

콜레스테릴과 니트로아조벤젠 그룹을 지닌 히드록시프로필 셀룰로오스들의 열방성 액정 거동

정승용 · 마영대[†]

단국대학교 고분자공학과

(2008년 5월 8일 접수, 2008년 7월 16일 수정, 2008년 7월 16일 채택)

Thermotropic Liquid Crystalline Behavior of Hydroxypropyl Celluloses Bearing Cholesteryl and Nitroazobenzene Groups

Seung Yong Jeong and Yung Dae Ma[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,
San 126, Jukjeon-dong, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea
(Received May 8, 2008; Revised July 16, 2008; Accepted July 16, 2008)

초록: 세 종류의 히드록시프로필 셀룰로오스(HPC) 유도체들, 즉 에스터화도(DE)가 0.6에서 3의 범위에 있는 6-(콜레스테릴옥시카보닐) 펜톡시프로필 셀룰로오스들(CHPCs), DE가 0.4에서 3의 범위에 있는 [6-4-(4'-(니트로페닐아조) 펜옥시카보닐)] 펜톡시프로필 셀룰로오스들(NHPCs) 그리고 완전치환 6-(콜레스테릴옥시카보닐) 펜타노일 DE (DEC)가 1.6이상인 CNHPCs(CNHPCs)들을 합성함과 동시에 이들의 열방성 액정 특성들을 검토하였다. 모든 CHPCs 그리고 DE≤1.7인 NHPCs는 쌍방성 콜레스테릭 상들을 형성하는 반면 6-(콜레스테릴옥시카보닐) 펜타노일 DE (DEC)가 1.6이상인 CNHPCs는 단방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 한편, DE≥2.4인 NHPCs 그리고 DEC≤1.3인 CNHPCs는 단방성 네마틱 상들을 형성하였다. HPC와 동일하게, DE≤1인 NHPCs는 온도상승에 의해 광학피치들(λ_m 's)이 증가하는 우측 방향의 나선구조를 형성하는 반면 모든 CHPCs는 온도상승에 의해 λ_m 들이 감소하는 좌측방향의 나선구조를 형성하였다. 이들 유도체와 달리, 1.4≤DE≤1.7인 NHPCs 그리고 DEC≥1.6인 CNHPCs는 콜레스테릭 상의 전 범위에서 반사 색깔을 나타내지 않았다. 이러한 사실은 셀룰로오스 사슬 그리고 콜레스테릴 그룹에 의한 나선의 비틀림력은 mesogenic 그룹의 화학구조와 DE에 민감하게 의존함을 시사한다.

Abstract: Three kinds of hydroxypropyl cellulose(HPC) derivatives: 6-(cholesterylloxycarbonyl) pentoxypropyl celluloses(CHPCs) with degree of esterification(DE) ranging from 0.6 to 3, 6-[4-(4'-(nitrophenylazo)phenoxy)carbonyl]pentoxypropyl celluloses (NHPCs) with DE ranging from 0.4 to 3, and fully 6-(cholesterylloxycarbonyl)pentanoated NHPCs(CNHPCs) were synthesized, and their thermotropic liquid crystalline properties were investigated. All the CHPCs and NHPCs with DE≤1.7 formed enantiotropic cholesteric phases, whereas CNHPCs with 6-(cholesterylloxycarbonyl)pentanoyl DE (DEC) more than 1.6 exhibited monotropic cholesteric phases. On the other hand, NHPCs with DE≥2.4 and CNHPCs with DEC≤1.3 showed monotropic nematic phases. NHPCs with DE≤1, as well as HPC, formed right-handed helices whose optical pitches (λ_m 's) increase with temperature, while all the CHPCs formed left-handed helices whose λ_m 's decrease with temperature. In contrast with these derivatives, NHPCs with 1.4≤DE≤1.7 and CNHPCs with DEC≥1.6 did not display reflection colors over the full cholesteric range, suggesting that the helical twisting power of the cellulose chain and the cholesteryl group highly depends on the chemical structure and DE of mesogenic group.

Keywords: hydroxypropyl cellulose, cholesterol, nitroazobenzene, degree of esterification, temperature dependence of optical pitch, helical sense.

서론

Hydroxypropyl cellulose (HPC)와¹ acetoxypentyl cellulose²

열방성 콜레스테릭 상을 형성한다는 사실이 보고된 이래, 지난 약 20년간 셀룰로오스 혹은 HPC에 알킬기와 같은 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 많은 유도체들의 열방성 액정 특성이 보고되었다. 이들의 연구결과에 의해 다음과 같은 사실들이 명백히 되었다.³ 1) 치환도가 약 1.5 이하인 ethyl cellulose와^{3(a)} hydroxyethyl cellulose

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

는^{3(b)} 액정 상을 형성하지 않는다. 2) 셀룰로오스에 알킬 혹은 옥시 에틸렌 그룹을 에테르 결합으로 완전히 치환시켜 얻은 유도체들이 형성하는 콜레스테릭 상의 열적 안정성과 광학피치(λ_m)의 온도의존성은 치환기의 화학구조와 길이에 의존한다.^{3(c-e)} 3) 셀룰로오스에 알킬 혹은 메톡시에톡시 그룹을 에스테르 결합으로 완전치환시켜 얻은 유도체들이 형성하는 칼럼 상의 열적 안정성은 치환기의 화학구조와 길이에 의존한다.^{3(c-f)} 4) HPC와 HPC의 알킬에테르와 알킬에스테르 유도체들이 형성하는 콜레스테릭 상의 열적 안정성과 λ_m 의 온도의존성은 치환기의 화학구조와 길이, 결합양식, 치환도 뿐만^{3(c-e-h-j)} 아니라 HPC의 분자특성, 즉 셀룰로오스에 도입된 히드록시프로필기의 치환도(DS)와 몰치환도(MS)에도^{3(g)} 민감하게 의존한다.

잘 알려져 있는 바와 같이 주사슬과 결사슬이 mesogenic 그룹들로 구성된 복합형 액정 고분자들의 특성은 주사슬과 결사슬 그룹의 협동효과에 의해 지배되므로 결사슬형 혹은 주사슬형 액정 고분자의 특성에 비해 판이한 현상을 나타낸다.⁴ 이러한 사실은 주사슬이 반강직하며 환상구조를 지닌 셀룰로오스 혹은 HPC에 다양한 mesogenic 그룹을 도입시킴에 의해 새로운 특성을 지닌 복합형 액정 고분자의 발견이 가능함을 시사한다. 최근 본 연구자들은 시판품의 HPC와 DS와 MS를 달리하는 HPC의 6-(cholesterylloxycarbonyl)pentanoic acid 에스테르,⁵ cellulose tri(cholesterylloxycarbonyl)carbonate와 cellulose tri(cholesterylloxycarbonyl)alkanoates⁶ 그리고 cellulose tri[6-[4-{4'-(nitrophenylazo)phenoxy}carbonyl]pentanoate]]의⁷ 열적 특성을 검토하여 다음과 같은 사실들을 보고하였다. 1) HPC와 HPC의 알킬에스테르와 알킬에스테르 유도체들은 우측방향의 나선구조를 지니며 온도상승에 의해 λ_m 이 증가하는 콜레스테릭 상을 형성하는^{3(g)} 반면 HPC에 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들은 좌측방향의 나선구조를 지니며 온도상승에 의해 λ_m 이 감소하는 콜레스테릭 상을 형성한다. 그러나 콜레스테릴 그룹을 지닌

HPC 유도체들이 나타내는 액정 상의 열적 안정성과 λ_m 의 온도의존성은 에스테르화도(DE)에 의존한다. 2) 알킬기중의 메틸렌 단위들의 수가 6이상인 cellulose trialkanoates는 칼럼 상을 형성하는^{3(c,d)} 반면 셀룰로오스에 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들은 메틸렌 스페이서의 수에 무관하게 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성한다. 그러나 액정 상의 열적 안정성과 λ_m 의 온도의존성은 메틸렌 단위들의 수에 의존한다. 3) 셀룰로오스에 니트로아조벤젠 그룹을 도입시켜 얻은 유도체는 네마틱 상을 형성한다. 이러한 사실들은 셀룰로오스 혹은 HPC에 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들의 액정 구조는 DE, 유연격자(spacer)의 길이, 주사슬과 결사슬의 결합양식 보다는 주로 결사슬 mesogenic 그룹의 화학구조에 민감하게 의존하며 콜레스테릴 혹은 아조벤젠 그룹의 DE 혹은 콜레스테릴과 아조벤젠 그룹의 함량을 달리하여 셀룰로오스 혹은 HPC에 도입시킴에 의해 새로운 액정 특성을 지닌 고분자 물질의 발견이 가능함을 시사한다.

