

콜레스테릴과 아크릴로일 그룹을 지닌 하이드록시프로필 키토산들의 열방성 거동

김장훈 · 정승용 · 마영대[†]

단국대학교 고분자공학과

(2003년 10월 10일 접수, 2004년 1월 5일 채택)

Thermotropic Behavior of Hydroxypropyl Chitosans Bearing Cholesteryl and Acryloyl Groups

Jang Hoon Kim, Seung Yong Jeong, and Yung Dae Ma[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,

#8 Hannam-dong, Yongsan-gu, Seoul 140-714, Korea

[†]e-mail : ydma@dankook.ac.kr

(Received October 10, 2003; accepted January 5, 2004)

초록 : 열방성 액정상을 형성하는 새로운 하이드록시프로필 키토산과 이의 2가지의 유도체, 즉 6-콜레스테릴옥시카보닐펜톡시프로필 키토산들과 이들의 아크릴산 에스터들을 합성하였다. 또한 액정상태에 있는 6-콜레스테릴옥시카보닐펜톡시프로필 키토산의 아크릴산 에스터들을 광가교시켜 액정질서를 지닌 가교필름들을 제조하였다. 모든 시료들의 액정특성과 아세톤 중에서의 가교필름의 팽윤거동을 검토하였다. 하이드록시프로필 키토산과 판이하게 콜레스테릴을 지닌 모든 미가교시료들은 좌측방향의 나선구조를 지닌 단방성 콜레스테릭 상들을 형성하며 콜레스테릭 상의 전 범위에서 반사색깔들을 나타내었다. 이것이 키토산유도체가 가시광 영역의 반사대를 지닌 열방성 콜레스테릭 상을 형성한다고 하는 최초의 보고이다. 6-콜레스테릴옥시카보닐펜톡시프로필 키토산과 이의 아크릴산 에스터의 광학 피치들 (λ_m 's)은 온도상승 혹은 주어진 온도에서는 콜레스테릴 함량의 증가에 의해 감소한다. 그러나 콜레스테릴 함량이 동일한 경우, 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 은 6-콜레스테릴옥시카보닐펜톡시프로필 키토산이 이의 아크릴산 에스터에 비해 크다. 모든 가교시료들은 반사색깔을 나타내지 않았으며, 이러한 사실은 6-콜레스테릴옥시카보닐펜톡시프로필 키토산의 아크릴산 에스터의 콜레스테릭 구조가 가교에 의해 현저하게 변화됨을 시사한다. 모든 가교시료들에 있어서 액정가교결의 특징적인 2차원적 이방성 팽윤이 관찰되었다.

ABSTRACT : A new hydroxypropyl chitosan capable of forming a thermotropic liquid crystalline phase and two kinds of derivatives based on the hydroxypropyl chitosan (6-cholesteryloxycarbonylpentoxypopyl) chitosans (CHPCTs) and acrylic acid esters of CHPCT (CHPCTEs) were synthesized. The crosslinked films with liquid crystalline order were also prepared by photocrosslinking CHPCTE in mesophase. The liquid crystalline properties for all the samples and the swelling behavior of the crosslinked samples in acetone were investigated. In contrast with the hydroxypropyl chitosan, all the uncrosslinked cholesteryl-bearing samples formed monotropic cholesteric phases with left-handed helicoidal structures and exhibited reflection colors over the full cholesteric range. This is the first report of a thermotropic cholesteric liquid crystalline chitosan derivative with reflection bands in the visible region. Both the optical pitches (λ_m 's) of CHPCT and CHPCTE decrease with temperature or with cholesteryl content at a given temperature. However, the λ_m of CHPCT was larger than that of CHPCTE at the same temperature and at the same cholesteryl content. All the crosslinked samples did not display reflection colors, indicating that the cholesteric structure of CHPCTE significantly changes upon crosslinking. The two-dimensional anisotropic swelling characteristic of liquid crystalline networks was observed for all the crosslinked samples.

Keywords : hydroxypropyl chitosan, cholesterol, optical pitch, helicoidal sense, anisotropic swelling.

1. 서론

셀룰로오스 유도체들이 유방성¹⁻³ 및 열방성^{4,6} 액정상

을 형성한다는 사실은 셀룰로오스 사슬의 반강직성으로부터 기인되는 것으로 생각되고 있다. 한편, 대다수의 셀룰로오스 유도체들이 콜레스테릭 액정 (cholesteric liquid

crystalline, CLC) 상을 형성한다는 사실은 셀룰로오스 사슬이 지니고 있는 chirality에 의해 초래되는 것으로 생각되고 있다.

