곡선이 있는 것중, 낮은 온도영역의 것은 올리고며 시료를 나타내고 고온인 것은 동축체의 고분자시료를 나타낸다. 또한 그림에서 P^{-1} 값이 0인 온도는 cholesteric 나선 방향의 역전을 나타내는 온도(temperature-induced inversion of helicoidal sense, T_N)에 대응된다. 그림으로부터 P^{-1} 와 T 의 관계는 주쇄의 DP, 측쇄의 화학구조 및 길이 등에 민감하게 의존하며, 1) T 의 증가에 의해 P 가 감소하는 형 및 증가하는 형이 존재, 2) $P^{-1}=0$ 에서 T_N 이 관측되는 형이 존재, 3) 분자량이 증가하면 P^{-1} 와 T 의 관계는 고온측으로 이동(THC 참고)한다고 하는 사실들을 알 수 있다. 특히 T_N 이 관측될까 안될까 하는 문제는 T_m , T_N 그리고 T_i 점의 온도축상의 위치관계에 의해 결정됨을 알 수 있다. P 의 온도의존성을 분자론적으로 설명하고자 하는 많은 연구가³⁵ 진행되고 있으나 현재까지 얻어진 실험결과

를 전부 설명할 수 있는 이론은 없다고 할 수 있다.^{2d}

2.2 키틴, 키토산계의 친액성 및 친열성 액정

키틴, 키토산계의 친액성 형성의 가능성이 발견된 것은 1959년도의 일로서,³⁶ 역사는 길다고 할 수 있다. 그러나 키틴, 키토산 및 이들의 유도체가 친액성 액정을 형성한다는 명확한 결과가 보고된 것은 1980년대로서, 셀룰로오스계에 비하면 키틴, 키토산 액정계에 대한 연구는 기초단계에 있다고 할 수 있다.

2.2.1 친액성 액정

현재까지 보고된 친액성계는 셀룰로오스계와 동일하게 2가지로 대별된다. 첫째로, 키틴, 키토산, 자체가 특수용매 중에서 중간상을 형성 경우(표 2),⁸⁻¹¹ 둘째로, hydroxypropyl chitosan/water,³⁷ acetoxypopyl chitosan/acetone,³⁷ hydroxypropyl chitin/formic acid³⁸(혹은 dichloroacetic acid/1,2-dichloroethane),³⁹ N-phthaloylchitosan/dimethyl sulfoxide(DMSO)와 N-phthaloyl-3,6-di-O-acetyl chitosan/DMSO계^{40,41} 등과 같이 키틴, 키토산의 유도체가 cholesteric 상을 형성하는 경우를 들 수 있다. 이들의 연구의 주된 목적 중의 하나가 고강도섬유의 제조라고 할 수 있으며,⁴² Sakurai 등^{11b} 은 키토산(35 wt%)/formic acid 계의 액정방사를 통하여 종래의 습식방사에 의해 얻은 섬유보다 탄성율(181 g/d)은 약 30배, 절단강도(3.8 g/d)가 약 2배인 섬유를 얻을 수 있음을 보고하였다.

2.2.2 친열성 액정

친열성계가 보고된 것은 대단히 적으며, acetoxypopyl chitosan이 cholesteric상을 형성한다고 하는 것이 유일하였다.³⁷ 극히 최근 MS와 DS가 조절된 hydroxypropyl chitosan의 에스테르 유도체의 액정성을 체계적으로 검토하여, MS=2-5 정도인 HP-chitosan은 친열성 액정을 형성하지 않으나 MS=4 이상인 HP-chitosan에 acetyl기를 도입시킨 HP-chitosan 에스테르 유도체들은 친열성 cholesteric상을 형성하며 HPC 에스테르 유도체에 비해 액정상이 안정함이 보고되었다.¹⁶ 상기의 고분자액정에 병행하여, 최근 chito-oligosaccharides 유도체들에 관한 체계적인 연구는⁴³ 흥미로운 사항을 제공한다. 그림 18은 cellobiose와 chitobiose(DP=2)의 octaalkanoates의 T_m - T_i -n의 관계의 비교를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, chitobiose 유도체는 cellobiose 유도체에 비해 대단히 높은 T_i 점을 가지며, 결과적으로 보다 넓은 온도 범위에서 discotic column 상을 형성한다. 이러한 사실은 chitobiose 유도체에 존재하는 -NH에 의한 강한 분자간 수소결합에 의해 액정상이 안정화된 것으로 생각되고 있다. 그림 19는 acylated chito-oligosaccharides의 액정성에 미치는 DP의 영향을 검토한 예를 나타내고 있다. 그림은 T_m 은 n에 관계없이 거의 일정하나, T_i 는 n이 증가함에 따라 급격히 감소하여 액정형성구간이 급격