본 연구에서는 시판품의 HPC와 DS와 MS를 달리하는 HPC를 이용하여 콜레스테릴과 니트로아조벤젠 그룹을 도입시켜 얻은 DE를 달리하는 세 종류의 유도체, 즉 6-(cholesterylloxycarbonyl)pentoxypentyl celluloses(CHPCs), 6-[4-{4'-(nitrophenylazo)phenoxy}carbonyl]pentoxypentyl celluloses(NHPCs) 그리고 6-(cholesterylloxycarbonyl)pentanoated NHPCs(CNHPCs)들의 열적 특성을 검토하였다(Figure 1). 본 연구결과 HPC와 셀룰로오스에 콜레스테릴 혹은 니트로아조 벤젠 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들이 나타내는 열적 특성을 비교함에 의해, DE, mesogenic 그룹의 화학구조와 함량 등이 액정 상의 열적 안정성과 구조 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다. 아조벤젠 그룹을 지닌 셀룰로오스 유도체들은 용액 혹은 필름 상태에서 아조벤젠 그룹이 광이성화 현상을⁸ 나타낼 뿐만 아니라 chirality의 변화를^{8(e)} 일으킨다. 이러한 사실들을 고려할 때, NHPC와 CNHPC들은 칼라 정보기

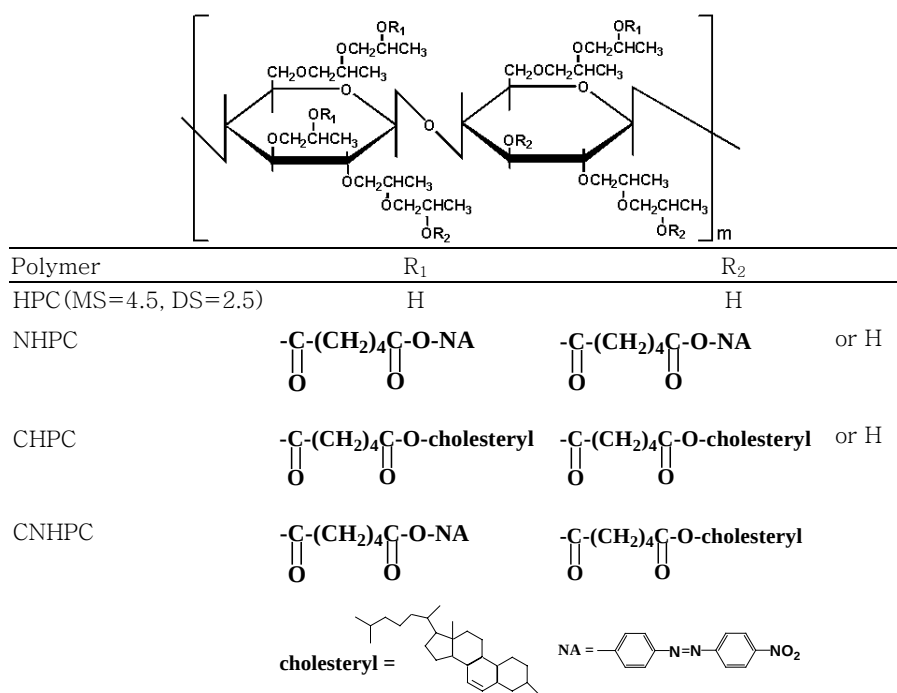


Figure 1. Structures of HPC, NHPC, CHPC, and CNHPC.

록용,^{9,10} 액정 배향막,^{8(f),11} 줄-겔 전이,^{8(a-c)} dichroic 필름,¹² 광응답성을 지닌 가교겔,^{8(d),13,14} chirality를 지닌 화합물의 분리,^{8(e)} surface relief gratings,^{8(g)} 계면활성제¹⁴ 등의 소재로서의 활용이 기대된다.

실 험

시료 및 시약. DS=2.62 그리고 MS=4.9인 HPC는 전보와^{3(g)} 동일하게 알칼리 셀룰로오스(Asahi사, Avicel PH 101, MW=3.36×10⁴)를 가압하에서 propylene oxide(Acros사)와 반응시켜 합성하였다. Phenol(Aldrich사), 4-nitroaniline(Aldrich사), sodium nitrite(Aldrich사), 콜레스테롤(Tokyo Kasei사), adipoyl chloride(Tokyo Kasei사), thionyl chloride(Tokyo Kasei사) 및 이외의 반응과 생성물의 정제에 사용한 용매와 시약은 특급 혹은 일급의 시약을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

분석. 생성물은 KBr pellet법으로 얻은 FT-IR(Perkin-Elmer, Spectrum GX) 스펙트럼과 tetramethylsilane(TMS)를 기준물질로 하여 CDCl₃ 용액(5 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻은 ¹H-NMR(200 MHz, Gemini-2000) 스펙트럼에 의해 확인하였다. 유도체들이 형성하는 광학 조직은 가열판(Mettler, FP-82 HT)과 온도조절기(FP-90, Switzerland)를 부착시킨 편광현미경(Olympus BH-2, Japan)에 의해 관찰하였다. 상 전이시의 엔탈피 변화(ΔH)는 질소기류하에서 가열과 냉각속도를 5 °C/min으로 하여 얻은 differential scanning calorimeter(DSC; Mettler, Model 30)의 열곡선에 의해 평가하였다. 콜레스테릭 상의 λ_m 과 나선방향은 circular dichroism(CD; JASCO Model J-700)의 스펙트럼에 의해 결정하였다. CD 측정법은 전보에^{3(g),5} 상세히 기술하였다.

NHPCs의 합성. HPC를 전보와⁷ 동일한 방법에 의해 합성한 6-{4-(4'-(nitrophenylazo)phenoxy)}pentanoyl chloride(NA4C)와 반응시켜 NHPC를 합성하였다. 다이옥산(20 mL)/피리딘(5.4 g) 혼합용매에 HPC와 NA4C를 첨가하여 제조한 균일한 용액을 질소기류하 110 °C에서 20시간 환류시켰다. NHPC의 DE는 HPC의 anhydroglucose(AHG) 단위의 1 mol에 대한 NA4C의 mol수를 0.5, 1.2, 1.5, 2.0, 2.5, 그리고 4.5 mol로 변화시켜 조절하였다. 이하의 기술에 있어서 유도체들을 NHPCn(n=1,2,3,4,5 혹은 6)으로 나타내기로 한다. 예를 들어, NHPC4 그리고 NHPC5는 각각 NA4C를 2.0 그리고 2.5 mol을 투입하여 합성한 시료를 나타낸다. n=1~5인 NHPCn의 경우, 반응물을 다량의 메탄올에 주입시켜 12시간 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 헥세인에 재침전시켰다. 회수한 침전물을 메탄올과 헥세인에 반복처리하여 생성물을 회수하였다. n=1~5인 NHPCn인 시료들은 아세톤에 용해되는 반면 NHPC6은 아세톤에 침전되는 것으로 나타났다. 따라서 NHPC6의 경우에는 n=1~5인 시료들의 경우와 다른 방법에 의해 생성물을 회수하였다. NHPC6의 경우, 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 12시간 동안 교반시켰다. 회수한 침전물을 다량의 아세톤에 재침전시켰다. 회수한 침전물을 물과 아세톤으로 반복처리하여 생성물을 회수하였다. 생성물을 감압하 60 °C에서 48시간 동안 건조시켜 얻은 갈색의 NHPCn을 얻었다.

CHPCs 그리고 CNHPCs 합성. NHPCn의 합성법과 동일한 방법에 의해 CHPCs와 CNHPCs를 합성하였다. CHPCn은 HPC와 전보

와¹⁵ 동일한 방법에 의해 합성한 6-(cholesterylloxycarbonyl)pentanoyl chlorides(CH4C)를 반응시켜 합성하였다. CHPCn의 DE는 HPC의 AHG 단위의 1 mol에 대한 CH4C의 mol수를 0.8, 2.0, 2.8, 그리고 4.5 mol로 변화시켜 조절하였다. 이하의 기술에 있어서 유도체들을 CHPCn(n=1,2,3 혹은 4)로 나타내기로 한다. 예를 들어, CHPC4는 CH4C를 4.5 mol을 투입하여 합성한 시료를 나타낸다. CNHPC는 NHPCn(n=1,2,3,4 혹은 5)와 CH4C를 반응시켜 합성하였다. 완전히 치환된 CNHPCs를 합성하기 위하여 NHPCn 중에 존재하는 OH mol수에 1.5배의 mol수에 해당되는 CH4C를 첨가하여 반응시켰다. 이하의 기술에 있어서 유도체들을 CNHPCn(n=1,2,3,4 혹은 5)으로 나타내기로 한다. 예를 들어, CNHPC1은 NHPC1과 CH4C를 반응시켜 얻은 시료를 나타낸다. n=1~4인 CHPCn 그리고 CHPC5와 모든 CNHPCn은 각각 n=1~5인 NHPCn 그리고 NHPC6과 동일한 방법에 의해 정제된 후 건조시켰다. CHPCn 그리고 CNHPCn은 각각 옅은 노란색 그리고 옅은 갈색을 나타냈다.

결과 및 토론

생성물의 확인. Figure 2에 HPC와 NHPCn의 FT-IR 스펙트럼을 나타냈다. HPC와 달리 NHPCn에는 방향족중의 CH(-N)(3115~3110 cm⁻¹)와 C=C(1603~1586 cm⁻¹), 에스터중의 C=O(-O)(1737~1734 cm⁻¹), N=N(1384~1380 cm⁻¹) 그리고 NO₂(1527~1524, 1348~1345 cm⁻¹)의 신축진동에 의한 새로운 피크들이 관찰되었다. 한편, NHPCn이 나타내는 CH(2975~2972, 2874~2871 cm⁻¹)에 대한 OH(3500 cm⁻¹ 부근)의 흡수강도비는 NA4C의 mol수를 증가시켜 합성한 시료일수록 작아지며 NHPC6에는 OH 피크가 관찰되지 않았다. 이러한 사실로부터 DE가 조절된 NHPCn이 합성되었음을 알 수 있었다.

Figure 3에 CHPCn, CNHPC1 그리고 CNHPC4의 FT-IR 스펙

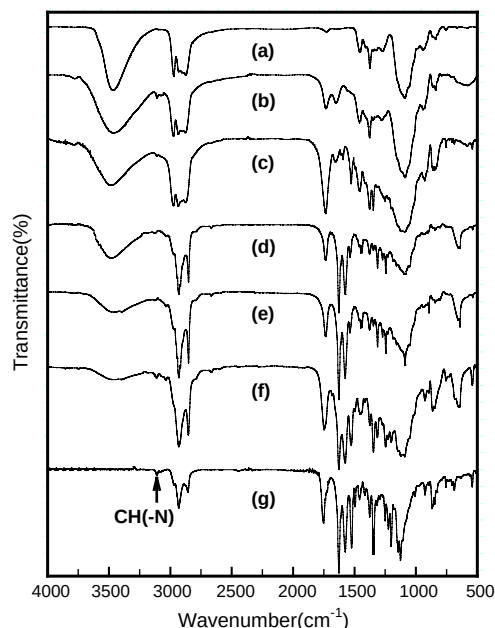


Figure 2. FT-IR spectra of (a) HPC, (b) NHPC1, (c) NHPC2, (d) NHPC3, (e) NHPC4, (f) NHPC5, and (g) NHPC6.

