

Hydroxypropyl Cellulose (HPC)를 이용하여 제조한 Cholesteric Gels : HPC와 가교제의 분자특성이 Cholesteric Pitch와 팽윤거동에 미치는 영향

김경희 · 정승용 · 마영대[†]

단국대학교 고분자공학과

(2001년 1월 16일 접수)

Cholesteric Gels from Hydroxypropyl Cellulose (HPC) : Effect of Molecular Characteristics of HPC and Crosslinking Agent on Cholesteric Pitch and Swelling Behavior

Kyung Hee Kim, Seung Yong Jeong, and Yung Dae Ma[†]

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

[†]e-mail : ydma@ns.dankook.ac.kr

(Received January 16, 2001)

요약: Hydroxypropyl cellulose (HPC)를 이용하여 제조한 메탄올의 유방성 용액에 두 종류의 aliphatic dicarboxylic acid chlorides (succinyl chloride와 suberoyl chloride)를 첨가하여 주형 시킵에 의해 cholesteric 질서를 지닌 가교필름들을 제조하였다. 가교필름의 cholesteric pitch의 온도의존성과 물과 메탄올중에서의 가교필름의 팽윤거동을 검토하였다. 필름들은 cholesteric 액정 상의 특징적인 지문조직을 나타내었으며 이들의 pitch는 HPC 자체와 동일하게 온도가 상승함에 따라 증가하였다. 그러나 모든 가교시료들은 주어진 온도하에서 HPC가 나타내는 pitch에 비해 대단히 크며 가교제의 농도 및 길이의 증가에 의해 증가하였다. 가교시료들은 두 용매중에서 이방성 팽윤을 나타냈다. 이방성 팽윤의 정도는 용매와 가교제의 종류에 다소 의존하나 검토된 가교제의 농도에는 거의 의존하지 않았다.

ABSTRACT: The crosslinked films retaining cholesteric liquid-crystalline order were prepared by casting the liquid crystalline solutions of hydroxypropyl cellulose (HPC) in methanol with the two kinds of aliphatic dicarboxylic acid chlorides (succinyl chloride and suberoyl chloride). The temperature dependence on the cholesteric pitch of the crosslinked films and the swelling behavior of the films in both water and methanol were investigated. The films displayed fingerprint patterns characteristic of cholesteric liquid-crystalline phase, and their pitches, as well as HPC itself, increased with temperature. However, the pitch of all crosslinked samples was much greater than that of HPC at the same temperature and increased with increasing concentration and chain length of the crosslinker. The crosslinked samples exhibited an anisotropic swelling in both solvents. The degree of anisotropy slightly depended on the solvent and crosslinker species, but hardly on the crosslinker concentration investigated.

Keywords: hydroxypropyl cellulose, dicarboxylic acid chlorides, crosslinking, cholesteric liquid-crystalline order, anisotropic swelling.

서 론

최근 합성고분자와¹⁻⁸ 반합성고분자인 hydroxypropyl cellulose (HPC)와⁹⁻¹⁸ hydroxypropyl chitosan (HPCTO)들로부터¹⁹ cholesteric 구조를 가교에 의해 고정화시킨 가교젤에 관한 기초연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구의 주된 목적은 cholesteric 액정막이 나타내는 용매에 대한 취약성, 기계적 강도, 규격안정성 등을 보완함과 동시에 cholesteric pitch를 조절하여 광확필터, 광정보, 안료와 래커, 분리막 등의 소재로서 활용하고자 함에 있다고 할 수 있다.

Cholesteric 액정구조를 형성하는 고분자를 제조하기 위하여는 chirality를 지닌 분자를 분자쇄중에 화학적 결합에 의해 도입시키는 것이 필요하다.¹⁻⁸ 그러나 대부분의 경우, chirality를 지닌 물질은 고가일 뿐만 아니라 chiral 성분을 지닌 유도체들을 제조하여 이를 분자쇄중에 도입하는 것은 일반적으로 용이하지 않다. 한편, 셀룰로오스, 키틴, 키토산 등과 같은 다당류는 천연에서 풍부히 생산되고 있을 뿐만 아니라 분자쇄 자체가 chirality를 지니고 있기 때문에 이들 및 이들의 유도체들의 대부분은 유방성 (lyotropic) 및 열방성 (thermotropic)의 cholesteric 상을 형성한다.²⁰ 따라서, 이들의 다당류들은 cholesteric 겔을 제조하는데 있어서 대단히 유용한 소재들이라고 할 수 있다.

현재까지 보고되어온 다당류로부터 제조한 cholesteric 겔에 관한 연구는 HPCTO를 이용한 경우를 제외하고는 모두가 HPC와 이의 유도체들로부터 제조한 겔들에 관한 것들이다. 이에 대한 주된 요인은 HPC가 시판되고 있을 뿐만 아니라 HPC를 재차 화학개질함에 의해 새로운 액정 및 가교 특성을 지닌 물질들의 제조가 용이함에 있다고 할 수 있다. 이러한 이유로 인하여 HPC를 중심으로 하여 cholesteric 겔을 제조하는 각종의 수법들이 제안되어 왔으며, 이들의 방법은 두 가지로 대별된다. 첫번째로는 유방성 액정계를 이용하는 방법으로써, 액정계에 γ 선을⁹ 조사하거나 가교제를 혼합하여 열¹³⁻¹⁸ 혹은 UV 조사에¹⁰ 의해 가교시키는 방법이다. 두번째로는 열방성 액정계를 이용하는 방법으로써, HPC에 가교가 가능한 관능기를 도입시킨 HPC의 acrylic acid 에스테르가

나타내는 액정구조를 UV 조사에 의해 가교시키는 방법이다.¹¹ 이들과는 달리 HPC에 idopentane과 diidohexane을 첨가하여 HPC의 열 및 구조 특성을 달리함과 동시에 cholesteric 겔을 제조하는 수법도 제안되었다.¹² 이들의 방법 중, 유방성 액정계에 가교제를 첨가하여 cholesteric 겔을 제조하는 방법은 HPC에 가교가 가능한 관능기의 도입 및 고가의 장비없이도 용이하게 필름상태의 cholesteric 겔의 제조가 가능하므로 가장 널리 이용되고 있다.¹³⁻¹⁸ 그러나 이 방법에 의해 cholesteric 겔을 제조하기 위하여 cholesteric 상을 형성하는 용매의 종류와 농도 그리고 유방성 액정계에서 가교가 가능한 가교제를 선정하는 것이 요구될 뿐만 아니라^{14,21} 용매와 가교제는 다음의 조건을 갖추는 것이 바람직스럽다.¹⁶ 1) 용매는 용해력이 높아 가능한 단시간내에 잘 배향된 cholesteric 상을 형성함과 동시에 용액으로부터 필름의 제조가 용이한 성질을 지닐 것. 2) 가교제가 포함된 유방성 액정계로부터 필름의 제조시에 발생하는 band와 주름조직을 완화시켜 cholesteric 구조를 지닌 가교 겔을 제조하기 위하여 가교반응은 너무 빨리 일어나지 않을 것. 이러한 제인자들을 고려하여 HPC로부터 구조특성을 달리하는 cholesteric 겔을 제조하기 위하여 용매로는 물 혹은 메탄올 그리고 가교제로는 HCl를 촉매로 하는 glyoxal (GX) 혹은 glutaraldehyde (GA) 등이 널리 이용되고 있다.¹⁵⁻¹⁸

상술한 바와 같이, 현재까지 보고되어온 HPC로부터 제조한 cholesteric 겔에 관한 연구는 모두 시판품의 HPC를 이용한 것들로서, 이들의 연구에는 HPC의 분자특성, 즉 hydroxypropyl기의 치환도 (degree of substitution, DS)와 몰치환도 (molar substitution, MS) 뿐만 아니라 HPC 자체와 HPC로부터 제조한 cholesteric 겔의 열 및 액정특성이 비교, 검토되어 있지 않다. 따라서, 이들의 연구들로부터는 HPC의 DS와 MS 그리고 가교가 열 및 액정구조 특성에 미치는 영향에 대한 정보를 얻을 수 없다. 한편, 가교제로 널리 이용되고 있는 GX와 GA는 가교반응속도가 빠를 뿐만 아니라 가교반응기구도 상이하여 동일한 반응조건하에서도 이들이 가교반응에 참여하는 정도는 판이하다.^{17,22} 따라서, 이들의 가교제는 잘 배향된 cholesteric 겔의 제조 및 가교제의 화학구조가 cholesteric 겔의 구조특성에 미치는 영향에 대

한 정보를 획득하기에는 반드시 바람직스러운 가교제라고는 할 수 없다.

