

히드록시프로필 셀룰로오스들 그리고 (부톡시프로필)셀룰로오스들의 열 및 콜레스테릭 상의 특성

정승용 · 마영대[†]

단국대학교 광 에너지소재 연구센터

(2009년 1월 7일 접수, 2009년 3월 20일 수정, 2009년 4월 30일 채택)

Thermal and Cholesteric Mesophase Properties of Hydroxypropyl Celluloses and (Butoxypropyl)celluloses

Seung Yong Jeong and Yung Dae Ma[†]

Center for Photofunctional Energy Materials, Dankook University,

San 126, Jukjean-dong, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received January 7, 2009; Revised March 20, 2009; Accepted April 30, 2009)

초록: 치환도(DS) 그리고 몰치환도(MS)가 각각 2.10~2.71 그리고 2.3~6.7 범위에 있는 9종류의 히드록시프로필 셀룰로오스들(HPCs) 그리고 $2.3 \leq MS \leq 6.7$ 인 HPC들을 이용하여 7종류의 완전치환 부타노화 HPCs(BPCs)를 합성함과 동시에 HPC들의 분자특성과 유도체들의 열방성 액정 특성을 검토하였다. DS가 작은 범위에서는 MS와 DS는 거의 동일하였다. 그러나, $DS \geq 1$ 인 범위에서는 DS에 비해 MS는 대단히 큰 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 반응이 진행됨에 따라 프로필렌 옥사이드는 주사슬보다는 곁사슬들에 우선적으로 부가됨을 시사한다. 모든 유도체들은 우측방향의 나선구조를 지닌 쌍방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. HPC들 그리고 BPC들의 유리전이 그리고 액정 상에서 액체 상으로 전이온도들은 MS가 증가함에 따라 낮아졌다. HPC 자체들과 동일하게 BPC들의 광학피치들(λ_m 's)은 온도가 상승함에 따라 증가하였다. 그러나, HPC들 그리고 BPC들이 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 들은 MS가 증가함에 따라 증가하였다. 또한, HPC들이 나타내는 λ_m 의 온도의존성은 BPC의 경우에 비해 약하였다. 이러한 사실은 셀룰로오스 사슬에 의한 나선의 비틀림력은 셀룰로오스 사슬에 도입된 곁사슬의 길이와 화학구조에 민감하게 의존함을 시사한다.

Abstract: Nine kinds of hydroxypropyl celluloses (HPCs) with degree of substitution (DS) and molar substitution (MS) ranging from 2.10 to 2.71 and 2.3 to 6.7, respectively and seven kinds of fully butanoated HPCs (BPCs) based on the HPCs with $2.3 \leq MS \leq 6.7$ were synthesized, and the molecular characteristics of HPCs and the thermotropic liquid crystalline properties of the derivatives were investigated. MS was nearly equal to DS for small value of DS, but it became exceedingly larger than DS for $DS \geq 1$, showing that in the later stages of reaction, propylene oxide preferentially adds to the side chains rather than the main chain. All the derivatives formed enantiotropic cholesteric phases with right-handed helical structures. The glass and clearing transition temperatures of both HPCs and BPCs were decreased with increasing MS. The optical pitches (λ_m 's) of BPCs, as well as HPCs themselves, increased with increasing temperature. However, the λ_m 's of both HPCs and BPCs at the same temperature increased with increasing MS. Moreover, the temperature dependence of λ_m of HPCs was weaker than that of BPCs, suggesting that the helical twisting power of the cellulose chain highly depends on the length and chemical structure of the side chain introduced in cellulose chain.

Keywords: hydroxypropyl cellulose, (butoxypropyl) cellulose, degree of substitution and molar substitution, temperature dependence of optical pitch.

서 론

히드록시프로필 셀룰로오스(HPC)는 셀룰로오스와 동일하게 글루코오스 단위당에 반응성이 풍부한 3개의 OH기를 지니고 있다.

그러나, HPC는 셀룰로오스와 달리 물 이외의 통상의 유기용매에 용해될 뿐만 아니라 필름형성능이 양호하다. 이러한 사실 및 HPC가 시판되고 있는 사실이 주된 요인이 되어 지난 약 20년간 시판품의 HPC에 알킬기와 같은 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 많은 HPC 유도체들의 열방성 액정 특성들이 보고되었다.¹⁻¹⁰ 이들의 결과에 의하면 셀룰로오스 사슬이 지니고 있는 반강직성과 chirality로 인하여

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

HPC 유도체들의 대부분은 콜레스테릭 상을 형성한다. 그러나, 콜레스테릭 상의 열적 안정성과 광학피치(λ_m)의 온도 의존성은 non-mesogenic 그룹의 화학구조, 치환도, 결합양식 등에 의존한다.

HPC의 분자특성은 평균치환도(DS) (글루코오스 단위당 존재하는 3개의 OH기들 중에 치환된 평균 OH기들의 수)와 평균몰치환도(MS) (글루코오스 단위당에 도입된 평균 치환기의 mol수)에 의존한다. DS의 최대치는 3인 반면 MS의 이론적인 한계는 없다. 따라서, HPC 자체의 MS만을 조절함에 의해서도 새로운 액정 특성을 지닌 HPC 뿐만 아니라 HPC 유도체의 발견이 가능할 것으로 기대된다. 최근 본 연구자들은 DS=2.62 그리고 MS=4.9 혹은 DS=2.65 그리고 MS=5.4인 2 종류의 HPC와¹¹ 이들에 non-mesogenic 그룹인 아세틸,¹¹ 에틸,¹¹ 시아노에틸,¹¹ 혹은 아크릴로일¹² 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들 그리고 mesogenic 그룹인 콜레스테릴^{13,14} 혹은 니트로아조벤젠¹⁴ 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들의 열방성 액정 특성을 검토하여 다음과 같은 사실들을 보고하였다. 1) 상온에서 고체 상태인 시판품의 HPC는 약 160~210 °C의 온도범위에서 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 2 종류의 HPC는 상온에서 약 100~120 °C의 온도범위에서 반사색깔을 나타내는 콜레스테릭 상을 형성한다. 2) 2 종류의 HPC와 HPC에 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들이 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 증가율은 HPC의 MS와 non-mesogenic 그룹의 화학구조, 결합양식 그리고 치환도에 의존한다. 3) HPC와 HPC에 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들과 동일하게 HPC에 니트로아조벤젠 그룹을 도입시켜 얻은 에스터화도(DE)가 1.7 이하인 유도체들은 온도상승에 의해 λ_m 이 증가하는 우측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성하는 반면 HPC에 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 DE=0.6~3.0인 유도체들은 온도상승에 의해 λ_m 이 감소하는 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성한다. 4) 니트로아조벤젠 그룹을 도입시켜 얻은 DE \geq 2.4인 유도체들은 네마틱 상을 형성한다.