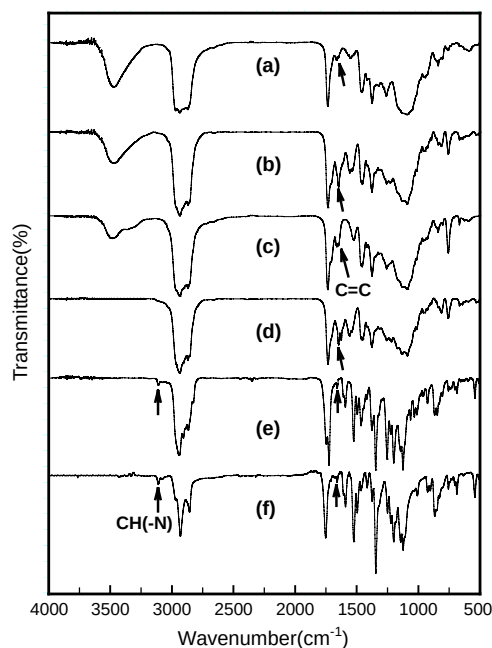


Figure 3. FT-IR spectra of (a) CHPC1, (b) CHPC2, (c) CHPC3, (d) CHPC5, (e) CNHPC1, and (f) CNHPC4.

트라를 나타냈다. CHPCn에는 콜레스테릴 그룹중의 C=C($1669 \sim 1667 \text{ cm}^{-1}$)와 에스터중의 C=O(-O) ($1738 \sim 1734 \text{ cm}^{-1}$)에 의한 새로운 피크들이 관찰되었다. 한편, CHPCn이 나타내는 CH($2976 \sim 2971 \text{ cm}^{-1}$)에 대한 OH(3500 cm^{-1} 부근)의 흡수강도비는 CH4C의 mol수를 증가시켜 합성한 시료일수록 작아지며 CHPC4에는 OH 피크가 관찰되지 않았다. 이러한 사실로부터 DE가 조절된 CHPCn이 합성되었음을 알 수 있었다. Figure 3의 (e)와 (f)가 보여주듯이, CNHPC1 그리고 CNHPC4에는 OH 피크는 관찰되지 않고 CH(-N) (3109 cm^{-1}), C=C($1668 \sim 16686$, $1660 \sim 1658 \text{ cm}^{-1}$), C=O(-O) ($1738 \sim 1735 \text{ cm}^{-1}$), N=N($1386 \sim 1385 \text{ cm}^{-1}$) 그리고 NO₂ ($1527 \sim 1525$, $1341 \sim 1339 \text{ cm}^{-1}$)에 의한 피크들이 관찰되었다. 다른 CNHPCn도 동일한 FT-IR 스펙트라를 나타냈다. 이러한 사실에 의해 NHPCn중의 OH 그룹이 6-(콜레스테릴옥시카보닐)헵타노일 그룹으로 완전히 치환된 CNHPCn이 합성되었음을 알 수 있었다.

Figure 4에 HPC, NHPC1, NHPC6, CHPC1, CHPC4 그리고 CNHPC1 그리고 CNHPC4의 ¹H-NMR 스펙트라를 나타냈다. HPC에서 관찰되는 1.16과 1.42 ppm은 히드록시프로필 그룹의 말단에 존재하는 CH₃의 수소에 기인한 피크들을 나타낸다.^{3(a)} 한편, HPC 뿐만 아니라 다른 모든 유도체들에서 관찰되는 3.1~4.2 ppm 부근의 피크들은 히드록시프로필 그룹중의 CH₂와 CH의 수소 그리고 셀룰로오스 사슬중의 수소에 기인한 피크들을 나타낸다.^{3(a),6,7} HPC와 달리 NHPC1 그리고 NHPC6에는 NA4C중의 CH₂(4H), -OCOCH₂ (4H) 그리고 방향족중의 수소(8H)에 기인한 새로운 피크들이 각각 0.7~1.4, 1.8~2.7 그리고 7.2~8.4 ppm에서 관찰되었다.⁷ 한편, NA4C중의 CH₂(4H)에 기인한 피크의 일부는(1.4 ppm 부근) HPC중의 CH₃의 피크와 중복되어 나타났다. CHPC1 그리고 CHPC4에는 콜레스테릴 그룹중의 수소에 기인한 특성 피크들이 0.68~0.72 (18-H3), 0.8~2.1 (38H), 2.3~2.4 (4-H1), 4.41~4.79 (3-H1)

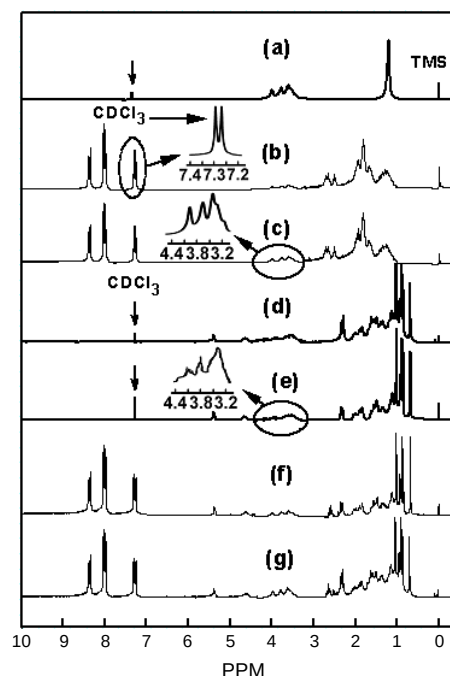


Figure 4. ¹H-NMR spectra of (a) HPC, (b) NHPC1, (c) NHPC6, (d) CHPC1, (e) CHPC4, (f) CNHPC1, and (g) CNHPC4.

그리고 5.32~5.43 (6-H1) ppm에서 관찰되었다.⁶ CNHPC1 그리고 CNHPC2에는 NA4C와 콜레스테릴 그룹중의 수소에 기인한 특성 피크들이 관찰되었다. 다른 NHPCn, CHPCn 그리고 CNHPCn도 동일한 ¹H-NMR 스펙트라를 나타내었다. 이러한 사실에 의해 상기한 FT-IR 측정결과를 재확인 할 수 있었다. FT-IR 스펙트라중의 OH와 CH 피크들의 최대 강도 값들을 이용하여 평가한¹⁶ NHPCn과 CHPCn의 DE 값들을 Table 1에 종합하여 나타냈다.

열적 특성. 상온에서 고체 상태인 시판품의 HPC(DS=2.41~2.6, MS=3.75~4.1)와^{3(a)} 달리 본 연구에서 합성한 HPC는 점성이 강한 물질로서 상온에서 약 120 °C의 넓은 온도 범위에서 콜레스테릭 상의 특유한 반사색깔을 나타낸다.^{3(a)} HPC와 동일하게 $0.4 \leq DE \leq 1.7$ 인 NHPCn(n=1~4)은 상온에서 복굴절성을 나타내며 쌍방성 액정상을 형성하였다. 이들의 유도체들을 등방성 액체 상태에서부터 냉각시킬 경우에 편광 현미경에 의해 관찰되는 광학 조직의 예로서 NHPC2의 경우를 Figure 5의 (a)~(c)에 나타냈다. 시료는 약 140 °C에서 focal-conic 조직 (a)를 형성하며 반사색깔을 나타냈다. 조직 (a)에 전단응력을 가할 경우, 시료는 반강직한 혹은 강직한 주사슬을 지닌 고분자 액정물질들에서 관찰되는 band 구조 (b)를 형성하였다. 조직 (a)를 서서히 냉각시킬 경우, focal conic 조직은 약 40 °C에서 고체상 (c)로 변화했다. 이 상태에서는 응력에 의해 조직변화를 일으키는 것은 곤란하였다. NHPC1은 NHPC2와 동일한 현상을 나타냈다. 이 시료들과 달리 NHPC3 그리고 NHPC4가 형성하는 focal-conic 조직은 반사색깔을 나타내지 않았다. 그러나 NHPC3/NHPC1 그리고 NHPC4/NHPC1의 혼합물(50 : 50 wt%)은 상분리를 일으키지 않으며 각각 약 75~115 °C 그리고 70~100 °C의 온도범위에서 반사색깔을 나타냈다. 이러한 사실 및 콜레스테릭 피치(P)가 약 1 μm 이상인 경우에는 fingerprint 조직이 관찰되는 사실을 고려할 때,¹⁷

Table 1. Transition Temperatures(°C), Enthalpy Changes(J/g) in Square Brackets of HPC, NHPCn, CHPCn, and CNHPCn

Sample	DE ^a	Heating			Cooling			
		T_g^b	T_m^c	T_{ci}^d	T_{in}^e	T_{ic}^f	T_k^g	T_s^h
HPC		-25		154[1.9]		148[1.6]	-27	~10 ⁱ
NHPC1	0.4	-12		152[2.4]		147[2.8]	-15	~35 ⁱ
NHPC2	1.0	2		148[2.1]		144[2.3]	0	~40 ⁱ
NHPC3	1.4	8		135~153 ⁱ		150~130 ⁱ	5	~45 ⁱ
NHPC4	1.7	18		136~150 ⁱ		147~128 ⁱ	15	~51 ⁱ
NHPC5	2.4		151[42.5]		136[2.3]		58[18.7]	
NHPC6	3.0		147[32.1]		139[3.1]		65[22.5]	
CHPC1	0.6	-17		147[2.5]		140[2.8]	-15	~35 ⁱ
CHPC2	1.6	5		130~150 ⁱ		148~120 ⁱ	8	~38 ⁱ
CHPC3	2.6	8		130~147 ⁱ		143~118 ⁱ	10	~45 ⁱ
CHPC4	3.0	15		122~143 ⁱ		137~117 ⁱ	12	~48 ⁱ
CNHPC1			150[32.5]			145[2.2]	82[19.8]	
CNHPC2			155[26.7]			148[1.9]	59[20.5]	
CNHPC3			158[25.5]			151[1.7]	50[21.7]	
CNHPC4			159[28.3]		153[2.1]		57[22.6]	
CNHPC5			157[27.2]		135[2.6]		60[26.3]	

^aDegree of esterification determined by FT-IR measurement. ^bGlass transition temperature. ^cMelting point. ^dCholesteric-to-isotropic liquid phase transition temperature. ^eIsotropic liquid-to-nematic phase transition temperature. ^fIsotropic liquid-to-cholesteric phase transition temperature. ^gLiquid crystal-to-crystalline phase transition temperature. ^hCholesteric-to-solid phase transition temperature. ⁱTransition temperature determined by polarization microscopy.