셀룰로오스와 같이 풍부히 생산되고 있는 키틴을 탈아세틸화시켜 얻어지는 키토산은 chirality를 지니고 있을 뿐만 아니라 셀룰로오스 사슬보다 강직한 것으로 보고되어 있다.⁷ 또한 셀룰로오스와 달리 2개의 OH기 이외에 피라노오스환의 C₂위치에 NH₂기를 지니고 있다. 따라서, 키토산은 위치 선택적인 화학개질을 통하여 셀룰로오스계와 특성을 달리하는 액정물질을 제조하는데 유용한 소재라고 할 수 있다. 그럼에도 불구하고 키토산계의 액정에 관한 연구는 대단히 적을 뿐만 아니라⁷⁻¹⁴ acetoxypropyl chitosan과¹² hydroxypropyl chitosan (HPCTO)를¹³ 제외하고는 모두가 유방성계에 관한 것들이다. 더욱이 셀룰로오스계의 열방성 CLC 상에서 흔히 관찰되는 것과 같이^{4,6} 키토산 유도체가 가시광 파장영역의 광학 pitch (λ_m)를 지닌 열방성 CLC 상을 형성한다고 하는 보고는 전무한 실정이다.

잘 알려져 있는 바와 같이 주사슬과 측사슬이 mesogenic 단위들로 구성되어 있는 복합형 고분자들이 형성하는 열방성 액정상상의 구조와 열적 안정성은 주사슬과 측사슬의 화학구조, 측사슬의 결합양식과 치환도 등에 민감하게 의존한다.¹⁵⁻²² 이러한 결과들은 셀룰로오스 혹은 키토산에 다양한 mesogenic 단위들을 측사슬로 도입시킴에 의해 새로운 특성을 지닌 액정물질의 발견이 가능함을 시사한다. 최근 본 연구진은 에스터화도를 달리하는 hydroxypropyl cellulose (HPC)의 6-cholesteryloxycarbonylpentanoates (CHPCs)와 CHPC의 아크릴산 에스터들 (CHPCEs)은 모두가 좌측방향의 나선구조를 지니며 온도상승에 의해 λ_m 이 감소하는 monotropic CLC 상을 형성함을 알아냈다.²³ 이러한 사실은 HPC 자체와 알킬기와 같은 non-mesogenic 단위들을 측사슬로 지닌 HPC 유도체들은 우측 방향의 나선구조를 지니며 온도상승에 의해 λ_m 이 증가하는 enantiotropic CLC 상을 형성하는 사실과⁶ 판이하며 CLC 상의 안정성, 나선방향 그리고 광학특성은 측사슬에 도입된 cholesterogen, 즉 cholesteryl (CH)그룹에 민감하게 의존함을 시사한다. 한편, CHPC, poly(cholesteryl- ω -acryloyloxy-alkanoates)와 poly(cholesteryl- ω -methacryloyloxyalkanoates)를^{24,25} 제외한 유연한²⁶⁻³² 혹은 강직한^{22,33} 주사슬에 콜레스테롤 유도체들을 여러 가지의 spacer와 결합양식을 통하여 측사슬에 도입시켜 얻은 단중합체들은 CLC 상을 형성하지 않으며 smetic 상만을 형성하는 사실들을 고려할 때, CH 그룹을 측사슬로 지닌 고분자들의 CLC 상의 형성능은 주사슬과 측사슬의 화학구조, 주사슬과 측사슬의 결합양식, 측사슬의 치환도 등에 민감하게 의존

함을 시사한다.

본 연구에서는 hydroxypropyl (HP)기의 치환도 (degree of substitution, DS)와 몰치환도 (molar substitution, MS)가 조절된 새로운 HPCTO, 에스터화도 (degree of esterification, DE)를 달리하는 (6-cholesteryloxycarbonylpentoxypropyl)chitosans (CHPCTs) 그리고 CHPCT의 아크릴산 에스터들 (CHPCTEs)을 제조함과 동시에 이들의 열방성 액정의 특성을 검토하였다 (Figure 1). 이들의 결과와 HPCTO,¹³ CHPC와 CHPCE들에²³ 관한 종래의 결과들을 비교, 검토함에 의해 DS와 MS가 HPCTO의 열방성 액정의 특성에 미치는 영향과 다당류의 구조가 열방성 CLC 상의 형성능과 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 첫 번째 목적이다. 또한, CHPCTE를 광가교에 의해 제조한 겔의 액정 및 팽윤 특성을 검토하였고, 이들의 결과와 HPC의 아크릴산 에스터와³⁴ CHPCE로부터²³ 제조한 액정겔의 구조와 팽윤 특성을 비교, 검토하여 CH그룹이 이들의 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 두 번째 목적이다.