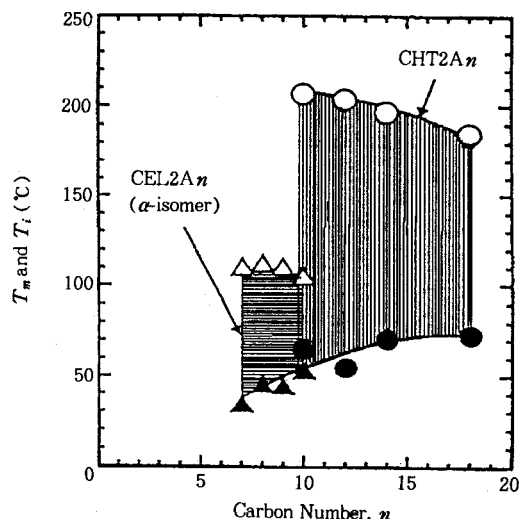


그림 18. Comparison of the transition temperatures of the α -anomers of octaalkanoated cellobiose(CEL2A_n) and chitobiose (CHT2A_n).

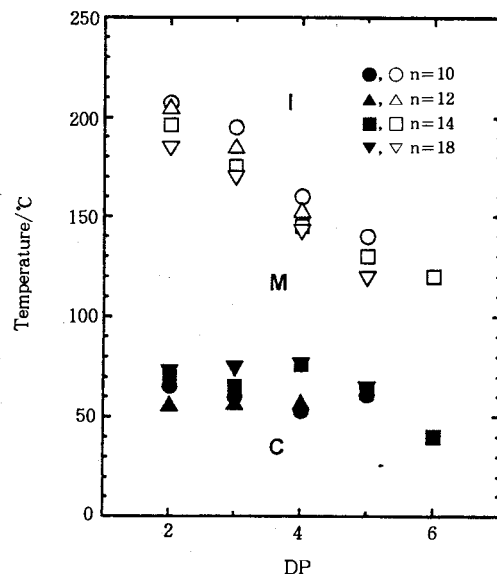


그림 19. Transition temperatures as a function of the degree of polymerization(DP) : Open symbols, isotropization point(T_i); closed symbols(T_m). I, M and C stand for the isotropic phase, mesophase and crystalline phase, respectively.

히 좁아짐을 보여준다. 그러나 cello-oligosaccharides 유도체에 비해 DP가 큰값까지 안정한 액정상을 형성하며, 이러한 사실은 상기한 -NH에 의한 분자간 상호작용이 대단히 강함을 의미한다. 또한 DP에 따라 액정구조도 틀리며, DP=2-4, DP=5, DP=6인 유도체들은 각각 D_{ho}, D_{hd}(disordered hexagonal discotic column), 그리고

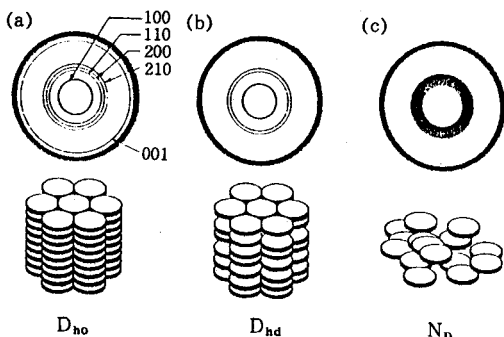


그림 20. The typical X-ray diffraction patterns (upper) and the possible structures (lower) of the discotic mesophases : (a) D_{ho} for CHT2A_n, CHT3A_n and CHT4A_n, (b) D_{hd} for CHT5A_n and (c) N_D for CHT6A14.