HPC는 알칼리 셀룰로오스와 프로필렌 옥사이드를 반응시켜 얻을 수 있다.¹¹ 그러나, HPC의 DS와 MS의 조절법과 이들의 상호관계 그리고 DS와 MS가 HPC 자체와 HPC 유도체들의 액정 특성에 미치는

영향을 체계적으로 검토한 보고는 전무한 실정이다. 본 연구에서는 DS와 MS가 조절된 HPC들 그리고 이들을 이용하여 합성한 DE=3인 (butoxypropyl)celluloses(BPCs)의 열방성 액정 특성들을 검토하였다(Figure 1). 본 연구결과를 통하여 분자특성을 달리하는 HPC의 합성법을 확립함과 동시에 시판품의 HPC를 이용하여 합성한 BPC의^{4,5,8-10} 열방성 액정 특성에 대한 종래의 연구결과와 비교함에 의해 HPC의 분자특성이 HPC와 HPC의 유도체들의 액정 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다. 본 연구에서 합성한 HPC들은 새로운 특성을 지닌 고분자 액정 물질 뿐만아니라 액정 겔,^{3,12,15} nanoparticle network,¹⁶⁻¹⁸ 다공성 겔¹⁹ 액정 배향막,²⁰⁻²⁶ ionomer,²⁷⁻³⁰ 복합재료,³¹⁻³³ 유화중합의 안정제,³⁴ 약물전달,^{35,36} 등의 다양한 기능을 지닌 재료를 제조하는데 유용한 소재로서의 활용이 기대된다.

실 험

시약 및 재료. HPC(Herculose사; Klucel E), 셀룰로오스(Asahi 사, Avicel PH 101, MW=3.36 \times 10⁴), propylene oxide(PO; Janssen Chemical사), butyryl chloride(Tokyo Kasei사), tertiary butanol(Dukusan사) 및 이외의 반응과 생성물의 정제에 사용한 용매와 시약은 특급 혹은 일급의 시판품을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

분석. 셀룰로오스의 KBr pellet 그리고 HPC와 BPC의 클로로포름 용액을 KBr판에 도포, 건조하여 얻은 필름들의 FT-IR 스펙트리는 Perkin-Elmer GX 분광광도계에 의해 기록하였다. HPC의 ¹H-NMR (200 MHz, Gemini-2000) 스펙트럼은 tetramethylsilane(TMS)을 기준물질로 하여 CDCl₃ 용액(5 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻었다. HPC의 ¹³C-NMR(JEOL GX-400, 100.8 MHz)의 스펙트럼은 D₂O 용액(10 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻었다. 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 냉각 속도를 5 °C/min으로 하여 얻은 differential scanning calorimeter(DSC; Mettler Model 30)의 열곡선에 의해 평가하였다. 콜레스테릭상의 λ_m 과 나선방향은 circular dichroism(CD; JASCO MODEL J-700)의 스펙트럼에 의해 결정하였다. CD 측정법은 전보에¹¹ 상세히 기술하였다.

HPC의 합성. 전보와¹¹ 동일하게 알칼리 셀룰로오스와 PO를 헥세인 용매에 분산시켜 가압하 70 °C에서 16시간 동안 에테르화 반응시켜 HPC를 합성하였다. HPC의 DS와 MS는 anhydroglucose(AHG) 1 mol에 대한 PO 혹은 NaOH의 mol수 그리고 반응압력을 달리하여 조절하였다. 이하의 표기에 있어서 반응조건을 달리하여 9 종류의 얻은 HPC들 그리고 Hercules사의 HPC를 각각 HPCn (n=1~9) 그리고 HPCH로 나타내기로 한다(Table1 참고).

BPC의 합성. 1,4-다이옥산(20 mL)/피리딘(2 g)의 혼합용매에 HPC(1 g)과 AHG 단위당의 OH의 mol수에 1.5배의 mol수에 해당되는 butyryl chloride를 주입시켜 110 °C에서 24시간 동안 환류시켰다. 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 12시간 동안 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 아세톤에 용해시켰다. 여과에 의해 얻은 용액을 다량의 뜨거운 물(85~90 °C)에 주입시켰다. 여과에 의

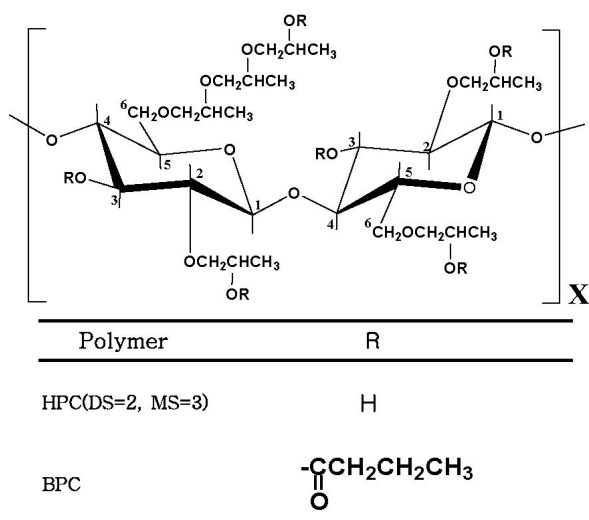


Figure 1. Schematic structures of HPC and BPC.

해 회수한 침전물을 상온의 물, 아세톤 그리고 뜨거운 물로 반복처리하여 얻은 생성물을 감압하 60 °C에서 48시간 동안 건조시켰다. HPC의 분자특성이 BPC의 액정 특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 6 종류의 HPCn(n=1,3,5,7~9)와 HPCH를 이용하여 BPC들을 합성하였다. 이하의 기술에 있어서 유도체들을 BPCn(n=1,3,5,7~9) 그리고 BPCH로 나타내기로 한다. 예를 들어 BPC1 그리고 BPCH는 각각 HPC1 그리고 HPCH를 이용하여 합성한 BPC를 나타낸다.

결과 및 토론

생성물의 확인 및 HPC의 분자특성 해석. Figure 2에 셀룰로오스와 HPCn(n=2,3,5,8,9)의 FT-IR 스펙트라를 나타냈다. 셀룰로오스와 달리 HPCn에 있어서는 OH(3500 cm⁻¹ 부근)의 흡수강도는 감소하고 CH₃와 CH₂의 비대칭(2973~2985 cm⁻¹)과 대칭(2876~2882 cm⁻¹) 신축진동 그리고 굽힘진동(1456~1459, 1375~1379 cm⁻¹)에 의한 흡수강도는 증가하였다. 다른 HPCn도 동일한 FT-IR 스펙트라를 나타냈다.

Figure 3에 BPCn(n=1,3,5,9)과 BPCH의 FT-IR 스펙트라를 나타냈다. HPC와 달리 모든 시료들에 있어서 OH 피크는 관찰되지 않고 에스터중의 C=O(-O)(1734~1737 cm⁻¹)의 신축진동에 의한 새로운 피크들이 관찰되었다. 다른 BPCn도 동일한 FT-IR 스펙트라를 나타냈다. 이러한 사실로부터 DE=3인 BPCn과 BPCH가 합성되었음을 알 수 있었다.

Figure 4에 HPCn(n=3~5,8,9)의 ¹H-NMR 스펙트라를 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 히드록시프로필 그룹의 말단에 존재하는 CH₃의 수소(1.2 ppm 부근) 그리고 히드록시프로필 그룹중 및 AHG 중에 존재하는 CH₂와 CH의 수소(3~4 ppm 부근)에 피크들이 관찰되었다. 다른 HPCn도 동일한 ¹H-NMR 피크들을 나타냈다. 1.2 ppm

부근과 3~4 ppm 부근의 피크면적들을 이용하여 전보와¹¹ 동일한 방법에 의해 평가한 HPCn의 MS 값들을 Table 1에 나타냈다.

