

(Hydroxypropyl)celluloses와 에스테르 및 에테르 유도체들의 합성과 Cholesteric 상의 특성

정승용 · 정종현 · 마영대[†] · Yoshinobu Tsujii*

단국대학교 고분자공학과, *교토대학 화학연구소
(2000년 10월 26일 접수)

Synthesis and Cholesteric Mesophase Properties of (Hydroxypropyl)celluloses, Their Ester and Ether Derivatives

Seung Yong Jeong, Jong Hyun Jeong, Yung Dae Ma[†], and Yoshinobu Tsujii*

Department of Polym. Sci. and Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea

[†]Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611, Japan

[†]e-mail : ydma@ns.dankook.ac.kr

(Received October 26, 2000)

요약: 몰치환도 (MS)가 다른 두 종류의 (hydroxypropyl)celluloses (HPCs)와 이들로부터 3가지의 유도체, 즉 (acetoxypopyl)celluloses, (ethoxypopyl)celluloses와 (cyanoethoxypopyl)celluloses들을 합성함과 동시에 이들의 열 및 액정상의 특성을 검토하였다. 모든 시료들은 상온에서 cholesteric 상의 반사색깔들을 나타내며 온도상승에 의해 광학 pitch (λ_{ms})가 증가하는 우측방향의 나선구조를 형성하였다. 그러나, 검토한 유도체들의 액정상에서 등방상액체로의 전이온도 (T_i)와 유리전이온도, 동일한 온도에서 액정상이 나타내는 λ_m 의 크기 그리고 λ_m 의 온도의존성은 MS와 HPC에 도입된 측쇄의 길이 및 화학구조에 크게 의존하였다. 이들의 결과를 치환기의 극성과 유연성의 차이 그리고 주쇄들간의 거리 등과의 관련하에서 검토하였다. 모든 유도체들에 있어서, λ_m 값들은 액정상의 T_i 보다 높은 온도에서 무한대로 접근하므로 온도에 의한 나선방향의 역전은 검출되지 않았다.

ABSTRACT: Two kinds of (hydroxypropyl)celluloses (HPCs) with different molar substitution (MS) and three types of derivatives based on the HPCs: (acetoxypopyl)celluloses, (ethoxypopyl)celluloses, and (cyanoethoxypopyl)celluloses were synthesized, and their thermal and mesomorphic properties were investigated. All samples, which exhibit cholesteric reflection colours at room temperature, formed right-handed helicoidal structures whose optical pitches (λ_{ms}) increase with temperature. However, the isotropization (T_i) and glass temperatures, the magnitude of λ_m of the mesophase at the same temperature, and the temperature dependence of λ_m of the investigated derivatives highly depended on MS and the length and structure of the side chain introduced in HPC. The results were discussed in terms of the difference in the polarity and flexibility of the substituents and the distance between the main chains. For all derivatives, λ_m values approached infinity at temperatures above the T_i of the mesophase, and no reversal in the sense of the pitch with temperature was detected.

Keywords: (hydroxypropyl)celluloses and their derivatives, molar substitution, cholesteric pitch, length and structure of the side chain.

서 론

1981년에 (hydroxypropyl)celluloses (HPC)와¹ (acetoxypopyl)cellulose가² 열방성 cholesteric 상을 형성한다는 사실이 보고된 이래, 지난 약 20년간 셀룰로오스계의 열방성 액정에 관한 많은 연구결과가 보고되었다.³⁻⁵ 이들의 대다수는 HPC유도체들에 관한 것이라고 할 수 있으며, 이에 대한 주된 요인은 HPC가 시판되고 있을 뿐만 아니라 HPC의 화학개질에 의해 새로운 액정특성의 부여가 가능함에 있다고 할 수 있다.

현재까지 많은 연구자들에 의해 시판품의 HPC로부터 제조한 에스테르와^{6-19,21} 에테르^{10,16,17,20,21} 유도체들이 나타내는 열방성 액정의 특성이 검토되었다. 이들의 연구결과에 의해 HPC유도체들의 대부분은 cholesteric 상을 형성하나 이들의 열 및 구조 특성은 HPC에 도입된 측쇄의 화학구조, 길이, 결합양식과 치환도 뿐만 아니라 주쇄의 길이에 의존함이 명백히 되었다. 그러나 이들의 연구결과로부터 HPC와 HPC에 도입된 측쇄의 분자특성이 HPC유도체들의 열방성 액정의 특성에 미치는 정확한 정보를 획득하기에는 다음과 같은 사항들이 문제점으로 지적된다. 1) 연구자들에 따라 HPC유도체들의 제조시에 사용한 HPC가 다르며 HPC의 치환도(DS)와 몰치환도(MS) 등과 같은 분자특성이 검토되어 있지 않다. 2) HPC에 도입된 측쇄의 화학구조 및 길이가 동일하더라도 측쇄의 치환도가 다르다. 3) HPC자체의 열방성 액정의 특성이 전혀 검토되어 있지 않다.

상술한 바와 같이, HPC유도체들의 열 및 열방성 액정의 특성은 측쇄의 화학구조 및 길이 등에 민감하게 의존한다. 이러한 사실로부터 판단할 때, HPC자체의 분자특성, 즉 셀룰로오스에 도입된 hydroxypropyl (HP)기의 DS와 MS를 조절함에 의해서도 HPC자체에 HPC유도체들이 나타내는 것과 같은 열방성 액정의 특성을 부여하는 것이 가능할 뿐만 아니라 DS와 MS가 조절된 HPC에 각종의 치환기를 도입함에 의해 새로운 구조특성을 지닌 액정물질의 발견이 가능하리라 생각된다. 그럼에도 불구하고 HPC의 DS와 MS의 조절법을 비롯하여 이들의 인자가 액정상 열적안정성, cholesteric pitch, pitch의 온도의존성, 나선의 방향과 이의 역전 가능성 등을 체계적으로 검토한 연구는 전무한 실정이다. 본 연구자들은 HPC의 분자특성과 관련하여 HPC자체와 HPC유도체들이 나타내는 열방성 cholesteric 상의 특성을 이해하기 위하여 체계적인 연구를 진행중에 있다. 이러한 궁극적인 목적을 달성하기 위한 일환으로서, 본 연구에서는 시판품과 DS와 MS를 달리하는 두 종류의 HPC와 이들을 이용하여 (acetoxypopyl)celluloses (APCs), (ethoxypropyl)celluloses (EPCs) 및 (cyanoethoxypropyl)celluloses (CNPCs)들을 제조함과 동시에 이들의 열적 안정성, cholesteric pitch, pitch의 온도의존성, 나선의 방향 및 이의 역전가능성 등을 검토한다(Figure 1 참고). 이들의 연구결과와 시판품의 HPC^{1,6,17} 및 시판품의 HPC로부터 제조한 APC,^{2,6,9,14,16} EPC와¹⁰ CNPC에²¹ 관한 종래의 연구결과들과 비교, 검토함에 의해 HPC의 DS와 MS 그리고 측쇄의 화학구조가 HPC자체와 HPC유도체들이 나타내는 cholesteric 상의 열 및 구조특성에 미치는 영향에 대한 정보를 획득하고자 함이 본 연구의 첫 번째 목적이다.

본 연구의 목적을 달성하기 위하여는 HPC와 HPC유도체들은 다음의 제특성을 지니는 것이 바람직스럽다. 1) 유도체들은 가능한 한 넓은 온도범위내에서 cholesteric 상을 형성해야 된다. 2) Pitch의 크기는 circular dichroism (CD) 또는 UV-visible (VIS)측정에 의해 pitch를 결정할 수 있도록 가시광장영역내에 존재하거나 편광현미경의 관찰에 의해 pitch를 결정할 수 있도록 수 μm 이상이어야 한다. 3) 치환기의 치환도에 의한 영향을 배제하여 HPC에 도입된 측쇄의 화학구조가 cholesteric 상의 구조특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여는 치환도가 3인 HPC유도체이어야 한다. 이러한 제조조건을 만족하

는 HPC와 HPC유도체들은 다음의 제특성을 지니는 것이 바람직스럽다. 1) 유도체들은 가능한 한 넓은 온도범위내에서 cholesteric 상을 형성해야 된다. 2) Pitch의 크기는 circular dichroism (CD) 또는 UV-visible (VIS)측정에 의해 pitch를 결정할 수 있도록 가시광장영역내에 존재하거나 편광현미경의 관찰에 의해 pitch를 결정할 수 있도록 수 μm 이상이어야 한다. 3) 치환기의 치환도에 의한 영향을 배제하여 HPC에 도입된 측쇄의 화학구조가 cholesteric 상의 구조특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여는 치환도가 3인 HPC유도체이어야 한다. 이러한 제조조건을 만족하

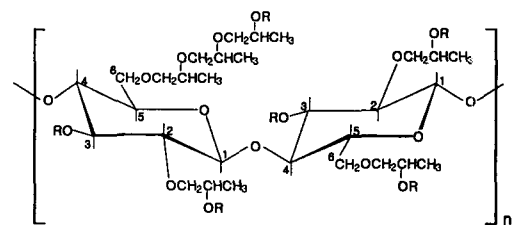


Figure 1. Structures of HPC, APC, EPC, and CNPC.