최근 본 연구자들은 HPC가 나타내는 열방성 cholesteric 상의 열적 안정성과 pitch의 온도의존성은 DS와 MS에 민감하게 의존하는 사실²³ 및 aliphatic carboxylic acid chloride (AC)는 촉매의 첨가없이도 통상의 유기용매중에서 HPC와 서서히 가교반응을 일으킴을 알아냈다.²⁴ 이러한 사실들을 고려할 때, HPC의 DS와 MS 그리고 AC의 농도와 길이 등을 조절함에 의해 cholesteric 구조, 열적 안정성 및 팽윤특성 등을 달리하는 가교겔의 제조가 가능할 뿐만 아니라 DS와 MS 그리고 가교제의 길이가 이들의 인자에 미치는 영향에 대한 정보의 획득이 가능하리라 기대된다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 시판품과 DS와 MS를 달리하는 HPC를 이용하여 HPC/CH₃OH/AC계로부터 제조한 액정질서를 지닌 crosslinked HPC films (HPC-Gs)의 구조특성 및 팽윤거동을 가교제의 길이와 농도와의 관련하에서 검토하였다.

실 험

시약 및 재료. HPC-Gs의 제조에는 중합도가 210인 셀룰로오스 (Asahi사)를 이용하여 제조한 MS=4.9 그리고 DS=2.62인 HPC를 이용하였다. 이 시료의 정제법 및 MS와 DS의 결정법에 관하여는 전보에 상세히 기술하였다.²³ 가교제로는 길이를 달리하는 두 종류의 AC, 즉 succinyl chloride와 suberoyl chloride (Tokyo Kasei사 제품)를 추가 정제없이 그대로 사용하였다.

분석. 생성물은 FT-IR (Perkin-Elmer, Spectrum GX) 스펙트럼에 의해 확인하였다. HPC는 클로로포름 용액을 KBr plate에 도포, 건조하여 얻은 필름 그리고 HPC-Gs는 KBr pellet를 이용하여 IR 스펙트럼을 얻었다. 액정의 형성능, 구조특성 및 열적 안정성은 hot stage (Mettler, FT-82)와 온도조절기 (FP-80)를 장착시킨 편광현미경의 관찰에 의해 검토하였다. Cholesteric 상의 나선방향은 circular dichroism (CD; JASCO Model J-700)의 스펙트럼에 의해 검토하였다. 시료의 선택반사의 파장이 가시광영역에 존재할 경우에는 CD 측정에 의해

cholesteric pitch (p)를 검토하였다.²³ 한편, p 가 약 1 μm 이상인 시료인 경우에는 편광현미경에 의해 관찰되는 지문 (fingerprint) 조직의 명암선의 간격을 측정함에 의해 pitch를 결정하였다.²⁵

HPC-Gs의 제조. HPC-Gs는 유방성 액정계에 촉매없이 AC만을 첨가하여 HPC와 반응시켜 제조하였다. HPC에 대한 용해능, 유방성 액정계에 AC를 혼합시킬 경우에 발생하는 기포의 제거 및 필름제조의 용이성 등을 고려하여 HPC와 CH₃OH의 중량비가 7:3인 유방성 액정계를 이용하여 HPC-Gs를 제조하였다. HPC/CH₃OH용액을 상온에서 약 3주간 방치시켜 액정상을 충분히 배향시켰다. 이 용액에 AC를 첨가하여 유리봉으로 약 10분간 교반시켜 얻은 용액을 원심분리기 (2400 rpm)를 이용하여 약 1시간 동안 회전시킴에 의해 용액중의 기포를 제거하였다. 적당량의 용액을 편광현미경 관찰용의 유리판 위에 올려놓은 다음 덮개유리를 씌워 필름상태로 하였다. 필름의 두께는 유리판의 양끝을 얇은 필름을 감아서 조절하였다. 필름제조시에 발생하는 band와 주름조직들을 완화시키기 위하여¹⁶ 필름을 메탄올 증기로서 포화된 상온하의 데시케이터중에 방치시켜 일정 시간 동안 가교반응을 행한 후, 시료가 담긴 유리판을 약 30분간 상온의 물에 침적시켜 유리판과 가교필름을 분리하였다. 분리한 가교필름을 재차 상온의 물에 24시간 동안 침적시켜 회수한 가교필름을 감압하 60 °C에서 48시간 건조시켰다.

팽윤도 측정. 두께가 340 μm 그리고 길이 및 폭은 1 cm인 가교필름을 25 °C의 물 혹은 메탄올에 일정 시간 동안 침적시켜 회수한 가교필름 표면의 용매를 마른종이로 제거한 후 필름의 두께, 길이, 폭, 무게 등을 측정하여 하기의 식들로 정의되는 팽윤비들을 결정하였다.

$$\Delta S(\%) = \left(\frac{L - L_0}{L_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\Delta W(\%) = \left(\frac{W - W_0}{W_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

여기서 L 과 L_0 는 각각 용매에 침적시켜 평형에 도달된 가교겔과 건조겔의 두께, 폭 혹은 길이를 나타

낸다. 이하의 기술에 있어서 길이, 폭, 두께방향으로의 ΔS 를 각각 ΔS_L , ΔS_w 와 ΔS_T 로 나타내기로 한다. W 와 W_0 는 각각 침적시킨 가교겔과 건조겔의 무게를 나타낸다. ΔS 는 travelling micrometer에 의해 두께, 폭 및 길이를 측정하여 결정하였다. 측정중의 용매의 증발로 인한 실험오차, 특히 두께방향으로의 실험오차를 최소화하기 위하여 두께, 길이 혹은 폭의 순으로 측정하였으며 두께의 경우는 5개의 장소 그리고 길이 혹은 폭의 경우는 3개의 장소에서 측정하여 평균값을 취하였다. ΔW 는 침적전후의 가교겔의 무게를 측정하여 결정 하였다.