NHPC3 그리고 NHPC4는 NHPC1과 동일한 나선방향을 지니며 콜레스테릭 상을 형성하는 전 온도구간에서 λ_m 이 가시광선 파장보다 작은 빛을 반사하는 콜레스테릭 상들을 형성함을 시사한다. $2.4 \leq DE \leq 3$ 인 NHPCn($n=5,6$)을 가열할 경우, 결정의 용융만이 관찰될 뿐 액정 상으로 판단되는 광학 조직은 관찰되지 않았다. 한편, 등방성 액체 상의 시료들은 냉각시킬 경우에는 액정 조직을 형성하였다. NHPC5에서 관찰되는 광학 조직들을 Figure 5의 (d)~(f)에 나타냈다. 시료는 약 131 °C에서 droplet 조직 (d)를 형성함과 동시에 이들이 합쳐져 약 127 °C에서 네마틱 상의 전형적인 Schlieren 조직 (e)를 형성하였다. 더욱 냉각시킬 경우, 조직 (e)는 약 55 °C에서 결정 상 (f)로 변화하였다. NHPC6도 NHPC5와 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 사실은 NHPC5와 NHPC6는 단방성 네마틱 상을 형성함을 의미한다.

모든 CHPCn($n=1 \sim 4$)는 상온에서 복굴절성을 나타내며 쌍방성 액정 상을 형성하였다. 액체 상으로부터 냉각시킬 경우, CHPC3가 형성하는 광학 조직을 Figure 5의 (g)~(i)에 나타냈다. 시료가 약 130 °C에서 형성하는 focal-conic 조직 (g)에 응력을 가할 경우에 형성되는 Grandjean 조직 (h)는 강한 반사색깔을 나타냈다. 더욱 냉각시킬 경우, 조직 (g)는 고체 상 (i)로 변화하였다. 다른 CHPCn도 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 사실은 모든 CHPCn은 콜레스테릭 상을 형성하는 전 온도구간에서 λ_m 이 가시광선 파장영역에 존재하는 쌍방성 콜레스테릭 상들을 형성함을 의미한다.

모든 CNHPCn을 가열할 경우, 결정의 용융만이 관찰될 뿐 액정 상으로 판단되는 광학 조직은 관찰되지 않았다. 한편, 액체 상의 시료들을 냉각시킬 경우에는 액정 조직을 형성하였다. 이들의 시료에서 관찰되는 광학 조직들의 예로서 CNHPC2와 CNHPC5의 경우를 Figure 5의 (j)~(o)에 나타냈다. CNHPC2가 약 140 °C에서 형성하는 focal-conic 조직 (j)에 응력을 가할 경우에 형성되는 Grandjean 조직 (k)는 반사색깔을 나타내지 않았다. 더욱 냉각시킬 경우, 조직

(j)는 결정 상 (l)로 변화하였다. CNHPC2와 동일하게 CNHPC1 그리고 CNHPC3가 형성하는 focal-conic 조직에 응력을 가할 경우에 형성되는 Grandjean 조직들은 반사색깔을 나타내지 않았다. 그러나 CNHPC1/CHPC2, CNHPC2/CHPC2 그리고 CNHPC3/CHPC2의 혼합물(50 : 50 wt%)은 상분리를 일으키지 않으며 각각 90~130 °C, 70~125 °C 그리고 60~125 °C의 온도 범위에서 반사색깔을 나타냈다. 이러한 사실은 $n=1 \sim 3$ 인 CNHPCn은 CNHPC2와 동일한 나선방향을 지니며 λ_m 이 가시광선 파장보다 작은 빛을 반사하는 단방성 콜레스테릭 상들을 형성함을 시사한다. CNHPC5는 약 133 °C에서 droplet 조직 (m)을 형성함과 동시에 이들이 합쳐져 Schlieren 조직 (n)을 형성하였다. 더욱 냉각시킬 경우, 조직(n)은 결정 상 (o)로 변화하였다. CNHPC4도 CNHPC5와 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 사실은 CNHPC4와 CNHPC5는 단방성 네마틱 상들을 형성함을 의미한다.

치환도가 1.3 이하인 ethyl cellulose,^{3(a)} 치환도가 1.5~1.8인 hydroxyethyl cellulose,^{3(b)} DE≤1.8인 cholesteryl oxycarbonated amyloses,¹⁷ DE≤1.0인 (6-cholesteryl oxycarbonyl)pentanoated amyloses,¹⁷ 그리고 DE≤1.6인 6-[4-{4'-(nitrophenylazo)phenoxy carbonyl}]pentanoated amyloses는¹⁸ 액정 상을 형성하지 않는 것으로 보고되어 있다. 한편, 시판품의 HPC(DS=2.5, MS=3.75)의 butyric(DE≥0.8), valeric(DE=2.6~2.75), hexanoic(DE=2.8) 그리고 heptanoic(DE=2.8~2.85) 산 에스터들³⁽ⁱ⁾ 및 치환도가 1~3의 범위의 값을 지닌 butoxypropyl celluloses는³⁽ⁱ⁾ 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 시판품의 HPC(DS=2.8, MS=4.2)에 hexyl 혹은 octyl 그룹을 우레탄 결합으로 완전히 치환시켜 얻은 유도체들은¹⁹ 액정 상을 형성하지 않는다. 이러한 사실들과 달리 본 연구에서 합성한 DE≤1.0인 NHPCn과 CHPCn이 액정 상을 형성하는 사실은 주로 셀룰로오스와 mesogenic 그룹사이에 도입된 긴 히