는 각종 유도체들의 제조법을 확립하고자 함이 본 연구의 두번째의 목적이다.

실 험

시 약. 셀룰로오스는 중합도 (DP)가 210인 (Avicel PH-101, Asahi Chem. Ind. Ltd.) 시판품을 구입하여 사용하였다. Propylene oxide (PO; Janssen Chemica Co., Ltd.), acetic anhydride (AA; Lancaster Synthesis), ethyl iodide (EI; Aldrich Chemical Co.), tertiary butanol (TB; Duksan Co., Ltd), hexane (HX; Duksan Co., Ltd.), pyridine, NaOH 등은 시판품을 구입하여 정제없이 그대로 반응에 사용하였다. 시판품의 dimethyl sulfoxide (DMSO; Yakuri Pure Chem. Co.)에 molecular seive를 넣어 수분을 제거하였다. 이 용액에 CaH_2 를 첨가하여 질소기류하에서 감압증류시켜 얻은 DMSO를 반응에 사용하였다. Acrylonitrile (AN; Junsei Chemical Co.)는 NaOH 수용액 (10 wt%)과 Na_2CO_3 수용액 (5 wt%)의 순으로 여러차례 세정하였다. 이 용액을 증류수로 5-7회 정도 세정한 후, 용액에 다량의 molecular seive를 첨가하여 -20°C 상태에 보관하여 용액중의 수분을 제거하였다. 이 용액을 질소기류하에서 감압증류시켜 얻은 AN을 반응에 사용하였다. 생성물의 정제에 사용한 tetrahydrofuran (THF), methylene chloride (MC) 등의 용매는 시판품을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

분 석. FT-IR (ATI-Mattson)은 셀룰로오스는 KBr pellet 그리고 HPC와 HPC 유도체들은 클로로포름 용액을 NaCl plate에 도포, 건조하여 측정하였다. HPC의 $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, Gemini-2000) 스펙트럼은 tetramethylsilane (TMS)를 기준물질로 하여 CDCl_3 용액 (5 wt%)을 이용하여 30°C 에서 측정하여 얻었다. HPC의 $^{13}\text{C-NMR}$ (JEOL GX-400, 100.8 MHz)의 스펙트럼은 D_2O 용액 (10 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻었다. 유도체들의 액정의 형성능, 안정성 및 구조특성 등은 가열판 (Mettler, FT-82)과 온도조절기 (FT-80)를 부착시킨 편광현미경 (Reichert Co.)의 관찰에 의해 검토하였다. 시료들의 열적특성은 differential scanning

calorimeter (DSC; Mettler, Model 30) 측정에 의해 검토하였다. CD 스펙트럼은 JASCO Model J-700 spectropolarimeter에 의해 기록하였다. UV-VIS 스펙트럼은 Macbeth COLOR-EYE 3100 spectrophotometer에 의해 기록하였다. 시료를 2장의 slide glass사이에 넣어 얇은 필름 상태로 하여 측정하고자 하는 온도상태에서 약 1-7일정도 배향시켰다. 이 시료를 온도조절기에 의해 배향온도와 동일한 온도로 고정시킨 가열판상에 고정시켜 약 1시간 방치시킨 후, 가열판내의 시료가 분광계로부터 나온 광에 수직이 되도록 고정시켜 CD 혹은 UV-VIS 측정을 행하였다.

HPC의 합성. HPC는 Klug가²² 제안한 방법을 참고로 하여 제조하였다. Klug가 사용한 반응조건하에서는 DS 특히 MS가 큰 HPC가 제조되지 않는다. 따라서 본 연구에서는 DS와 MS를 조절하여 시판품의 HPC와 열 및 cholesteric 구조특성을 달리하는 HPC를 제조하기 위하여 셀룰로오스에 대한 PO양 및 반응압력 등을 달리하여 HPC를 제조하였다. 셀룰로오스를 TB/NaOH/ H_2O 용액에 분산시켜 1시간 동안 교반시켜 알칼리셀룰로오스를 제조하였다. 셀룰로오스에 대한 TB와 물의 중량비는 1:10:1.4로 하였다. 교반이 종료된 후, 여과에 의해 셀룰로오스의 중량에 약 3배가 되는 filter cake를 회수하였다. 질소기류하의 가압반응기에 filter cake, PO, HX를 넣어 70°C 에서 16시간 동안 에테르화반응을 시켰다. 셀룰로오스/HX의 중량비는 1:1.9로 하였으며 이외의 반응조건은 Table 1에 종합하여 나타냈다. 여과에 의해 대부분의 TB, PO, HX를 제거하여 회수한 반응물을 증탕의 물에 주입시켜 잔여의 TB, PO, HX를 중발시켰다. 이 수용액에 H_3PO_4 (85 wt%)를 첨가하여 슬러리의 pH가 7이 되도록 하여 $85-95^\circ\text{C}$ 로 고정된 항온조에 방치시킴에 의해 생성물을 침전시켰다. 물을 decantation에 의해 제거한 후, 침전물을 상온의 물에 용해시켰다. 본 실험의 조건하에서 제조된 HPC는 상온의 물에 용해되며 불용성분은 없는 것으로 나타났다. 생성물을 상온의 물에 용해, 뜨거운 물에 침전 그리고 decantation의 과정을 약 10회 정도 반복함에 의해 점성이 강하고 투명한 HPC를 얻을 수 있었다. 이 시료를 감압하 130°C 에서 48시간 동안 건조시켰다. 본 연구에서는 반응압력이

Table 1. Preparative Conditions for HPCs and Their Molecular Characteristics^a

sample code	$\frac{[\text{NaOH}]^b}{[\text{AHG}]}$	$\frac{[\text{PO}]^c}{[\text{AHG}]}$	pressure (bar)	MS ^d	DS ^e
HPC-1	0.8	20	10	4.9	2.62
HPC-2	0.8	20	30	5.4	2.65

^a The etherification was carried out in the presence of the hexane as diluent solvent at 70 °C for 16 h. ^b Molar ratio of NaOH/anhydroglucose (AHG) unit. ^c Molar ratio of propylene oxide (PO)/AHG. ^d By ¹H-NMR measurement. ^e By ¹³C-NMR measurement.

HPC의 DS와 MS에 미치는 영향을 검토하기 위하여 반응압력 이외의 모든 반응조건은 동일하게 하여 2개의 HPC를 제조하였다 (Table 1참고). 이하의 표기에 있어서 이들을 HPC-N (N=1 또는 2)로 나타내기로 한다.

APC, EPC와 CNPC의 합성. APC는 Tseng 등이² 제안한 방법을 참고로 하여 합성하였다. 이들이 제안한 반응조건하에서는 HPC에 존재하는 OH기가 아세틸기로 완전히 치환된 유도체가 생성되지 않으므로 본 연구에서는 AA 양과 반응시간을 다소 조절하였다. 1 g의 HPC를 6 mL의 pyridine에 용해시킨 다음 7.4 mL의 AA를 첨가하였다. 반응물을 상온, 질소기류하에서 12시간 교반시킨 후, 반응물의 온도를 100 °C로 상승시켜 반응물을 1시간 동안 환류시켰다. 상온으로 냉각시킨 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 생성물을 침전시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 아세톤에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액을 재차 물에 부어 넣어 생성물을 침전시켰다. 상온의 물과 아세톤의 처리과정을 3-4회 반복하여 얻은 생성물을 감압하 60 °C에서 48시간 건조시켰다.