결과 및 고찰

FT-IR에 의한 HPC-Gs의 확인. HPC와 AC간의 가교반응속도를 검토하기 위하여 HPC/CH₃OH (70 wt%)용액에 HPC 1g당, 즉 HPC에 존재하는 OH기의 6.6×10^{-3} mol에 14×10^{-4} mol의 succinyl chloride를 첨가하여 상온하에서 120, 240 그리고 500시간 동안 가교반응을 행하였다. 반응이 종료된 후 시료들을 물에 침적시킨 결과, 120과 240시간 동안 가교반응을 시킨 시료들의 일부는 물에 용해되는 반면 가교반응을 500시간으로 하여 제조한 시료는 물에 용해되는 부분이 없으며 팽윤현상만을 나타냈다. HPC의 IR스펙트럼을 Figure 1(a)에 나타냈다. 한편, 반응시간을 120, 240 그리고 500시간으로 하여 회수한 물에 불용성분, 즉 HPC-Gs의 IR스펙트라를 Figure 1(b)에 나타냈다. 반응시간을 700시간으로 하여 제조한 HPC-Gs는 반응시간을 500시간으로 하여 제조한 시료와 동일한 IR스펙트라를 나타냈다. HPC와 달리 반응시간을 길게 하여 제조한 가교물질일수록 OH (3500 cm^{-1} 부근)의 흡수강도는 감소하는 반면 C=O (1720 cm^{-1} 부근)의 흡수강도는 증가한다. 이러한 사실들로부터 반응시간을 120과 240시간으로 할 경우에는 미가교의 상태로 남아있는 HPC가 존재할 뿐만 아니라 HPC-Gs의 가교밀도도 반응시간을 500시간으로 하여 제조한 HPC-G에 비해 낮음을 알 수 있었다. 한편, 반응시간을 500과 700시간으로 하여 제조한 HPC-Gs의 IR스펙트라가 동일한 사실로부터 반응시간이 약 500시간이 경과되면 가교제는 모두 가교반응에 참여하며 가교반응을

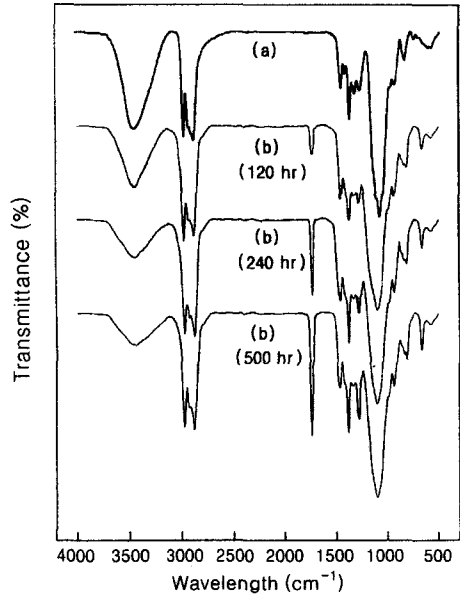


Figure 1. FT-IR spectra of (a) HPC and (b) HPC-Gs crosslinked by succinyl chloride (14×10^{-4} mol/HPC-1 g) at room temperature for crosslinking time indicated in the figure (see text for details).

500시간으로 하여 제조한 시료중에 OH의 흡수가 관찰되는 것은 HPC에 존재하는 OH의 물수에 비해 첨가한 가교제의 물수가 적은 사실로부터 초래되는 것임을 알 수 있었다. 키토산/acetic acid/H₂O계에서 GA가 GX에 비해 가교반응은 대단히 빠르며,²² 상온하에서의 HPC/H₂O/HCl/GX계와²⁴ HPCTO/CH₃OH/HCl/GX계의¹⁹ 가교반응이 120시간 이내에 종결되는 사실들을 고려할 때, Figure 1의 결과는 AC의 가교반응은 산을 촉매로 하는 dialdehyde의 가교반응에 비해 대단히 서서히 진행됨을 시사한다. 따라서, AC는 dialdehyde와 달리 촉매의 첨가없이도 가교가 가능할 뿐만 아니라 필름제조시에 발생될 수 있는 주름 및 band 조직들이 완화된 HPC-Gs를 제조하는데 있어서 dialdehyde 비해 유용한 가교제라고 할 수 있다.

본 연구에서는 가교반응시간을 500시간으로 일정하게 하고 HPC에 대한 AC의 양을 달리하여 제조한 가교필름들의 열 및 팽윤특성을 검토하였다. 각종의 HPC-Gs의 제조조건을 Table 1에 종합하여 나타냈다. 이하의 기술에 있어서 가교겔들을 HPC-4GN과

Table 1. Preparative Conditions for HPC-Gs and Their Thermal Properties

sample code	10 ⁴ [AC]/HPC ^a (mol/g)	T _i ^b (°C)	cholesteric pitch (μm) ^b		
			25 °C	60 °C	120 °C
HPC/CH ₃ OH/succinyl chloride system					
HPC-4G1	1.5	149	5.0±0.6	5.4±0.5	6.0±0.9
HPC-4G2	4.0	152	6.3±0.5	6.9±0.5	7.5±0.9
HPC-4G3	8.0	160	7.8±0.7	8.5±0.9	9.3±1.5
HPC-4G4	14.0	167	9.6±1.6	10.8±1.5	11.6±1.8
HPC/CH ₃ OH/suberoyl chloride system					
HPC-8G1	1.5	147	6.9±0.5	7.5±0.5	8.4±1.0
HPC-8G2	4.0	150	8.5±0.7	9.2±1.5	10.5±1.2
HPC-8G3	8.0	154	10.5±1.4	11.9±1.8	12.8±2.2
HPC-8G4	14.0	158	12.2±1.5	13.4±2.3	14.8±2.7

^a The concentration of succinyl chloride or suberoyl chloride.

^b By optical microscopy.

HPC-8GN으로 나타내기로 한다. 예를 들어, HPC-4G1과 HPC-8G1은 각각 succinyl chloride와 suberoyl chloride의 농도를 1.5×10⁻⁴ mol로 하여 제조한 가교필름을 나타낸다 (Table 1참고).

Figure 2에 HPC-4GN과 HPC-8GN의 IR스펙트라를 나타냈다. HPC에 대한 AC의 양을 증가시켜 제조한 젤일수록 OH기에 기인되는 흡수강도는 감소하는 반면 C=O에 기인되는 흡수강도는 증가하는 사실로부터 가교도가 조절된 가교필름이 제조되었음을 확인할 수 있었다. 또한 가교제의 농도를 동일하게 하여 제조한 HPC-4GN과 HPC-8GN의 OH와 C=O 피크의 최대강도의 비가 약 ±3% 이내로 일치하는 사실로부터 가교제의 길이에 관계없이 가교가 거의 같은 정도로 진행되었음을 알 수 있었다. 한편, Figure 2의 IR스펙트라들로부터 판단할 때, 본 연구에서 제조한 HPC-Gs는 Figure 3에 나타난 바와 같은 구조를 갖는 가교물질일 것으로 생각된다.

HPC의 열방성 및 유방성 액정특성. 시판품의 HPC가 160-210 °C의 온도범위에 열방성 cholesteric 상을 형성하는 사실과²⁶ 달리 본 연구에서 사용한 HPC는 상온에 145 °C의 넓은 온도범위에서 열방성 cholesteric 상을 형성하며 상온에서 약 120 °C 온도범위에서 cholesteric 상의 특유한 반사색깔을 나타낸다.²³ Figure 4에 나타난 HPC의 CD스펙트라로부터 알 수 있듯이, 상온에서 약 120 °C의 온도범위내의 모든 스펙트라는 음의 피크를 나타내며 CD의 최