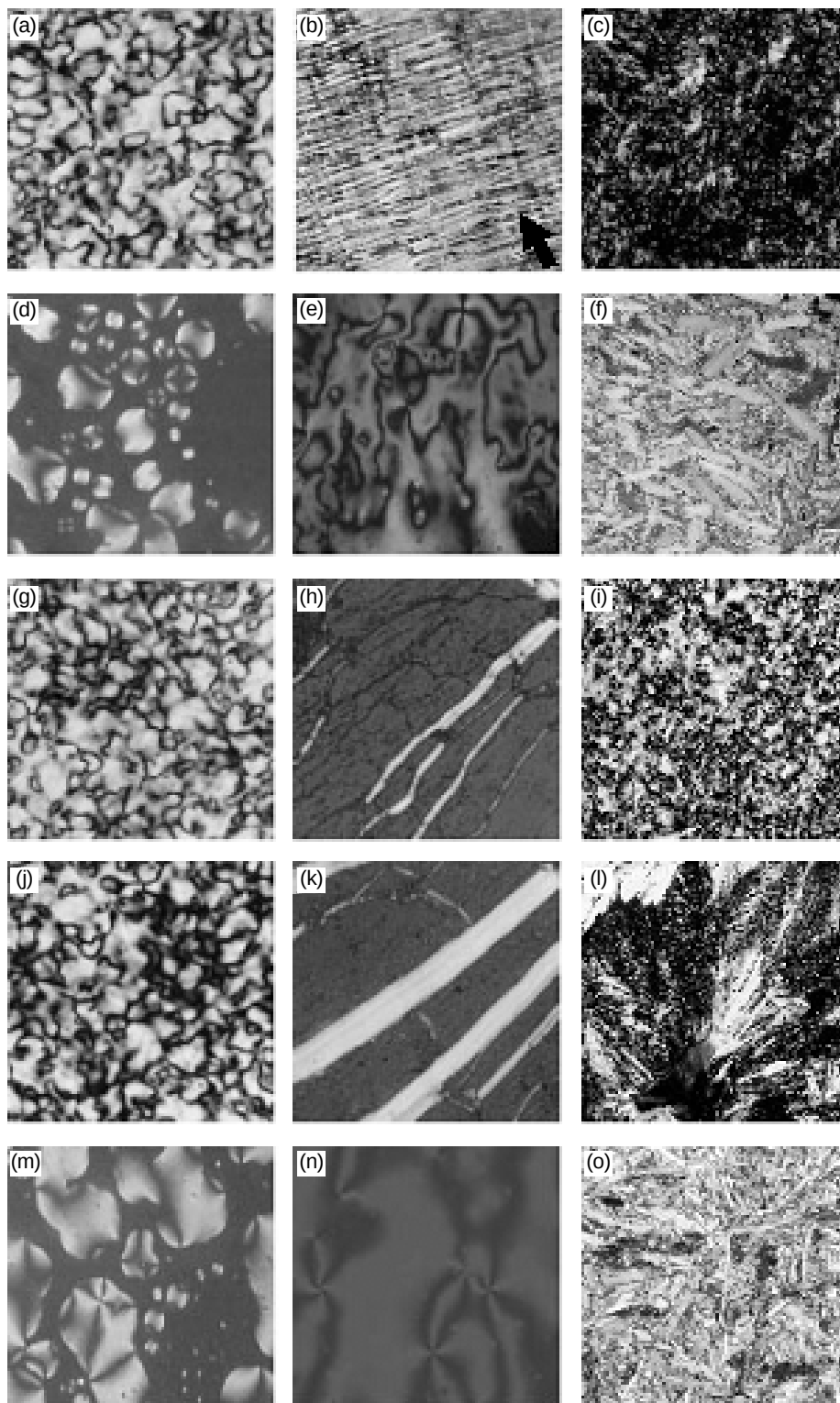


Figure 5. Optical textures observed for NHPC2, NHPC5, CHPC3, CNHPC2, and CNHPC5: (a) NHPC2 at 140 °C (focal-conic texture); (b) sheared NHPC2 at 110 °C (the arrow indicates the shearing direction); (c) step-cooled sample (a) at 37 °C (solid); (d) NHPC5 at 131 °C (droplet texture); (e) step-cooled sample (d) to 127 °C (Schlieren texture); (f) step-cooled sample (e) to 50 °C (crystalline); (g) CHPC3 at 130 °C (focal-conic texture); (h) sheared CHPC3 at 120 °C (Grandjean texture); (i) step-cooled sample (g) to 40 °C (solid); (j) CNHPC2 at 140 °C (focal-conic texture); (k) sheared CNHPC2 at 127 °C (Grandjean texture); (l) step-cooled sample (j) to 50 °C (crystalline); (m) CNHPC5 at 131 °C (droplet texture); (n) step-cooled sample (m) to 127 °C (Schlieren texture); (o) step-cooled sample (n) to 50 °C (crystalline).

드록시프로필 그룹들에 기인한 알킬 그룹들간의 van der Waals력과 OH 그룹들간의 수소 결합력의 감소로 인하여 유도체들이 낮은 온도에서 용융되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{3(a),20}

HPC의 알킬에스터와 알킬에테르 유도체들^{3(g-i)} 그리고 tri-O-alkyl celluloses는^{3(c)} 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 cellulose trialkanoates는^{3(c)} 칼럼 상을 형성한다. 한편, cellulose tri(cholesterylloxycarbonyl)alkanoates⁶ 그리고 cellulose tri[6-[4-{4'-(nitrophenylazo)phenoxy}carbonyl]pentanoates]]는⁷ 각각 콜레스테릭 상 그리고 네마틱 상을 형성한다. 이러한 사실들 및 모든 CHPCn는 콜레스테릭 상을 형성하며 그리고 NHPCn과 CNHPCn은 콜레스테릭 상 혹은 네마틱 상을 형성하는 사실은 셀룰로오스에 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들이 형성하는 액정 구조는 주사슬과 곁사슬 그룹의 결합양식에 민감하게 의존하는 반면 셀룰로오스에 크고 강직한 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 셀룰로오스 유도체들의 액정 구조는 셀룰로오스 사슬이 지니고 있는 반강직성과 chirality 특성보다는 주로 곁사슬 mesogenic 그룹의 화학구조에 기인한 에너지적 상호작용력에 의해 지배됨을 시사한다.

HPC와 CHPCn, NHPCn 그리고 CHPCn의 DSC 열곡선들은 각각 Figure 6의 (a)~(c)에 나타냈다. HPC를 가열할 경우에는 유리전이온도(T_g) 그리고 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_{ci})로서 판단되는 열적 변화가 각각 -25°C 그리고 154°C 에서 관찰되었다. 한편, 액체 상태의 HPC를 냉각시킬 경우에는 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도(T_{ic}) 그리고 T_g 로서 판단되는 열적 변화가 각각 148°C 그리고 -27°C 에서 관찰되었다. CHPC1도 HPC와 동일한 열적 변화를 나타냈다. 이들의 시료와 달리 $n=2\sim3$ 인 CHPCn에 있어서는 가열과 냉각시에 T_g 로 판단되는 열적 변화만이 관찰될 뿐 T_{ci} 혹은 T_{ic} 로 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않았다. NHPC1의 경우, 가열시에는 T_g 그리고 T_{ci} 로 판단되는 열적 변화가 각각 -12°C 그리고 152°C 에서 관찰될 뿐만 아니라 냉각시에는 T_{ic} 그리고 T_g 로 판단되는 열적 변화가 각각 147°C 그리고 -15°C 에서 관찰되었다. NHPC2도 NHPC1과 동일한 현상을 나타냈다. 이들의 시료와 달리 NHPC3 그리고 NHPC4를 가열할 경우에는 T_g 로 판단되는 열적 변화가 각각 8°C 그리고 18°C 에서 관찰될 뿐 T_{ci} 로 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않았다. 이들의 시료를 냉각시킬 경우에도 T_{ic} 로 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않고 T_g 로서 판단되는 열적 변화만이 $5\sim15^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 관찰되었다. NHPC5와 NHPC6의 경우, 가열시에는 결정의 용융온도(T_m)로서 판단되는 커다란 흡열피크들이 $147\sim151^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 관찰될 뿐 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도로서 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않았다. 그러나 이들의 시료를 냉각시킬 경우에는 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이온도(T_{in}) 그리고 네마틱 상에서 결정 상의 전이온도(T_{ic})로 판단되는 열적 변화가 각각 $136\sim139^\circ\text{C}$ 그리고 $58\sim65^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 관찰되었다. 이러한 사실은 니트로아조벤젠 그룹의 DE가 약 2.4 이상이 되면 니트로아조벤젠 그룹들간의 인력의 증가에 의해 결정 형성능이 향상됨을 시사한다. $n=1\sim3$ 인 CHPCn의 경우, 가열시에는 T_m 으로 판단되는 열적 변화만이 $150\sim158^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 관찰되는 반면 냉각시에는 T_{ic} 그리고 콜레스테릭 상에서 결정 상으로의 전이온도(T_{ic})로서 판단되는 열적 변화들이 각각 $145\sim151^\circ\text{C}$ 그리고 $50\sim82^\circ\text{C}$ 의 온도범위

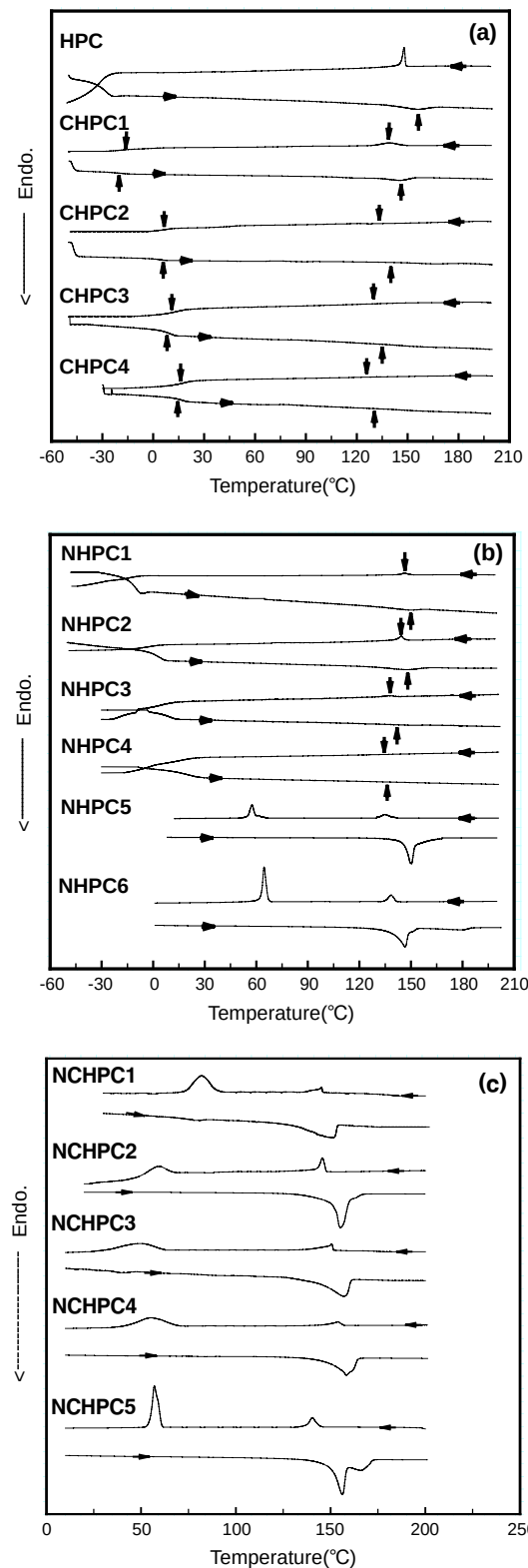


Figure 6. DSC thermograms of (a) HPC and CHPCn, (b) NHPCn, and (c) CNHPCn.