EPC는 tri-O-alkyl cellulose의 제조에 제안된 방법을^{23,24} 참고로 하여 제조하였다. HPC 1 g을 60 mL의 DMSO에 넣어 상온에서 교반시켜 균일한 용액을 제조하였다. 이 용액에 anhydroglucose (AHG) 단위당에 12.5 mol의 NaOH분말을 넣어 질소기류하에서 1시간 동안 교반시켰다. 이 용액에 AHG 단위당에 10 mol의 EI를 순차적 적가함에 의해 에테르화 반응을 시켰다. 20 °C의 용액에 전 EI의 2/3를 적가하여 2시간 반응을 시킨 후, EI의 1/9씩을 1시간 간격으로 반응물에 적가하였다. 마지막

의 EI의 1/9를 적가한 후, 반응물의 온도를 70 °C로 상승시켜 20시간 동안 에테르반응을 시켰다. 상온으로 냉각시킨 반응물에 100 mL의 증류수와 MC를 첨가하였다. 분별깔대기에 의해 분리해낸 MC용액층을 증류수로 3-5회 세정하였다. 분리해낸 MC용액층에 존재하는 MC의 대부분을 증발에 의해 제거하여 얻은 시럽상태의 생성물을 THF에 주입시켜 용해시켰다. 불용성분을 여과에 의해 제거하여 얻은 용액을 다량의 메탄올에 주입시켜 생성물을 침전시켰다. 회수한 침전물을 THF와 메탄올에 의해 2-3회 반복처리하여 감압하 60 °C에서 48시간 건조시켰다.

CNPC는 May의²⁵ 방법에 준하여 합성하였다. 전환도가 3인 유도체들을 합성하기 위하여 반응시간을 다소 길게 조절하였다. HPC (1 g)/AN (50 mL)의 균일용액을 교반시켜 가면서 5 mL NaOH수용액 (5 wt%)을 천천히 적가하였다. 적가가 완료된 후, 반응물을 40 °C로 상승시켜 6시간 에테르화반응을 행하였다. 반응물을 다량의 메탄올에 침전시켜 여과에 의해 침전물을 회수하였다. 침전물을 소량의 아세톤에 용해시킨 후, 이 용액을 다량의 메탄올에 주입시켜 재차 침전시켰다. 아세톤과 메탄올의 처리과정을 2-3회 반복하여 회수한 침전물을 감압하 60 °C에서 48시간 건조시켰다.

이하의 기술에 있어서 HPC유도체들을 APC-m, EPC-m, CNPC-m (m=1 또는 2)로 나타내기로 한다. 예를 들어 APC-1, EPC-1, CNPC-1은 HPC-1로부터 제조한 유도체들을 나타낸다.

결과 및 고찰

HPC의 확인 및 분자특성 해석. Figure 2에 셀룰로오스와 HPC-N의 FT-IR 측정결과를 나타냈다. 셀룰로오스와 달리 HPC의 경우에는 OH (3500 cm⁻¹ 부근)의 흡수강도는 감소하고 CH₃와 CH₂의 비대칭 (2973 cm⁻¹) 및 대칭 (2876 cm⁻¹) 신축진동과 굽힘진동 (1456, 1375 cm⁻¹)에 의한 흡수강도가 증가하는 사실로부터 HPC가 제조되었음을 알 수 있었다.

Figure 3에 HPC-N의 ¹H-NMR스펙트럼을 나타냈다. 1.2 ppm 부근의 피크는 HP기의 말단에 존재하는 CH₃의 수소 그리고 3-4 ppm 부근의 피크는 AHG 및 HP기에 존재하는 CH₂와 CH의 수소에 기

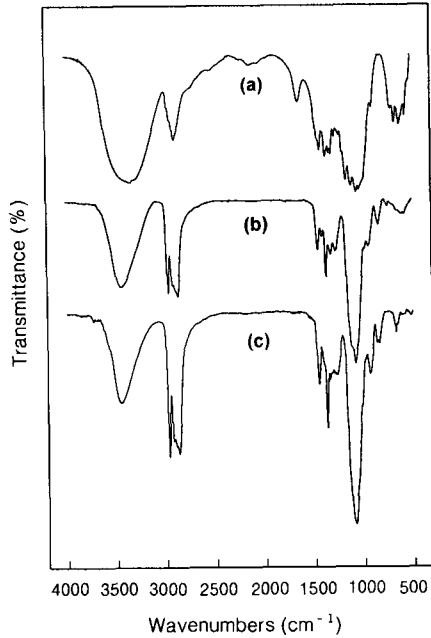


Figure 2. FT-IR spectra of (a) cellulose, (b) HPC-1, and (c) HPC-2.

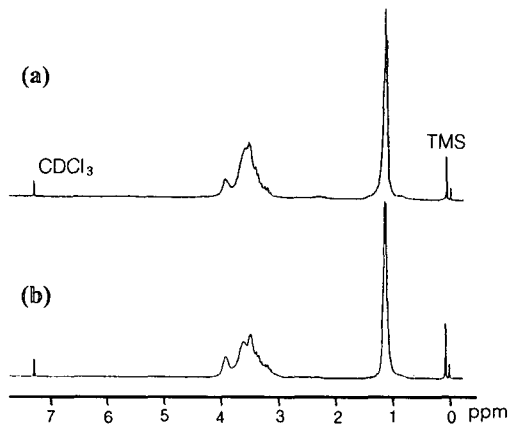


Figure 3. ¹H-NMR spectra of (a) HPC-1 and (b) HPC-2.

인되는 특성피크를 나타낸다. 1.2 ppm 부근의 피크 면적 (A)과 그리고 A 를 제외한 3-4 ppm 부근의 면적 (B)에 의해 HPC의 MS값은 하기의 식에 의해 평가가 가능하다.²⁶

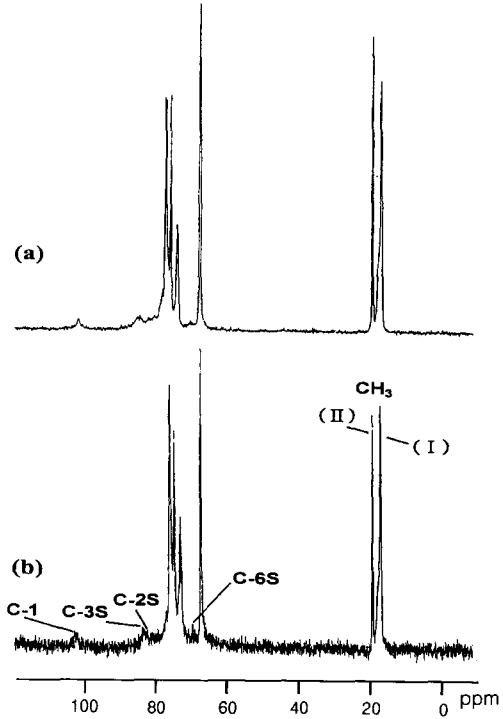


Figure 4. ¹³C-NMR spectra of (a) HPC-1 and (b) HPC-2 at room temperature. Solvent: D₂O; accumulation: 1100-2700.

$$MS = \frac{10A}{3(B-A)} \quad (1)$$

Figure 4에 HPC-N의 ¹³C-NMR 스펙트럼을 나타냈다. 그림중의 (I)피크는 ($\delta=17$ ppm)는 HP기내에 존재하는 CH₃의 그리고 (II)피크 ($\delta=19.23-19.31$ ppm)는 HP기의 말단에 존재하는 CH₃의 탄소에 의한 특성피크를 나타낸다. MS값 및 (I)과 (II)피크의 상대강도에 의해 DS는 하기의 식에 의해 평가할 수 있다.²⁷

$$DS = \frac{MS}{1+R} \quad (2)$$

여기서 R 은 (II)피크의 면적에 대한 (I)피크의 면적의 비를 나타낸다. A , B (I) 및 (II)의 특성피크 적분값을 이용하여 각각 식 (1)과 (2)에 의해 평가한 HPC-N의 MS와 DS값들을 Table 1에 종합하

여 나타냈다. 일반적으로 DS와 MS는 셀룰로오스에 대한 물, 알칼리 및 PO의 양, 반응시간 및 온도, 사용한 용매의 종류 등에 의존하는 것으로 알려져 있다.^{22,27} Table 1의 결과는 이들의 인자이외에 반응압력을 조절함에 의해서도 MS와 DS의 조절이 가능함을 보여준다. 한편, 두시료의 DS와 MS값의 비교에 의해 알 수 있듯이, 압력변화에 의한 MS값의 변화에 비해 DS값의 변화는 대단히 작으며 두 시료의 MS값은 DS값의 약 2배임을 알 수 있다. 이러한 사실은 HPC와²⁷ (dihydroxypropyl)cellulose (DHPC)들과²⁸ 같은 유도체들에서 관찰되는 일반적인 현상으로서 DS가 증가함에 따라 주쇄에 존재하는 OH기에 비해 HP기에 존재하는 OH기로의 HP기의 치환이 용이한 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