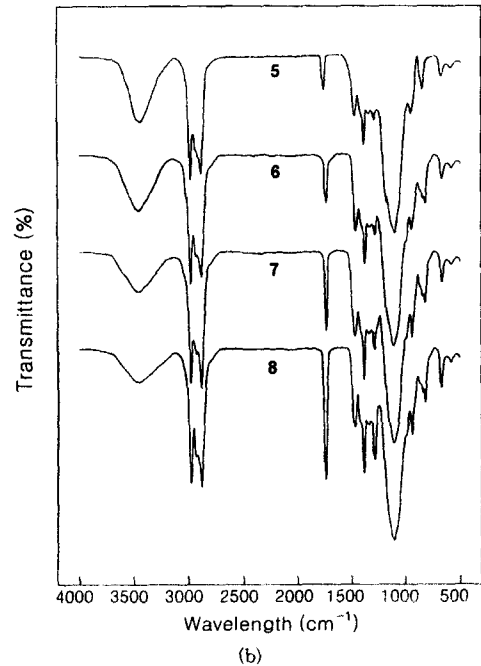
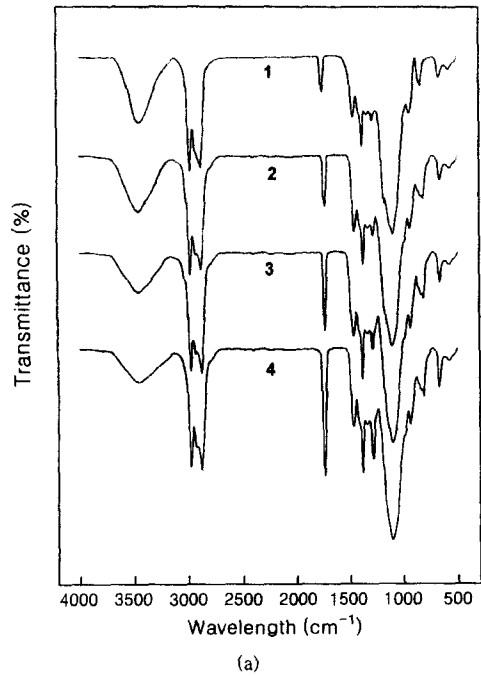


Figure 2. FT-IR spectra of (a) HPC-4GN and (b) HPC-8GN. (a) 1, HPC-4G1; 2, HPC-4G2; 3, HPC-4G3; 4, HPC-4G4. (b) 5, HPC-8G1; 6, HPC-8G2; 7, HPC-8G3; 8, HPC-8G4.

변형된 focal conic 조직을 형성하나 HPC와는 달리 cholesteric 상의 특유한 반사색깔을 나타내지 않았다. 용매의 개입에 의해 HPC의 p 가 증가하는 사실과^{25,33} p 가 약 $1 \mu\text{m}$ 이상이면 지문조직이 관찰되는 사실을 고려할 때, (b)는 p 가 약 $0.51\text{--}1 \mu\text{m}$ 범위에 속하는 cholesteric 상이 나타내는 액정조직인 것으로 생각된다 (MS가 3.6-3.8 정도로 추정되는 Hercules사의 HPC-L 시료를 이용한 HPC/CH₃OH (70 wt%) 용액이 21 °C에서 나타내는 p 는 약 $0.41 \mu\text{m}$ 정도로서 용액은 cholesteric 상의 특유한 반사색깔을 나타내는 것으로 보고되어 있다.²⁵ 온도, 고분자의 농도 그리고 용매가 동일하더라도 HPC의 유방성 액정상이 나타내는 p 는 HPC의 MS가 증가함에 따라 증가하는 사실을³⁴ 고려할 때, HPC/CH₃OH (70 wt%) 용액이 상온 부근에서 나타내는 p 에 대한 종래의 결과와²⁵ 본 연구결과와의 차이는 사용한 HPC의 MS의 차이로부터 초래되는 것으로 생각된다).

HPC-Gs의 열적 특성. HPC-Gs를 특정온도에 약 3개월간 방치시켜 관찰되는 액정조직들의 예를 Figure 6의 (a)-(f)에 나타냈다. 가교제의 농도와 숙성 온도에 따라 다소 차이는 있으나 모든 HPC-Gs의 약 50%가 25-120 °C의 온도범위에서 Figure 6에 나타난 바와 같은 지문조직을 나타냈다. 지문조직의 명암선의 간격은 p 의 1/2에 해당된다.²⁵ HPC-Gs가 25, 60 그리고 120 °C에서 나타내는 p 값과 편광현미경의 관찰에 의해 HPC-Gs의 복굴절의 강도가 사라지는 온도 (T_i)를 결정하여 Table 1에 종합하여 나타냈다.

MS가 약 3-4.25 정도로 추정되는 시판품의 HPC를 이용하여 용매와 가교제의 종류 및 농도를 달리하여 제조한 cholesteric 겔들이 상온하에서 나타내는 λ_m 은 약 220-540 nm 정도인 것으로 보고되어 있다.^{9,11,12,14-17} 이들의 λ_m 값은 본 연구에서 사용한 HPC가 25-60 °C의 온도범위에서 나타내는 λ_m 값에 비해 작거나 같은 정도인 반면 HPC-Gs가 25 °C에서 나타내는 p 값 ($5\text{--}12 \mu\text{m}$)에 비해 대단히 작다 (Figure 4와 Table 1 참고). 이러한 결과들은 cholesteric 겔의 p 의 크기는 용매와 가교제의 종류 및 농도 등의 인자보다는 HPC의 MS 값에 민감하게 의존함을 시사한다.

HPC와 달리 HPC-Gs의 p 는 온도뿐만 아니라 가교제의 종류와 농도에도 의존한다 (Table 1 참고). p 와 pseudonematic 층간의 거리 (D) 그리고 층간의 비틀림각 (q)간에는 $p=2\pi D/q$ 의 관계가 성립한다. 따라서, 동일한 온도에서 HPC, HPC-4GN 그리고 HPC-8GN 들이 나타내는 p 의 차이는 가교밀도와 가교제의 길이의 차이로 인한 D 와 q 의 차이로부터 초래되는 것이라고 할 수 있다.

상온하에서의 HPC의 분자직경은 약 10 Å인 사실³⁴⁻³⁶ 및 본 연구에서 사용한 HPC가 25 °C에서 나타내는 p 가 약 300 nm임을 고려할 때, 1 pitch당 약 300개의 HPC 분자가 pseudonematic 층을 형성하고 있는 것으로 추정된다. 한편, HPC의 알킬에스테르 유도체들이 상온에서 나타내는 주쇄와 주쇄간의 거리는 측쇄의 탄소수가 1개 증가함에 따라 약 0.8 Å이 증가하는 것으로 보고되어 있다.^{35,36} 따라서, 가교밀도에 무관하게 q 가 일정하다고 가정할 경우, 25 °C에서 HPC-4GN의 p 는 약 400 nm 그리고 HPC-8GN의 p 는 약 500 nm 정도일 것으로 추정된다. 그러나 이와 같이 평가된 p 값들은 HPC-4GN과 HPC-8GN이 25 °C에서 나타내는 p 값들에 비해 약 1/13-1/24 정도로서 대단히 작다 (Table 1 참고). 이러한 사실은 25 °C에서 뿐만 아니라 60 °C 그리고 120 °C에서 나타내는 p 가 HPC에 비해 HPC-Gs가 대단히 큰 사실에 대한 주된 요인은 가교에 의한 D 의 증가에 있는 것이 아니고 q 의 감소에 있는 것을 의미하며 가교밀도가 증가할수록 p 가 증가하는 사실은 가교밀도가 증가할수록 q 가 감소되는 사실로부터 초래됨을 시사한다. 한편, 가교제의 농도를 동일하게 하여 제조한 HPC-4GN과 HPC-8GN이 동일한 온도에서 나타내는 p 는 HPC-8GN이 HPC-4GN에 비해 약 1.35배가 큰 사실은 가교제의 길이의 차이로 인한 q 의 차이보다는 주로 D 의 차이로부터 초래되는 것으로 생각된다. 가교에 의한 q 의 변화를 무시하여 25 °C에서 추정되는 p 값이 HPC-8GN이 HPC-4GN에 비해 약 1.25배가 큰 사실도 이러한 예측을 지지한다.