Figure 5에 HPCn(n=1,5,8,9)의 ¹³C-NMR 스펙트라를 나타냈다. 히드록시프로필 그룹중에 존재하는 CH₃, 히드록시프로필 그룹의 말단에 존재하는 CH₃ 그리고 AHG중에 존재하는 C-1, C-4, C-5 및 치환 혹은 미치환 C-2, C-3, C-6 탄소들에 의한 특성 피크들이 각각 16.78~17.03 ppm, 19.19~19.44 ppm 그리고 61.53~104.17 ppm 범위에서 관찰되었다.^{11,37} MS 값과 19 ppm 부근과 17 ppm 부

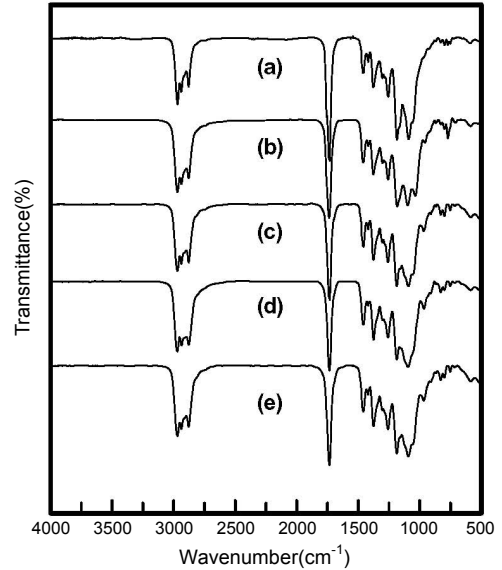


Figure 3. FT-IR spectra of (a) BPC1; (b) BPC3; (c) BPC5; (d) BPC9; (e) BPCH.

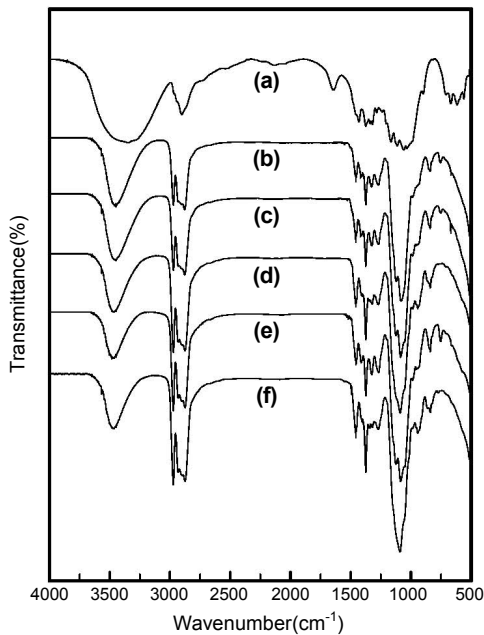


Figure 2. FT-IR spectra of (a) cellulose; (b) HPC2; (c) HPC3; (d) HPC5; (e) HPC8; (f) HPC9.

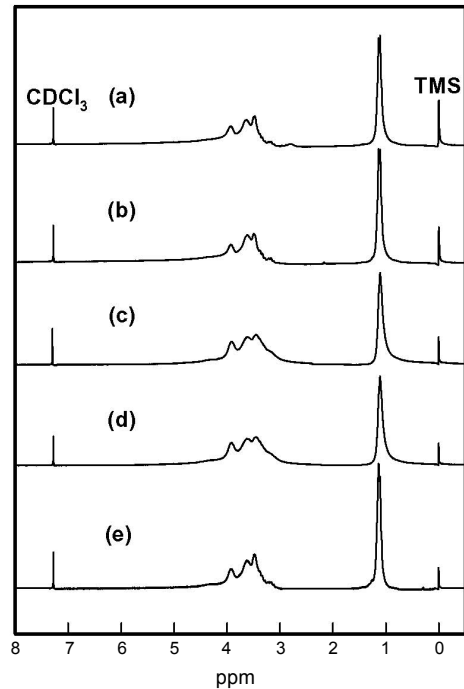


Figure 4. ¹H-NMR spectra of (a) HPC3; (b) HPC4; (c) HPC5; (d) HPC8; (e) HPC9.

Table 1. Preparative Coniditions and Molecular Characteristics of HPCn^a

Sample code	[NaOH] ^b [AHG]	[PO] ^c [AHG]	Pressure ^d (bar)	MS ^e	DS ^f
HPC1	3.24	10	45	2.3	2.10
HPC2	7.50	15	45	2.7	2.20 ^g
HPC3	0.80	6	10	3.4	2.37 ^g
HPC4	3.24	6	10	3.9	2.50 ^g
HPC5	0.80	20	5	4.5	2.58
HPC6 ^h	0.80	20	10	4.9	2.62
HPC7 ^h	0.80	20	30	5.4	2.65
HPC8	3.24	40	30	6.1	2.68
HPC9	0.80	55	30	6.7	2.71
HPCH ⁱ				4.1	2.41
HPC-SL ⁱ				3.58	2.40

^aThe etherification was carried out in the presence of the hexane as a diluent solvent at 70 °C for 16 h. ^bMolar ratio of NaOH/(AHG) unit. ^cMolar ratio of PO/AHG unit. ^dReaction pressure. ^eBy ¹H-NMR measurement. ^fBy ¹³C-NMR measurement. ^gThe approximate value estimated by the dotted curve as shown in Figure 6. ^hData taken from reference 11. ⁱData taken from reference 37.

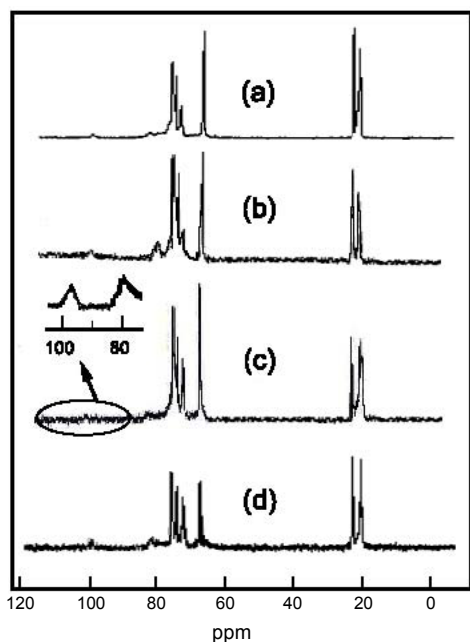


Figure 5. ¹³C-NMR spectra of (a) HPC1; (b) HPC5; (c) HPC8; (d) HPC9.

근의 피크면적들을 이용하여 전보와¹¹ 동일한 방법에 의해 평가한 HPCn의 DS 값들을 Table 1에 나타냈다. 비교를 위하여 시판품인 HPCH와 HPC-SL(Nippon Soda사)에 대해 보고된³⁷ DS와 MS 값들을 Table 1에 함께 나타냈다. DS와 MS는 셀룰로오스에 대한 물, tertiary butanol, NaOH 혹은 PO의 양 뿐만 아니라 반응온도와 시간, 분산용매의 종류에 의존하는 것으로 보고되어 있다.^{37,38} Table1에 나타난 결과들은 상기한 인자들 이외에 반응압력을 조절함에 의해 DS와 MS의 조절이 가능함을 보여준다.

Table1에 나타낸 HPCn(n=1,5~9), HPCH, Kimura 등이³⁷ 합성한 HPC들 그리고 Fukuda 등에³⁹ 의해 불균일계 반응에 의해 합

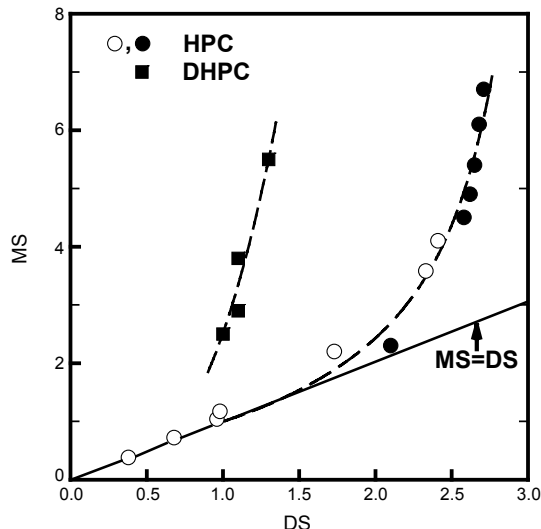


Figure 6. Plot of MS vs. DS for HPCn(n=1,5~9) and DHPCs.³⁹ The open circles represent the results for HPCs reported by Kimura *et al.*³⁷ (see text for details).