2. 실험

시약. 키토산은 탈아세틸화도가 100%인 시판품 (Katakichi, Co. Ltd., 10B)을 구입하여 정제없이 그대로 사용

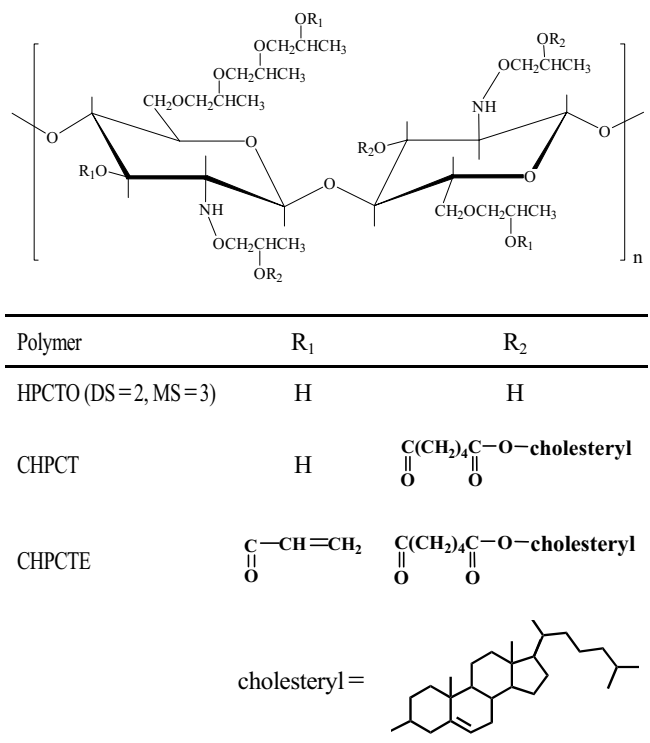


Figure 1. Schematic structures of HPCTO, CHPCT, and CHPCTE.

하였다. 콜레스테롤 (Tokyo Kasei Co., Ltd.), adipoyl chloride (ADC; Tokyo Kasei Co., Ltd.), acryloyl chloride (AC; Tokyo Kasei Co., Ltd.) 그리고 propylene oxide (PO; Jassen Chemicals Co.)는 시판품을 구입하여 그대로 반응에 이용하였다. 광개시제인 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone (DMPA; Aldrich Chemicals Co.)는 에탄올에 의해 재결정화시켜 반응에 이용하였다. 이외의 반응 및 생성물의 정제에 사용한 시약과 용매 등은 특급 혹은 일급의 시판품을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

분석. FT-IR (ATI-Mattson)은 키토산과 가교시료는 KBr pellet을 이용하여 그리고 미가교 유도체들은 클로로포름 용액을 KBr plate에 도포, 건조하여 측정하였다. HPCTO의 ¹H-NMR (200 MHz, Gemini-2000) 스펙트럼은 tetramethyl silane (TMS)를 기준물질로 하여 CDCl₃ 용액 (5 wt%)을 이용하여 30 °C에서 측정하여 얻었다. HPCTO의 ¹³C-NMR (JEOL GX-400, 100.8 MHz) 스펙트럼은 D₂O 용액 (10 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻었다. 유도체들의 액정의 형성능, 열적 안정성 및 조직 등은 가열판 (Mettler, FT-82)과 온도조절기 (FT-80)를 부착시킨 편광현미경 (Reichart Co.)의 관찰과 differential scanning calorimeter (DSC; Mettler, Model 30)의 열곡선에 의해 검토하였다. CLC 상의 나선방향과 λ_m의 온도의존성은 circular dichroism (CD; JASCO Model J-700)의 스펙트럼에 의해 검토하였다.

HPCTO의 합성. HPCTO는 전보와^{6,13} 동일하게 알칼리키토산을 가압하 헥세인중에서 PO와 반응시킴에 의해 제조하였다. 반응압력이 HPCTO의 DS와 MS에 미치는 영향을 검토하기 위하여 반응압력 (10 bar) 이외의 모든 반응조건을 전보와¹³ 동일하게 하여 HPCTO를 제조하였다. HPCTO의 제조조건을 Table 1에 종합하여 나타내었다.

