

시아노아조벤젠을 함유한 히드록시프로필 셀룰로오스 및 그 광가교 필름들의 열방성 액정 거동

김호갑 · 정승용 · 양시열 · 마영대[†]

단국대학교 광 에너지 연구센터

(2011년 7월 20일 접수, 2011년 9월 9일 수정, 2011년 10월 29일 채택)

Thermotropic Liquid Crystalline Behaviour of Hydroxypropyl Celluloses Containing Cyanoazobenzene and Their Photocrosslinked Films

Hyo Gap Kim, Seung Yong Jeong, Si Yeul Yang, and Yung Dae Ma[†]

Center for Photofunctional Energy Materials, Dankook University, San 126, Jukjeon-dong, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received July 20, 2011; Revised September 9, 2011; Accepted October 29, 2011)

초 록: 세 종류의 히드록시프로필 셀룰로오스(HPC) 유도체들, 즉 에테르화도(DET)가 0.4에서 3의 범위에 있는 [6-{4'-(4-시아노페닐아조)펜옥시}]헥실옥시프로필 셀룰로오스들(CAHCs), 완전치환 HPC의 아크릴산 에스터(HPCA)와 CAHPC의 아크릴산 에스터들(CAHCAs)을 합성하였다. 또한 HPCA와 CAHCAs가 형성하는 열방성 액정 상에 UV 광을 조사시킴에 의해 가교된 HPCA(HPCAG)와 CAHCAs(CAHCAGs)를 제조하였다. HPC 그리고 HPCA와 동일하게 DET ≤ 1.2인 CAHCs와 CAHCAs는 광학피치들(λ_m 's)이 온도상승에 의해 증가하는 양방성 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 DET ≥ 1.4인 CAHCs와 CAHCAs는 단방성 네마틱 상을 형성하였다. DET ≤ 1.2인 CAHCAs와 동일하게 DET ≤ 1.2인 CAHCAGs는 넓은 온도범위에서 반사색깔을 나타냈다. 한편, DET ≥ 1.4인 CAHCAs와 동일하게 DET ≥ 1.4인 CAHCAGs는 네마틱 상의 전형적인 Schlieren 조직을 형성하였다. 이러한 사실은 액정 조직이 광가교에 의해 거의 그대로 고정됨을 시사한다. CAHCAs와 CAHCAGs의 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도들(T_i 's)은 DET가 증가함에 따라 낮아졌다. 그러나 DET가 동일할 경우, CAHCAG가 CAHPCA에 비해 T_i 는 높았다. 또한 CAHCAGs가 CAHCAs에 비해 λ_m 의 온도의존성은 대단히 약하였다.

Abstract: Three kinds of hydroxypropyl cellulose (HPC) derivatives, [6-{4-(4-cyanophenylazo)phenoxy}]hexyloxypropyl celluloses (CAHCs) with degree of etherification (DET) ranging from 0.4 to 3, fully substituted acrylic acid esters of HPC (HPCA) and CAHCs (CAHCAs) were synthesized. The crosslinked HPCA (HPCAG) and CAHCAs (CAHCAGs) were also prepared by exposing thermotropic mesophases of HPCA and CAHCAs to UV light. Both CAHCs and CAHCAs with DET ≤ 1.2, as well as HPC and HPCA, formed enantiotropic cholesteric phases whose optical pitches(λ_m 's) increase with temperature, whereas both CAHCs and CAHCAs with DET ≥ 1.4 showed monotropic nematic phases. CAHCAGs with DET ≤ 1.2, as well as CAHCAs with DET ≤ 1.2, exhibited reflection colors in a wide temperature range. On the other hand, CAHCAGs with DET ≥ 1.4, as well as CAHCAs with DET ≥ 1.4, showed Schlieren textures typical of nematic phase, indicating that the liquid crystalline structure is virtually locked upon photocrosslinking. The isotropization temperatures(T_i 's) of both CAHCAs and CAHCAGs decreased with increasing DET. The T_i of CAHCAG, however, was higher than that of CAHPCA at the same DET. Moreover, the temperature dependence of λ_m of CAHCAGs was much weaker than that of CAHCAs.

Keywords: hydroxypropyl cellulose, cyanoazobenzene, degree of etherification, photocrosslinking, nematic and cholesteric phases.

서 론

잘 알려져 있는 바와 같이 주사슬과 곁사슬이 바이페닐,

디페닐 혹은 아조벤젠 등과 같은 막대모양(rod-like)의 메소겐기로 구성된 복합형 고분자의 열방성 액정 특성은 주사슬과 곁사슬의 협동효과에 의해 지배되므로 곁사슬형 혹은 주사슬형 고분자의 열방성 액정 특성에 비해 판이한 현상을 나타낸다.¹ 이러한 사실 및 아조벤젠 화합물은 비교적 합성이 용이하며 열에 안정할 뿐만 아니라 UV/Vis 광에 의해 가역적인 trans-cis(E/Z) 이성화를 나타내는 사실²이

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

주된 요인이 되어 최근 셀룰로오스 혹은 알킬기와 같은 비메소겐(non-mesogenic)기를 지닌 셀룰로오스 유도체에 다양한 아조벤젠 화합물을 유연격자(flexible spacer)를 도입시켜 얻은 유도체들의 열방성 액정 특성이 검토되었다.³⁻⁸ 이들의 연구결과에 의해 비메소겐기를 지닌 셀룰로오스 유도체들이 나타내는 액정 상의 형성능과 구조에 비해 다음과 같이 판이한 사실들이 입증되었다. 1) 에테르화도(DET)가 2.1 이하인 에틸 셀룰로오스는⁹ 액정 상을 형성하지 않는 반면 에틸 셀룰로오스(DET=2.1)에 4-{4'-(메톡시페닐아조)페녹시}아세틸기를 도입시켜 얻은 에스테르화도(DES)가 0.9인 유도체는³ 콜레스테릭 상 그리고 anhydroglucose (AHG) 잔기 중의 2번째 탄소에 폴리[6-{4-(4'-메톡시페닐아조)페옥시}헥실 메타크릴레이트]를 도입시켜 얻은 그래프트 공중합체는⁴ 스멕틱과 네마틱 상을 형성한다. 한편, 에틸 셀룰로오스(DET=2.32)에 4-{4'-(메톡시페닐아조)페옥시}부타노일기를 도입시켜 얻은 유도체들의⁸ 경우, DES가 0.06 그리고 0.12인 유도체들은 에틸 셀룰로오스와 동일하게 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 DES=0.33인 유도체는 스멕틱 B와 스멕틱 A상을 형성한다. 2) 셀룰로오스 트리알카노에이트는¹⁰ 칼럼 상을 형성하는 반면 셀룰로오스 트리[4-{4'-(니트로페닐아조)페옥시카보닐}]알카노에이트는⁶ 네마틱상을 형성한다. 3) 트리-O-알킬 셀룰로오스는¹⁰ 콜레스테릭 상을 형성하는 반면, 트리-O-[4-{4'-(시아노페닐아조)페옥시}]알킬 셀룰로오스는⁷ 네마틱 상을 형성한다. 4) 시판품의 hydroxypropyl cellulose(HPC)와 AHG 단위에 존재하는 3개의 OH기들 중에 치환된 평균 OH기들의 수(degree of substitution, DS)와 AHG 단위당에 도입된 평균 프로필렌 옥사이드의 mol수(molar substitution, MS)를 달리하는 HPC(DS=2.62, MS=4.9)를 이용하여 합성한 6-[4-{4'-(니트로페닐아조)페옥시카보닐}]펜톡시프로필 셀룰로오스의⁵ 경우, $0.4 \leq DES \leq 1.7$ 인 유도체들은 HPC와 동일하게 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 $2.4 \leq DES \leq 3$ 인 유도체들은 네마틱 상을 형성한다. 이러한 사실들 및 셀룰로오스 유도체^{4,11-15} 혹은 셀룰로오스에^{16,17} 다양한 아조벤젠 화합물을 도입시켜 얻은 유도체들은 용액^{4,11-14,16} 혹은 필름^{15,17} 상태에서 아조벤젠기가 광이성화 현상을 나타내는 사실을 고려할 때, 셀룰로오스 혹은 셀룰로오스 유도체에 다양한 아조벤젠 화합물을 유연격자의 화학구조, 치환도, 주사슬과 결사슬 혹은 유연격자와 아조벤젠기의 결합양식 등을 달리하여 도입시켜 얻은 유도체들은 새로운 열방성 액정 특성을 나타낼 뿐만 아니라 색정보용,¹⁸ 광스위치와 광기록,^{2(a),19} 비선형광학,²⁰ surface relief gratings,^{17,18,20} 카이랄성 인식,¹⁶ 졸-젤 전이,¹¹⁻¹³ 액정 배향막^{15,21} 등의 소재로서의 활용이 기대된다.

지난 약 10년간 아조벤젠기를 지닌 액정 탄성체들(liquid-crystalline elastomers)이 나타내는 광조사에 의한 이방성 변형특성에 대한 수많은 연구결과가 보고되었다.²² 이들 연구의 주된 목적은 액정 탄성체가 나타내는 이방성 변형 특성을 액정 탄성체의 화학구조와 관련지어 이해함과 동시에 액정 탄성체를 인공근육,^{22(a),(d)} 유연한 로봇의 팔,^{22(c)}

플라스틱 모터,^{22(b)} surface relief gratings,²²⁽ⁱ⁾ 액정 배향막^{22(b),(i)} 등의 소재로서 활용함에 있다. 이들의 연구에서 검토된 액정 탄성체들은 아조벤젠기를 지닌 아크릴레이트 혹은 메타크릴레이트 단량체와 가교제 혼합물이 형성하는 액정 구조를 가교시킨 물질들과 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 혹은 폴리실록세인과 같은 유연한 주사슬에 아조벤젠기를 도입시켜 얻은 결사슬형 고분자들이 형성하는 액정 구조를 다양한 가교법을 이용하여 가교시킨 물질들에 한정되어 있다. 셀룰로오스는 환상구조를 지니며 반강직할 뿐만 아니라 카이랄성을 지니고 있는 사실을 고려할 때, 셀룰로오스 혹은 비메소겐기를 지닌 셀룰로오스 유도체에 화학구조를 달리하는 아조벤젠 화합물을 치환도를 달리하여 도입시켜 얻은 유도체들이 형성하는 액정 구조를 다양한 가교법에 의해 고정화시켜 얻은 탄성체는 현재까지 보고된 액정탄성체들과 다른 광조사에 의한 이방성 변형특성을 나타내리라 기대된다. 그럼에도 불구하고 이러한 관점에서 수행된 연구는 전무한 실정이다.