성한 dihydroxypropyl celluloses(DHPCs)에 대해 보고된 DS와 MS 값들을 Figure 6에 나타냈다. HPC의 경우, DS≥1인 범위에서는 MS와 DS는 거의 같다. 그러나, DS>1인 범위에서는 DS의 증가보다는 MS의 증가가 현저할 뿐만 아니라 DS는 약 2.7로 일정하게 되는 반면 MS는 계속하여 증가하는 현상을 나타낸다. 이러한 사실은 DS가 증가함에 따라 셀룰로오스 사슬에 존재하는 OH 그룹들 보다는 히드록시프로필 그룹들에 존재하는 OH 그룹들로의 치환반응이 용이한 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다. HPC의 경우와 달리 DHPC의 DS가 1에서 1.3으로 증가함에 따라 MS는 2.5에서 5.5로 급격히 증가하는 사실도 상기의 예측을 지지한다.

열적 특성. n=1~2, n=3~5 그리고 n=6~9인 HPCn은 상온에서 각각 고체, 고무 그리고 점성이 강한 액체 상의 물질들로서 쌍방성 액정 상을 형성하였다. 등방성 액체 상태의 HPCn을 냉각시킬 경우에 편광현미경에 의해 관찰되는 광학 조직들의 예로서 n=1,4,8,9인 HPCn의 경우를 Figure 7(a)~(h)에 나타냈다. HPC1은 약 150 °C에서 HPCH⁴⁰ 그리고 hydroxyethyl cellulose acetates가⁴¹ 콜레스테릭 상에서 형성하는 조직과 유사한 조직 (a)를 형성하였다. 조직 (a)는 약 125 °C에서 고체 상으로 변화될 때까지 거의 그대로 유지되며 반사색깔을 나타내지 않았다. n=2,3인 HPCn 그리고 HPCH도 동일한 현상을 나타냈다(Shimamura 등은⁴⁰ HPCH가 약 160~205 °C의 온도범위에서 콜레스테릭 상을 형성하며 약 190 °C 이하의 온도에서 반사색깔을 나타냄을 보고하였다. 한편, Yamagishi는⁴² Tokyo Kasei사의 HPC(DS=2.4, MS=4.1)는 약 160~210 °C의 온도범위에서 콜레스테릭 상을 형성하나 반사색깔을 나타내지 않는 것으로 보고하였다. 이러한 차이에 대한 요인은 알 수 없다). HPC4가 약 80 °C에서 형성하는 focal-conic 조직 (b)는 전단응력에 의해 band 구조 (c)로 변화하였다. 조직 (b)는 약 110 °C에서 고체 상으로 변화할 때까지 거의 그대로 유지되었다. n=5~7인 HPCn도 동일한 현상을 나타냈다. 그러나, HPC4와 달리 HPC5, HPC6 그리고 HPC7은 각각 약 60~125 °C, 상온~120 °C 그리고 상온~100 °C의 온도범위에서 반사색

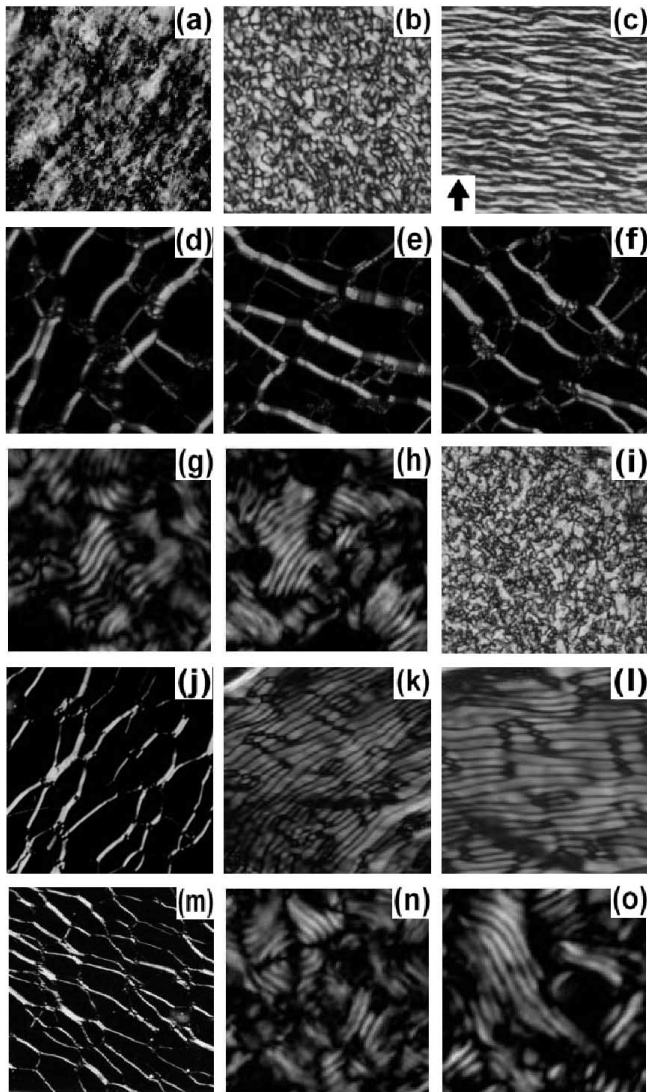


Figure 7. Optical textures observed for HPC1, HPC4, HPC8 HPC9, BPC1, BPC8, and BPC9 on slow cooling from the isotropic state: (a) HPC1 at 150 °C; (b) HPC4 at 80 °C(focal-conic texture); (c) sheared HPC4(band texture) (the arrow indicates the shearing direction); (d) HPC8 at 60 °C(oily streak texture); (e) HPC9 at 40 °C(oily streak texture); (f) HPC9 at 60 °C(oily streak texture); (g) HPC9 at 80 °C(fingerprint texture); (h) HPC9 at 100 °C(fin-gerprint texture); (i) BPC1 at 100 °C(focal-conic texture); (j) BPC8 at room temperature(oily streak texture); (k) BPC8 at 50 °C(fingerprint texture); (l) BPC8 at 70 °C(fingerprint texture); (m) BPC9 at 40 °C(oily streak texture); (n) BPC9 at 60 °C(fin-gerprint texture); (o) BPC9 at 70 °C(fingerprint texture).