HPC-Gs가 25-120 °C 사이에서 나타내는 p 의 증가율은 동일한 온도범위에서 HPC가 나타내는 p 의 증가율에 비해 대단히 작으며 약 1/3정도에 지나지 않는다 (Figure 4와 Table 1 참고). 이러한 현상은

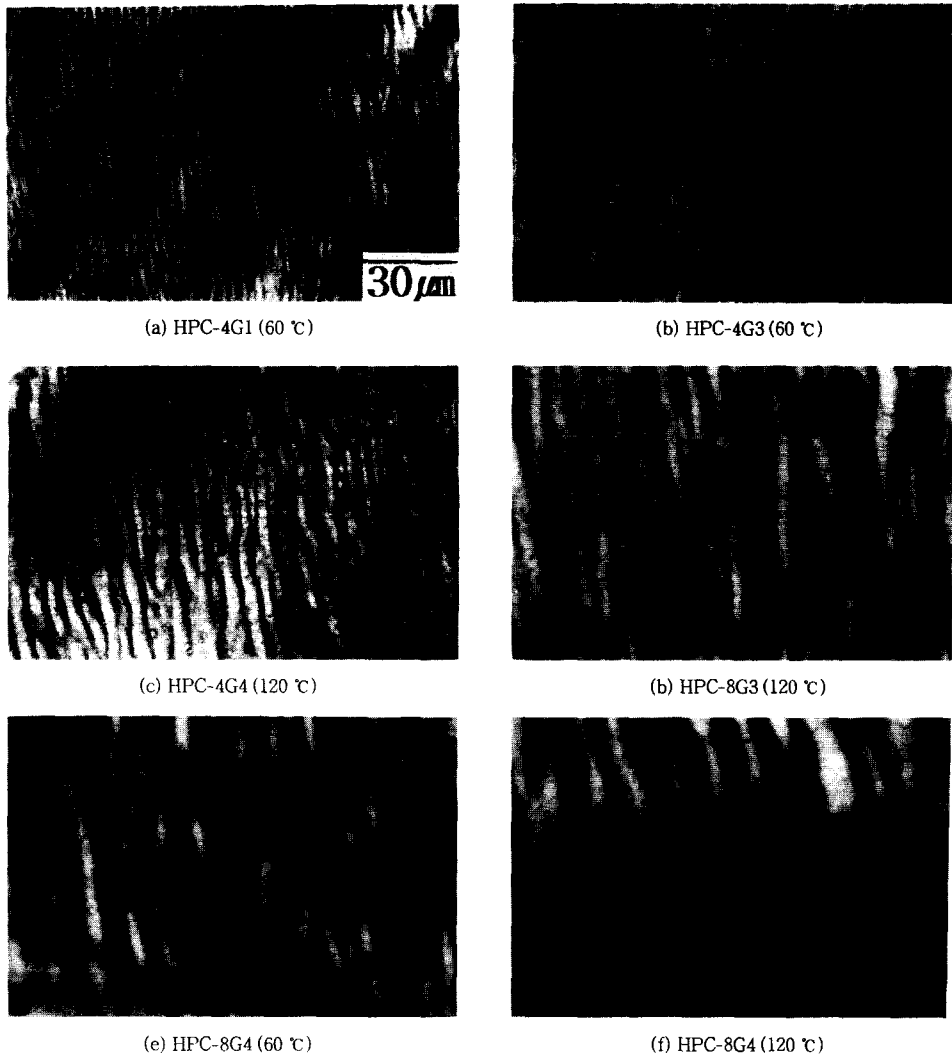


Figure 6. Optical microscopic textures of HPC-4GN and HPC-8GN at each temperature.

cholesteric 겔들에 있어서 흔히 관찰되는 현상으로서^{7,8,11,12} pseudonematic 층간의 가교로 인하여 각 pseudonematic 층에 존재하는 chiral 분자들간의 상호작용에 의해 지배되는 q 는 온도에 무관하게 거의 일정하게 되며 단순히 가교필름의 열팽창으로 인한 D 의 증가로부터 초래되는 것으로서 생각된다.^{7,8} Cholesteric 겔이 나타내는 온도상승에 의한 p 의 증가율은 가교제의 농도 및 종류, 가교반응의 온도, 주쇄의 구조 등의 복잡한 인자들에 의해 지배되는 것으로 생각된다.^{7,8,12,19} HPC-Gs가 25-120 °C 사이에서

나타내는 p 의 증가율은 약 20%로서 거의 동일하다. 이러한 사실은 pitch 방향으로의 열팽창의 정도는 가교제의 길이와 농도에는 민감하게 의존하지 않음을 시사하나, 이 문제에 대한 보다 명확한 해답을 얻기 위해서는 가교제의 종류와 농도를 달리하여 제조한 cholesteric 겔들을 이용하여 D 와 q 의 온도의존성에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

HPC-Gs의 T_i 는 HPC자체의 T_i 에 비해 높으며 가교밀도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타낸다 (Table1 참고). 이러한 결과는 HPC의 acrylic acid

ester로부터 제조한 cholesteric 겔이¹¹ 나타내는 현상과 유사하며 가교에 의해 액정상의 열적 안전성이 증가됨을 의미한다. HPC-Gs의 T_i 는 가교밀도뿐만 아니라 가교제의 종류에도 의존하며 가교제의 농도가 동일하더라도 T_i 는 HPC-4G가 HPC-8G에 비해 다소 높은 경향을 나타낸다. 이러한 결과는 HPC 유도체들의 T_i 는 치환기의 길이가 길어질수록 낮아지는 현상과 유사하며^{37,38} 가교제의 길이가 긴 경우가 보다 큰 가소제의 역할을 하는 사실로부터 초래되는 것으로서 생각된다.

HPC-Gs의 팽윤특성. Figure 7에 HPC-4GN을 물과 메탄올에 침적시켜 측정된 ΔW 와 팽윤시간과의 관계를 나타냈다. 팽윤시간이 약 80시간 이상이 되면 모든 시료들의 팽윤은 평형에 도달됨을 알 수 있다. HPC-8GN도 동일한 현상을 나타냈다. 가교겔들이 평형상태에서 나타내는 ΔW 와 ΔS 값들을 Table 2에 종합하여 나타냈다. ΔS 값들을 이용하여 하기의 식에 의해 계산되는 체적팽윤비(ΔV)값도 Table 2에 함께 나타냈다.

$$\Delta V(\%) = (V - V_0)/V_0 \times 100 \quad (3)$$

여기서 V 와 V_0 는 각각 평형상태에서의 가교겔의 체적과 건조겔의 체적을 나타낸다. Table 2에 나타낸 HPC-4GN과 HPC-8GN의 ΔW 와 ΔV 값을 가교제의 농도의 함수로서 각각 Figure 8에 나타냈다. ΔW 와 ΔV 값은 사용한 가교제 및 용매의 종류에 의존하며 가교제의 농도가 증가할수록 감소하여 가교제의 농도가 약 14×10^{-4} mol/g이 되면 거의 일정치에 도달되는 경향을 나타낸다.