본 연구자들은 아조벤젠기를 지닌 셀룰로오스 유도체들과 이들을 이용하여 합성한 액정 탄성체들이 나타내는 액정 특성과 광응답성을 분자구조와 관련지어 이해하기 위하여 체계적인 연구를 진행 중에 있다. 이러한 궁극적인 목적을 달성하기 위한 일환으로써 본 연구에서는 필름형성능이 양호하며 화학적 개질이 용이한 HPC를 이용하여 합성한 DET를 달리하는 [6-{4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy}]hexyloxypropyl celluloses(CAHPs), 완전치환 acrylic acid esters of HPC (HPCA) and CAHPs(CAHPAs)의(Figure 1) 열방성 액정 특성 및 HPCA와 CAHPAs를 광가교시켜 얻은 액정

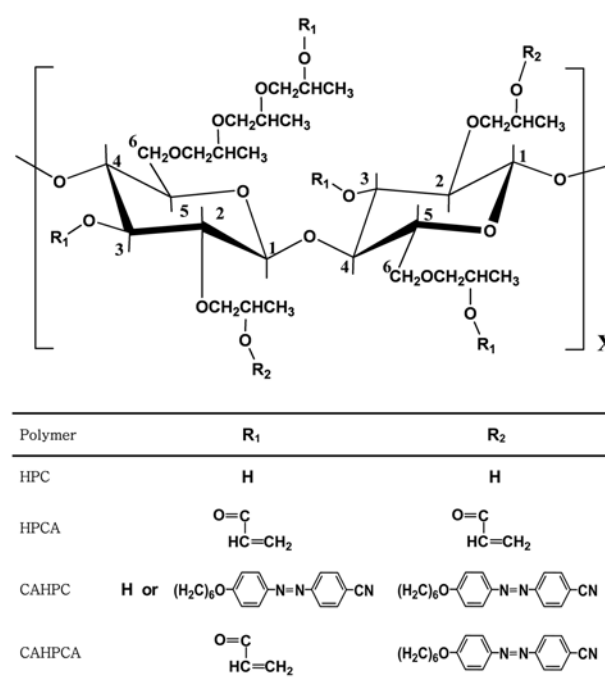


Figure 1. Schematic structures of HPC, HPCA, CAHPC, and CAHPA.

탄성체들의 열적 특성을 검토하였다. 본 연구결과를 통하여 HPC를 이용한 아조벤젠기를 지닌 액정 탄성체의 제조법을 정립함과 동시에 시아노아조벤젠기와 아크릴로일기의 함량이 미가교시료와 액정 탄성체의 액정 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다.

실 험

시료 및 재료. DS = 2.62 그리고 MS = 4.9인 HPC는 전보와²³ 동일하게 알칼리 셀룰로오스(Asahi사, Avicel PH 101, MW = 3.36×10^4)를 가압하에서 propylene oxide (Janssen Chemical사)와 반응시켜 합성하였다. 광개시제인 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA; Aldrich사)은 에탄올을 이용하여 재결정화시켜 반응에 이용하였다. K_2CO_3 (Tokyo Kasei사), *N,N*-dimethylformamide (DMF; Junsei사), acryloyl chloride (AC; Aldrich사), 1,6-dibromohexane (Tokyo Kasei사), phenol (Aldrich사), 4-aminobenzonitrile (Aldrich사) 및 이외의 반응과 생성물의 정제에 사용한 시약과 용매는 특급 혹은 일급의 시판품을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

분석. KBr법으로 얻은 FTIR(Perkin-Elmer, Spectrum GX) 스펙트럼과 tetramethylsilane (TMS)를 기준물질로 하여 $CDCl_3$ 용액(5 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻은 1H NMR (400 MHz, VNMR-600NB) 스펙트럼을 분석하여 생성물을 확인하였다. 광학조직은 가열판(Mettler, FP-82 HT)과 온도조절기(FP-90, Switzerland)를 부착시킨 편광현미경(Olympus BH-2, Japan)에 의해 관찰하였다. 상 전이시의 엔탈피변화(ΔH)는 질소기류하에서 가열과 냉각속도를 $1^\circ C/min$ 으로 측정하여 얻은 differential scanning calorimeter (DSC; Mettler Model 30)의 열곡선에 의해 평가하였다. 콜레스테릭 상의 광학파치(λ_m)는 UV/Vis/NIR spectrophotometer (Perkin-Elmer, Lambda 950) 스펙트럼의 최대의 반사파장에 의해 결정하였다.²⁴ 유리판에 두께가 약 $10 \mu m$ 인 폴리이미드 필름을 에폭시 수지로 접착시켜 얻은 사각형의 셀에 시료를 주입시킨 후 시료를 가열하여 용융시켰다. 이와 같이 제조한 셀에 덮개유리판을 씌워 에폭시 수지로 고정시켰다. 셀을 가열판에 고정시켜 λ_m 을 측정하고자 하는 온도에 약 1시간 방치시켰다. 배향시킨 시료를 압착시켜 얻은 거의 균일한 planar 조직상태에 있는 시료에 광을 조사하여 반사스펙트럼을 측정하였다.

CAHPC의 합성. HPC를 전보와²⁵ 동일한 방법에 의해 합성한 1-{4-(4'-cyanophenylazo)phenoxyhexyl}bromide (CAPB6)를 DMF(20 mL)/ K_2CO_3 (0.62 g, 4×10^{-2} mol)의 분산용액에 주입시켜 질소기류하 $110^\circ C$ 에서 48시간 반응시켰다. CAHPC의 DET는 HPC의 AHG의 단위에 존재하는 OH mol 수에 대한 CAPB6의 mol수를 0.5, 1.0, 1.4, 1.6, 1.8, 2.5 그리고 4.5 mol로 변화시켜 조절하였다. 이하의 기술에 있어서 유도체들을 CAHPCn($n=1,2,3,4,5,6$ 혹은 7)으로 나타내기로 한다. 예를 들어, CAHPC4 그리고 CAHPC7는 각각 CAPB6

을 1.6 그리고 4.5 mol을 투입하여 합성한 시료를 나타낸다. 반응이 종료된 후 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 12시간 교반시켰다. 원심분리기(15 min, 3000 rpm)에 의해 침전시켜 회수한 생성물을 클로로포름에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액 중에 포함되어 있는 대부분의 클로로포름을 증발시켜 얻은 농축용액을 에틸에테르에 주입시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 클로로포름과 에틸에테르로 반복처리하여 얻은 오렌지색의 생성물을 감압하 $60^\circ C$ 에서 48시간 건조시켰다(수율 70~73%).

HPCA와 CAHPCA의 합성. 전보와²⁶ 동일한 방법에 의해 HPC와 AC를 반응시켜 DES = 3인 HPCA를 합성하였다(수율 90%). CAHPCAn는 CAHPCn($n=1,2,3,4,5$ 혹은 6)을 AC와 반응시켜 합성하였다. 완전치환된 CAHPCA를 합성하기 위하여 CAHPC의 AHG 단위에 존재하는 OH mol 수에 1.5배의 mol 수에 해당하는 AC를 첨가하여 질소기류하 $30^\circ C$ 에서 6시간 반응시켰다. 반응이 종료된 후 반응물을 다량의 테트라하이드로퓨란에 주입시켜 12시간 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 클로로포름에 용해시켰다. 여과에 의해 얻은 용액 중의 대부분의 클로로포름을 증발시켜 얻은 농축용액을 재차 테트라하이드로퓨란에 주입시켰다. 회수한 침전물을 클로로포름과 테트라하이드로퓨란으로 반복처리하여 얻은 옅은 오렌지색의 생성물을 감압하 $60^\circ C$ 에서 48시간 건조시켰다(수율 80~85%).

액정 질서를 지닌 가교필름의 제조. HPCA 혹은 CAHPCA와 DMPA(1 wt%)를 메틸렌 클로라이드에 주입시켜 균일한 용액을 제조하였다. 용매의 대부분을 증발시켜 얻은 농축용액을 유리판에 두께가 약 $10 \mu m$ 인 폴리이미드 필름을 에폭시 수지로 접착시켜 얻은 사각형의 셀에 주입시켰다. 셀의 폭과 길이는 2 cm로 조절하였다. 이와 같이 제조한 시료를 $50^\circ C$ 에서 약 5일간 방치시켰다. 이 조건 하에서는 열가교는 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다. 셀에 덮개유리를 씌워 에폭시 수지로 접착시켰다. 시료 셀을 시료가 나타내는 등방성 액체 상에서 액정 상으로의 전이온도 이상으로 가열한 후 바로 냉각시켜 광가교시키고자 하는 온도, 즉 $90^\circ C$ 혹은 $130^\circ C$ 에서 약 30~60분간 방치시켰다. 이와 같이 제조한 액정 상태에 있는 시료에 전보와²⁶ 기술한 UV 조사장치를 이용하여 5분간 UV 광(400 W, 365 nm)을 조사시켜 가교필름을 제조하였다. HPCA와 CAHPCA의 가교필름들을 클로로포름에 약 40시간 침적시킨 후 팽윤 상태의 가교필름을 제거하여 얻은 용액 중에는 미가교 시료가 존재하지 않았다. 이하의 기술에 있어서 HPCA 그리고 CAHPCAn의 가교필름을 각각 HPCAG 그리고 CAHPCAnG로 나타내기로 한다. 예를 들어, CAHPCA2G는 CAHPCA2를 광가교시켜 얻은 시료를 나타낸다.