깔을 나타냈다. 상기한 HPCn들과 달리 HPC8은 상온에서 약 120 °C 까지 콜레스테릭 상의 전형적인 oily streak 조직 (d)를 형성하였다. 한편, HPC9는 약 60 °C 이하의 온도에서는 oily streak 조직들(e)와 (f)를 형성하는 반면 약 80 °C 이상의 온도에서는 콜레스테릭 피치(p)가 증가된 fingerprint 조직들(g)와 (h)를 형성하였다. 이러한 사실들 및 p가 약 1 μm 이상인 경우에는 fingerprint 조직이 관찰되는 사실을^{1,10,43} 고려할 때, HPC의 p는 온도상승에 의해 증가할 뿐만 아

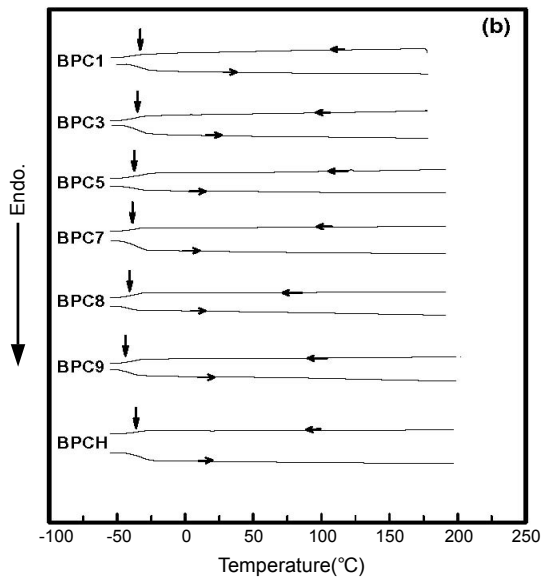
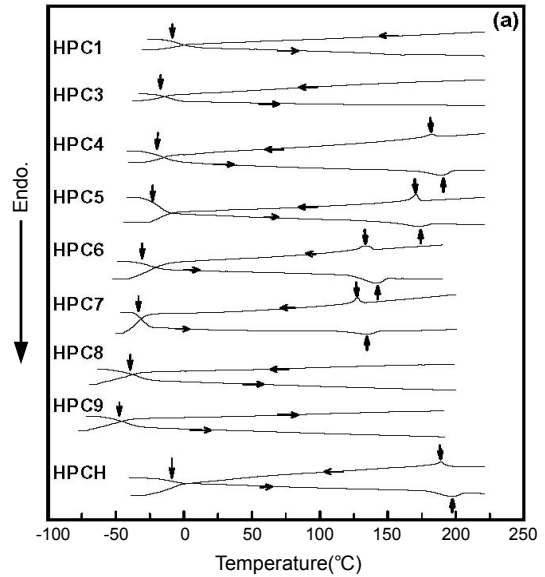


Figure 8. DSC thermograms of (a) HPCn and HPCH; (b) BPCn and BPCH.

니라 동일한 온도에서 나타내는 HPC의 p는 MS가 증가함에 따라 증가함을 의미한다.

n=1,3인 BPCn, BPC5 그리고 n=7~9인 BPCn과 BPCH는 상온에서 각각 탄성이 강한 고무 상, 탄성이 약한 고무 상 그리고 점성이 강한 액체 상의 물질들로서 쌍방성 액정 상을 형성하였다. 액체 상태에 있는 유도체들을 냉각시킬 경우에 관찰되는 광학 조직들의 예로서 BPC1, BPC8 그리고 BPC9의 경우를 Figure 7의 (i) ~ (o)에 나타냈다. BPC1이 형성하는 focal-conic 조직 (i)는 약 50 °C에서 고체 상으로 변화될 때까지 거의 그대로 유지되었다. n=3,5,7인 BPCn도 동일한 광학 조직들을 형성하였다. 그러나, n=5,7인 BPCn은 액정 상을 형성하는 전 온도구간에서 반사색깔을 나타내지 않은 반면 BPC1과 BPC3 그리고 BPCH는 각각 약 60~120 °C 그리고 약 40~100 °C의 온도범위에서 반사색깔을 나타냈다. 이들의 유도체들과 달

리 BPC8은 상온에서는 oily streak 조직(j)를 형성하며 약 40 °C 이상의 온도에서는 fingerprint 조직들(k)와 (l)을 형성하였다. BPC9도 BPC8과 동일한 조직들을 형성하였다(m)~(o). 이러한 현상은 HPC의 알킬 에스터들이 동일한 온도에서 나타내는 p는 알킬기의 탄소수가 증가함에 따라 증가하는 현상과^{5,10} 유사하며 동일한 온도에서 나타내는 BPCn의 p는 HPC의 MS가 증가함에 따라 증가함을 의미한다.

Figure 8에 HPCn, HPCH, BPCn 그리고 BPCH의 DSC 열곡선들을 나타냈다. n=4~7인 HPCn 그리고 HPCH의 경우, 가열시에는 유리전이온도(T_g) 그리고 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_c)로 판단되는 열적 변화가 각각 -2~-27 °C 그리고 138~196 °C의 온도범위에서 관찰될 뿐만 아니라 냉각시에도 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도(T_{ic}) 그리고 T_g 로 판단되는 열적 변화가 각각 129~188 °C 그리고 -5~-29 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 한편, n=1,3,8,9인 HPCn 그리고 모든 BPCn의 DSC 열곡선상에는 HPC,^{5,11} HPC 유도체들^{5,8,11} 그리고 ethyl cellulose에⁴⁴ 대해 보고되어 있는 현상과 동일하게 T_g 만이 관찰될 뿐 T_{ic} (혹은 T_c)로 판단되는 열적 변화가 관찰되지 않았다. 이러한 사실은 주로 HPC의 합성과 정제 조건에 기인한 분자량, DS 그리고 MS의 분포에 의한^{1,3,7,45,46} 액정 상의 규칙성의 저하, T_{ic} (혹은 T_c)의 분포 그리고 수소결합력의 감소(특히 BPC의 경우)⁴⁷ 인하여 상 전이시에 필요한 열량이 감소될 뿐만 아니라 분포되어 나타나는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

DSC 열곡선과 편광현미경의 관찰에 의해 결정된 HPCn, HPCH, BPCn 그리고 BPCH의 전이온도들과 ΔH 값들을 Table 2

Table 2. Transition Temperatures(°C), Enthalpy Changes(J/g) in Square Brackets of HPCn, HPCH, BPCn, and BPCH

Sample code	Heating		Cooling		Appearance ^f	
	T_g^a	T_c^b	T_{ic}^c	T_g^a		
HPC1	4	205~220	210	~125	2	solid
HPC2		200~217	208	~122	-2	solid
HPC3	-5	195~210	203	~120	-6	rubbery
HPC4	-6	191[1.72] ^e	183[1.41] ^e	~110	-8	rubbery
HPC5	-8	176[1.85] ^e	173[1.55] ^e	~60	-11	rubbery
HPC6	-17	145[1.97] ^e	138[1.48] ^e	~25	-19	sticky
HPC7	-27	138[2.22] ^e	131[1.43] ^e	~15	-29	sticky
HPC8	-35	120~137	129	~5	-37	sticky
HPC9	-38	117~130	123	~5	-40	sticky
HPCH	-2	196[2.59] ^e	188[2.52] ^e	~78	-5	solid
BPC1	-37	128~143	132	~51	-40	rubbery
BPC3	-38	120~135	127	~42	-41	rubbery
BPC5	-39	120~133	105	~21	-43	sticky
BPC7	-41	96~114	86	~-9	-45	sticky
BPC8	-43	71~94	82	~-17	-46	sticky
BPC9	-45	65~82	76	~-20	-48	sticky
BPCH	-39	118~131	124	~37	-41	rubbery

^aGlass transition temperature determined by DSC measurement. ^bCholesteric-to-isotropic liquid phase transition temperature determined by polarization microscopy. ^cIsotropic liquid-to-cholesteric phase transition temperature determined by polarization microscopy. ^dCholesteric-to-solid phase transition temperature determined by polarization microscopy. ^eBy DSC measurement. ^fAt room temperature.