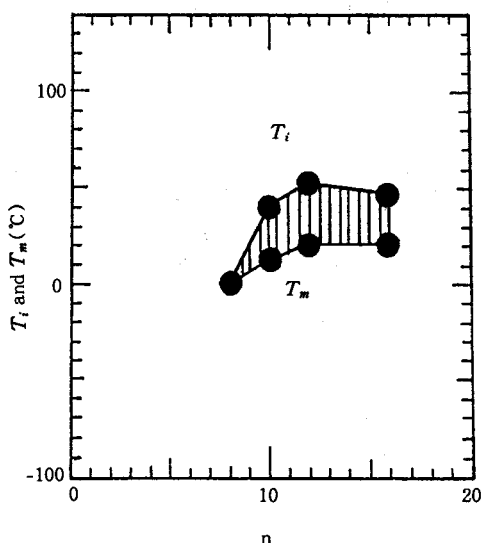


그림 21. Isotropization temperature T_i and melting temperature T_m as a function of side-chain length index (n) for fully alkylated amyloses.

N_D (discotic nematic) 상을 형성하며(그림 20), DP가 증감함에 따라서 discotic 액정의 형성능이 저하함을 의미한다.

2.3 아밀로스계의 친액성 및 친열성 액정

아밀로스계의 액정에 관한 연구는 최근까지 전무한 실정으로서, triethyl amylose가 클로로포름 중에서 cholesteric 상을 형성한다는 사실이 유일하였다.⁴⁴ 그러나 극히 최근, MS와 DS가 조절된 DHP-amylose가 수중에서 중간상을 형성함이 보고되었다.⁴⁵ 또한 MS $\approx$ 2-5 정도인 HP-amylose는 친열성액정을 형성하지 않으나 acetyl기를 포함한 장치의 알킬기가 도입된 HP-amylose 에스테르 유도체들은 친열성 cholesteric 상을

형성하는 사실¹⁶ 및 amylose trialkanoates 들은 친열성 액정을 형성하지 않는 반면 tri-*o*-alkyl amylose는 친열성 액정을 형성함이⁴⁵ 보고되었다(그림 21). 이러한 결과는 셀룰로오스계의 결과와 판이하며 주쇄구조의 미소한 차이가 액정의 형성능, 구조특성, 안정성에 미묘하게 반영됨을 의미한다.

3. 응용 연구

앞절에서 언급한 고강도섬유의 제조 이외에 셀룰로오스 액정계를 중심으로 하여, 액정성을 지닌 필름⁴⁶ 및 복합체를⁴⁷ 이용한 기계분리막으로서의 활용, 액정성을 지닌 가교젤의 제조 및 분리막 혹은 광학필터로서의 활용가능성,⁴⁸ 액정성을 지님과 동시에 고유전율을 나타내는 물질의 제조 및 ceramic electroluminescence, cell 혹은 축전기 등의 접착제로서의 활용가능성도 검토되고 있다.¹⁵ 셀룰로오스계 액정이외의 응용연구로서의 친액성 cholesteric 상을 이용한 gel-sol 전이현상,⁴⁰ 고배향 필름의 제조⁴⁹ 등을 들 수 있다.

4. 결 론

지난 10여년간에 걸쳐 다당류계의 수많은 액정들이 보고되었으며, 특히 셀룰로오스계 액정을 중심으로하여 기초 및 응용연구가 활발히 진행되고 있다. 서론에서 언급한 액정성에 영향을 미치는 제인자와 관련하여서 액정의 형성능, 안정성, 구조특성 등을 이해하기 위하여는 금후 많은 체계적인 연구가 필요하다고 생각된다.

셀룰로오스, 키틴, 키토산 이외에도 지상에 풍부히 존재하는 다당류는 많으며, 금후 이들을 토대로한 액정에 관한 연구가 활발히 전개되리라 기대된다. 또한, 분자설계를 통하여 새로운 액정특성을 지닌 다당류계 액정의 발견이 기대되며 이를 토대로한 응용연구도 금후 활발히 진행되리라 생각된다.

참 고 문 헌

- (a) D. G. Gray, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **37**, 179 (1983); (b) R. D. Gilbert, in "Agricultural and Synthetic Polymers, Biodegradability and Utilization", J. E. Glass and G. Swift, Eds., ACS Symp. Ser. 433, chap. 22, American Chemical Society, Washington, D.C., 1990; (c) J.-X. Guo and D. G. Gray, in "Cellulosic Polymers, Blends and Composition", R. D. Gilbert, Ed., chap. 2, Hanser Verlag, Munich, 1994.
- (a) T. Fukuda, *Sen-i Gakkaishi*, **46**, 504 (1990); (b) T.