결과 및 토론

생성물의 확인. Figure 2에 HPC와 CAHPCn($n=1\sim7$)의 FTIR 스펙트라를 나타냈다. HPC와 달리 CAHPCn에는

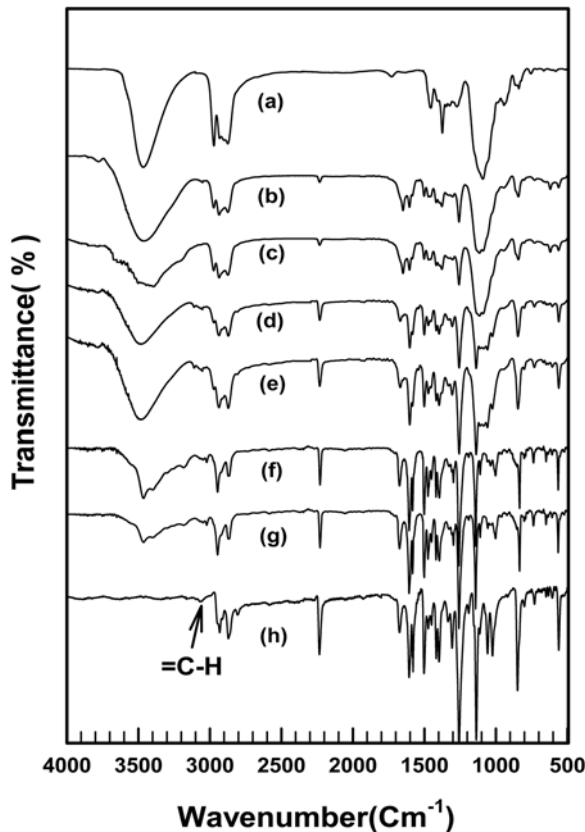


Figure 2. FTIR spectra of (a) HPC; (b) CAHPC1; (c) CAHPC2; (d) CAHPC3; (e) CAHPC4; (f) CAHPC5; (g) CAHPC6; (h) CAHPC7.

방향족 중의 $=C-H$ ($3091\sim3110\text{ cm}^{-1}$), $C=C$ ($1605\sim1609$, $1585\sim1589$, $1495\sim1498\text{ cm}^{-1}$)의 신축 진동과 $=C-H$ ($750\sim760\text{ cm}^{-1}$)의 굽힘 진동뿐만 아니라 $C\equiv N$ ($2214\sim2222\text{ cm}^{-1}$), $N=N$ ($1392\sim1396\text{ cm}^{-1}$) 그리고 $C-N$ ($1141\sim1148\text{ cm}^{-1}$)의 신축 진동 및 1,4-치환 벤젠 고리 중의 $C-H$ ($841\sim854\text{ cm}^{-1}$)의 굽힘 진동에 의한 새로운 피크들이 관찰되었다. 한편, CAPB6의 mol수를 증가시켜 합성한 시료일수록 CAHPCn이 나타내는 $C\equiv N$ 과 비대칭 $C-O-C$ ($1242\sim1258\text{ cm}^{-1}$)의 신축 진동과 1,4-치환 벤젠 고리 중의 $C-H$ 의 굽힘 진동에 기인한 피크는 강해지는데 반면 지방족 중의 CH ($2948\sim2952\text{ cm}^{-1}$, $2852\sim2858\text{ cm}^{-1}$)에 대한 OH (3400 cm^{-1} 부근)의 흡수강도비는 작아지며 CAHPC7에는 OH 피크가 관찰되지 않았다. 이러한 사실로부터 DET가 조절된 CAHPCn이 합성된 사실 및 CAHPC7은 DET = 3인 시료임을 알 수 있었다.

Figure 3에 HPCA, CAHPCAn ($n=1,3,5$), HPCAG 그리고 CAHPCnG ($n=1,3,5$)의 FTIR 스펙트라를 나타냈다. HPCA와 모든 CAHPCAn에는 OH 피크는 관찰되지 않고 에스터 중의 $C=O(-O)$ ($1722\sim1735\text{ cm}^{-1}$)와 비닐기 중의 $C=C$ ($1610\sim1620\text{ cm}^{-1}$)의 신축 진동에 의한 피크들이 관찰되었다. 그러나 HPCA와 달리 CAHPCAn에는 방향족 중의 $=C-H$ 와 $C=C$, $C\equiv N$, $N=N$, $C-N$ 그리고 1, 4-치환 벤젠 고리 중의 $C-H$ 에

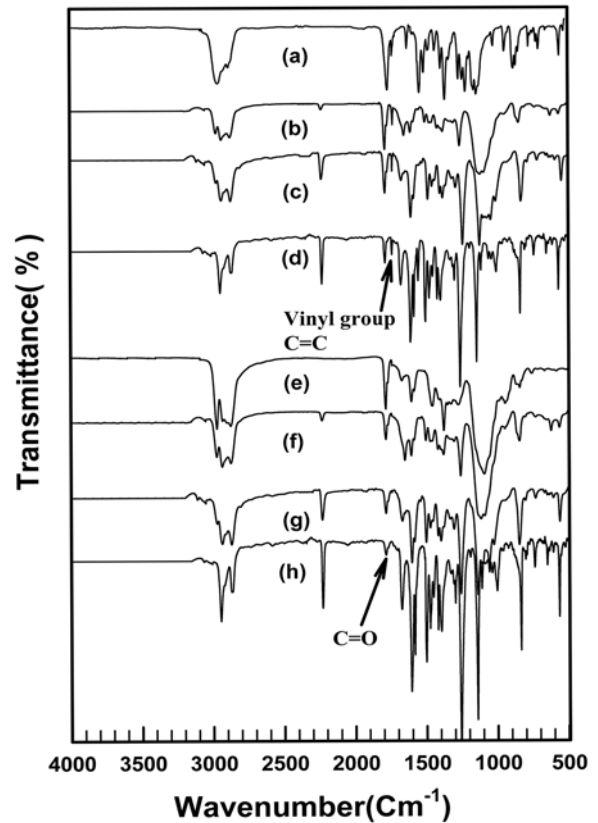


Figure 3. FTIR spectra of (a) HPCA; (b) CAHPCA1; (c) CAHPCA3; (d) CAHPCA5; (e) HPCAG; (f) CAHPCA1G; (g) CAHPCA3G; (h) CAHPCA5G.

의한 피크들이 관찰되었다. 한편, HPCAG과 CAHPCAnG에는 비닐기 중의 $C=C$ 에 기인한 피크는 관찰되지 않았다. $n=2,4,6$ 인 CAHPCAn과 CAHPCAnG도 동일한 FTIR 스펙트라를 나타냈다. 이러한 사실로부터 HPCA와 CAHPCAn에 존재하는 OH 기가 아크릴로일로 완전히 치환된 사실 및 HPCA와 CAHPCAn에 존재하는 비닐기 중의 $C=C$ 기가 모두 가교반응에 참여하였음을 알 수 있었다.

Figure 4에 HPC, HPCA, CAHPCn ($n=2,4,6$) 그리고 CAHPCAn ($n=2,4,6$)의 1H NMR 스펙트라를 나타냈다. HPC와 HPCA의 경우와 달리 CAHPCn과 CAHPCAn에는 방향족 중의 수소 ($8H$, $7.05\sim8.19\text{ ppm}$)에 의한 새로운 피크들이 관찰될 뿐만 아니라 CAHPCn과 달리 CAHPCAn에는 $-OH$ ($2.00\sim2.10\text{ ppm}$)²⁷ 수소에 기인한 피크는 관찰되지 않고 $CHOCO$ (5 ppm)^{27,28} 및 $H_2C=CH-$ trans (6.40 ppm), $H_2C=CH-$ cis (5.80 ppm) 그리고 $CH_2=CH$ ($1H$, 6.10 ppm)의²⁹ 수소에 기인한 피크들이 관찰되었다(Figure 4 (b)). HPC의 경우에는 프로필렌옥사이드기의 말단 $-CH_3$ 에 기인한 피크는 $1.14\sim1.23\text{ ppm}$ 에서^{5,23,27,30} 관찰되는 반면 HPCA, CAHPCn 그리고 CAHPCAn의 경우에는 프로필렌옥사이드기의 말단 $-CH_3$ 에 기인한 피크는 3개 ($1.14\sim1.23$, $1.50\sim1.58$, $1.80\sim1.92\text{ ppm}$)로 분열되어 나타났다. 이러한 사실은 HPC 중의 프로필렌옥사

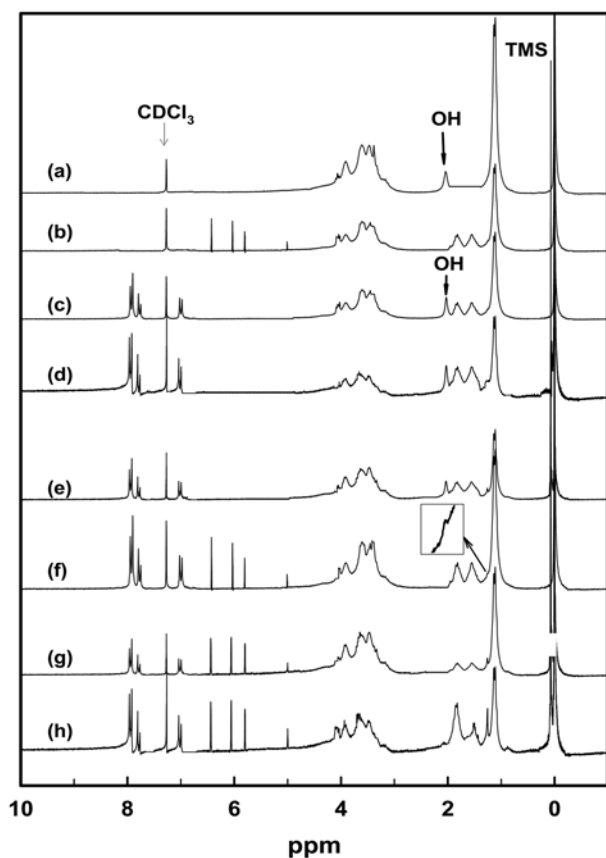


Figure 4. ^1H NMR spectra of (a) HPC; (b) HPCA; (c) CAHPC2; (d) CAHPC4; (e) CAHPC6; (f) CAHPCA2; (g) CAHPCA4; (h) CAHPCA6.