가교밀도가 증가하면 가교겔의 밀도가 증가할 것으로 예상된다. 건조겔의 밀도 $\rho_g = W_0/V_0$ 는 W_0 와 V_0 값에 의해 평가할 수 있다. 한편, 가교겔과 용매의 혼합으로 인한 체적변화가 무시될 경우, 즉 $(V - V_0)$ 는 겔내부로 침투한 용매의 체적으로 가정할 경우에는 ρ_g 는 하기의 식에 의해서도 평가가 가능하다.

$$\rho_g = \frac{\Delta V_i}{\Delta W_i} \rho_i \quad (i=1, 2) \quad (4)$$

여기서 ρ_1 과 ρ_2 는 각각 순수한 물과 메탄올의 밀도를

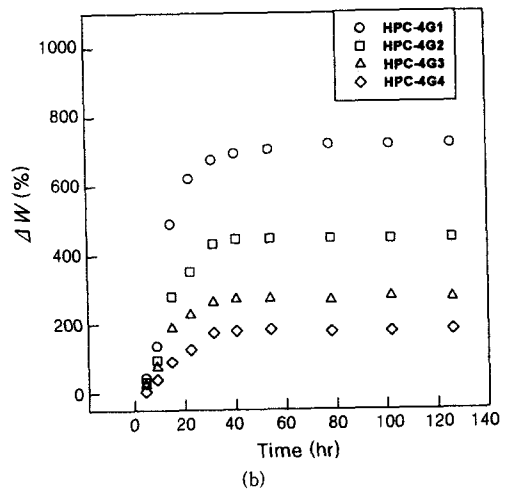
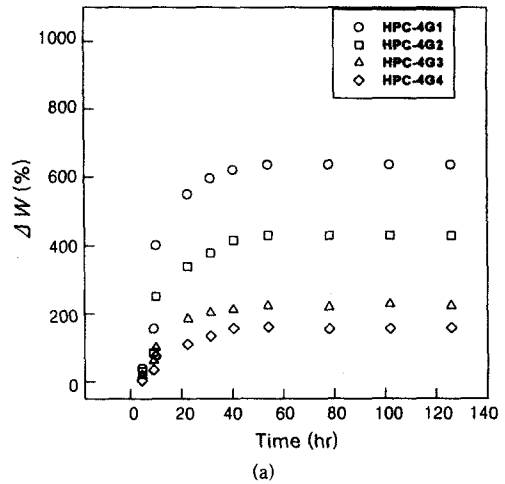


Figure 7. Weight swelling ratio, ΔW , for HPC-4GN as a function of swelling time at 25 °C. (a) in methanol and (b) in water.

나타낸다. 이하의 기술에 있어서 아래첨자 1과 2는 각각 물과 메탄올에 대응되는 양을 나타내기로 한다. 한편, 식 (4)에 의해 용매의 종류에 따른 체적팽윤비의 비($\Delta V_2/\Delta V_1$)와 중량팽윤비의 비($\Delta W_2/\Delta W_1$)간에는 하기의 관계식이 성립한다.

$$\frac{\Delta V_1}{\Delta V_2} = \frac{\Delta W_1/\rho_1}{\Delta W_2/\rho_2} = \frac{(N_1 M_1)/\rho_1}{(N_2 M_2)/\rho_2} = \left(\frac{N_1}{N_2}\right) \left(\frac{V_1}{V_2}\right) \quad (5)$$

Table 2. Summary of the Swelling Experiments for HPC-4GN and HPC-8GN at 25 °C

sample code	ΔS_W (%)	ΔS_L (%)	ΔS_T (%)	ΔV (%)	ΔW (%)	ρ_g (g/cm ³)
HPC-4GN/CH ₃ OH system						
HPC-4G1	93±5	92±5	186±14	960	634	1.19
HPC-4G2	72±4	72±4	138±10	604	386	1.23
HPC-4G3	53±3	53±3	103±7	375	225	1.31
HPC-4G4	45±3	45±3	86±7	291	151	1.51
HPC-4GN/H ₂ O system						
HPC-4G1	87±2	87±2	171±4	848	716	1.18
HPC-4G2	69±1	69±1	127±2	548	445	1.23
HPC-4G3	52±1	52±1	95±2	351	271	1.30
HPC-4G4	44±1	44±1	80±2	273	179	1.52
HPC-8GN/CH ₃ OH system						
HPC-8G1	121±7	121±7	256±20	1639	1092	1.18
HPC-8G2	95±5	95±5	200±16	1041	676	1.21
HPC-8G3	76±4	76±4	156±10	693	429	1.27
HPC-8G4	67±3	68±4	141±8	576	312	1.45
HPC-8GN/H ₂ O system						
HPC-8G1	104±3	104±3	202±6	1157	977	1.18
HPC-8G2	83±2	83±3	160±3	771	633	1.22
HPC-8G3	67±2	67±3	128±3	536	418	1.28
HPC-8G4	62±1	61±2	115±3	461	318	1.45

여기서 M_i 는 용매의 분자량을 나타낸다. 그리고 $N_i = (W_i - W_0)/M_i$ 과 $V_i = M_i/\rho_i$ 는 각각 젤내부로 침투한 용매의 몰수와 순수한 용매의 몰체적을 나타낸다.

Table 2의 ΔW 와 ΔV 값과 25 °C에서의 용매의 밀도값 $\rho_1 = 1 \text{ g/cm}^3$ 와 $\rho_2 = 0.786 \text{ g/cm}^3$ 을 이용하여 식 (4)에 의해 계산된 ρ_g 값들을 Table 2의 마지막 란에 나타냈다. $\rho_g = W_0/V_0$ 의 관계를 이용하여 계산되는 ρ_g 값은 Table 2에 나타낸 ρ_g 값들과 소수점이하 2자리까지 거의 일치하는 것으로 나타났다. 이러한 사실은 식 (4)의 유도시에 적용된 가정이 타당함을 시사한다. 각 가교필름의 ρ_g 값은 사용한 용매의 종류에 무관하게 거의 동일하나 가교제의 농도를 동일하게 하여 제조한 젤이라도 HPC-4GN이 HPC-8GN의 ρ_g 값에 비해 다소 큰 경향을 나타낸다. 후자의 결과는 사용한 가교제의 길이의 차이로부터 초래되는 것으로서 생각된다 (Figure 3참고). 한편, HPC-4GN과 HPC-8GN의 ρ_g 값은 1.18-1.52 g/cm³ 범위에 있으며 가교제의 농도가 증가할수록 증가하는 경

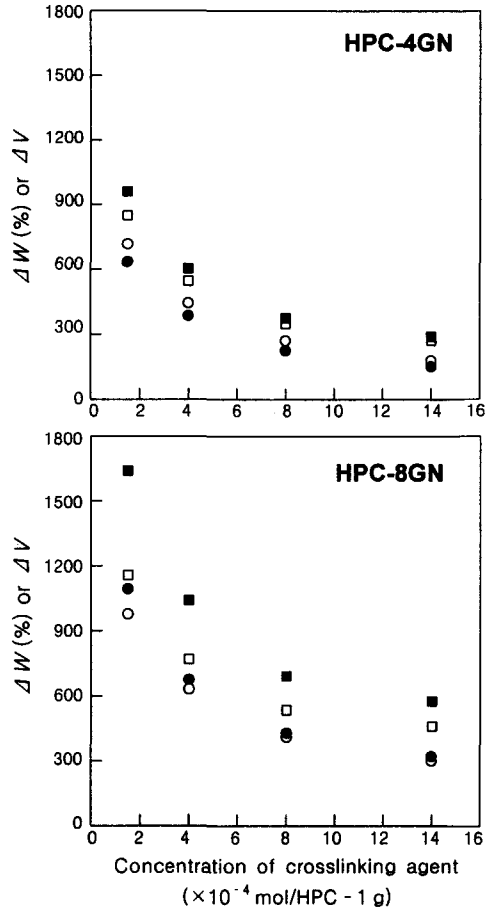


Figure 8. Equilibrium swelling ratios, ΔV (□, ■) and ΔW (○, ●), against crosslinking agent concentration for HPC-4GN and HPC-8GN at 25 °C. The open and closed marks represent the swelling ratios in water and in methanol, respectively.