- Fukuda, M. Sugiura, A. Takada, T. Sato, and T. Miyamoto, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **69**, 211 (1991); (c) T. Fukuda, A. Takada, and T. Miyamoto, in "Cellulosic Polymers, Blends and Composite", R. D. Gilvert, Ed., chap. 3, Hanser Verlag, Munich, 1994; (d) T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995).
3. (a) R. S. Werbowyi and D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Lett.*, **34**, 94 (1976); (b) J. Maeno, Japan Pat. Appl., 76/11876 (1976); (c) M. Panar and O. B. Willcox, Belg. Appl., 656, 359 (1976).
4. (a) H. Chanzy and A. Pegug, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1137 (1980); (b) P. Navard and J. M. Haudin, *Polym. J.*, **12**, 174 (1980).
5. (a) D. L. Patel and R. D. Gilvert, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1231 (1981); (b) V. Y. Myasoedova, O. A. Adamova, and G. A. Krestov, *Vyskomol. Soedin., Ser. A*, **26**, 215 (1984); (c) Y. K. Hong, D. E. Hawkinson, E. Kohout, A. Garrard, R. F. Fornes, and R. D. Gilvert, in "Polymer Association Structures", M. A. El-Nokaly, Ed., ACS Symp. Ser. 384, p. 184, American Chemical Society, Washington, D. C., 1989.
6. (a) G. Conio, P. Carazzo, E. Bianchi, A. Teoldi, and A. Ciferri, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 273 (1984); (b) E. Bianchi, A. Ciferri, G. Conio, Coseni, and M. Terbojevich, *Macromolecules*, **18**, 646 (1985); (c) M. Terbojevich, A. Coseni, E. Bianchi, A. Ciferri, and G. Conio, *Macromolecules*, **18**, 640 (1985); (d) C. L. McCormick, D. A. Callais, and B. H. Hutchinson, *Macromolecules*, **18**, 2394 (1985); (e) E. Bianchi, A. Ciferri, G. Conio, and A. Teoldi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1477 (1989).
7. (a) Y. S. Chen and A. J. Cuculo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2075 (1986); (b) K.-S. Yang, M. H. Theil, and J. A. Cuculo, in "Polymer Association Structure", M. El-Bokaly, Ed., ACS Symp. Ser. 384, p. 156, American Chemical Society, Washington, D.C., 1989.
8. (a) G. V. DeLuca, H. K. Kezar III, and J. P. O'Brien, U. S. Patent 4,833,238 (1989); (b) ditto, *ibid.*, 4,857,403 (1989); (c) ditto, *ibid.*, 4,861,527 (1986); (d) ditto, *ibid.*, 5,021,207 (1991).
9. E. Bianchi, A. Ciferri, G. Conio, and E. Marcano, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **7**, 111 (1990).
10. (a) K. Ogura, T. Kamamoto, T. Sannan, K. Tanaka, and T. Iwakura, *Proc. Int. Conference on Chitin and Chitosan*, 2nd, Japan, p. 39, 1982; (b) M. Terbojevich, A. Cosani, G. Conio, E. Marsano, and E. Bianchi, *Carbohydr. Res.*, **209**, 251 (1991).
11. (a) K. Sakurai, T. Shibano, K. Kimura, and T. Takahashi, *Sen-i-Gakkaishi*, **41**, T361 (1985); (b) K. Sakurai, M. Miyata, and T. Takahashi, *Sen-i-Gakkaishi*, **46**(-2), 79 (1990).
12. (a) I. Quenin, H. Chanzy, M. Paillet, and A. Peguy, in "Integration of Fundamental Polym. Sci. and Tech", L. A. Kleinties and P. J. Lemstra, Eds., p. 57, Elsevier Appl. Science Publ., 1986; (b) V. Dave, W. G. Glasser, and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **31**, 1145 (1993); (c) V. Dave and W. G. Glasser, *Polymer*, **38**, 2121 (1997); (d) S. Ramalingam and R. C. Armstrong, *J. Rheol.*, **37**(6), 1141 (1993).