이드기의 가지도(degree of branches)의 차이(MS의 분포)(Figure 1)로 인하여 분자 전체를 통하여 $-\text{CH}_3$ 의 화학적 환경이 동등하지 않은 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{27,28,30} 한편, CAHPCn과 CAHPCA_n 중의 $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{O}$ (4H) 그리고 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (4H)의 수소들에 기인한 피크는 각각 프로필렌옥사이드기 중의 $-\text{CH}_2$ 와 CH 그리고 AHG 고리 중의 수소에 기인한 피크들(3.00~4.25 ppm) 그리고 $-\text{CH}_3$ 에 기인한 피크(1.80~1.92 ppm)와 중복되어 나타나는 반면, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (4H)의 수소에 기인한 피크는 1.30~1.35 ppm에서 관찰되었다(CAHPC2와 CAHPCA2에서 1.3 ppm 부근의 피크가 대단히 약하게 관찰되는 사실은 DET가 낮은 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.). n=1,3,5인 CAHPCn과 CAHPCA_n도 동일한 ^1H NMR 스펙트라를 나타냈다. 이러한 사실에 의해 상기한 FTIR 측정결과를 재확인할 수 있었다. FTIR 스펙트라 중의 OH와 CH 피크들의 최대 강도 값들을 이용하여 평가한^{5,26} CAHPCn의 DET값을 Table 1에 종합하여 나타냈다.

열적 특성. HPC(DS=2.62, MS=4.9)와³¹ 동일하게 HPCA와 $0.4 \leq \text{DET} \leq 1.2$ (n=13)인 CAHPCn, CAHPCA_n 그리고 CAHPCnG는 양방성 액정 상을 형성하였다. 이들의 유도체를 가열하여 등방성 액체 상태로 한 후 냉각시킬 경우에 편광 현미경에 의해 관찰되는 광학조직의 예로서 CAHPC1, CAHPCA1 그리고 CAHPCA1G의 경우를 Figure 5의 (a)~(e)에 나타냈다. CAHPC1는 focal-conic 조직 (a)를 형성하며 반사색깔을 나타냈다. 조직 (a)에 응력을 가할 경우에 형성되는 planar 조직 (b)는 강한 반사색깔을 나타냈다. 한편,

Table 1. Transition Temperatures($^{\circ}\text{C}$) and Enthalpy Changes(J/g, in Square Brackets) of HPC, HPCA, CAHPCn, and CAHPCA_n

Sample	DET ^b	Heating			Cooling				
		T_g^c	T_m^d	T_{ci}^e	T_{IN}^f	T_{ic}^g	T_{NK}^h	T_g^c	T_s^i
HPC ^a		-25		154[1.9]		148[1.6]		-27	10
CAHPC1	0.4	-16		152[1.9]		147[1.8]		-16	35
CAHPC2	0.8	-13		151[0.8]		147[1.3]		-14	45
CAHPC3	1.2	-9		147[1.5]		142[1.4]		-8	63
CAHPC4	1.4		132[41.4]		140[1.2]		116[39.4]		
CAHPC5	1.7		136[54.1]		139[1.5]		117[50.4]		
CAHPC6	2.3		138[55.0]		137[1.4]		118[54.4]		
CAHPC7	3.0		137[61.8]		137[1.7]		116[55.1]		
HPCA		-29		152[1.1]		146[1.3]		-30	15
CAHPCA1		-17		150[1.7]		145[1.5]		-19	43
CAHPCA2		-15		149[1.0]		144[1.7]		-16	49
CAHPCA3		-11		146[1.3]		138[1.4]		-12	58
CAHPCA4			128[40.1]		138[1.2]		113[39.4]		
CAHPCA5			133[50.3]		137[1.3]		115[45.4]		
CAHPCA6			134[51.0]		135[1.2]		116[48.1]		

^aData taken from reference 5. ^bDegree of etherification determined by FTIR measurement. ^cGlass transition temperature. ^dMelting point. ^eCholesteric-to-isotropic liquid phase transition temperature. ^fIsotropic liquid-to-nematic phase transition temperature. ^gIsotropic liquid-to-cholesteric phase transition temperature. ^hNematic-to-crystalline phase transition temperature. ⁱCholesteric-to-solid phase transition temperature determined by polarization microscopy.

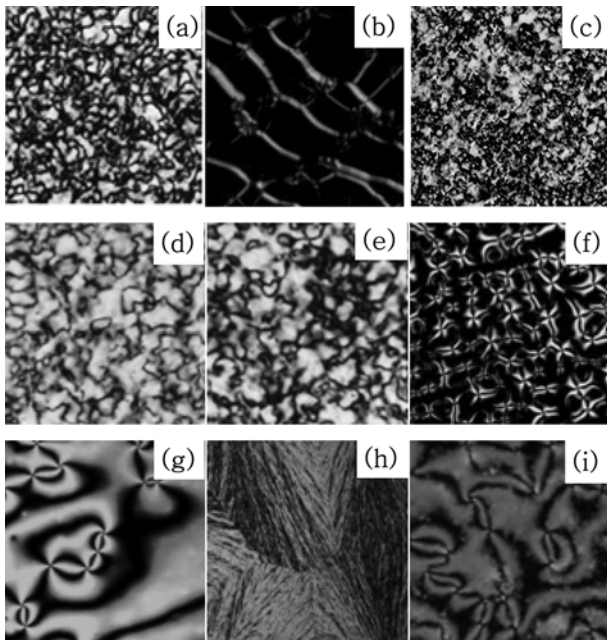


Figure 5. Optical textures observed for CAHPC1, CAHPCA1, CAHPCA1G, CAHPC5, CAHPCA5, and CAHPCA5G on slow cooling from the isotropic phase: (a) CAHPC1 at 130 °C(focal-conic texture); (b) sheared CAHPC1 at 130 °C (planar texture); (c) CAHPC1 at 20 °C (solid); (d) CAHPCA1 at 125 °C (focal-conic texture); (e) CAHPCA1G at 153 °C(focal-conic texture); (f) CAHPC5 at 139 °C(droplet texture); (g) CAHPC5 at 135 °C(Schlieren texture); (h) CAHPC5 at 114 °C (crystalline); (i) CAHPCA5G at 130 °C(Schlieren texture).

조직 (a)를 서서히 냉각시킬 경우, focal-conic 조직은 약 35 °C에서 고체 상 (c)로 변화하였다. 이 상태에서는 응력에 의해 조직변화를 일으키는 것은 곤란하였다. HPCA, CAHPCn ($n=2,3$) 그리고 CAHPCAn($n=1\sim3$)도 동일한 현상을 나타냈다(Figure 5 (d) 참조). 이러한 사실들은 HPCA 그리고 $n=1\sim3$ 인 CAHPCn과 CAHPCAn은 양방성 콜레스테릭 상을 형성함을 의미한다. Figure 5 (e)에 CAHPCA1을 130 °C에서 광각표시하여 얻은 CAHPCA1G의 광학조직을 나타냈다. Figure 5의 (d)와 (e)를 비교함에 의해 알 수 있듯이, CAHPCA1과 CAHPCA1G가 나타내는 광학조직은 거의 유사할 뿐만 아니라 CAHPCA1G도 콜레스테릭 상의 특유한 반사색깔을 나타냈다. 동일한 현상이 HPAG 그리고 $n=2\sim3$ 인 CAHPCAn과 CAHPCAnG에 있어서도 관찰되었다. 이러한 사실들은 HPCA 그리고 CAHPCAn이 형성하는 콜레스테릭 상의 나선구조가 거의 그대로 광각표에 의해 고정화됨을 시사한다. $1.4 \leq \text{DET} \leq 3$ 인 CAHPCn($n=4\sim7$)과 $1.4 \leq \text{DET} \leq 2.3$ 인 CAHPCAn($n=4\sim6$)을 가열할 경우, 결정의 용융만이 관찰될 뿐 액정 상으로 판단되는 광학조직은 관찰되지 않았다. 그러나 등방성 액체 상의 시료들을 냉각시킬 경우, 시료들은 액정상을 형성하였다. 이들의 시료에서 관찰되는 광학조직의 예로서 CAHPC5의 경우를 Figure 5의 (f)~(h)에 나타냈다.

시료는 약 139 °C에서 droplet 조직 (f)를 형성함과 동시에 이들이 합쳐져 약 135 °C에서 네마틱 상의 전형적인 Schlieren 조직 (g)를 형성하였다. 더욱 냉각시킬 경우, 조직 (g)는 약 114 °C에서 결정 상 (h)로 변화하였다. 다른 CAHPCn ($n=4,6,7$)과 CAHPCAn($n=4,6$)도 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 사실은 $1.4 \leq \text{DET} \leq 3$ 인 CAHPCn과 $1.4 \leq \text{DET} \leq 2.3$ 인 CAHPCAn은 단방성 네마틱 상을 형성함을 의미한다. CAHPCAn ($n=4\sim6$)은 약 118 °C이하의 온도에서 결정 상을 형성하는 반면 CAHPCAnG ($n=4\sim6$)는 상온에서 고무 상의 물질로서 복굴절성을 나타냈다. CAHPCAnG를 가열하여 등방성 상태로 한 후 냉각시킬 경우에 관찰되는 광학조직의 예로 CAHPCA5G의 경우를 Figure 5(i)에 나타냈다. 시료는 광각표 전의 시료가 형성하는 광학조직((g) 참조)과 동일한 Schlieren 조직 (i)를 형성하였다. $n=4,6$ 인 CAHPCAn과 CAHPCAnG에 있어서도 동일한 현상이 관찰되었다. 이러한 사실은 CAHPCAn이 형성하는 네마틱 조직이 거의 그대로 광각표에 의해 고정됨을 시사한다.