에서 관찰되었다. 한편, CNHPC5 그리고 CNHPC6의 경우, 가열시에는 T_m 으로 판단되는 열적 변화만이 $157\sim159^\circ\text{C}$ 의 온도범위

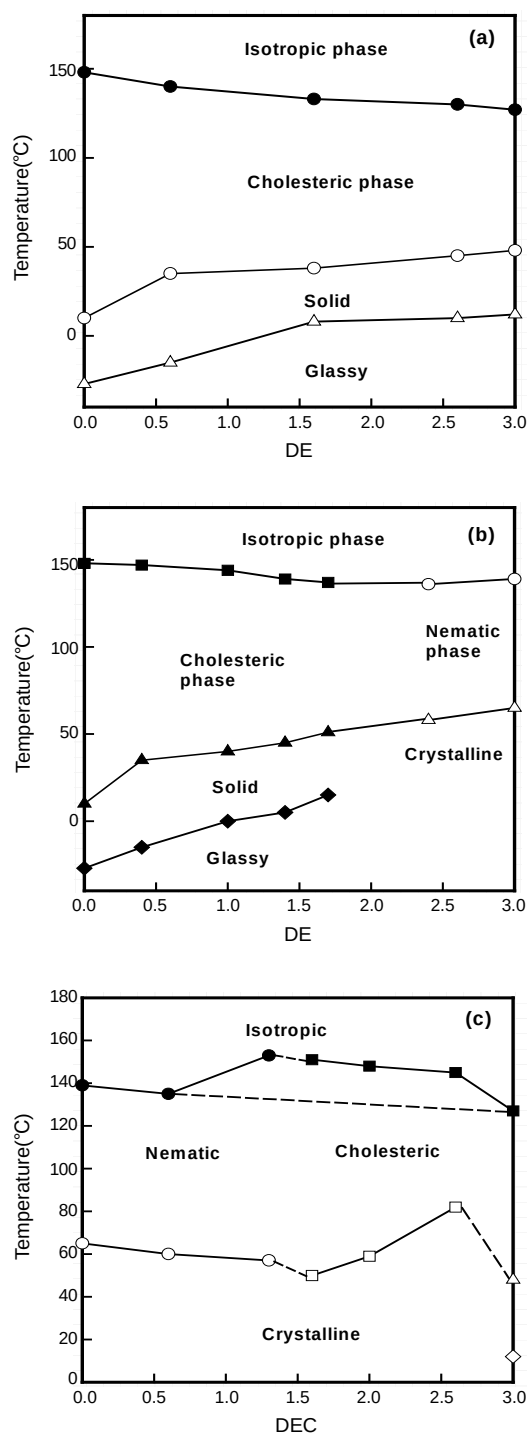


Figure 7. (a) Transition temperatures as a function of esterification (DE) for CHPcN (first cooling): (●) clearing point (T_{ic}); (○) liquid crystal-to-solid transition point (T_s); (△) glass transition point (T_g). (b) Transition temperatures as a function of esterification (DE) for NHPCn (first cooling): (■, ○) clearing point (T_{ic} or T_{IN}); (▲) (T_s); (△) liquid crystal-to-crystalline phase transition point (T_{Nk}); (◆) (T_g). (c) Transition temperatures as a function of 6-(cholesteryloxycarbonyl)pentanoyl DE (DEC) for CNHPCn (first cooling): (●, ■) clearing point (T_{ic} or T_{IN}); (○, □) (T_k); (△) (T_s); (◇) (T_g). The dotted line shows ideal behavior.

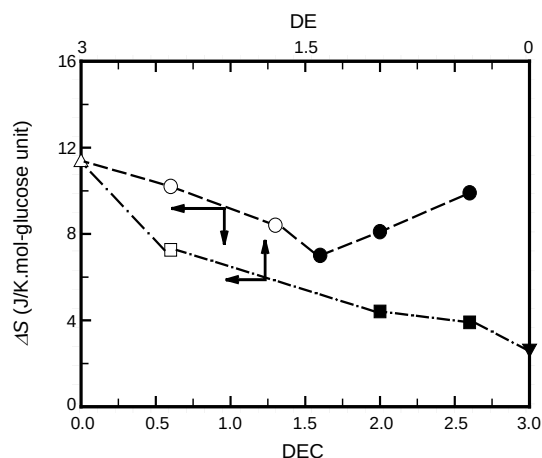


Figure 8. Plot of transition entropies (ΔS) against DE for NHPCn and DEC for CNHPCn: (△, ○, □) at T_{IN} ; (●, ■, ▼) at T_{IC} .

에서 관찰되는 반면 냉각시에는 T_{IN} 그리고 T_k 로서 판단되는 열적 변화들이 각각 135~153 °C 그리고 57~60 °C의 온도범위에서 관찰되었다. CHPcN 그리고 NHPCn과 달리 모든 CNHPCn에 있어서 T_m 이 관찰되는 사실은 HPC에 존재하는 OH 그룹이 전부 콜레스테릴 그룹과 니트로아조벤젠 그룹으로 치환됨에 의해 결사슬 그룹의 규칙성과 상호작용력이 증가되어 결정 형성이 향상됨을 시사한다.¹⁷ 이러한 사실들은 상기한 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다.

DSC 열곡선들과 편광현미경의 관찰에 의해 결정된 HPC, CHPcN, NHPCn 그리고 CNHPCn의 전이온도들과 ΔH 값들을 Table 1에 나타냈다. 액체 상으로부터 냉각시킬 경우에 CHPcN 그리고 NHPCn이 나타내는 전이온도들을 DE의 함수로서 각각 Figure 7의 (a) 그리고 (b)에 나타냈다. 한편, 액체 상태에서 냉각시킬 경우에 완전 치환 유도체들, 즉 NHPC6, CNHPCn 그리고 CHPc4가 나타내는 전이온도들을 6-(cholesteryloxycarbonyl)pentanoyl 그룹의 DE (DEC)의 함수로서 Figure 7(c)에 나타냈다. CHPcN의 T_{ic} 그리고 NHPCn의 T_{ic} 와 T_{IN} 은 DE가 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 주로 DE가 증가함에 따라 수소결합력이 감소하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{16,17,21,22} CHPcN의 T_{ic} 그리고 NHPCn의 T_{ic} 와 T_{IN} 과 달리 CNHPCn의 T_{IN} 과 T_{ic} 는 DEC에 비례하지 않으며 DEC가 약 1.5부근에서 T_{IN} 과 T_{ic} 는 최대치를 나타낸다. 이러한 사실은 액정 상에서의 C=O와 NO₂ 그룹들간에 작용하는 쌍극자-쌍극자 상호작용력으로 인하여 콜레스테릴 그룹과 니트로아조벤젠 그룹들간의 상호작용력이 콜레스테릴 그룹들간의 상호작용력과 니트로아조벤젠 그룹들간의 상호작용력의 기하평균보다 큰 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{3(dg),23} Figure 8이 보여주듯이, NHPCn가 T_{ic} 그리고 T_{IN} 에서 나타내는 엔트로피 변화(ΔS)는 DE가 증가함에 따라 증가, 즉 액정 상에서의 분자배열의 질서도는 증가하는 반면 CNHPCn의 ΔS 는 NHPCn의 ΔS 에 비해 크며 DEC가 약 1.5부근에서 최소치를 나타내는 사실은 상기의 예측을 지지할 뿐만 아니라 서로 다른 mesogenic 그룹들간의 상호작용력이 증가함에 따라 액정 상에서의 분자배열의 질서도는 감소함을 시사한다. 콜레스테릴 그룹²⁴ 혹은 니트로아조벤젠 그룹과^{23(a),25}

다양한 mesogenic 그룹을 지닌 결사슬형 액정 공중합체들이 나타내는 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도는 반드시 공중합체의 조성에 비례하지 않으며 특정한 공중합체의 조성에서 T_{ci} 가 최소치^{24(a,d)} 혹은 최대치,^{24(b,c)} T_{Ni} 가 최대치²⁵ 그리고 스멕틱 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_{Si})가 최대치를^{23(a)} 나타내는 것으로 보고되어 있다. 한편, 니트로아조벤젠 그룹과 메톡시아조벤젠 그룹을 유연한 주사슬에²⁵ 도입시켜 얻은 결사슬형 공중합체의 T_{Ni} 는 최대치를 나타내는 반면 반강직향²⁶ 주사슬에 도입시켜 얻은 공중합체의 T_{Si} 는 공중합체의 조성에 비례하는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들은 결사슬형 혹은 복합형 액정 공중합체들의 구조와 열적 안정성은 고분자의 화학구조에 민감하게 의존함을 시사한다. 따라서 공중합체들이 나타내는 액정 상의 구조와 열적 안정성에 대한 일반적인 견해를 얻기 위하여는 주사슬과 mesogenic 그룹의 유연격자의 화학구조, 주사슬과 결사슬의 결합양식 등을 달리하여 얻은 유도체들을 이용하여 액정 상의 구조 특성, 상 전이온도 그리고 ΔH 에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

NHPCn($0.4 \leq DE \leq 1.7$) 그리고 CHPCn($0.6 \leq DE \leq 3$)의 T_g 는 각각 $-15 \sim 15^\circ\text{C}$ 그리고 $-15 \sim 12^\circ\text{C}$ 의 온도범위에 있으며 DE가 증

가함에 따라 높아지는 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 주로 DE의 증가로 인한 결사슬 그룹의 충전밀도의 증가(자유체적의 감소)에 의해 세그먼트 운동이 저해되는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다. DE=3인 CHPC4의 $T_g=12^\circ\text{C}$ 는 셀룰로오스에 도입된 히드록시프로필기의 평균길이(MS=4.62)와 거의 유사한 길이의 유연격자를 통하여 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 poly[1-(cholesteryloxy-carbonyl)heptanonyl]ethylene의²⁷ $T_g=14 \sim 15^\circ\text{C}$ 그리고 (8-cholesteryloxy-carbonyl)heptanoated disaccharides의²⁸ $T_g=15 \sim 18^\circ\text{C}$ 와 커다란 차이가 없다. 이러한 사실은 콜레스테릴 그룹을 지닌 유도체들의 T_g 는 주사슬의 운동보다는 주로 주사슬과 결사슬 그룹사이에 도입된 유연한 유연격자의 운동에 의해 지배됨을 시사한다.⁶

광학 특성. λ_m 이 가시광선 파장영역에 있는 시료들을 T_c 이상의 온도로부터 콜레스테릭 상에서 고체 상으로의 전이온도(T_g) (Table 1)까지 냉각시키며 측정된 CD 스펙트라의 예로서 NHPC1, NHPC2, CHPC1, CHPC3의 경우를 Figure 9에 나타냈다. 온도와 무관하게 NHPC1 그리고 NHPC2는 HPC와³⁶ 동일하게 음의 CD 피크들을 나타내는 반면 CHPC1 그리고 CHPC3는 양의 CD 피크들을 나타냈다. CHPC2와 CHPC4도 온도에 무관하게 양의 CD 피크들을 나타