13. (a) T. Simamura, J. L. White, and J. F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2165 (1981); (b) S.-L. Tseng, A. Valente, and D. G. Gray, *Macromolecules*, **14**, 715 (1981).
14. (a) T. Yamagishi, Ph. D. dissertation, Kyoto University, 1989; (b) G. V. Laivins and D. G. Gray, *Polymer*, **26**, 1435 (1985); (c) G. V. Laivins, P. Sixou, and D. G. Gray, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **24**, 2279 (1986); (d) I. Rusig, J. Dedier, C. Filliatre, M. H. Godinho, L. Varichon, and P. Sixou, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 895 (1992); (e) J. Rusig, M. H. Godinho, L. Varichon, P. Sixou, J. Dedier, C. Fillatre, and A. F. Martins, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 1907 (1994); (f) T.-A. Yamagishi, F. Guittard, M. H. Godinho, A. F. Martin, A. Cambon, and P. Sixou, *Polym. Bull.*, **32**, 47 (1994); (g) F. Guittard, T. Yamagishi, A. Cambon, and P. Sixou, *Macromolecules*, **27**, 6988 (1994).
15. (a) T. Sato, Y. Tsujii, Y. Kita, T. Fukuda, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **24**, 4691 (1991); (b) T. Sato, Y. Tsujii, M. Minda, Y. Kita, and T. Miyamoto, *Makromol. Chem.*, **193**, 647 (1992); (c) T. Fukuda, T. Sato, and T. Miyamoto, *Sen-i-Gakkaishi*, **48**, 320 (1992).
16. S.-Y. Jeong, M. Sc. dissertation, Dankook University, 1997; Y.-D. Ma et al., to be published.
17. A. Takada, T. Fukuda, J. Watanabe, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **28**, 3394 (1995).
18. (a) A. Takada, T. Fukuda, T. Miyamoto, Y. Yakok, and J. Watanabe, *Liq. Cryst.*, **12**, 337 (1992); (b) A. Takada, Ph. D. dissertation, Kyoto University, 1994.
19. A. Takada, K. Fujii, J. Watanabe, T. Fukuda, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **27**, 1651 (1994).
20. J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 205 (1984).
21. Y.-D. Ma, A. Takada, M. Sugiura, T. Fukuda, T. Miyamoto, and J. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 346 (1994).
22. P. J. Flory, *Adv. Polym. Sci.*, **59**, 1 (1984).
23. P. J. Flory, *Proc. R. Soc. London. Ser. A.*, **234**, 73 (1956).
24. P. J. Flory, *Macromolecules*, **11**, 1141 (1978).
25. E. Bianchi, A. Ciferri, G. Conio, L. Lanzavecchia, and M. Terbojevich, *Macromolecules*, **19**, 630 (1986).
26. A. R. Khokhlov and A. V. Semenov, *Physica A*, **108A**, 546 (1981); **112A**, 605 (1982).
27. M. A. Aden, E. Bianchi, A. Ciferri, G. Conio, and A. Tealdi, *Macromolecules*, **17**, 2010 (1984).
28. P. Navard, J. M. Haudin, S. Dayan, and P. Sixou, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 379 (1981).
29. W. R. Krigbaum, H. Hekemi, A. Ciferri, and G. Conio, *Macromolecules*, **18**, 973 (1985).
30. (a) W. R. Krigbaum, G. Brelsford, and A. Ciferri, *Macromolecules*, **22**, 2487 (1989); (b) A. Ciferri, in "Liquid Crystallinity in Polymers", A. Ciferri Ed., chap. 6, VCH Publishers, New York, 1991.
31. (a) T. Fukuda, A. Takada, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **24**, 6210 (1991); (b) T. Fukuda, K. Kawabata, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **25**, 2196 (1992); (c) K. Kawabata, T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **26**, 3980 (1993); (d) T. Fukuda, A. Takada, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **28**, 3387 (1995).
32. T. Yamagishi, T. Fukuda, T. Miyamoto, and J.