치환도와 무관하게 HPC의 알킬 에스테르와^{23,26,31-34} 알킬 에테르^{23,33} 유도체들은 HPC와³¹ 동일하게 온도상승에 의해 λ_m 이 증가하는 콜레스테릭 상을 형성한다. 한편, HPC에 6-(콜레스테릴옥시카보닐)펜톡시기를 도입시켜 얻은 $0.6 \leq \text{DES} \leq 3$ 인 유도체들은 온도상승에 의해 λ_m 이 감소하는 콜레스테릭 상을 형성한다.⁵ 이러한 사실과 달리 HPC에 6-[4-{4-(니트로페닐아조)펜옥시카보닐}]펜톡시기를 도입시켜 얻은 유도체들의 경우,⁵ $0.4 \leq \text{DES} \leq 1.7$ 인 유도체들은 온도상승에 의해 λ_m 이 증가하는 콜레스테릭 상을 형성하는 반면, $2.4 \leq \text{DES} \leq 3.0$ 인 유도체들은 네마틱 상을 형성한다. 이러한 현상과 유사하게 $0.4 \leq \text{DET} \leq 1.2$ 인 CAHPCn은 온도상승에 의해 λ_m 이 증가하는 콜레스테릭 상을 형성하는 반면(하기참조), $1.4 \leq \text{DET} \leq 3$ 인 CAHPCn은 네마틱 상을 형성한다. 이러한 사실들은 유연한 비메소겐기를 지닌 HPC 유도체들의 액정 구조는 치환기의 치환도와 결합 양식에 의존하지 않으며 셀룰로오스 사슬이 지닌 카이랄성에 의해 지배되는 반면 크고 강직한 메소겐기를 지닌 HPC 유도체들의 액정 구조는 셀룰로오스 사슬의 특성보다는 HPC에 도입된 메소겐기의 화학구조와 치환도에 기인한 메소겐기들간의 에너지적 상호작용력에 의해 지배됨을 시사한다.

HPC,³⁵ 히드록시프로필 키토산³⁶ 그리고 말토오스에³⁷ 콜레스테릴과 아크릴로일기들을 도입시켜 얻은 유도체들을 광각표시하여 얻은 액정 필름들이 나타내는 광학 조직은 가교 전의 시료들이 나타내는 광학 조직에 비해 판이할 뿐만 아니라 가교 전의 시료들과 달리 콜레스테릭 상의 특유한 반사 색깔도 나타내지 않는다. 이러한 사실과 달리 CAHPCAn이 형성하는 액정 조직이 광각표에 의해 거의 그대로 고정화되는 사실은 아크릴로일기의 광각표반응에 의해 초래되는 액정 상에서의 분자들의 충전구조의 변화는 주사슬의 화학구조의 차이보다는 주로 결사슬에 도입된 메소겐기의 화학구조와 크기에 민감하게 의존함을 시사한다.

미가교와 가교 시료들의 DSC 열곡선들을 Figure 6의

(a)~(c)에 나타냈다($n=4\sim6$ 인 CAHPCAn은 90°C 에서 결정상을 형성한다. 따라서 이들의 시료를 90°C 에서 광가교시켜 네마틱 상을 지닌 가교필름을 제조할 수 없었다). $n=1\sim3$ 인 CAHPCn의 경우, 가열 시에는 유리전이온도(T_g) 그리고 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_{ci})로 판단되는 열적 변화가 각각 $-9\sim-16^\circ\text{C}$ 그리고 $147\sim152^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 관찰될 뿐만 아니라 냉각 시에는 액체상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도(T_{ic}) 그리고 T_g 로서 판단되는 열적 변화가 각각 $142\sim147^\circ\text{C}$ 그리고 $-8\sim-16^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 관찰되었다. 한편, $n=4\sim7$ 인 CAHPCn의 경우, 가열 시에는 결정의 용융온도(T_m)로 판단되는 커다란 흡열피크만이 $132\sim137^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 관찰되는 반면 냉각 시에는 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도(T_{in}) 그리고 네마틱 상에서 결정 상으로의 전이온도(T_{Nk})로 판단되는 열적 변화가 각각 $137\sim140^\circ\text{C}$ 그리고 $116\sim118^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 관찰되었다. HPCAG와 $n=1\sim3$ 인 CAHPCAn의 경우, 가열 시에는 T_g 와 T_{ci} 그리고 냉각 시에는 T_{ic} 와 T_g 로 판단되는 열적 변화가 관찰되었다. 한편, $n=4\sim6$ 인 CAHPCAn의 경우, 가열 시에는 T_m 만이 관찰되는 반면 냉각 시에는 T_{in} 그리고 T_{Nk} 로 판단되는 열적 변화가 관찰되었다. HPCAG와 $n=1\sim3$ 인 CAHPCAnG에 있어서도 가교전의 시료들과 동일하게 T_g , T_{ci} 그리고 T_{ic} 로 판단되는 열적 변화가 관찰되었다(Figure 6 (c) 참고). 그러나 CAHPCAnG($n=4\sim6$)의 경우에는 CAHPCAn($n=4\sim6$)과 달리 T_m 은 관찰되지 않고 T_g , T_{Ni} 그리고 T_{in} 으로 판단되는 열적 변화만이 관찰되었다. 이러한 사실로부터도 네마틱 가교필름이 제조되었음을 재확인할 수 있었다.

DSC 열곡선들과 편광현미경의 관찰에 의해 결정된 미가교 그리고 가교 시료들의 전이온도들과 ΔH 값들을 각각 Table 1과 Table 2에 나타냈다. 액체 상으로부터 냉각시킬

경우에 HPC와⁵ CAHPCn이 나타내는 전이온도들을 DET의 함수로서 Figure 7 (a)에 나타냈다. 한편, HPCAG, CAHPCAn 그리고 이들을 130°C 에서 광가교시켜 얻은 HPCAG와 CAHPCAnG($n=1\sim6$)의 전이온도들을 DET의 함수로서

Table 2. Transition Temperatures($^\circ\text{C}$) and Enthalpy Changes (J/g) in Square Brackets of HPCAG and CAHPCAnG

Sample	Heating			Cooling		
	T_g^a	T_{ci}^b	T_{Ni}^c	T_{ic}^d	T_{in}^e	T_g^a
Films photocrosslinked at 130°C						
HPCAG	9	168[1.0]		167[1.0]		9
CAHPCA1G	8	162[1.0]		161[1.0]		8
CAHPCA2G	8	158[0.8]		158[0.7]		8
CAHPCA3G	7	158[0.3]		156[0.3]		7
CAHPCA4G	7		156[0.2]		155[0.2]	7
CAHPCA5G	7		155[0.2]		155[0.2]	7
CAHPCA6G	6		154[0.1]		154[0.1]	6
Films photocrosslinked at 90°C						
HPCAG	9	168[1.0]		167[1.0]		9
CAHPCA1G	8	162[1.0]		161[1.0]		8
CAHPCA2G	8	158[0.8]		158[0.7]		8
CAHPCA3G	7	158[0.3]		156[0.3]		7

^aGlass transition temperature. ^bCholesteric-to-isotropic liquid phase transition temperature. ^cNematic-to-isotropic phase transition temperature. ^dIsotropic-to-cholesteric phase transition temperature. ^eIsotropic-to-nematic phase transition temperature.

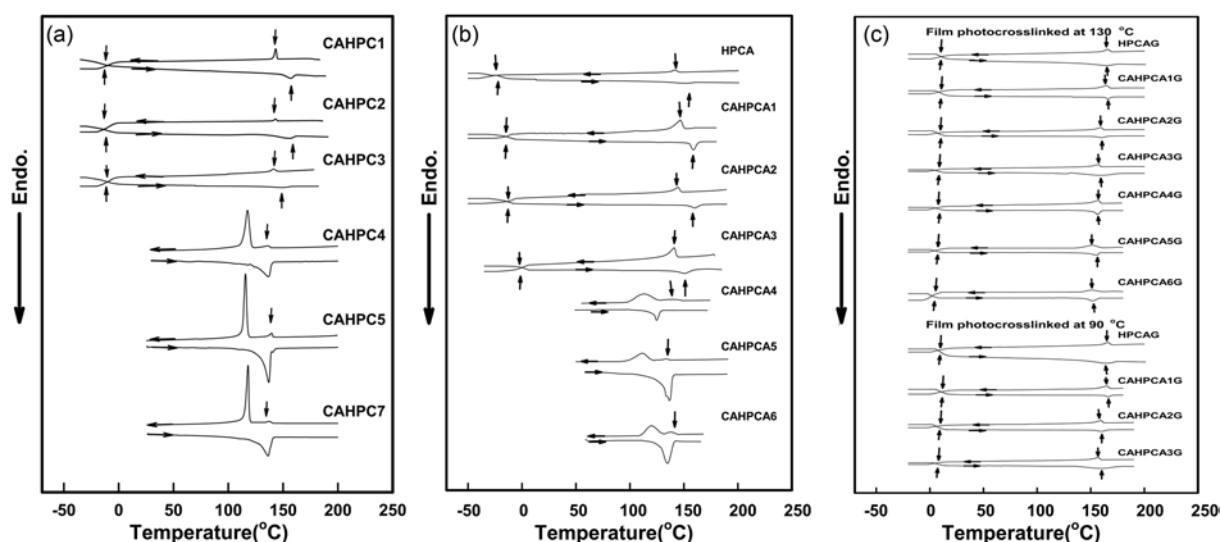


Figure 6. DSC thermograms of (a) CAHPCn; (b) HPCA and CAHPCAn; (c) HPCAG and CAHPCAnG.