CHPCT의 합성. CHPCT는 HPCTO와 콜레스테롤과 ADC를 반응시켜 얻은 6-cholesteryloxycarbonylpentanoyl chloride (CH6C)를 다이옥산/피리딘 혼합용매에 첨가하

여 제조한 균일 용액을 질소기류 하 110 °C에서 18시간 동안 환류시킴에 의해 합성하였다. CH6C의 제조법과 CHPCT의 정제법은 전보에²³ 상세히 기술하였다. CHPCT의 DE는 glucosamine (GlcN) 단위의 1 mol에 대한 CH6C의 mol수를 3, 4, 4.5 혹은 5로 변화시킴으로써 조절하였다. 이하의 기술에 있어서 유도체들을 CHPCT-N (N=1, 2, 3 혹은 4)로 나타내기로 한다. 예를 들어, CHPCT-1은 GlcN 단위의 1 mol 당 CH6C 3 mol을 투입하여 제조한 시료를 나타낸다.

CHPCTE의 합성. CHPCTE는 CHPCT-N의 GlcN단위의 1 mol에 대해 4 mol의 AC를 첨가하여 질소기류하 30 °C에서 6시간 동안 교반시킴에 의해 합성하였다. 시료들의 정제는 전보와²³ 동일한 방법에 의해 행하였다. 이하의 기술에 있어서 유도체들을 CHPCTE-N (N=1, 2, 3 혹은 4)으로 나타내기로 한다. 예를 들어, CHPCTE-1은 CHPCT-1과 AC를 반응시켜 얻은 시료를 나타낸다.

가교필름의 제조. CHPCTE-N의 1 wt%에 해당되는 DMPA를 methylene chloride에 주입시켜 균일한 용액을 제조하였다. 용매의 대부분을 증발시켜 얻은 농축용액을 두 장의 slide glass사이에 넣어 필름상태로 하였다. 필름의 두께는 유리판의 양끝을 얇은 필름으로 감아서 조절하였다. 모든 시료들을 등방성 액체로의 전이온도 이상으로 가열한 후 바로 냉각시켜 45 °C에서 약 5일간 방치시켰다. 이와 같이 제조한 시료에 전보에³⁴ 기술한 UV 조사장치를 이용하여 45 °C에서 10분간 UV를 조사시킴에 의해 가교필름을 제조하였다. 이하의 기술에 있어서 가교시료들을 CHPCTE-NG (N=1, 2, 3 혹은 4)로 나타내기로 한다. 예를 들어, CHPCTE-1G은 CHPCTE-1을 광가교시켜 얻은 시료를 나타낸다.

팽윤도 측정. 두께가 340 μm 그리고 길이와 폭이 1 cm인 가교필름을 25 °C의 아세톤에 일정시간 동안 침적시켰다. 회수한 시료의 두께, 길이, 폭 그리고 무게 변화를 전보와^{13,35} 동일한 방법에 의해 측정하여 다음의 식으로 정의되는 팽윤비들을 결정하였다.

$$\Delta S(\%) = (L - L_0) / L_0 \times 100 \quad (1)$$

$$\Delta W(\%) = (W - W_0) / W_0 \times 100 \quad (2)$$

여기서 L과 L₀는 각각 용매에 침적시킨 가교필름과 건조필름의 두께, 길이 혹은 폭을 나타낸다. 이하의 기술에 있어서 길이, 폭 그리고 두께 방향으로의 ΔS를 각각 ΔS_L, ΔS_W 그리고 ΔS_T로 나타내기로 한다. W와 W₀는 각각 침적시킨 가교필름과 건조필름의 무게를 나타낸다.

Table 1. Preparative Conditions for HPCTO and Its Molecular Characteristics^a

sample code	[NaOH] ^b [GlcN]	[PO] ^c [GlcN]	pressure (bar)	appearance ^d	MS ^e	DS ^f	T _g ^g (°C)	T _i ^h (°C)
HPCTO	3.2	55.4	10	gummy, soft	6.2	2.54	-18	150

^aThe etherification was carried out in the presence of the hexane as diluent solvent at 70 °C for 16h. ^bMolar ratio of NaOH/glucosamine (GlcN) unit. ^cMolar ratio of propylene oxide (PO)/GlcN. ^dAt room temperature. ^eBy ¹H-NMR measurement. ^fBy ¹³C-NMR measurement. ^gGlass transition temperature determined by DSC measurement. ^hIsotropization temperature determined by light polarizing microscopy with hot-stage.