- Watanabe, *Polym. Bull.*, **20**, 373 (1988).
33. P. Zugenmaier, in "Cellulosic Polymers, Blend and Composites", R. D. Gilbert Ed., chap. 4, Hanser Verlag, Munich, 1994.
 34. (a) T. Yamagishi, T. Fukuda, T. Miyamoto, Y. Yakoh, Y. Takashina, and J. Watanabe, *Liquid Cryst.*, **10**, 467 (1991); (b) A. Takada, T. Fukuda, and T. Miyamoto, *Cell. Chem. Technol.*, **24**, 693 (1990); (c) T. Yamagishi, T. Fukuda, T. Miyamoto, and J. Watanabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **172**, 17 (1989); (d) T. Yamagishi, T. Fukuda, T. Miyamoto, T. Ichizuka, and J. Watanabe, *Liquid Cryst.*, **7**, 155 (1990).
 35. (a) P. N. Keating, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**, 315 (1969); (b) W. J. A. Goossens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**, 237 (1971); (c) H. Finkelmann and H. Stegemeyer, *Naturwissenschaften*, **62**, 436 (1975); (d) H. Finkelmann and H. Stegemeyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 1302 (1978); (e) H. Kimura, M. Hoshino, and H. Nakano, *J. Physique Collo.*, **40**, C3-174 (1979); (f) H. Kimura, M. Hoshino, and H. Nakano, *J. Phys. Soc. Japan*, **51**, 1584 (1982); (g) Y. R. Lin-Lin and M. A. Lee, *Phys. Rev.*, **A28**, 2580 (1983).
 36. R. H. Marchessault, F. F. Morehead, and N. H. Walter, *Nature*, **184**, 632 (1959).
 37. K. Ogura, T. Kamamoto, T. Sannan, K. Tanaka, and T. Iwakura, *Proc. Int. Conference on Chitin and Chitoan, Japan*, p. 39 (1982).
 38. S. J. Kim and Y. M. Lee, *J. Korea Ind. & Eng. Chemistry*, **3**, 516 (1992).
 39. S. J. Kim and Y. M. Lee, *J. Korea Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 403 (1993).
 40. D. K. Rout, S. K. Pulapura, and R. A. Gross, *Macromolecules*, **26**, 5999 (1993).
 41. D. K. Rout, S. P. Barmam, S. K. Pulapura, and R. A. Gross, *Macromolecules*, **27**, 2945 (1994).
 42. (a) T. D. Rathke, and S. M. Hudson, *J. M. S.-Rev. Makromol. Chem. Phys.*, **C(34)3**, 375 (1994); (b) C. C. East and Y. Qin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1773 (1993); (c) S. J. Kim, Ph. D. dissertation, Han Young University, 1994; (d) Y. C. Wei, S. M. Hudson, J. M. Mayer, and D. L. Kaplan, *J. Polym. Sci. Part A: Chem.*, **30**, 2187 (1992).
 43. (a) M. Sugiura, M. Minoda, T. Fukuda, T. Miyamoto, and J. Watanabe, *Liq. Crystals*, **12**, 603 (1992); (b) M. Sugiura, M. Minoda, J. Watanabe, and T. Miyamoto, *Polym. J.*, **26**, 1236 (1994); (c) M. Sugiura, M. Minoda, J. Watanabe, T. Fukuda, and T. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1939 (1992); (d) M. Sugiura, Ph. D. dissertation, Kyoto University, 1995.
 44. P. Zugenmaier and M. Voihsel, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **5**, 245 (1984).
 45. H. Jeong, M. Sc. dissertation, Dankook University, 1997.
 46. (a) S. Suto, H. Tashiro, and M. Karasawa, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 768 (1990); (b) S. Suto, T. Iwaya, Y. Ohno, and M. Karasawa, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3073 (1991); (c) S. Suto, T. Niimi, and T. Sugiura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1621 (1996).
 47. (a) X.-L. Li, M.-R. Huang, G. Lin, and P.-C. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 743 (1994); (b) M.-R. Huang and X.-G. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 463 (1994); (c) Y. H. Huang and S. H. Jiang, "Liquid Crystalline Polymers", C. Carfagna Ed., p. 189, Pergamon, 1994.
 48. (a) T. A. Yamagishi and P. Sixou, *Polymer*, **36**, 2315 (1995); (b) S. Suto and K. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 139 (1995); (c) S. Suto and K. Suzuki, *Polymer*, **38**, 391 (1997).
 49. K. Sakurai and T. Takahashi, *Sen-i-Gakkaishi*, **44**, 149 (1988).