Figure 7 (b)에 나타냈다. CAHPCn의 T_{ic} 와 T_{in} 은 DET가 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 주로 DET의 증가에 따른 시아노아조벤젠옥시헥실렌옥시기들간의 인력의 증가에 비해 OH기들간의 수소결합력의 감소가 큰 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{5,26,37,38} n 이 동일할 경우, CAHPCAn($n=1\sim6$)의 T_{ic} 혹은 T_{in} 은 CAHPCn($n=1\sim6$)의 T_{ic} 혹은 T_{in} 에 비해 낮을 뿐만 아니라 정확한 결정화도와 결정 구조는 알 수 없으나 CAHPCAn($n=4\sim6$)의

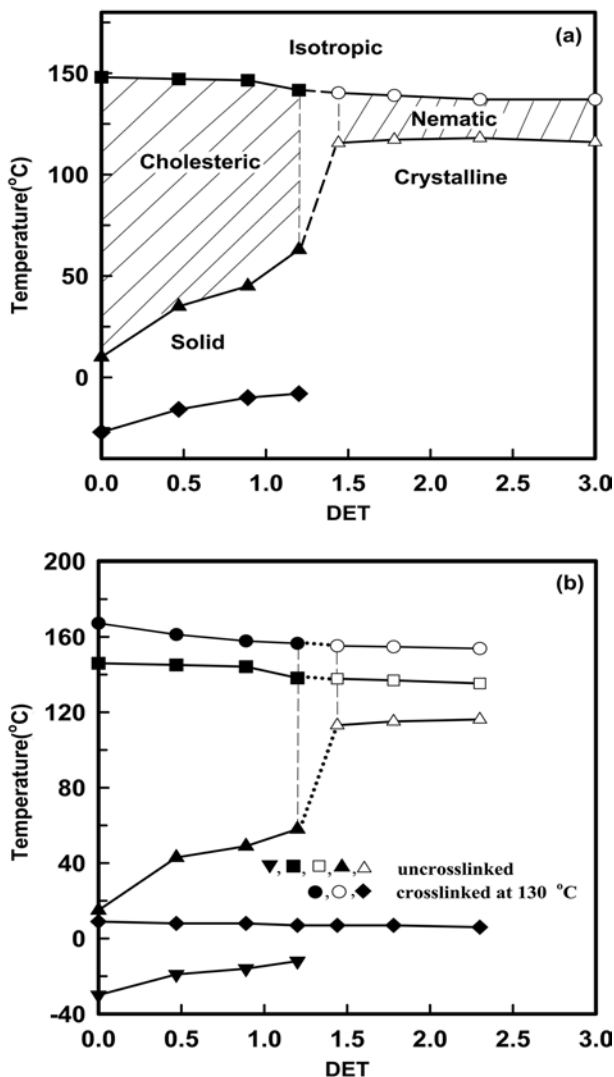


Figure 7. (a) Transition temperatures as a function of degree of etherification (DET) for HPC⁵ and CAHPCn: (■) isotropic-to-cholesteric transition point (T_{ic}); (○) isotropic-to-nematic transition point (T_{in}); (▲) cholesteric-to-solid transition point (T_s); (△) nematic-to-crystalline transition point (T_{Nk}); (◆) glass transition point (T_g). (b) Transition temperatures as a function of DET for HPCA, CAHPCAn, HPCAG, and CAHPCAnG: (●, ■) T_{ic} ; (○, □) T_{in} ; (▲) T_s ; (△) T_{Nk} ; (▼, ◆) T_g . HPCAG and CAHPCAnG represent the films photo-crosslinked at 130 °C.

T_m 도 CAHPCn ($n=4\sim6$)의 T_m 에 비해 낮은 사실도(Table 1) 상기의 예측을 지지한다. Figure 7(b)가 보여주듯이, 가교 시료의 T_{ic} 와 T_{in} 은 미가교 시료의 T_{ic} 와 T_{in} 에 비해 14~21 °C가 높으며 DET가 증가(아크릴로일기의 DES의 감소)함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 가교에 의해 입체형태 엔트로피가 감소되며 가교밀도가 감소함에 따라 입체형태 엔트로피의 감소가 작아지는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{26,35,36,39}

6-[4-(4'-(니트로페닐아조)펜옥시카보닐)]펜톡시프로필 셀룰로오스($0.4 \leq DES \leq 1.7$)와 6-(콜레스테릴옥시카보닐)펜톡시프로필 셀룰로오스($0.6 \leq DES \leq 3$)의 T_g 는 DES가 증가함에 따라 증가한다.⁵ 이러한 현상과 동일하게 $n=1\sim3$ 인 CAHPCn과 CAHPCAn의 T_g 는 DET가 증가함에 따라 높아지는 경향을 나타낸다. 한편, HPC의 아크릴산과²⁶ 부티릴산³⁴ 에스터들의 T_g 는 DES가 증가함에 따라 낮아진다. 이러한 사실들은 HPC에 크고 강직한 메소젠기를 도입시켜 얻은 유도체들의 T_g 가 치환도가 증가함에 따라 높아지는 사실은 주로 치환도의 증가에 기인한 결사슬기간의 입체 장애의 증가로³⁹ 인하여 주사슬 중의 세그먼트의 회전운동이 억제되는 사실로부터 초래되는 반면 HPC에 유연한 비메소젠기를 도입시켜 얻은 유도체들의 T_g 가 에스터화도가 증가함에 따라 낮아지는 사실은 주로 결사슬기들간의 수소결합력의 감소로 인하여^{26,34,39} 주사슬 중의 세그먼트의 회전운동이 용이하게 되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. n 이 동일할 경우, CAHPCAn($n=1\sim3$)의 T_g 는 CAHPCn($n=1\sim3$)의 T_g 에 비해 2~4 °C가 낮은 사실(Table 1)도 상기의 예측을 지지한다. n 이 동일할 경우, CAHPCAnG($n=1\sim3$)의 T_g 는 CAHPCAn($n=1\sim3$)의 T_g 에 비해 19~27 °C가 높은 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 가교에 의해 세그먼트의 회전운동이 억압되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.³⁹ 이러한 예측이 타당할 경우, HPCAG와 CAHPCAnG($n=1\sim6$)의 T_g 는 6~9 °C의 온도범위에 있으며 DET에 거의 의존하지 않는 사실은 본 실험의 가교밀도 범위에서는 가교에 의한 세그먼트의 회전운동의 억압 정도에는 현저한 차이가 없음을 시사한다.

미가교(Table 1) 그리고 130 °C에서 광가교(Table 2)시켜 얻은 시료들이 T_{ic} 혹은 T_{in} 에서 나타내는 ΔH 값들에 의해 평가되는 엔트로피 변화(ΔS)값들을 DET의 함수로서 Figure 8에 나타냈다. 90 °C와 130 °C에서 광가교시켜 얻은 HPCAG와 n 이 동일한 CAHPCAnG ($n=1\sim3$)의 T_{ic} 와 T_{in} 에서의 ΔH 값은 동일하므로(Table 2) 130 °C에서 광가교시켜 얻은 시료들의 ΔS 값만을 Figure 8에 나타냈다. 6-[4-(4'-(니트로페닐아조)펜옥시카보닐)]펜톡시프로필 셀룰로오스들이 T_{ic} 혹은 T_{in} 에서 나타내는 ΔS° 그리고 콜레스테릴옥시카보닐 그리고 (6-콜레스테릴옥시카보닐)펜타노화 아밀로오스들이 T_{ic} 에서 나타내는 ΔS 는 DES가 증가함에 따라 증가하는 것으로 보고되어 있다.³⁸ 이러한 현상과 유사하게 CAHPCAn의 ΔS 는 DET가 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타낸다. 이러한 사실들은 메소젠기를 결사슬로 지닌 다당류 유도체들의 액정 상에서의 분자배열의 질서도는

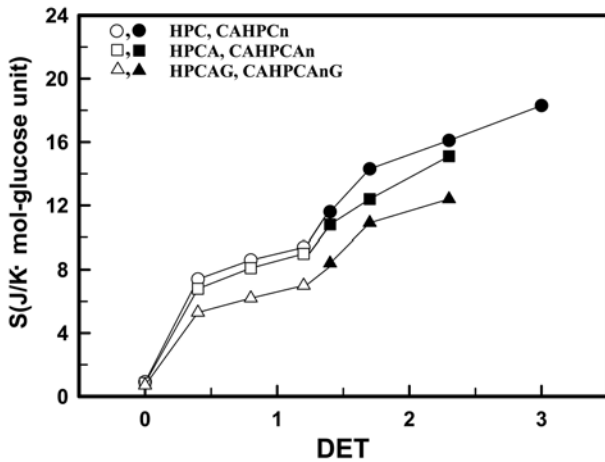


Figure 8. Transition entropies(DS) against DET for HPC,⁵ HPCA, CAHPCn, CAHPCAn, HPCAG, and CAHPCAnG: (○,□,△) at T_{ic} ; (●,■,▲) at T_{in} .

다당류, 메소겐 그리고 유연격자의 화학구조 및 주사슬과 결사슬 혹은 유연격자와 메소겐의 결합양식에 무관하게 메

소겐기의 함량이 증가(메소겐기들의 충전 규칙성의 증가) 함에 따라 증가함을 시사한다. Figure 8이 보여주듯이, HPC, HPCA 그리고 HPCAG의 ΔS 는 거의 같은 반면 DET가 동일한 유도체들의 ΔS 는 $CAHPCn > CAHPCAn > CAHPCAnG$ 의 순으로 큰 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 HPC에 도입된 아크릴로일기와 이의 가교에 의한 액정 상에서의 분자배열의 질서도의 변화는 거의 없는 반면 CAHPCn에 도입된 아크릴로일과 시아노아조벤젠기들간의 에너지적 상호작용으로 인하여 분자배열의 질서도는 감소되며 아크릴로일기의 가교에 의해 분자배열의 질서도는 더욱 감소됨을 시사한다.