주쇄의 C-6, C-2 그리고 C-3위치에 존재하는 각 OH기의 반응성은 원리적으로 HP기가 치환된 각 탄소의 특성피크, 즉 C-6S, C-2S 그리고 C-3S의 상대강도에 의해 평가가 가능하다.²⁷ Figure 4로 알 수 있듯이, HPC-1과 HPC-2에 있어서 미반응 C-6탄소에 의한 특성피크 (61.53 ppm)는 관찰되지 않고 C-6S에 의한 특성피크 (69.46-69.65 ppm)만이 관찰되었다. 이러한 사실로부터 HPC-N은 C-6위치의 OH기는 전부 HP기로 치환된 시료임을 알 수 있었다. Kimura 등의²⁷ 연구결과에 의하면 C-2S와 C-3S에 관한 특성피크의 분열정도는 HPC의 MS값에 의존하여 $MS \leq 1.80$ 인 시료의 경우에는 C-2S는 82.78 ppm 그리고 C-3S는 84.46 ppm에 분열되어 나타나는 반면 $MS = 4.10$ 인 시료의 경우에는 C-2S와 C-3S의 특성피크가 중복되어 나타난다. 본 연구에서 제조한 HPC-N은 MS가 4.9이상의 것으로서 Kimura 등의 결과와 동일하게 C-2S와 C-3S의 특성피크는 중복되어 나타났다 (Figure 4 참고). 따라서 C-2S와 C-3S의 상대강도에 의해 C-2와 C-3 위치의 OH기의 상대반응성을 결정할 수 없었다. Kimura 등은 MS값이 낮은 시료들의 경우에 있어서 C-6, C-2와 C-3위치의 OH기의 상대반응성은 1:0.9:0.4임을 보고하였다. 유사한 경향이 DHPC에 관해서도 보고되어 있다.²⁸ 이러한 사실 및 C-6 위치에는 전부 치환이 일어난 사실을 고려할 때, HPC-N의 각 탄소의 치환도는 $C-6=1$, $C-2 \approx 1$ 그리고 $C-3 \approx 0.62-0.65$ 인 것으로 생각된다.

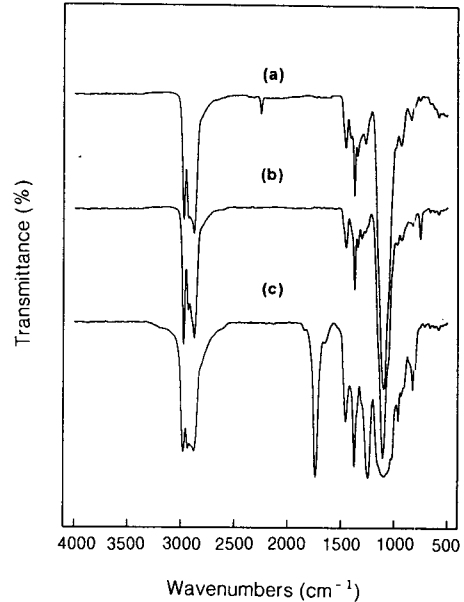


Figure 5. FT-IR spectra of (a) CNPC-1, (b) EPC-1, and (c) APC-1.

FT-IR에 의한 APC, EPC와 CNPC의 확인. Figure 5에 HPC-1로부터 제조한 유도체들의 FT-IR 스펙트라를 나타냈다. CNPC-1은 EPC-1과 달리 알킬기에 의한 신축진동 (2900 cm^{-1} 부근)과 굽힘진동 (1451 과 1375 cm^{-1} 부근)에 의한 흡수피크 이외에 $C \equiv N$ 기의 신축진동 (2250 cm^{-1} 부근)에 의한 흡수가 관찰되었다. 한편, APC-1의 경우에는 알킬기에 의한 흡수피크 뿐만 아니라 $C=O$ (1750 cm^{-1} 부근)와 에스테르 $C-O$ (1200 cm^{-1} 부근)의 신축진동에 의한 흡수가 관찰되었다. 이러한 사실 및 모든 시료들에 있어서 OH기에 의한 특성피크가 나타나지 않는 사실로부터 치환도가 3인 유도체들이 생성되었음을 알 수 있었다. HPC-2로부터 제조한 유도체들에 관해서도 동일한 결과를 얻었다.

HPC, APC, EPC와 CNPC의 액정형성능 및 열적 특성. 모든 유도체들은 점성이 강한 물질로서 상온에서 cholesteric 상의 특유한 반사색깔을 나타낸다. 편광현미경에 의해 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 관찰되는 액정조직의 예로서 HPC-2, EPC-2와 CNPC-2를 각각 Figure 6의 (a), (b), 그리고 (c)에 나타냈다. 다른 시료들도 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 Figure 6에 나타낸 바와 같은 focal

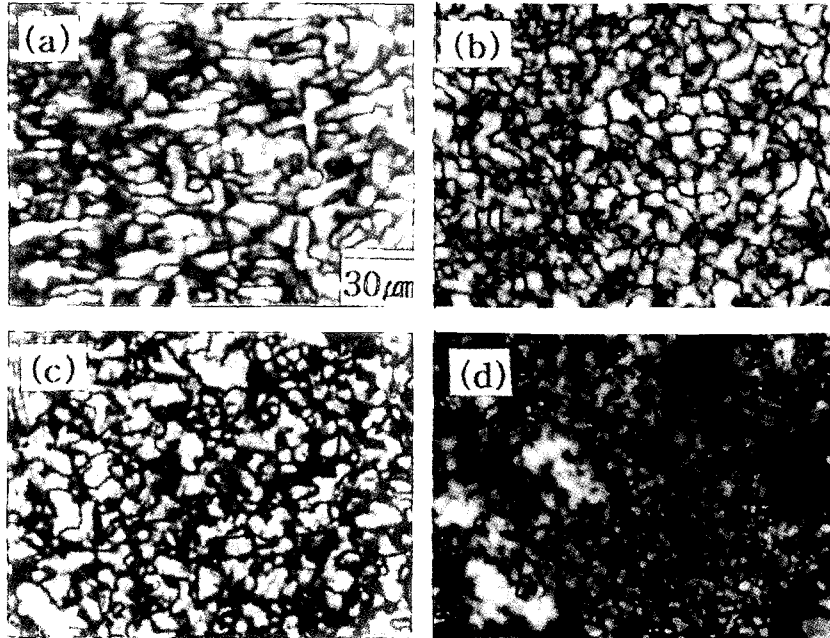


Figure 6. Optical microscopic textures in the mesophase for (a) HPC-2, (b) EPC-2, and (c) CNPC-2 at 30 °C. The micrograph of (d) shows the texture of the mesophase of HPC-2 at 120 °C.

conic 조직을 나타냈다.

Figure 7에 승온과 냉각속도를 2 °C/min으로 하여 측정된 HPC-1과 이의 유도체들의 DSC thermograms을 나타냈다. 그림에서 보여주듯 c_1 , -28 ~ -50 °C의 온도범위에서 유리전이온도 (T_g)에 해당되는 열적변화와 167-225 °C의 온도범위에서 분해온도 (T_d)에 해당되는 흡열피크가 관찰되었다. 흡열피크가 시작되는 온도로 고정시킨 hot-stage 상에 시료를 고정시켜 육안으로 관찰할 경우, 투명한 시료들이 옅은 갈색으로 변화되는 사실로부터도 고온에서 흡열피크가 나타나기 시작하는 온도는 T_d 임을 확인할 수 있었다. 한편, 편광현미경에 의해 복굴절의 강도가 사라지는 온도, 즉 액정상에서 등방성액체로 변화되는 전이온도 (isotropization temperature, T_i)는 관찰되는 반면 T_i 부근에서 DSC thermograms 상에는 T_i 로서 판단되는 현저한 열적변화가 관찰되지 않았다. HPC-2와 이의 유도체들도 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 현상은 HPC와 이의 유도체들에 있어서 흔히 나타나는 현상으로서 분자량, DS와 MS의 분포에 의한 액정상의 규칙성의 저하 및 T_i 의

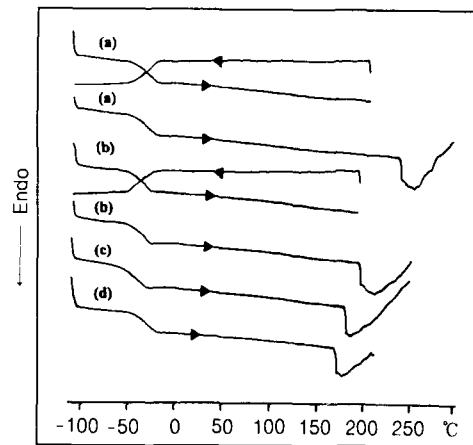


Figure 7. DSC thermograms of (a) HPC-1, (b) APC-1, (c) EPC-1, and (d) CNPC-1.