향을 나타낸다. 상온에서 MS=4인 HPC의 주형필름은 $\rho = 1.17$, 무정형 HPC는 $\rho = 1.09$ 그리고 결정형 HPC는 $\rho = 2.05 \text{ g/cm}^3$ 인 것으로 보고되어 있다.³² HPC의 가교필름의 밀도값은 HPC의 주형필름 혹은 무정형 HPC의 밀도보다는 크고 결정성 HPC의 밀도보다는 작을 것으로 예상된다. 이러한 관점에서 생각할 때, Table 2에 나타낸 ρ_g 값들은 합리적인 값들이라고 할 수 있다. Suto 등은^{14,15} 가교제의 농도를 달리하여 제조한 HPC의 액정젤의 ΔW 값으로부터 ΔV 를 산출함에 있어서 모든 젤의 밀도는 HPC의

밀도 ($\rho=1.17 \text{ g/cm}^3$)와 동일한 것으로 가정하고 있으나, Table 2의 ρ_g 값들은 이러한 가정에 의해 평가된 ΔV 값에는 커다란 오차를 포함하게 됨을 시사한다.

식 (5)의 $\Delta V_1/\Delta V_2$ 는 실험값 ΔW_1 와 ρ_1 에 의해서 평가할 수 있음을 의미한다. Table 2의 ΔW_1 값과 $\rho_2/\rho_1=0.786$ 을 이용하여 계산되는 HPC-4GN과 HPC-8GN의 $\Delta V_1/\Delta V_2$ 값은 Table 2의 실험값 $\Delta V_1/\Delta V_2$ 와 소수점 이하 2자리까지 거의 일치한다. 이러한 사실은 Table 2에 나타난 ΔS 값들은 합리적인 값들임을 시사한다. Table 2으로부터 알 수 있듯이, HPC-4GN과 HPC-8GN의 ΔV 값은 메탄올의 경우가 물에 비해 크다. 그러나 ΔV 의 용매 의존성은 사용한 가교제의 종류에 의존하며 모든 HPC-4GN들은 $\Delta V_2/\Delta V_1 \approx 1.09$ 그리고 모든 HPC-8GN들은 $\Delta V_2/\Delta V_1 \approx 1.33$ 정도의 값을 갖는다. 식 (5)에 의하면 $\Delta V_1/\Delta V_2$ 는 (N_1/N_2)와 (V_1/V_2)의 적에 의존한다. 일반적으로 N_i 는 가교필름과 용매분자 그리고 용매와 용매분자간의 친화력 및 물체적 등에 의존할 것으로 생각된다. Table 2의 ΔW_1 값과 $M_1=18 \text{ g/mol}$, $M_2=32 \text{ g/mol}$ 혹은 Table 2의 ΔV_1 값과 $V_1/V_2=1/2.26$ 을 이용하여 계산되는 N_1/N_2 값은 HPC-4GN의 경우에는 약 2.1 그리고 HPC-8GN의 경우에는 약 1.7로서 거의 일정한 값을 갖는다. 이러한 사실은 N_1/N_2 는 용매의 물체적뿐만 아니라 가교필름과 용매 그리고 용매와 용매분자간의 친화력에 의해서도 현저하게 지배됨을 시사한다. HPC-8GN이 HPC-4GN에 비해 가교제의 길이는 긴 반면 소수성인 CH_2 기의 수는 많다 (Figure 3 참고). 따라서, 용매의 종류에 관계없이 HPC-8GN이 HPC-4GN에 비해 ΔV 는 큰 값을 나타내나 HPC-8GN은 HPC-4GN에 비해 물과의 친화력이 상대적으로 낮아져 HPC-8GN이 HPC-4GN에 비해 N_1/N_2 값이 상대적으로 감소하는 것으로 생각된다.

Table 2의 ΔS 값들을 비교함에 의해 알 수 있듯이, HPC-4GN과 HPC-8GN이 물과 메탄올중에서 나타내는 ΔS_w 와 ΔS_l 값은 거의 동일하나 이들의 값에 비해 ΔS_T 값은 약 2배가 크다. 이러한 이방성의 팽윤현상은 cholesteric 겔들에 있어서 자주 관찰되는 현상으로서^{10,15,17-19} pseudonematic 층내의 HPC 분자간의 가교가 pseudonematic 층간의 HPC분자간

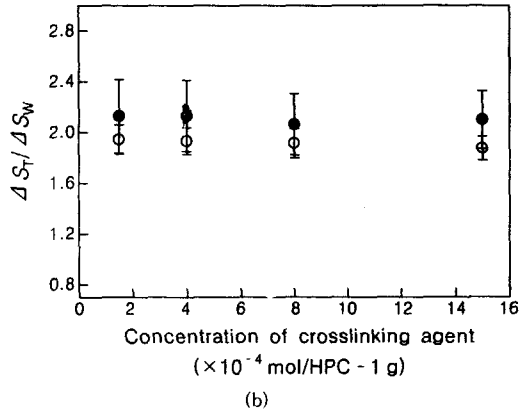
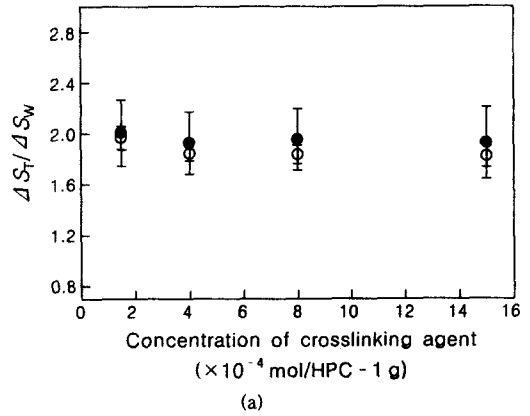


Figure 9. Swelling anisotropy ($\Delta S_T/\Delta S_w$) in methanol (●) and in water (○) plotted against crosslinking agent concentration, at 25 °C. (a) HPC-4GN and (b) HPC-8GN.

의 가교, 즉 pitch방향으로의 가교보다 우선적으로 일어나는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.¹⁷ 한편, cholesteric 겔들에 있어서 관찰되는 바와 같이,^{10,15,17-19} HPC-Gs의 이방성 팽윤의 정도 ($\Delta S_T/\Delta S_w$)는 가교제의 농도에는 거의 의존하지 않으나 가교제와 용매의 종류에 의존하며 메탄올이 물에 비해 크며 이러한 현상은 HPC-8GN의 경우가 HPC-4GN의 경우에 비해 다소 현저하다 (Figure 9 참고). 이방성 팽윤의 정도는 가교물질의 구조와 폭, 길이 혹은 두께방향으로의 가교밀도의 차이로 인한 각 방향으로의 가교필름과 용매 그리고 용매와 용매분자간의 친화력의 차이에 의해 지배되는 것으로 생

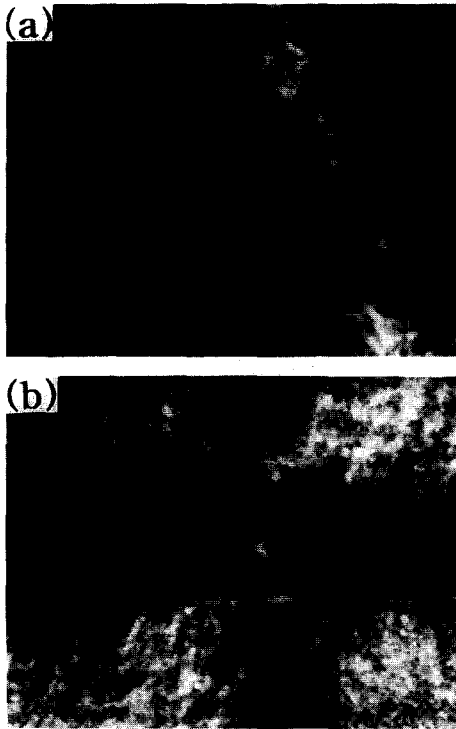


Figure 10. Textures of HPC-8G4 swollen in organic solvents at room temperature. (a) in water and (b) in methanol.