λ_m 의 온도의존성. 콜레스테릭 상을 형성하는 시료를 T_{ic} 이상의 온도로부터 냉각시키며 온도의 함수로서 얻은 UV-Vis 스펙트라의 예로서 CAHPC1, CAHPCA1, 90°C에서 가교시켜 얻은 HPCAG 그리고 130°C에서 가교시켜 얻은 CAHPCA1G의 경우를 Figure 9의 (a)~(d)에 나타냈다. UV-Vis 스펙트럼의 최대의 반사파장에 의해 결정된 미가교 그리고 가교 시료들의 λ_m 의 온도의존성을 각각 Figure 10 (a) 그리고 Figure 10 (b)에 나타냈다. 그림들이 보여주듯이, 모든 시료들의 λ_m 은 온도가 상승함에 따라 증가하는 경향을 나타낸다.

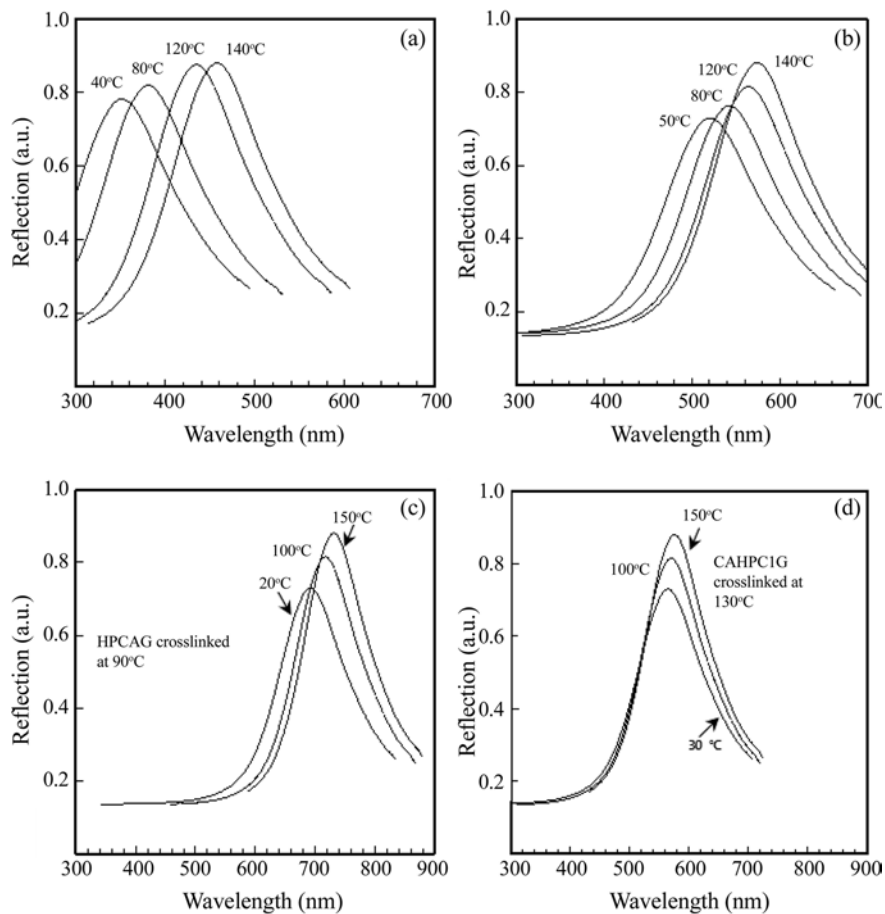


Figure 9. Reflection spectra of cholesteric films (a) CAHPC1; (b) CAHPCA1; (c) HPCAG; (d) CAHPCA1G at different temperatures.

콜레스테릭 상의 평균 굴절률($\bar{n}$), 콜레스테릭 피치(p) 그리고 λ_m 간에는 $\lambda_m = \bar{n}p$ 의 관계가 성립한다.⁴⁰ $\bar{n}$ 은 약 1.5로^{23,24(c),27} 거의 일정한 값을 가지므로 λ_m 의 크기는 p 에 지배된다고 할 수 있다. 한편, pseudonematic 층간의 거리(D)와 층간의 비틀림각(q) 그리고 p 간에는 $p = 2\pi D/q$ 의 관계가 성립한다. D 와 q 는 온도에 의존하며 이들의 온도의존성은 콜레스테릭 상을 형성하는 물질의 종류에 의존한다. D 는 열팽창에 의해 증가하나 D 의 열팽창률($d\ln D/dT$)는 약 $10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$

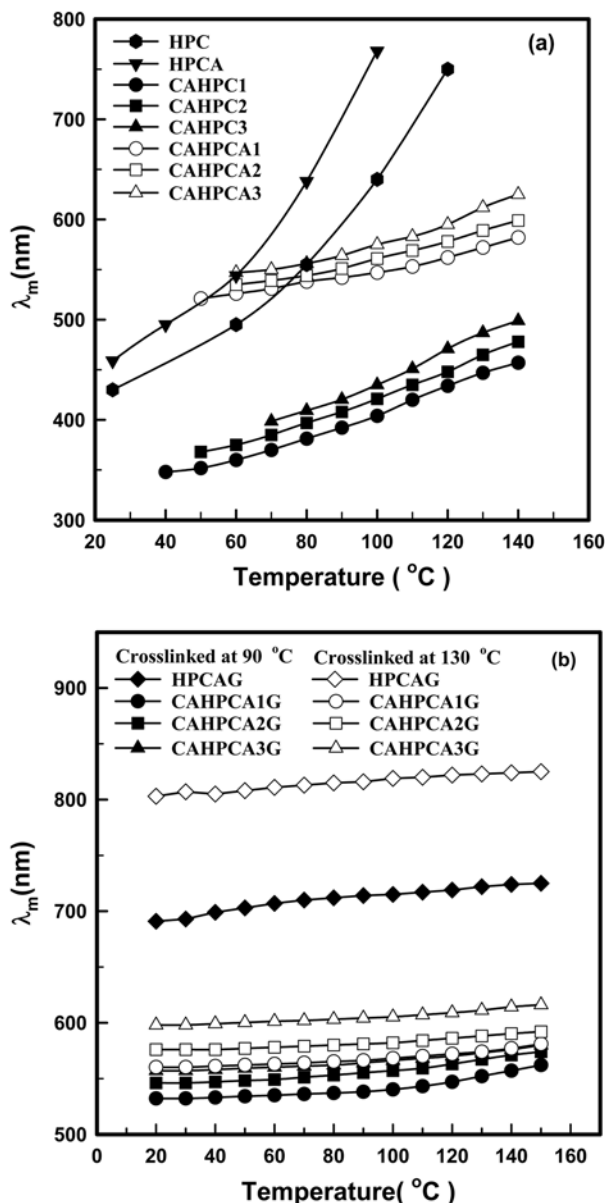


Figure 10. (a) Temperature dependence of the optical pitch (λ_m) for HPC,⁵ HPCA, CAHPCn($n=1,2,3$), and CAHPCAn($n=1,2,3$); (b) temperature dependence of the λ_m for HPCAG and CAHPCAnG ($n=1,2,3$).

로서 대단히 작다.⁴¹⁻⁴³ 한편, 치환도를 달리하는 HPC의 알킬에스터들($\text{DES}=2.6\sim 2.8$)이^{24(c)} 상온에서 나타내는 알킬기의 길이의 증가에 의한 λ_m 의 증가는 D 의 증가보다는 주로 q 의 감소에 의해 초래되는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들을 고려할 때, 온도상승에 의한 λ_m 의 증가율이(Figure 10 (a)) $\text{HPCA} > \text{HPC} \gg \text{CAHPCn} > \text{CAHPCAn}$ 의 순서로 나타난 것은 주로 pseudonematic 층에 존재하는 셀룰로오스 사슬들간의 카이랄 상호작용력에 의해 지배되는 q 의 온도상승에 의한 감소율의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 이러한 예측이 타당할 경우, CAHPCn과 CAHPCAn의 온도상승에 의한 λ_m 의 증가율은 HPC와 HPCA의 온도상승에 의한 λ_m 의 증가율에 비해 대단히 작으며 DET에 민감하게 의존하지 않는 사실은 주로 HPC에 도입된 소량의 시아노아조벤젠옥시헥실렌옥시기들간에 작용하는 인력의 증가에 의해 온도상승에 의한 q 의 감소율이 현저히 감소되어 거의 일정하게 되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.⁵

HPCA와 HPCAG가 90 $^\circ\text{C}$ 혹은 130 $^\circ\text{C}$ 에서 나타내는 λ_m 뿐만 아니라 n 이 동일한 CAHPCAn($n=1\sim 3$)과 CAHPCAnG($n=1\sim 3$)가 90 $^\circ\text{C}$ 혹은 130 $^\circ\text{C}$ 에서 나타내는 λ_m 은 거의 동일하다(Figure 10 (a)와 (b)). 이러한 사실은 HPCA와 CAHPCn이 형성하는 콜레스테릭 구조가 광가교에 의해 거의 그대로 고정됨을 의미함과 동시에 CAHPCn($n=4\sim 6$)이 130 $^\circ\text{C}$ 에서 형성하는 네마틱 구조가 광가교에 의해 거의 그대로 고정됨(Figure 5 (g)와 (i))을 시사한다. 미가교시료들에 비해 가교시료들이 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 증가율이 대단히 작은 사실은 가교로 인하여 q 의 감소율이 현저히 감소됨을 시사한다. 상술한 바와 같이 HPCAG와 n 이 동일한 CAHPCAnG($n=1\sim 3$)의 T_{ic} 와 T_{ic} 에서의 ΔH 값은 광가교온도에 무관하게 동일할(Table 2) 뿐만 아니라 온도상승에 의한 λ_m 의 증가율도 광가교온도에 무관하게 거의 동일한 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 콜레스테릭 탄성체의 액정상의 열적 안정성, 분자배열의 질서도뿐만 아니라 온도상승에 의한 q 의 감소율도 광가교 온도에는 거의 의존하지 않음을 시사한다.