에 나타냈다. 액체 상태에 있는 유도체들을 냉각시킬 경우에 관찰되는 전이온도들을 MS의 함수로서 Figure 9에 나타냈다. HPC들 뿐만 아니라 BPC들의 T_c 와 T_g 는 MS가 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 HPC의 알킬 에스터들의 T_{ic} 와 T_g 는 HPC에 도입된 알킬기의 탄소수가 증가함에 따라 낮아지는 현상과^{5,7,10,48} 유사하며 주로 MS의 증가에 의한 결사슬 그룹의 충전밀도의 감소(자유체적의 증가)에 기인한 주사슬의 가소화(internal plasticization)에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{5,11,48,49} 한편, MS가 동일할 경우, BPC의 T_c 와 T_g 는 HPC의 T_c 와 T_g 에 비해 대단히 낮은 사실은 HPC에 도입된 butyl 그룹에 의한 주사슬의 가소화에 부가하여 수소결합력이 감소되는^{11-13,47} 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

광학 특성. n=5~7인 HPCn, BPC1, BPC3 그리고 BPCH를 T_c 이상의 온도로부터 콜레스테릭 상에서 고체 상으로의 전이온도(T_s) (Table 2)까지 냉각시키며 측정된 CD 스펙트라의 예로서 HPC5 그리고 BPC1의 경우를 Figure 10에 나타냈다. 유도체들은 온도에 무관하게 음의 CD 피크들을 나타냈다. n=6,7인 HPCn, BPC3 그리고 BPCH도 동일한 CD 피크들을 나타냈다. 상술한 바와같이 다른 HPCn 그리고 BPCn의 λ_m 은 가시광선 파장영역을 벗어나므로 이들 시료의 CD 스펙트라는 얻을 수 없었다. 그러나, λ_m 이 가시광선 파장영역을 벗어나는 시료들과 λ_m 이 가시광선 파장영역에 존재하는 시료들의 혼합물은 상분리 현상을 나타내지 않았다. 이러한 사실은 본 연구에서 합성한 모든 유도체들은 HPCn와 HPC에 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들에 대한 종래의 연구결과와¹¹ 동일하게 우측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상들을 형성함을 의미한다.

콜레스테릭 상의 평균굴절률(n), p 그리고 λ_m 간에는 $\lambda_m = \bar{n}p$ 의 관계가 성립한다.⁵⁰ \bar{n} 는 약 1.45~1.48 정도로^{10,11} 거의 일정하므로 λ_m 의 크기는 p에 의해 지배된다고 할 수 있다. CD 스펙트럼의 최대 반사 파장에 의해 결정된 n=5~7인 HPCn, BPC1, BPC3 그리고 BPCH의 λ_m 그리고 fingerprint 조직들(Figure 7의 (g), (h), (k), (l), (n), (o))의 두 개의 명암선의 간격을 측정하여 결정한^{5,10,15,43} p와 $\bar{n} = 1.5$ 로 가정하여 평가되는 HPC9, BPC8 그리고 BPC9의 λ_m 을 온도의 함

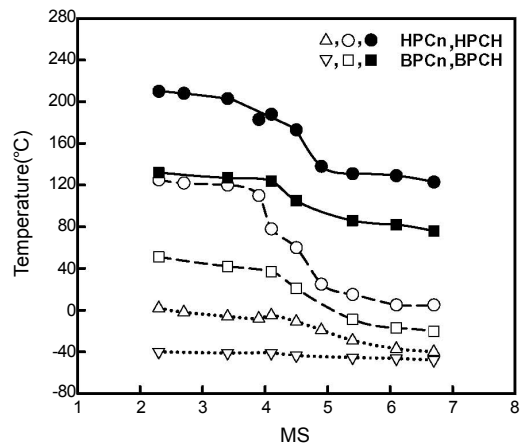


Figure 9. Phase transition temperatures of HPCn, HPCH, BPCn, and BPCH as a function of MS. The temperatures are based on the cooling data. (●, ■) liquid-to-cholesteric phase transition point (T_{ic}); (○, □) cholesteric-to-solid phase transition point (T_s); (△, ▽) glass transition temperature (T_g).

수로서 Figure 11에 나타냈다. 비교를 위하여 Hercules사의 HPC를 이용하여 합성한 DE=2.9인 BPCH의 λ_m 의 온도의존성을 Figure 11에 함께 나타냈다. 그림이 보여주듯이, 모든 유도체들의 λ_m 은 온도가 상승함에 따라 증가하는 현상을 나타낸다.

Pseudonematic 층간의 거리(D)와 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($d\ln D/dT$)은 약 $10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 정도로서 대단히 작다.¹² 한편, DE=2.6~2.8 범위에 있는 HPC(Aldrich사)의 알킬에스터들이 상온에서 나타내는 알킬기의 길이의 증가에 의한 p 의 증가는 알킬기의 길이의 증가에 의한 D 의 증가보다는 주로 q 의 감소에 의해 지배되는 것으로 보고되어 있다.¹⁰ 이러한 사실들을 고려할 때, Figure 11에 나타낸 각 유도체들이 나타내는 λ_m 이 온도가 상승함에 따라 증가하는 사실은 주로 온도상승에 의해 q 가 감소하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

동일한 온도에서 HPC들 그리고 BPC들이 나타내는 λ_m 의 크기는 각각 HPC9>HPC7>HPC6>HPC5 그리고 BPC9>BPC8>BPCH(DE=2.9²)>BPC7>BPC3>BPC1의 순으로 큰 경향을 나타낸다. 이

러한 사실은 MS가 증가함에 따라 동일한 온도에서의 q 는 감소하나 q 의 감소율은 MS에 비례하지 않음을 시사한다(동일한 온도에서 나타내는 λ_m 이 DE=2.9인 BPCH의² 경우가 BPCH(DE=3)에 비해 약간 큰 사실은 주로 수소결합력에 의해 q 가 감소되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.²). Aldrich사의 HPC를 이용하여 합성한 DE=2.59~2.83 범위에 있는 HPC의 알킬 에스터들이 상온에서 나타내는 λ_m 은 HPC에 도입된 알킬기중의 탄소수가 5에서 6으로 증가함에 따라 673 nm에서 1440 nm로 급격히 증가한다.¹⁰ 이러한 현상과 유사하게 HPC9(MS=6.7)가 80~110 $^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 나타내는 λ_m 은 동일한 온도범위에서 HPC7(MS=5.4)가 나타내는 λ_m 에 비해 약 2배가 큰 경향을 나타낸다. 한편, MS=6.1인 HPC를 이용하여 합성한 BPC8이 40~70 $^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 나타내는 λ_m 은 MS=4.1인 HPC를 이용하여 합성한 BPCH가 동일한 온도범위에서 나타내는 λ_m 에 비해 약 4배가 큰 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 동일한 온도에서 나타내는 q 의 크기는 셀룰로오스에 도입된 치환기의 길이, 화학구조 그리고 MS에 민감하게 의존하며 HPC 그리고 BPC의 q 는 각각 MS가 5.4~6.7 범위 그리고 4.1~6.1범위에서 급격히 감소함을 의미한다. 한편, BPC8 그리고 BPC9가 60 $^\circ\text{C}$ 에서 나타내는 λ_m 의 크