분포 등으로 인하여 액정상에서 등방성액체로의 전이에 필요한 열량의 분포 및 감소 등이 요인인 것으로 생각된다. 모든 시료들에 대해 DSC측정에 의해 결정된 T_g 와 T_d 및 편광현미경의 관찰에 의해 결정된 T_i 를 Table 2에 종합하여 나타냈다.

Table 2. Thermal and Cholesteric Mesophase Properties of HPCs, Their Ester and Ether Derivatives

sample code	T_g^a (°C)	T_i^b (°C)	T_d^c (°C)	b/T_N^d ($10^{-5} \text{ nm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	T_N^e (K)
HPC-1 system					
HPC-1	-28	145	225	-1.085	518
APC-1	-45	110	193	-1.214	457
EPC-1	-50	97	180	-1.312	440
CNPC-1	-32	119	167	-1.424	425
HPC-2 system					
HPC-2	-37	135	205	-0.935	513
APC-2	-55	100	180	-1.050	455
EPC-2	-58	90	175	-1.137	437
CNPC-2	-40	112	160	-1.270	417

^a Glass temperature determined by DSC measurement. ^b Isotropization temperature determined by polarization microscopy. ^c Degradation temperature determined by DSC measurement. ^d Slope of plot λ_m^{-1} against T . ^e Compensation temperature evaluated from the extrapolation of the plot in Figure 10 to infinite λ_m .

Shimamura 등¹ Hercules사의 Klucel-E시료가 160-205 °C의 온도범위에서 cholesteric 상의 특유한 반사색깔을 나타냄을 보고하였다. 이 시료의 MS와 DS값은 연구자들에 의해 다소 틀리며, MS=4.0-4.2 그리고 DS=2.41-2.6^{26,27,29} 혹은 MS=3.75 그리고 DS=2.5인³⁰ 결과들이 보고되어 있다. Yamagishi의¹⁷ 연구결과에 의하면 MS=4.1 그리고 DS=2.4인 Tokyo Kasei사의 HPC가 160-210 °C의 온도범위에서 cholesteric 상을 형성한다. 한편, Shibayev와 Yekayeva은⁶ 특정 연구소(VNIISS)에서 제조된 MS=3.3-3.4인 시료는 $T_i=205$ °C인 반면 MS=4.4인 시료는 $T_i=150$ °C이며, 상온하에서도 cholesteric 상을 형성함을 보고하였다. Shimamura 등,¹ Yamagishi¹⁷ 그리고 Shibayev와 Yekayeva의⁶ 보고에는 HPC의 DS와 MS의 결정법에 관하여 전혀 언급되어 있지 않다. 따라서, 액정형성의 온도범위를 DS와 MS값들과의 관련하에서 상기의 결과들과 본 연구결과를 정량적으로 비교, 검토하는 것은 곤란하다. 그러나 종래의 연구결과들은 HPC의 MS가 증가하면 T_i 가 낮아지며 MS ≥ 4.2 가 되면 HPC의 가스화온도가 급격히 낮아짐을 시사한다. 이러한 사실들을 고려할 때, HPC-N이 상온에서 135-145 °C의 온도범위에서 액정상을 형성한다고 하는 사실은 합리적

인 결과로서 생각된다.

Table 2로부터 알 수 있듯이, HPC-2로부터 제조한 각 HPC유도체의 T_i 가 HPC-1로부터 제조한 각 HPC유도체의 T_i 에 비해 약 6-10 °C 정도 낮은 경향을 나타낸다. 이러한 결과는 치환도가 약 3인 HPC의 n-alkyl 에스테르와^{14,16} 에테르¹⁶ 유도체들의 T_i 는 측쇄의 탄소수가 1개 증가함에 따라 약 5 °C 정도 낮아진다는 결과와 유사하며, HPC의 MS의 조절에 의해서도 각종의 HPC유도체들의 T_i , 즉 액정상의 열적안정성을 조절할 수 있음을 시사한다. 한편, MS가 동일하더라도 T_i 는 셀룰로오스에 도입된 측쇄의 화학구조에 의존하며 HPC>CNPC>APC>EPC의 순으로 높은 경향을 나타낸다(Table 2 참고). HPC 자체가 HPC유도체들에 비해 T_i 가 높은 사실은 다른 유도체들에 비해 측쇄의 길이가 짧아 측쇄들의 선형성이 상대적으로 강한 관계로 인한 측쇄간의 van der Waals력 및 OH그룹간의 수소결합력이 강하게 작용하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. CNPC, APC와 EPC는 측쇄의 길이는 거의 동일하나 CNPC는 APC보다도 T_i 가 약 10 °C 정도 높은 경향을 나타낸다. Figure 8에 FT-IR분석에 의해 얻은 APC-1종의 C=O그룹과 CNPC-1종의 C≡N의 그룹이 나타내는 평균흡수띠의 위치를 온도의 함수로서 나타냈다. 그림이 보여주듯이, 온도가 T_i 부근에 도달하면 C=O와 C≡N의 흡수띠는 장파수쪽으로 이동되며 이러한 현상은 C≡N의 경우가 C=O에 비해 현저하다. 이러한 사실은 액정상에서 등방상액체로 변함에 의해 C=O와 C≡N그룹들간의 상호작용력은 사라지거나 혹은 매우 약하게 되며 T_i 가 CNPC>APC>EPC의 순으로 높은 결과는 측쇄의 극성의 차이로 인한 쌍극자-쌍극자간의 상호작용력의 차이로부터 초래됨을 시사한다.^{3,4,21}

T_i 와 동일하게 모든 시료들의 T_g 도 MS와 HPC에 도입된 측쇄의 화학구조에 민감하게 의존한다(Table 2 참고). HPC-2가 HPC-1에 비해 T_g 가 낮은 뿐만 아니라 HPC-2로부터 제조된 각 유도체가 HPC-1로부터 제조된 각 유도체들의 T_g 에 비해 낮은 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 HPC의 알킬에스테르 유도체들의 T_g 는 측쇄의 길이가 길어질수록 T_g 가 낮아지는 현상과 유사하다.^{14,21} 알킬기와 같이 유연한 측쇄는 자유회전을 억압하는 역할은 작을 것

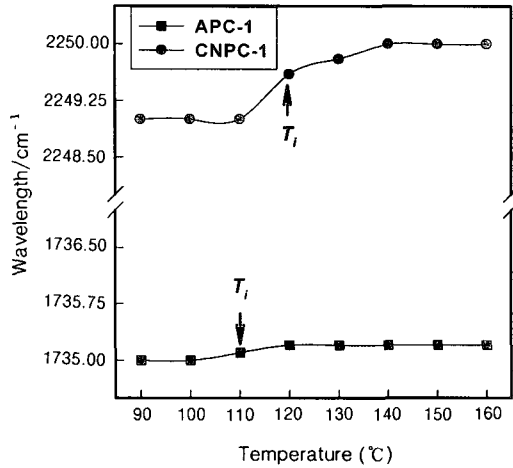


Figure 8. Temperature dependence of the wavelength of (a) C≡N stretching band in CNPC-1 and (b) C=O stretching band in APC-1.

으로 생각된다. 따라서 상기의 결과는 측쇄의 길이가 길어질수록 측쇄는 더욱 유연해질 뿐만 아니라 주쇄간의 거리를 멀게 하여 주쇄간의 상호작용력의 감소 (자유체적의 증가)로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, MS가 일정할 경우의 T_g 는 HPC > CNPC > APC > EPC의 순으로 높은 경향을 나타낸다. HPC가 HPC유도체에 비해 T_g 가 대단히 높은 사실은 측쇄의 길이가 HPC유도체들에 비해 짧아 자유체적이 감소함과 동시에 OH그룹간의 강한 수소결합력에 의해 세그먼트의 회전운동이 저해되는 결과로부터 초래되는 것으로 생각된다. CNPC는 APC와 EPC에 비해 측쇄의 탄소수가 1개 많음에도 불구하고 CNPC의 T_g 는 APC와 EPC에 비해 상당히 높은 경향을 나타낸다. 동일한 HPC로부터 제조된 CNPC, APC와 EPC의 측쇄의 유연성은 거의 동일한 것으로 생각된다. 이러한 사실들을 고려할 때, CNPC > APC > EPC의 순으로 T_g 가 높은 사실은 주로 쌍극자간의 결합력의 차이로 인한 세그먼트의 회전운동의 억압 정도의 차이로부터 초래되는 것으로 생각된다.