각된다. 이러한 현상을 보다 깊이 이해하기 위해서는 가교제와 용매를 변화시켜 보다 체계적인 팽윤실험에 병행하여 transmission electron microscopy에³⁹ 의 한 가교필름의 각 방향으로의 pitch의 크기에 대한 면밀한 검토가 필요하다.

HPC-8G4를 물과 메탄올에 침적시켜 관찰되는 액정조직을 각각 Figure 10의 (a)와 (b)에 나타냈다. 다른 시료들도 유사한 조직을 나타냈다. HPC-Gs의 ΔW 값은 수백에서 1000정도의 값을 갖는다 (Table 2 참고). 따라서, Figure 10에 나타낸 HPC-8G4의 상태는 HPC가 유방성 액정상을 형성하는 임계농도에²⁰ 비해 대단히 희석된 상태라고 할 수 있으며, Figure 10의 결과는 열역학적으로 불안정한 HPC가 가교에 의해 안정되어 대단히 희박된 용액상태에서도 유방성 액정상을 형성함을 의미한다. 동일한 현상이 HPC뿐만^{12,17} 아니라 HPCTO와¹⁹ poly(γ -benzyl *L*-glutamate)로부터⁴⁰ 제조한 cholesteric 겔에 관해서

도 보고되어 있다. 가교질의 p 는 팽윤에 의해 증가하는 사실^{17,40} 및 침적시킨 겔의 일부에서 schlieren 조직이 관찰되는 사실 (Figure 10(b) 참고)로부터 판단할 때, Figure 10에 나타낸 (a)와 (b) 조직들은 건조상태의 HPC-Gs보다 p 가 증가된 조직, 즉 nematic 조직에 가까운 액정조직인 것으로 사료된다.

결 론

시판품과 분자특성을 달리하는 HPC (DS=2.62, MS=4.9)의 메탄올용액 (70 wt%)에 dicarboxylic acid chloride를 첨가하여 주형시킴에 의해 cholesteric 구조를 지닌 가교필름들을 제조함과 동시에 이들의 액정 특성과 메탄올과 물에 대한 팽윤 특성을 검토하여 하기의 결과를 얻었다.

1. HPC-Gs의 p 는 가교제의 종류 및 농도에 의존하며 동일 온도에서 HPC가 나타내는 p 에 비해 약 16-40배가 크다.

2. 본 연구에서 제조한 HPC-Gs는 시판품의 HPC로부터 제조한 cholesteric 겔의 p (수백 nm)에 비해 대단히 큰 지문조직을 형성하며, p 는 가교밀도의 증가 및 온도의 상승에 의해 증가한다. 한편, 가교밀도가 동일한 경우, 가교제의 길이가 긴 가교필름의 p 가 크다.

3. 가교필름의 중량 및 체적팽윤비는 가교밀도가 증가할수록 감소하며 가교밀도가 동일한 경우에는 가교제의 길이가 긴 경우가 중량 및 체적팽윤비는 큰 경향을 나타낸다. 한편, 모든 가교필름은 물과 메탄올중에서 이방성의 팽윤현상을 나타내며 이러한 현상의 정도는 가교제 및 용매의 종류에 의존한다.

4. 가교밀도가 증가할수록 가교필름의 밀도는 증가하며 가교밀도가 동일할 경우 가교제의 길이가 긴 가교필름의 밀도가 작다.

5. HPC-Gs는 HPC가 유방성 액정상을 형성하는 임계농도보다 대단히 낮은 농도하에서도 액정상을 형성하는 사실로부터 열역학적으로 불안정한 HPC분자들의 질서가 가교에 의해 안정됨을 알았다.

참 고 문 헌

1. J. Stumpe, A. Ziegler, M. Berghahn, and H. R. Kricheldorf, *Macromolecules*, **28**, 5306 (1995).

2. H. R. Kricheldorf, N. Probst, M. Gurau, and M. Berghahn, *Macromolecules*, **28**, 6565 (1995).
3. Gangadhara and K. Kishore, *Macromolecules*, **28**, 806 (1995).
4. H. R. Kricheldorf and N. Probst, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3511 (1995).
5. H. R. Kricheldorf and S. J. Sun, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 551 (1997).
6. H. R. Kricheldorf and T. Krawinkel, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 783 (1998).
7. A. Stohr and P. Stroehriegl, *J. Macromol. Sci.*, **A 34**(7), 1125 (1997).
8. A. Stohr and P. Stroehriegl, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 751 (1998).
9. J. Gisson, J.-F. Revol, D. G. Gray, and J. St.-Pirre, *Macromolecules*, **24**, 1694 (1991).
10. C. Q. Song, M. H. Litt, and I. Manas-Zloczower, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2517 (1991).
11. S. N. Bhadani and D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **102**, 255 (1984).
12. T. Yamagishi and P. Sixou, *Polymer*, **36**, 2315 (1995).
13. Y. Yang, A. Kloczkowski, J. E. Mark, B. E. Mark, and I. Bahar, *Macromolecules*, **28**, 4927 (1995).
14. S. Suto, H. Tashiro, and M. Karasawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1569 (1992).
15. S. Suto and M. Yoshinaka, *J. Mater. Sci.*, **8**, 4644 (1993).
16. S. Suto and K. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 139 (1995).
17. S. Suto and K. Suzuki, *Polymer*, **38**, 391 (1997).
18. S. Suto and K. Kawamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1015 (1999).
19. Y.-D. Ma and K.-H. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 418 (2000).
20. Y.-D. Ma, *Polymer Science and Technology*, **8**, 555 (1997).
21. S. Suto and N. Ui, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2273 (1996).
22. J. Z. Knaul, S. M. Hudson, and K. A. M. Creber, *J. Appl. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37**, 1079 (1999).
23. S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer(Korea)*, **25**, 279 (2001).
24. K.-H. Kim and Y.-D. Ma, unpublished results.
25. R. S. Werbowyj and D. G. Gray, *Macromolecules*, **17**, 1512 (1984).
26. T. Shimamura, J. L. White, and J. F. Feller, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2165 (1981).
27. H. de Vires, *Acta Crystallogr.*, **4**, 219 (1951).
28. S. N. Bhadani and D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **99**, 29 (1983).
29. G. V. Lavins and D. G. Gray, *Polymer*, **26**, 2435 (1981).
30. A. M. Ritcey and D. G. Gray, *Macromolecules*, **21**, 1251 (1988).
31. S. L. Tseng, G. V. Lavins, and D. G. Gray, *Macromolecules*, **15**, 1262 (1982).
32. R. J. Samules, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 1197 (1969).
33. G. Charlet and D. G. Gray, *Macromolecules*, **20**, 33 (1987).
34. S. Fortin and G. Charlet, *Macromolecules*, **22**, 2286 (1989).
35. Y. P. Shibayev and I. V. Yekayeva, *Polym. Sci. U. S. S. R. (Engl. Transl.)*, **29**, 2914 (1987).
36. P. Wojciechowski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 837 (2000).
37. T. A. Yamagishi, F. Guittard, M. H. Godinho, A. F. Martins, A. Cambon, and P. Sixou, *Polym. Bull.*, **32**, 47 (1994).
38. I. Rusig, M. H. Godinho, L. Varichon, P. Sixou, J. Dedier, C. Filliatre, and A. F. Martins, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 1907 (1994).
39. Y. Huang, J. Loose, Y. Q. Yang, and J. Petermann, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **36**, 439 (1998).
40. R. Kishi, M. Sisido, and S. Tazuke, *Macromolecules*, **23**, 3779 (1990).