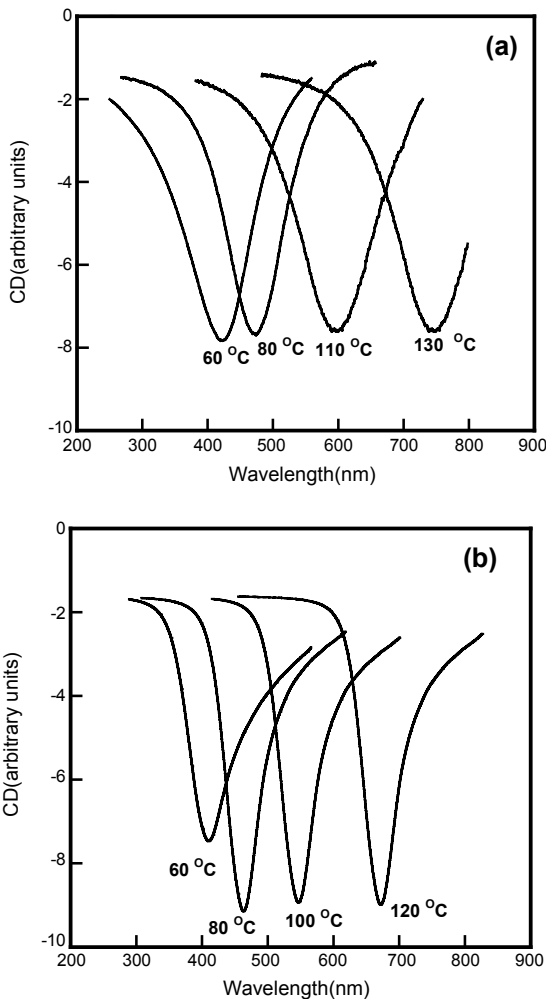


Figure 10. CD spectra of (a) HPC5; (b) BPC1 at different temperatures.

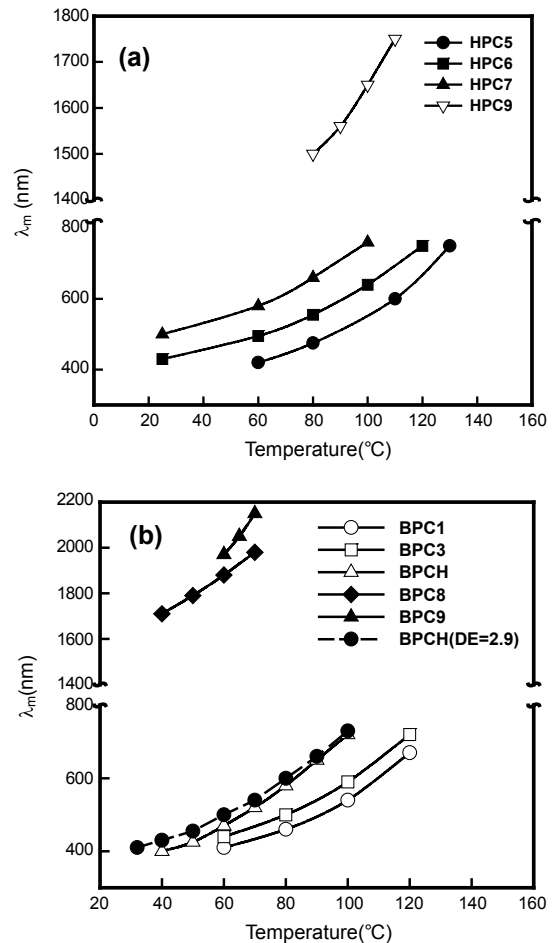


Figure 11. Temperature dependence of the optical pitch (λ_m) of (a) HPCn ($n=5\sim 9$); (b) BPCn ($n=1,3,8,9$) and BPCH. The closed circles represent the result for BPCH with DE=2.9 reported by Yamagishi *et al.*²

기에는 커다란 차이가 없는 사실(Figure 11)은 $MS \geq 6.1$ 인 범위에 서는 q 의 감소는 현저히 작아짐을 시사한다.

셀룰로오스에 도입된 치환기 1 개당의 평균탄소수는 $BPC9 > BPC8 > HPC9 > BPCH \approx HPC7 > HPC6 > HPC5 \approx BPC3 > BPC1$ 의 순으로 많은 반면 온도상승에 의한 λ_m 의 증가율은 $BPC9 > HPC9 \gg BPC8 \gg BPCH \approx HPC5 > BPC3 > BPC1 \approx HPC6 > HPC7$ 의 순으로 큰 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 q 의 온도의존성은 셀룰로오스에 도입된 치환기의 길이 뿐만 아니라 수소결합력(HPC와 $DE=2.9$ 인 BPCH의 경우), C=O 그룹들간의 쌍극자-쌍극자간력(BPCn의 경우)에 민감하게 의존함을 시사한다. 이들의 인자이외에 HPC에 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들이 나타내는 q 의 온도의존성은 치환기의 화학구조와 결합양식에도 민감하게 의존한다.^{2-5,7-13,51} 이러한 실험결과들을 온도변화에 따른 셀룰로오스 유도체들의 입체형태의 변화와의 관련하에서 q 의 온도의존성을 정량적으로 설명할 수 있는 이론은 정립되어 있지 않다.¹ 따라서, HPC와 HPC 유도체들이 나타내는 λ_m 의 온도의존성을 보다 깊이 이해하기 위해서는 MS를 달리하는 HPC들 그리고 이들에 다양한 non-mesogenic 그룹을 결합양식을 달리하여 완전히 치환시켜 얻은 유도체들을 이용하여 온도변화에 따른 D 와 q 에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

결 론

알칼리 셀룰로오스를 글루코오스 단위당에 존재하는 OH의 mol 수에 대한 NaOH와 프로필렌 옥사이드의 mol 수 그리고 반응압력을 달리하여 프로필렌 옥사이드와 반응시켜 히드록시프로필기의 DS 그리고 MS가 각각 2.10~2.71 그리고 2.3~6.7 범위에 있는 9 종류의 HPC들을 합성하였다. 또한, MS를 달리하는 6 종류의 HPC들과 그리고 Hercules사의 HPC를 부티릴 클로라이드와 반응시켜 완전치환된 7 종류의 BPC들을 합성하였다. HPC들의 분자특성 그리고 HPC들과 BPC들의 열 및 광학 특성을 검토하여 다음과 같은 사실들을 알아냈다.

1) HPC의 MS는 $DS \leq 1$ 인 범위에서는 MS와 DS는 거의 동일하였다. 그러나, $DS > 1$ 범위에서는 DS의 증가에 비해 MS의 증가는 현저할 뿐만 아니라 DS는 약 2.7로 일정하게 되는 반면 MS는 계속 증가하였다. 이러한 사실은 DS가 증가함에 따라 셀룰로오스 사슬에 존재하는 OH 그룹들보다는 히드록시프로필 그룹들에 존재하는 OH 그룹들로의 프로필렌 옥사이드의 치환반응이 우선적으로 일어남을 의미한다.

2) HPC들과 BPC들이 나타내는 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이온도들과 유리전이온도들을 MS가 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 주로 MS의 증가에 의한 결사슬 그룹의 충전밀도의 감소에 기인한 주사슬의 가소화에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 한편, MS가 동일하더라도 BPC가 나타내는 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도와 유리전이온도는 HPC가 나타내는 전이온도들에 비해 낮은 경향을 나타내는 사실은 HPC에 도입된 부타노일 그룹에 의한 주사슬의 가소화에 부가하여 수소결합력이 감소되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

3) $2.3 \leq MS \leq 3.9$, $4.2 \leq MS \leq 5.4$ 그리고 $6.1 \leq MS \leq 6.7$ 인 HPC들은 각각 광학피치가 가시광선 파장보다 작은 빛을 반사하는 콜레스테

릭 상들, 가시광선 파장영역에 존재하는 콜레스테릭 상들 그리고 $1 \mu m$ 이상인 콜레스테릭 상들을 형성하였다. HPC들과 동일하게 동일한 온도에서 나타내는 BPC들의 광학피치도 HPC의 MS가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈다. 이것이 HPC의 MS를 조절함에 의해 HPC 자체 뿐만 아니라 BPC의 광학피치를 광범위하게 조절할 수 있다고 하는 최초의 보고이다.