결론

시판품과 분자특성을 달리하는 HPC($\text{DS}=2.62$, $\text{MS}=4.9$)와 CAPB6을 반응시켜 DET가 조절된 CAHPCn을 합성하였다. 또한 HPC와 CAHPCn에 존재하는 OH기가 아크릴로일기로 완전치환된 HPCA와 CAHPCAn을 합성함과 동시에 이들을 광가교시킴에 의해 액정 질서를 지닌 가교필름들(HPCAG와 CAHPCAnG)을 제조하였다. 시료들의 열 및 광학특성을 검토하여 다음과 같은 사실들을 알아냈다.

1. HPC, HPCA 그리고 $0.4 \leq \text{DET} \leq 1.2$ 인 CAHPCn과 CAHPCAn은 온도상승에 의해 λ_m 이 증가하는 양방성 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 $1.4 \leq \text{DET} \leq 3$ 인 CAHPCn과 CAHPCAn은 단방성 네마틱 상을 형성하였다. 이러한 사실은

HPC, HPCA 그리고 $DET \leq 1.5$ 인 CAHPCn과 CAHPCAn의 액정 구조는 셀룰로오스 사슬이 지닌 카이랄(chiral)성에 의해 지배되는 반면, $DET \geq 1.5$ 인 CAHPCn과 CAHPCAn의 액정 구조는 주로 시아노아조벤젠기의 에너지적 상호작용력에 의해 지배됨을 시사한다.

2. CAHPCn과 CAHPCAn이 나타내는 액체 상에서 액정 상으로의 전이온도는 DET가 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타냈다. 그러나 DET가 동일할 경우, 액체 상에서 액정 상으로의 전이온도는 CAHPCAn이 CAHPCn에 비해 다소 낮은 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 주로 수소결합력의 감소에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

3. 온도가 동일할 경우, HPCA와 HPCAG의 λ_m 그리고 DET가 동일한 CAHPCAn($0.4 \leq DET \leq 1.2$)과 CAHPCAnG의 λ_m 은 거의 동일하다. 한편, $1.4 \leq DET \leq 2.3$ 인 CAHPCAn과 CAHPCAnG는 Schlieren 조직을 형성하였다. 이러한 사실들은 미가교시료들이 형성하는 액정 구조가 광가교에 의해 거의 그대로 고정됨을 시사한다. 이것이 아조벤젠기를 지닌 셀룰로오스 유도체를 이용하여 콜레스테릭 혹은 네마틱 구조를 지닌 가교필름을 제조할 수 있다고 하는 최초의 보고이다.

4. 콜레스테릭 상을 형성하는 유도체들이 나타내는 온도 상승에 의한 λ_m 의 증가율은 $HPCA > HPC >> CAHPCn > CAHPCAn >> CAHPCAnG \approx HPCAG$ 의 순으로 큰 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 온도상승에 의한 q 의 감소율은 HPC에 도입된 아크릴로일기의 함량에는 민감하게 의존하지 않는 반면 HPC에 도입된 소량의 시아노아조벤젠옥시헥실렌기에 의해 급격히 감소하며 가교에 의해 더욱 감소함을 의미한다.

감사의 글: 본 연구는 경기도지역협력센터(과제번호 단국 2010-B05)의 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- For a review, see: (a) V. Percec and C. Pugh, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B. McArdle, Editor, Chapman and Hall, New York, Chap 3, p 30 (1989). (b) S. Kumaresan and P. Kannan, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3188 (2003). (c) 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). (d) J. Stumpe, Th. Fischer, and H. Menzel, *Macromolecules*, **29**, 2831 (1996). (e) B.-Q. Chen, A. Kameyama, and T. Nishikubo, *Macromolecules*, **32**, 6485 (1999). (f) V. Percec, A. D. Asandei, D. H. Hill, and D. Crawford, *Macromolecules*, **32**, 2597 (1999). (g) M. Sato and M. Mizoi, *Polym. J.*, **36**, 607 (2004). (h) Y.-W. Kwon, C. H. Choi, and J.-H. Jin, *Polymer(Korea)*, **29**, 523 (2005). (i) M. Zhou and C. D. Han, *Macromolecules*, **38**, 9602 (2005). (j) H. Xie, T. Hu, X. Zhang, H. Zhang, E. Chen, and Q. Zhou, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 7310 (2008). (k) K. Rameshpabu and P. Kannan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 2760 (2007).
- (a) Y. Yu and T. Ikeda, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **5**, 247 (2004). (b) N. Tamaoki and T. Kamei, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **11**, 47 (2010).
- C. Wu, Q. Gu, Y. Huang, and S. Chen, *Liq. Cryst.*, **30**, 733 (2003).
- X. Tang, L. Gao, X. Fan, and Q. Zhou, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 1653 (2007).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 446 (2008).
- S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **33**, 58 (2009).
- S.-Y. Jeong, H.-M. Son, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **34**, 116 (2010).
- T. Hu, H. Xie, J. Xiao, H. Zhang, and E. Chen, *Cellulose*, **17**, 547 (2010).
- C. Jianan, H. Yifang, Y. Jinyue, Y. Shaogiong, and Y. Hua, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 2153 (1992).
- T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995).
- K. Arai and Y. Kawabata, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 875 (1995).
- P. J. Zheng, C. Wang, X. Hu, K. C. Tam, and L. Li, *Macromolecules*, **38**, 2859 (2005).
- W. Wang and M.-Z. Wang, *Polym. Bull.*, **59**, 537 (2007).
- M. Muller and R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2055 (2000).
- M. Buchel, B. Weichart, C. Minx, H. Menzel, and D. Johannsmann, *Phys. Rev. E*, **55**, 455 (1997).
- E. Yashima, J. Noguchi, and Y. Okamoto, *Macromolecules*, **28**, 8368 (1995).
- S. Yang, M. M. Jacob, L. Li, A. L. Cholli, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Macromolecules*, **34**, 9193 (2001).
- V. Shibaev, A. Bobrovsky, and N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729 (2003).
- T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2037 (2003).
- S. K. Yesodha, C. K. Sadashiva Pillai, and N. Tsutsumi, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 45 (2004).
- K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000).
- For a review, see: (a) Y. Yu, T. Maeda, J. Mamiya, and T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 881 (2007). (b) M. Yamada, M. Kondo, J. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, and T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4986 (2008). (c) M. Yamada, M. Kondo, R. Miyasato, Y. Naka, J. Mamiya, M. Kinoshita, A. Shishido, Y. Yu, C. J. Barrett, and T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **19**, 60 (2009). (d) T. Yoshino, M. Kondo, J. Mamiya, M. Kinoshita, Y. Yu, and T. Ikeda, *Adv. Mater.*, **22**, 1361 (2010). (e) U. Hrozyk, S. Serak, N. Tabiryan, T. J. White, and T. J. Bunning, *Opt. Express*, **17**, 716 (2009). (f) H. Kikuchi, K. Kaneko, and H. Higuchi, *Kobunshi High Polymers, Japan*, **59**, 465 (2010). (g) X. Li, R. Wen, Y. Zhang, L. Zhu, B. Zhang, and H. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **19**, 236 (2009). (h) H.-W. Gu, P. Xie, P.-F. Fu, T.-Y. Zhang, and R.-B. Zhang, *Adv. Mater.*, **15**, 125 (2005). (i) N. Zettsu and

- T. Seki, *Macromolecules*, **37**, 8692 (2004).
23. S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer(Korea)*, **25**, 279 (2001).
 24. (a) L. Wang and Y. Hwang, *Liq. Cryst.*, **30**, 1129 (2003). (b) L. Wang and Y. Hwang, *Macromolecules*, **37**, 303 (2004). (c) B. Huang, J. J. Ge, Y. Li, and H. Hou, *Polymer*, **48**, 264 (2007).
 25. S.-Y. Jeong, J.-Y. Lee, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **33**, 297 (2009).
 26. S.-Y. Jeong, J.-H. Choi, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **26**, 523 (2002).
 27. H. Hou, A. Reuning, J. H. Wendorff, and A. Greiner, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2050 (2000).
 28. (a) G. V. Levins and D. G. Gray, *Macromolecules*, **18**, 1746 (1985). (b) W. P. Pawlowski and R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **25**, 2293 (1987).
 29. (a) A. A. Craig and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **32**, 6215 (1999). (b) H. Takase, A. Natansohn, and P. Rochon, *Polymer*, **44**, 7345 (2003).
 30. F. Guittard, T. Yamagishi, A. Cambon, and P. Sixou, *Macromolecules*, **27**, 6988 (1994).
 31. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **33**, 254 (2009).
 32. S. N. Bhadani and D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **99**, 29 (1983).
 33. T.-A. Yamagishi, F. Guittard, M. Godinho, A. F. Martins, A. Cambon, and P. Sixou, *Polym. Bull.*, **32**, 47 (1994).
 34. 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).
 35. J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 92 (2004).
 36. J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 41 (2004).
 37. J.-H. Kim and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 113 (2004).
 38. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 356 (2007).
 39. J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Chapman and Hall, Inc., New York, Chap 12, p 247 (1991).
 40. (a) H. de Vries, *Acta Crystallgr.*, **4**, 219 (1951). (b) S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, Chap 4, p 213 (1992).
 41. J. Watanabe, M. Goto, and T. Nagase, *Macromolecules*, **20**, 298 (1987).
 42. T. Yamagishi, Ph. D. dissertation, Kyoto University, 1989.
 43. V. P. Shibaev, Ya. S. Freidzon, and G. S. Kostromin, *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*, V. P. Shibaev and L. Lam Editors, Springer-Verlag, New York, Chap 3, p 77 (1994).