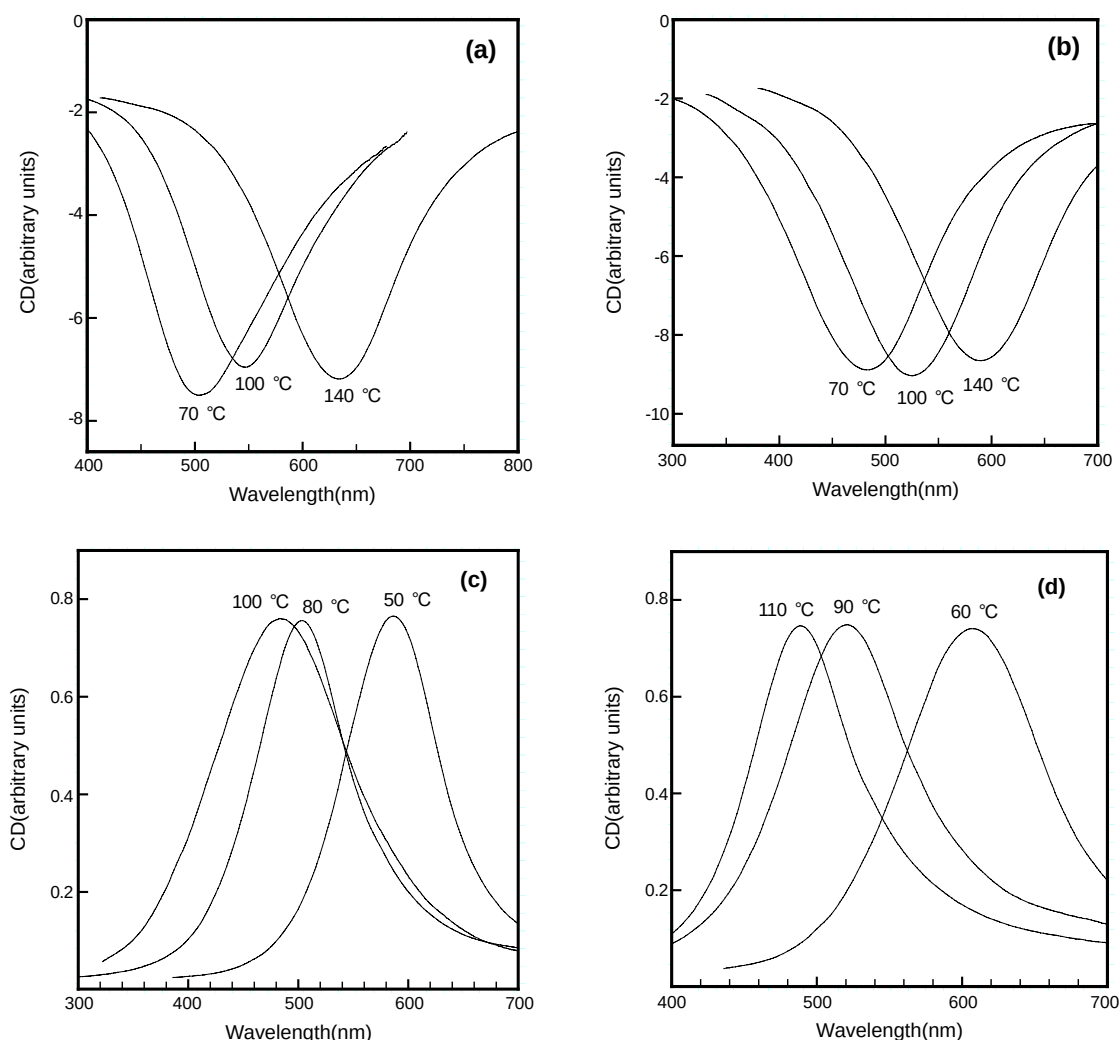


Figure 9. CD spectra of (a) NHPC1, (b) NHPC2, (c) CHPC1, and (d) CHPC3 at different temperatures.

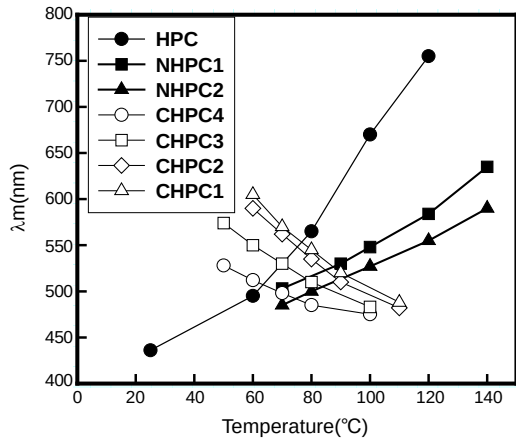


Figure 10. Temperature dependence of the optical pitch (λ_m) for HPC,^{3(g),5} CHPCn (n=1,2,3,4), and NHPCn (n=1,2).

냈다. 이러한 사실은 NHPC1 그리고 NHPC2는 HPC와 동일하게 우측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상들을 형성하는 반면 모든 CHPCn은 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상들을 형성함을 의미한다. 상술한 바와 같이 n이 3 혹은 4인 NHPCn 그리고 n=1~3인 CHNPCn의 λ_m 은 가시광선 파장영역을 벗어나므로 이들의 CD 스펙트럼은 얻을 수 없었다. 그러나 NHPC1과 NHPC3 혹은 NHPC4의 혼합물 그리고 CHPC2와 n이 1,2 혹은 3인 CNHPCn의 혼합물은 상분리를 일으키지 않는 사실은 NHPC3과 NHPC4는 우측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상들을 형성하는 반면 n=1~3인 CNHPCn은 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상들을 형성함을 의미한다. 이러한 사실들은 $0.4 \leq DE \leq 1.7$ 인 NHPCn (n=1~4)이 형성하는 콜레스테릭 상의 나선방향은 셀룰로오스 사슬의 chirality에 의해 지배되는^{3(g)} 반면 $0.6 \leq DE \leq 3$ 인 CHPCn (n=1~4) 그리고 $1.6 \leq DEC \leq 2.6$ 인 CNHPCn (n=1~3)이 형성하는 콜레스테릭 상의 나선방향은 콜레스테릴 그룹의 고유한 입체구조에 의해 지배됨을 시사한다.^{5,6,15(b),17,28}

Figure 10에 CD 스펙트럼의 최대 반사파장에 의해 결정된 NHPC1, NHPC2, CHPCn (n=1~4) 그리고 HPC의^{3(g),5} λ_m 을 온도의 함수로서 나타냈다. 그림이 보여주듯이, NHPC1과 NHPC2의 λ_m 은 HPC와 동일하게 온도가 상승함에 따라 증가하는 반면 모든 CHPCn의 λ_m 은 온도가 상승함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다.

콜레스테릭 상의 평균굴절율($\bar{n}$), P 그리고 λ_m 간에는 $\lambda_m = \bar{n}P$ 의 관계가 성립한다.^{24(d),29} ($\bar{n}$)는 약 1.5로서 일정한 값을 가지므로^{3(g)} λ_m 의 크기는 P 에 의해 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 열팽창율($d\ln D/dT$)는 약 10^{-4} °C로서 일반적으로 대단히 작다.³⁰ 한편, DE를 달리하는 HPC의 acrylic acid 에스터들과^{16(c)} 그리고 HPC와⁵ 히드록시프로필 키토산의³¹ 6-(cholesteryl-oxy-carbonyl)pentanoic acid 에스터들이 특정 온도에서 나타내는 λ_m 의 크기의 차이는 DE의 차이에 기인한 D 의 변화만으로는 설명되지 않는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들을 고려할때, HPC,

NHPC1 그리고 NHPC2가 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 증가율이 HPC>NHPC1>NHPC2의 순으로 큰 사실은 주로 HPC에 도입된 니트로아조벤젠 그룹의 함량이 증가함에 따라 온도상승에 의한 q 의 감소율이 작아지는 사실에 초래되는 반면 CHPCn이 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율이 CHPC1>CHPC2>CHPC3>CHPC4의 순으로 작아지는 사실은 콜레스테릴 그룹의 함량이 증가함에 따라 온도상승에 의한 q 의 증가율이 작아지는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

폴리메타크릴레이트에 유연격자를 통하여 콜레스테릴 그룹과 다양한 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 결사슬형 콜레스테릭 공중합체들의 온도상승에 의한 λ_m 의 변화율은 공중합체 조성과 특별한 상호관계를 나타내지 않는다.^{24(a),32} 또한 glucose penta(cholesteryl-oxy-carbonyl)alkanoates,³³ cellobiose octa(cholesteryl-oxy-carbonyl)alkanoates,³⁴ 그리고 cellulose tri(cholesteryl-oxy-carbonyl)alkanoates이⁶ 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율은 유연격자의 길이와 특별한 상호관계를 나타내지 않는다. 한편, HPC의 알킬에스터와 알킬에테르 유도체들이 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 증가율은 치환도가 증가함에 따라 증가하며 에스터 유도체가 에테르 유도체에 비해 큰 경향을 나타낸다.³⁰ 이러한 사실들은 NHPCn과 CHPCn이 나타내는 λ_m 의 온도의존성과 판이하며 셀룰로오스 주사슬간 혹은 콜레스테릴 그룹들간의 chiral 상호작용력에 의해 결정되는 q 의 온도의존성은 주사슬, 유연격자와 mesogenic 그룹의 화학구조 그리고 주사슬과 결사슬 혹은 HPC에 도입된 치환기 그룹의 결합양식 등에 기인한 온도상승에 의한 입체형태의 변화에 민감하게 의존함을 시사한다.