4) 모든 HPC들과 BPC들은 우측방향의 나선구조를 지니며 온도상승에 의해 광학피치가 증가하는 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 그러나, HPC들과 BPC들이 나타내는 온도상승에 의한 광학피치의 증가율과 셀룰로오스에 도입된 탄소수간에는 특정한 상호관계를 나타내지 않았다. 이러한 사실은 셀룰로오스 사슬들간의 chiral 상호작용력에 의해 지배되는 나선의 비틀림력의 온도의존성은 셀룰로오스에 도입된 치환기의 길이와 화학구조에 기인한 온도상승에 의한 입체형태의 변화에 민감하게 의존함을 시사한다.

감사의 글: 본 연구는 경기도의 경기도지역협력센터 사업[과제번호(66964), 광전자용 광기능 고분자 필름 연구]의 일환으로 수행하였음.

참 고 문 헌

1. T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995).
2. T. A. Yamagishi, F. Guittard, M. H. Godinho, A. F. Martins, A. Cambon, and P. Sixou, *Polym. Bull.*, **32**, 47 (1994).
3. T. A. Yamagishi and P. Sixou, *Polymer*, **36**, 2315 (1995).
4. F. Guittard, T. Yamagishi, A. Cambon, and P. Sixou, *Macromolecules*, **27**, 6998 (1994).
5. J. Rusig, M. H. Godinho, L. Varichon, P. Sixou, J. Denier, C. Filliatre, and A. F. Martins, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **32**, 1907 (1994).
6. 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).
7. P. Wojciechowski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 837 (2000).
8. E. Arici, A. Greiner, H. Hou, A. Reuning, and J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2083 (2001).
9. H. Hou, A. Reuning, J. H. Wendorff, and A. Greiner, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2050 (2000).
10. B. Huang, J. J. Ge, Y. Li, and H. Hou, *Polymer*, **48**, 264 (2007).
11. S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer (Korea)*, **25**, 279 (2001).
12. S.-Y. Jeong, J.-H. Choi, and Y.-D. Ma, *Polymer (Korea)*, **26**, 523 (2002).
13. J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer (Korea)*, **28**, 92 (2004).
14. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer (Korea)*, **32**, 446 (2008).
15. K.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer (Korea)*, **25**, 545 (2001).
16. J. Gao, G. Haidar, X. Lu, and Z. Hu, *Macromolecules*, **34**, 2242 (2001).
17. Z. Hu, X. L. Jun, J. Gao, and C. Wang, *Adv. Mater.*, **12**, 1173

- (2000).
18. X. Lu, Z. Hu, and J. Gao, *Macromolecules*, **33**, 8698 (2000).
 19. B. G. Kabra, S. H. Gehrke, and R. J. Spontak, *Macromolecules*, **31**, 2166 (1998).
 20. N. Mori, M. Morimoto, and K. Nakamura, *Macromolecules*, **32**, 1488 (1999).
 21. P. L. Almeida, S. Tavares, A. F. Martins, M. H. Godinho, M. T. Cidade, and J. L. Figueirinhas, *Opt. Mater.*, **20**, 97 (2002).
 22. P. J. Sebastiao, C. Cruz, D. Pires, A. Ferraz, P. Brogueira, and M. H. Godinho, *Liq. Cryst.*, **29**, 1491 (2002).
 23. P. L. Almeida, M. H. Godinho, M. T. Cidade, P. Nunes, A. Marques, R. Martins, E. Fortunato, and J. L. Figueirinhas, *Syn. Mater.*, **127**, 111 (2002).
 24. P. L. Almeida, G. Lavareda, C. Nunes de Carvalho, A. Amaral, M. H. Godinho, M. T. Cidade, and J. L. Figueirinhas, *Liq. Cryst.*, **29**, 475 (2002).
 25. C. Nunes de Carvalho, A. Luis, G. Lavareda, A. Amaral, P. Brogueira, and M. H. Godinho, *Opt. Mater.*, **17**, 287 (2001).
 26. D. L. Almeida, M. H. Godinho, M. T. Cidade, and J. L. Figueirinhas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **368**, 121 (2001).
 27. Y. Nishio, R. Chiba, Y. Miyashita, K. Oshima, T. Miyajima, N. Kimura, and H. Suzuki, *Polym. J.*, **34**, 149 (2003).
 28. R. Chiba, Y. Nishio, and Y. Miyashita, *Macromolecules*, **36**, 1706 (2003).
 29. X. Xia, S. Tang, X. Lu, and Z. Hu, *Macromolecules*, **32**, 3695 (2003).
 30. E. B. Barmatov, M. V. Barmotova, B.-S. Moon, and J.-G. Park, *Macromolecules*, **37**, 5490 (2004).
 31. Y. Nishio and Y. Fujiki, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B 30**, 357 (1991).
 32. L. Okrasa, G. Boiteux, J. Ulanski, and G. Seytre, *Polymer*, **42**, 3817 (2001).
 33. X. Xu, Z. Hu, and J. Schwartz, *Macromolecules*, **35**, 9164 (2002).
 34. M. Amaike and H. Yamamoto, *Polym. J.*, **38**, 703 (2006).
 35. M. F. Francis, M. Priredda, M. Cristea, and F. M. Winnik, *Polymeric Drug Delivery I, Particulate Drug Carriers*, S. Svenson, Editor, *ACS Symp. Ser.*, **923**, 55 (2006).
 36. M. F. Francis, M. Piredda, and F. M. Winnik, *Polysaccharides for Drug Delivery and Pharmaceutical Applications*, R. H. Marchessault, F. R. Ravenelle, and X. X. Zhu, Editors, *ACS Symp. Ser.*, **934**, 57 (2006).
 37. K. Kimura, T. Shigemura, M. Kubo, and Y. Maru, *Makromol. Chem.*, **186**, 61 (1985).
 38. E. D. Klug, U. S. Patent 3,278,520 and 3,278,521 (1966).
 39. T. Fukuda, T. Sato, and T. Miyamoto, *SENI-GAKKAISHI*, **48**, 320 (1992).
 40. K. Shimamura, J. L. White, and J. F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2165 (1981).
 41. Y. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1979 (1994).
 42. T. Yamagishi, Ph. D. Dissertation, Kyoto University (1989).
 43. H. Coles, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Denus, J. Goodby, G. W. Gray, H. -W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol **2A**, Chap IV, p 335 (1998).
 44. C. Jianan, H. Yifang, Y. Jinyue, Y. Shaoqiong, and Y. Hua, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 2153 (1992).
 45. S. Fortin and G. Charlet, *Macromolecules*, **22**, 2286 (1989).
 46. M. G. Wirick and M. H. Waldman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 579 (1970).
 47. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 356 (2007).
 48. Ya. S. Freidzon and V. P. Shibaev, *Liquid-Crystal Polymers*, N. A. Plate, Editor, Plenum Press, New York, Chap 7, p 251 (1993).
 49. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 169 (2008).
 50. H. de Vires, *Acta Crystallogr.*, **4**, 219 (1951).
 51. Y. P. Shibaev and Y. V. Yekaeva, *Polym. Sci. U.S.S.R. (Engl. Tranl.)*, **29**, 2914 (1987).