Cholesteric Pitch의 온도의존성. 온도를 변화시켜 가면서 CD를 측정할 예들 Figure 9의 (a)-(e)에 나타냈다. 모든 유도체들은 온도에 무관하게 음의 CD피크를 나타낸다. Table 2에 나타낸 다른 시료들도 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 사실은 HPC,³¹

EPC¹⁰ 그리고 HPC의 perfluorooctanoate에¹⁵ 대한 종래의 연구결과와 동일하게 본 연구에서 제조한 모든 유도체들도 우측방향의 나선구조를 지닌 cholesteric 상을 형성함을 의미한다.

Cholesteric pitch (p)와 CD스펙트럼의 최대의 반사파장 (λ_m)과의 관계는 하기의 식으로 나타내어진다.³²

$$\lambda_m = np \quad (3)$$

여기서 n 은 액정상의 평균굴절율을 나타낸다. 광학 pitch (λ_m)은 UV-VIS스펙트럼의 최대의 겉보기 흡수파장에 의해서도 결정이 가능하다.^{7,12} UV-VIS스펙트라의 예로서 HPC-2의 경우를 Figure 9의 (f)에 나타냈다. Figure 9의 (b)와 (f)를 비교함에 의해 알 수 있듯이, 각 온도에서 CD와 UV-VIS스펙트럼이 나타내는 λ_m 값은 동일하다. 이러한 사실로부터 λ_m 의 결정에는 UV-VIS법이 유효함을 재확인할 수 있었다. 본 연구에서는 각 시료들의 λ_m 은 CD 혹은 UV-VIS측정에 의해 결정하였다. λ_m 이 800 nm 이상이 되는 온도에서 T_i 에 이르는 온도 영역에서는 CD와 UV-VIS측정에 의해 λ_m 을 결정할 수 없다. p 가 약 1 μ m이상인 경우에는 편광현미경에 의해 지문(fingerprint)조직이 관찰되며 지문조직의 명암선의 간격을 측정함에 의해 p 를 결정할 수 있다. 그러나 본 연구에서 제조한 모든 시료들은 λ_m 이 800 nm 이상이 되는 온도에서 T_i 에 이르기까지 Figure 6에 나타낸 바와 같은 focal conic 조직 또는 T_i 부근에서는 이들의 조직이 변형된 조직만을 형성하며 지문조직은 형성하지 않았다 (Figure 6(d) 참고). 따라서, 이 온도영역에서는 p 를 결정할 수 없었다.

현재까지 보고된 HPC와^{6,31} HPC 유도체들^{7-11,14-16}에 관한 연구결과와 동일하게 본 연구에서 제조한 모든 유도체들의 λ_m 도 온도가 상승함에 따라 증가하는 현상을 나타냈다 (Figure 9 참고). HPC유도체들이 나타내는 p 의 온도의존성은 하기의 경험식에 의해 잘 기술되는 것으로 보고되어 있다.^{6-8,10,14,15}

$$1/p = b(1 - T/T_N) \quad (4)$$

여기서 b 는 열방성 성분의 종류에 의존하는 정수를

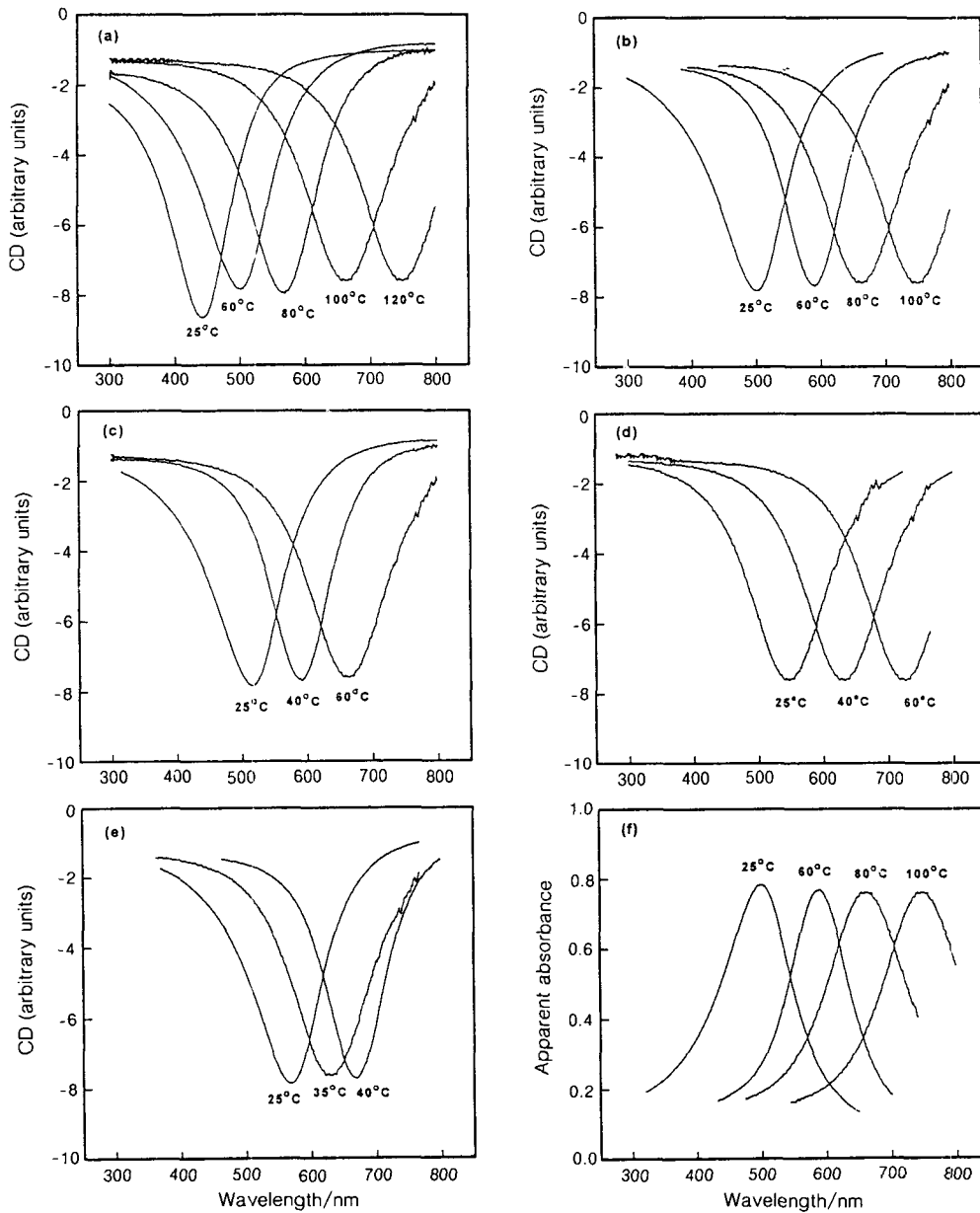


Figure 9. CD spectra of (a) HPC-1, (b) HPC-2, (c) APC-1, (d) EPC-1, and (e) CNPC-1 at different temperatures. The spectra (f) represent the apparent absorption spectra of HPC-2, which were obtained by means of a UV-VIS spectrophotometer.

나타낸다. T 와 T_N 는 각각 온도와 p 가 무한대로 되는 온도, 즉 nematic 상을 형성하는 온도를 나타낸다. λ_m 값으로부터 p 를 결정하기 위하여는 n 값이 요

구된다. 일반적으로 n 은 온도, 파장, 분자량, 치환기의 종류, 길이 및 치환도 등의 여러 가지의 인자에 의해 지배될 것으로 생각된다. 그러나 치환기의 길

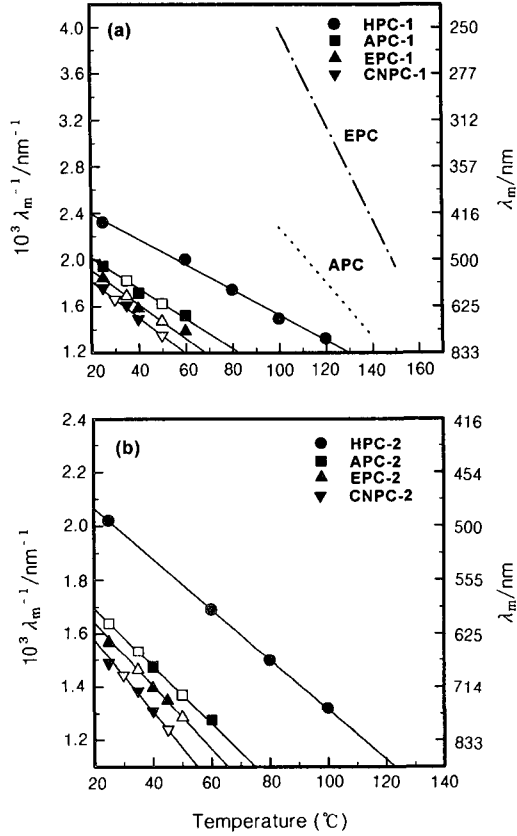


Figure 10. (a) Temperature dependence of the optical pitch (λ_m) for HPC-1 and its derivatives. The dotted and dot-dash curves represent the results for APC reported by Rusig *et al.*¹⁴ and for EPC reported by Ritcey and Gray,¹⁰ respectively (see text for details). (b) Temperature dependence of the pitch for HPC-2 and its derivatives. Open marks are from reflection wavelengths measured by UV-VIS spectra.