결론

시판품과 분자특성을 달리하는 HPC에 니트로아조벤젠 그룹과 콜레스테릴 그룹의 DE를 달리하여 얻은 두 종류의 유도체, 즉 NHPC들과 CHPC들을 합성하였다. 또한 NHPC와 CH4C를 반응시켜 완전치환 CNHPC들을 합성하였다. 이들의 열 및 광학특성을 검토하여 다음과 같은 사실들을 알아냈다.

1) $0.4 \leq DE \leq 1.7$ 인 NHPC들 그리고 $0.6 \leq DE \leq 3$ 인 CHPC들은 쌍방성 콜레스테릭 상들을 형성하는 반면 6-(cholesteryl-oxy-carbonyl)pentanoyl DE(DEC)가 1.6이상인 CNHPC들은 단방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 한편, $2.4 \leq DE \leq 3$ 인 NHPC들과 $0.6 \leq DEC \leq 1.3$ 인 CNHPC들은 단방성 네마틱 상들을 형성하였다.

2) NHPC들과 CHPC들이 나타내는 액체 상에서 액정 상으로의 전이온도들은 DE가 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 주로 DE의 증가에 의한 수소결합력의 감소에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 이들의 시료와 달리 CNHPC들이 나타내는 액체 상에서 액정 상으로의 전이온도는 DEC가 약 1.5부근에서 최대치를 나타냈다. 이러한 사실은 HPC에 도입된 콜레스테릴과 니트로아조벤젠 유도체들에 존재하는 C=O와 NO₂ 그룹들간에 작용하는 쌍극자-쌍극자간력에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

3) $0.4 \leq DE \leq 1$ 인 NHPC들은 HPC와 동일하게 우측방향의 나선구조를 지니며 온도상승에 의해 λ_m 이 증가하는 콜레스테릭 상들을 형성하는 반면 모든 CHPC들은 좌측방향의 나선구조를 지니며 온도

상승에 의해 λ_m 이 감소하는 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 이들의 시료와 달리 $1.4 \leq DE \leq 1.7$ 인 NHPC들 그리고 $1.6 \leq DEC \leq 2.6$ 인 CNHPC들은 λ_m 이 가시광선 파장영역을 벗어나는 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 이러한 사실들은 $DE \leq 1.7$ 인 NHPC들 그리고 모든 CHPC들이 형성하는 콜레스테릭 상의 특성은 각각 셀룰로오스 사슬들간의 chiral 상호작용력 그리고 콜레스테릴 그룹들간의 chiral 상호작용력에 의해 지배되며 λ_m 의 크기는 HPC에 도입된 mesogenic 그룹의 화학구조와 DE에 의존함을 시사한다.

4) CHPC들이 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율 그리고 NHPC들이 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 증가율은 DE가 증가함에 따라 작아지는 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 콜레스테릴 그룹들간의 chiral 상호작용력에 의해 지배되는 온도상승에 의한 q 의 증가율 그리고 셀룰로오스 사슬들간의 chiral 상호작용력에 지배되는 온도상승에 의한 q 의 감소율은 DE가 증가함에 따라 작아짐을 시사한다.

감사의 글: 본 연구는 2006년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. K. Shimamura, 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 (1982).
3. For a review, see: (a) C. Jianan, H. Yifang, Y. Jinyue, Y. Shaoqiong, and Y. Hua, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 2153 (1992). (b) Y. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1979 (1994). (c) T. Fukada, A. Takada, and T. Miyamoto, *Cellulosic Polymers, Blends and Composites*, R. D. Gilbert, Editor, Hanser Verlag, Munich, Chap 3, p 47 (1994). (d) T. Fukada, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995). (e) P. Zugenmaier, *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 IX, p 453 (1998). (f) Q. Zhoi, L. Zhang, H. Okamura, M. Minoda, and T. Miyamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 376 (2001). (g) S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer(Korea)*, **25**, 279 (2001). (h) Z. Yue and J. M. G. Cowie, *Macromolecules*, **35**, 6572 (2002). (i) T.-A. Yamagishi, F. Guittard, M. H. Godinho, A. F. Martins, A. Cambon, and P. Sixou, *Polym. Bull.*, **32**, 47 (1994). (j) F. Guittard, T. Yamagishi, A. Cambon, and P. Sixou, *Macromolecules*, **27**, 6988 (1994).
4. (a) V. Percec and C. Pugh, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. B. Mc Ardle, Editor, Chapman and Hall, New York, Chap 3, p 30 (1989). (b) R. Zentel, *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 3, p 52 (1998).
5. J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 92 (2004).
6. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 169 (2008).
7. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 37 (2007).
8. (a) P. Zheng, X. Hu, X. Zhao, L. Li, K. C. Tam, and L. H. Gan, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 678 (2004). (b) X. Hu, P. Z. Zheng, X. Y. Zhao, L. Li, K. C. Tam, and L. H. Gan, *Polymer*, **45**, 6219 (2004). (c) K. Arai and Y. Kawabata, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 875 (1995). (d) M. Müller and R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2005 (2000). (e) E. Yashima, J. Noguchi, and Y. Okamoto, *Macromolecules*, **28**, 8368 (1995). (f) M. Büchel and B. Weichart, *Phys. Rev. E*, **55**, 455 (1997). (g) S. Yang, M. M. Jacob, L. Li, A. L. Cholli, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Macromolecules*, **34**, 9193 (2001).
9. N. Tamaoki, *Adv. Mater.*, **13**, 1135 (2001).
10. V. Shibaev, A. Bobrovsky, and N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729 (2003).
11. (a) K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000). (b) A. Natansohn and P. Rochon, *Chem. Rev.*, **102**, 4139 (2002).
12. (a) R. Rosenhauer, Th. Fischer, J. Stumpe, R. Gimenez, M. Pinol, J. L. Serrano, A. Vinuales, and D. Broer, *Macromolecules*, **38**, 2213 (2005). (b) R. Gimenez, M. Millaruelo, M. Pinol, J. L. Serrano, A. Vinuales, R. Rosenhauer, T. Fischer, and J. Stumpe, *Polymer*, **46**, 9230 (2005). (c) G. Iftime, A. Natansohn, and P. Rochon, *Macromolecules*, **35**, 365 (2002).
13. (a) T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, and A. K. Kanazawa, *Adv. Mater.*, **15**, 201 (2003). (b) M. Kondo, J. Mamiya, M. Kinoshita, and T. Ikeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **478**, 245 (2007). (c) T. Yoshino, J. Mamiya, M. Kinoshita, T. Ikeda, and Y. Yu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **478**, 233 (2007). (d) M. Nakano, Y. Yu, A. Shishido, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **398**, 1 (2003). (e) S. Leclair, L. Mathew, M. Giguere, S. Motallebi, and Y. Zhao, *Macromolecules*, **36**, 9024 (2003). (f) M. Moniruzzaman, G. F. Fernando, and J. D. R. Talbot, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 2886 (2004). (g) Y. Zhao, Y. Chenard, and N. Paiement, *Macromolecules*, **33**, 1049 (2000). (h) L. Corvazier and Y. Zhao, *Macromolecules*, **32**, 3195 (1999). (i) L. Chen, S.-G. Li, Y.-P. Zhao, Y.-C. Wang, and Q.-W. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 2163 (2005).
14. S. Khokh, R. Oda, Th. Labrot, P. Perrin, and C. Tribot, *Langmuir*, **23**, 94 (2007).
15. (a) S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 35 (2006). (b) Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Industrial Technology Research Paper(Dankook University)*, **6**, 1 (2005).
16. (a) J.-X. Guo and D. G. Gray, *Macromolecules*, **22**, 2082 (1989). (b) J. C. Thies and J. M. G. Cowie, *Polymer*, **42**, 1297 (2001). (c) S.-Y. Jeong, J.-H. Choi, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **26**, 523 (2002).
17. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 356 (2007).
18. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Industrial Technology Research Paper(Dankook University)*, **8**, 69 (2007).

19. J. L. Lee, E. M. Pearce, and T. K. Kwei, *Macromolecules*, **30**, 8233 (1997).
20. Y.-D. Ma, *Polym. Sci. Tech.*, **8**, 555 (1997).
21. T. Kaneko, H. Nagasawa, J. P. Gong, and Y. Osada, *Macromolecules*, **37**, 187 (2004).
22. M. Li, E. Zhou, J. Xu, and X. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2185 (1996).
23. (a) T. Schlee, C. T. Imrie, D. M. Rice, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Polymer*, **31**, 1859 (1993). (b) C. T. Imrie and B. J. A. Paterson, *Macromolecules*, **27**, 6673 (1994). (c) C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Macromolecules*, **27**, 1578 (1994).
24. (a) S. Weidner, D. Wolff, and J. Springer, *Liq. Cryst.*, **20**, 587 (1996). (b) H. Hattori and T. Uryu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 887 (2000). (c) S. H. Chen and M. L. Tsai, *Macromolecules*, **23**, 5055 (1990). (d) Ya. S. Freidzon and V. P. Shibaev, *Liquid-Crystal Polymers*, N. A. Plate, Editor, Plenum Press, New York, Chap 7, p 251 (1993).
25. T. Kodai, M. Endo, and M. Kurachi, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2329 (1998).
26. M. Sato and M. Mizoi, *Polym. J.*, **36**, 607 (2004).
27. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 35 (2006).
28. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 58 (2007).
29. (a) H. de Vries, *Acta Crystallogr.*, **4**, 219 (1951). (b) S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, Chap 4, p 213 (1992).
30. (a) J. Watanabe, M. Goto, and T. Nagase, *Macromolecules*, **20**, 298 (1987). (b) T. Yamagishi, Ph. D. dissertation, Kyoto University, 1989. (c) 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).
31. J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 41 (2004).
32. M. L. Tsai and S. H. Chen, *Macromolecules*, **33**, 1908 (1990).
33. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 475 (2007).
34. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 230 (2008).