이, 치환도 등을 달리하는 HPC유도체들이 나타내는 n 값은 1.45-1.48 정도로서 거의 동일하다.^{7,8,10,11} 따라서, HPC유도체들이 나타내는 p 의 온도의존성은 λ_m 의 온도의존성을 이용하여 토론되고 있다.^{6-9,14-16} Figure 10의 (a)와 (b)는 각각 HPC-1과 이의 유도체들 그리고 HPC-2와 이의 유도체들의 λ_m^{-1} 과 T 의 관계를 나타낸다. 그림이 보여주듯이, 모든 시료들의 λ_m^{-1} 과 T 간에는 직선관계가 성립한다. 이러한 사실은 HPC유도체들 뿐만 아니라 HPC자체도 식 (4)의 관계가 유효함을 시사한다. Figure 10로부터

터 기울기 ($d\lambda_m^{-1}/dT = -b/T_N$)와 Figure 10의 직선 부분을 외삽하여 $\lambda_m^{-1}=0$ 이 되는 온도 (T_N)를 구하여 Table 2에 종합하여 나타냈다.

HPC유도체들에 관한 종래의 연구결과들에 의하면 동일 온도하에서의 λ_m 과 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 는 분자량,^{6,8,9,14} 치환기의 길이,^{6,7,14,16} 화학구조,^{15,16} 치환도,^{9,15,16} 등에 의존한다. APC와⁹ HPC의 butyric에스테르에¹⁶ 관한 결과에 의하면 DP가 약 100이하인 시료들은 DP가 증가함에 따라 동일 온도에서 나타내는 λ_m 은 감소하며 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 는 증가한다. 한편, DP가 약 100이상이 되면 모든 시료들의 λ_m 과 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 는 일정치에 도달되는 경향을 나타낸다. 상술한 바와 같이, 본 연구에서는 DP=210인 셀룰로오스로부터 HPC들을 제조함과 동시에 이들을 이용하여 치환도가 3인 HPC유도체들을 제조하였다. 이러한 사실들을 고려할 때, 본 연구에서 제조한 시료들이 나타내는 λ_m 과 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 에는 분자량과 HPC에 도입된 치환기의 치환도에 의한 영향은 없을 것으로 생각된다. 따라서, 각 유도체들이 나타내는 λ_m 과 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 의 차이는 MS 및 치환기의 길이와 화학구조의 차이로부터 초래되는 것으로 사료된다.

Cholesteric pitch는 인접한 pseudonematic 층간의 거리 (D)와 층간의 비틀림각 (q)에 의존하며 식 (5)의 관계가 성립한다.

$$p = 2\pi D/q \quad (5)$$

일반적으로 D 와 q 는 온도에 의존하며 특정물질이 나타내는 나선방향의 역전현상은 온도변화에 따라 q 가 감소하는 결과로서 초래되는 것으로 생각되고 있다.^{17,33} 이러한 현상은 셀룰로오스의 알킬에테르 유도체들에 있어서도 보고되어 있으며 셀룰로오스의 conformation과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각되고 있다.⁴ 그러나 현재까지 온도변화에 따른 conformation의 변화와의 관련하여서 chiral 상호작용과 관련된 q 의 온도의존성을 정량적으로 설명할 수 있는 이론은 정립되어 있지 않다.⁴ 상기한 바와 같이, 본 연구에서 제조한 유도체들의 나선방향은 우측으로 동일하므로 각 유도체들이 나타내는 λ_m 과 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 의 차이는 셀룰로오스쇄의 conformation의 변화로부터 기인되는 것이 아니고 MS 및 치환기의 길이와 화학

구조의 차이에 의한 D 와 q 의 온도의존성의 차이로부터 초래되는 것으로 생각되어진다.

Figure 10과 Table 2에 나타낸 HPC-1과 이의 유도체들 그리고 HPC-2와 이의 유도체들의 b/T_N 값들의 비교에 의해 알 수 있듯이, MS가 큰 값을 갖는 HPC, CNPC, APC, EPC들이 MS가 작은 값을 갖는 이들의 각각의 유도체들에 비해 동일 온도에서 나타내는 λ_m 값은 큰 반면 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 값은 작다. 이러한 현상은 HPC의 알킬에스테르와^{6,7,14,16} 알킬에테르¹⁶ 유도체들이 나타내는 현상, 즉 측쇄의 길이가 길어질수록 동일 온도에서 나타내는 λ_m 값은 큰 반면 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 값은 작아지는 현상과 유사하다. MS를 달리하는 각 유도체들의 화학구조는 거의 동일하므로 이들의 각 유도체가 나타내는 q 의 온도의존성도 거의 동일할 것으로 생각된다. 따라서, 상기한 결과는 주로 HPC의 MS의 증가에 의한 D 의 증가 및 D 의 온도의존성의 차이로부터 초래되는 것으로서 생각된다.¹⁴ HPC의 알킬에스테르들이 상온에서 나타내는 주쇄와 주쇄간의 거리는 측쇄의 탄소수에 비례하여 증가하며,^{6,8,21} tri-O-2-(2-methoxyethoxy)ethylcellulose 올리고머의 주쇄와 주쇄간의 거리가 온도상승에 의해 증가하는 사실들도¹⁷ 이러한 예측을 지지한다. 이러한 예측이 타당할 경우, MS의 증가에 의해 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 가 작아지는 사실은 측쇄의 열팽창율은 일정하지 않고 측쇄의 길이가 길어질수록 열팽창율은 감소함을 시사한다.¹⁴

시판품의 HPC (Hercules E)로부터 제조한 치환도가 2.8인 APC의 결과 ($d\lambda_m^{-1}/dT = -2.41 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-1}\text{K}^{-1}$)와¹⁴ EPC의 결과 ($d\lambda_m^{-1}/dT \approx 4.30 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-1}\text{K}^{-1}$)를¹⁰ 각각 Figure 10의 (a)에 점선과 일점쇄선으로 나타냈다. EPC의 결과에는 치환도가 명기되어 있지 않으므로 본 실험결과와 직접 비교하는 것은 곤란하나, 이들의 결과와 HPC-1과 HPC-2로부터 제조한 APC와 EPC의 결과와 비교함에 의해 HPC에 도입된 측쇄의 화학구조가 동일하더라도 HPC의 MS가 증가하면 λ_m 이 가시광과장영역에 존재하는 온도범위는 낮은 쪽으로 이동되며 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 는 감소함을 알 수 있다. 또한 종래의 APC와 EPC에 관한 결과와¹⁶ 달리 본 연구결과는 동일 온도에서 나타내는 λ_m 은 EPC가 APC에 비해 큰 경향을 나타낸다. 이러한 차이는 APC와 EPC의 제조시에 사용

된 HPC의 MS의 차이로 인한 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 의 변화와 λ_m 이 비교되는 온도의 차이로부터 초래되는 것으로서 생각되어진다. 즉, MS의 증가에 의해 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 는 감소하며 λ_m 이 가시광영역에 존재하는 온도범위는 저온쪽으로 이동되므로 APC와 EPC가 고온영역에서 나타내는 결과와는 달리 저온영역에서 나타내는 λ_m 은 EPC가 APC에 크게 나타나는 것으로 생각되어진다 (Figure 10 (a) 참고).

Figure 10과 Table 2의 b/T_N 값들의 비교에 의해 알 수 있듯이, MS가 동일한 각 시료들이 동일온도에서 나타내는 λ_m 값과 각 시료들의 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 값은 CNPC > EPC > APC > HPC의 순으로 큰 경향을 나타낸다. 이러한 사실 및 셀룰로오스에 도입된 측쇄의 탄소수는 CNPC > EPC = APC > HPC 순으로 많은 사실로부터 판단할 때, MS가 동일한 각 시료들이 동일온도에서 나타내는 λ_m 은 주로 측쇄의 길이의 증가에 의한 D 의 증가로부터 초래되며 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 는 D 의 온도의존성 뿐만 아니라 측쇄의 화학구조의 차이로부터 초래되는 수소결합력, 쌍극자-쌍극자간의 결합력 등에 의해 지배되는 q 의 온도의존성에도 민감하게 의존하는 것으로 생각된다. 측쇄의 탄소수가 동일한 EPC와 APC들이 나타내는 λ_m 과 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 에 대한 본 연구결과 및 측쇄의 탄소수가 동일하더라도 CNPC가 (propionylxypropyl)cellulose에 비해 상온에서 나타내는 주쇄와 주쇄간의 거리는 짧은 사실도²¹ 이러한 예측을 지지한다.

Table 2에 나타낸 바와 같이 모든 시료들의 T_N 은 T_i 에 비해 대단히 높다. T_N 은 넓은 온도범위에서 Figure 10의 직선부분을 외삽하여 구하였기 때문에 T_N 값에는 다소 불확실성이 포함될 것으로 생각된다. 그러나 이들의 결과로부터 나선방향의 역전현상이 관찰되지 않는 것은 T_N 이 T_i 보다 높은 사실로부터 초래됨을 알 수 있었다. 상술한 바와 같이, cholesteric pitch의 온도의존성과 T_i 는 주쇄의 분자량, 측쇄의 길이 및 화학구조 뿐만 아니라 HPC유도체의 경우에는 MS에도 민감하게 의존한다. 따라서, HPC와 HPC유도체들의 경우에 있어서 T_N 이 관찰될까 아닐까 하는 것은 이들의 인자에 의해 지배되는 cholesteric pitch의 온도의존성과 T_i 에 의해 지배될 것으로 생각된다. 본 연구를 통하여 명백히 된 바와같이 HPC와 HPC유도체들은 MS의 증가에 의해 λ_m 은 증가하며

$d\lambda_m^{-1}/dT$ 는 감소한다. 따라서, MS를 더욱 더 증가시키거나 HPC-1 혹은 HPC-2에 APC, EPC와 CNPC보다 측쇄의 길이가 긴 측쇄를 도입시켜 T_i , λ_m 및 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 들을 조절함에 의해 HPC와 HPC 유도체들의 경우에 있어서도 치환도가 3인 셀룰로오스의 알킬에테르 유도체들이^{3,4} 나타내는 나선방향의 역전현상의 관찰이 가능할 것으로 생각된다. 이러한 관점에서 현재 연구를 진행중에 있다.

결 론

알칼리셀룰로오스를 PO와 반응시켜 DS와 MS가 조절된 두 종류의 HPC와 이들로부터 제조한 APC, EPC와 CNPC의 열 및 cholesteric 상의 특성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. HPC의 DS와 MS값은 NaOH, PO양 이외에 반응압력에 의해서도 조절이 가능하다.

2. 본 연구에서 제안한 수법에 의해 HPC에 존재하는 OH기를 완전히 봉쇄한 치환도가 3인 APC, EPC와 CNPC의 합성이 가능하다.

3. HPC의 DS, 특히 MS를 조절함에 의해 cholesteric pitch와 이의 온도성 및 액정상의 열적안정성 (T_g 와 T_i)의 조절이 가능하며, MS=4.9-5.4 그리고 DS=2.62-2.65인 시료들은 시판품의 HPC와 달리 상온에서 약 100-120 °C의 넓은 온도범위에서 cholesteric 상의 특유한 반사색깔을 나타낸다.

4. HPC, APC, EPC 그리고 CNPC가 나타내는 cholesteric 상의 열적안정성과 구조특성은 MS에 민감하게 의존하며 MS의 증가에 의해 T_g , T_i 는 낮아지고 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 는 작아지는 반면 동일온도에서 나타내는 λ_m 은 큰 경향을 나타낸다.

5. MS가 동일할 경우, HPC 자체와 APC, EPC 그리고 CNPC 들이 나타내는 T_g , T_i , λ_m 그리고 $d\lambda_m^{-1}/dT$ 등은 측쇄의 길이 뿐만 아니라 측쇄의 화학구조로부터 초래되는 극성의 차이에도 민감하게 의존한다.

6. HPC, APC, EPC와 CNPC의 모든 시료들의 T_N 이 T_i 보다 대단히 높기 때문에 이들의 시료들에 있어서는 나선방향의 역전현상이 관찰되지 않았다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 한국과학재단의

핵심전문 연구비(961-1102-018-2)에 의하여 수행된 연구의 일부로서 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Simamura, 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. T. Fukuda, A. Takada, and T. Miyamoto, "Cellulosic Polymers, Blends and Composites", ed. by R. D. Gilbert, chap. 3, p. 47, Hanser Verlag, Munich, 1994.
4. T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995).
5. Y.-D. Ma, *Polymer Science and Technology*, **8**, 555 (1997).
6. Y. P. Shibayev and I. V. Yekayeva, *Polym. Sci. U.S.S.R. (Engl. Transl.)*, **29**, 2914 (1987).
7. S. N. Bhadani and D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **99**, 29 (1983).
8. G. V. Laivins and D. G. Gray, *Polymer*, **26**, 2435 (1985).
9. G. V. Laivins, P. Sixou, and D. G. Gray *J. Appl. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **24**, 2779 (1986).
10. A. M. Ritcey and D. G. Gray, *Macromolecules*, **21**, 1251 (1988).
11. S.-L. Tseng, G. V. Laivins, and D. G. Gray, *Macromolecules*, **15**, 1262 (1982).
12. H. Steinmeier and P. Zugenmaier, *Carbohydr. Res.*, **173**, 75 (1988).
13. W. P. Pawlowski, R. D. Gilbert, R. E. Fornes, and S. T. Purrington, *J. Appl. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **25**, 2293 (1987).
14. I. Rusig, M. H. Godinho, L. Varichon, P. Sixou, J. Dedier, C. Filliatre, and A. F. Martins, *J. Appl. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **32**, 1907 (1994).
15. F. Guittard, T. Yamagishi, A. Cambon, and P. Sixou, *Macromolecules*, **27**, 6988 (1994).
16. T. Yamagishi, F. Guittard, M. H. Godinho, A. M. Martins, A. Cambon, and P. Sixou, *Polym. Bull.*, **32**, 47 (1994).
17. T. Yamagishi, Ph. D. dissertation, Kyoto University, 1989.
18. J. L. Lee, E. M. Pearce, and T. K. Kwei, *Macromolecules*, **30**, 8233 (1997).
19. J. L. Lee, E. M. Pearce, and T. K. Kwei, *Macromol.*

- Chem. Phys.*, **199**, 1033 (1998).
20. T. Yamagishi and P. Sixou, *Polymer*, **36**, 2315 (1995).
21. P. Wojciechowski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 837 (2000).
22. E. D. Klug, U. S. Patent 3,278,520 and 3,278,521 (1966).
23. T. Kondo and D. G. Gray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 417 (1992).
24. A. Tanaka, T. Fukuda, J. Watanabe, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **28**, 3394 (1995).
25. J. W. Mays, *Macromolecules*, **21**, 3179 (1988).
26. F. F.-L. Ho, R. R. Koher, and G. A. Ward, *Anal. Chem.*, **44**, 178 (1972).
27. K. Kimura, T. Shigemura, M. Kubo, and Y. Maru, *Makromol. Chem.*, **186**, 61 (1985).
28. (a) T. Sato, Y. Tsujii, M. Minoda, Y. Kita, and T. Miyamoto, *Makromol. Chem.*, **13**, 647 (1992). (b) T. Fukuda, T. Sato, and T. Miyamoto, *Seni-gakkashi*, **48**, 320 (1992).
29. D.-S. Lee and A. S. Perlin, *Carbohydr. Res.*, **106**, 1 (1982).
30. I. Rusig, J. Dedier, C. Filliatre, M. H. Godinho, L. Varichon, and P. Sixou, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **30**, 895 (1992).
31. G. Charlet and D. G. Gray, *Macromolecules*, **20**, 33 (1987).
32. (a) H. de Vries, *Acta Crystallogr.*, **4**, 219 (1951). (b) S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals", 2nd ed., chap. 4, p. 213, Chambridge Universtiy Press, 1992.
33. (a) J. Watanabe and T. Nagase, *Macromolecules*, **21**, 171 (1988). (b) A. Takada, T. Fukuda, T. Miyamoto, and J. Watanabe, *Cell. Chem. Technol.*, **24**, 693 (1990). (c) T. Yamagishi, T. Fukuda, T. Miyamoto, T. Ichizuka, and J. Watanabe, *Liq. Cryst.*, **7**, 155 (1990). (d) K. Sakajiri, S. Saeki, S. Kawauchi, and J. Watanabe, *Polym. J.*, **32**, 803 (2000).