3. 결과 및 토론

HPCTO의 확인 및 분자특성 해석. 키토산과 HPCTO의 FT-IR 스펙트라를 각각 Figure 2의 (a)와 (b)에 나타냈다. 키토산과 달리 HPCTO의 경우에는 OH (3500 cm^{-1} 부근)와 NH_2 (1600 cm^{-1} 부근)에 의한 흡수강도는 약해지고 CH_3 와 CH_2 의 신축진동 ($2973, 2876\text{ cm}^{-1}$)과 굽힘진동 ($1456, 1375\text{ cm}^{-1}$)에 의한 흡수강도는 증가하는 사실로부터 키토산의 O와 N 위치에 HP기가 도입된 HPCTO가 생성되었음을 알 수 있었다. 한편 NH의 굽힘진동 (1649 cm^{-1})에 의한 흡수가 관찰되는 사실로부터 NH_2 에 HP기가 전부 치환되지 않았음을 알 수 있었다.

Figure 3에 HPCTO의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타냈다. HP기에 존재하는 CH_3 의 수소 (1.2 ppm 부근), GlcN잔기의 수소와 HP기에 존재하는 CH_2 와 CH 의 수소 ($3.0\text{-}4.0\text{ ppm}$ 부근) 및 NH의 수소 (5.7 ppm)에 의한 특성피크들이 관찰되는 사실로부터도 NH_2 중의 일부만이 HP기로 치환된 HPCTO가 생성되었음을 확인할 수 있었다. 한편, 1.2 ppm 부근과 $3\text{-}4$ 와 5.7 ppm 부근의 피크의 면적 값들을 이용하여 전보와¹³ 동일한 방법에 의해 MS를 평가하여 $\text{MS}=6.2$ 인 결과를 얻었다. 이러한 결과와

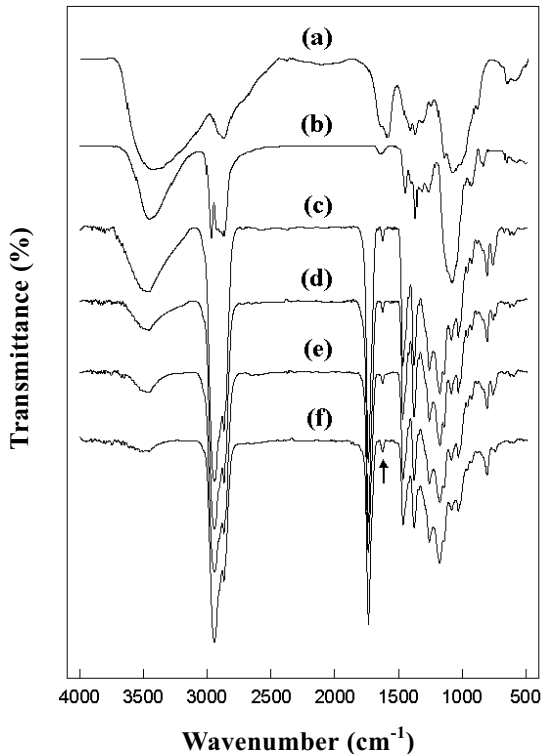


Figure 2. FT-IR spectra of (a) chitosan, (b) HPCTO, (c) CHPCT-1, (d) CHPCT-2, (e) CHPCT-3, and (f) CHPCT-4.

반응압력 (30 bar) 만을 달리하여 제조한 HPCTO의 MS는 6.8 인 사실로부터¹³ 반응압력만을 조절함에 의해서도 MS의 조절이 가능함을 알 수 있었다.

Figure 4에 HPCTO의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼을 나타냈다. 그림중의 A피크 ($\delta=17.00\text{ ppm}$)과 B피크 ($\delta=19.23\text{-}19.31\text{ ppm}$)는 각각 HP기의 내부와 말단에 존재하는 CH_3 의 탄소에 의한 특성피크를 나타낸다. MS 값과 A와 B 피크의 상대강도를 이용하여 전보와^{6,34} 동일한 방법에 의해 DS를 평가하여 $\text{DS}=2.54$ 인 결과를 얻었다. MS값이 DS 값에 비해 약 2.5 배가 큰 사실은 DS가 증가함에 따라 키토산 주사슬에 존재하는 OH 혹은 NH_2 기에 비해 HP기에 존재하는 OH기로의 HP기의 치환이 용이하게 일어남을 의미한다.^{6,34}

FT-IR에 의한 HPCTO 유도체들의 확인. Figure 2의 (c)-(f)에 CHPCT-N의 IR 스펙트라를 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 에스터 중의 C=O (1735 cm^{-1})와 C-O (1173 cm^{-1})에 의한 새로운 특성피크들과 HPCTO의 경우와 거의 동일한 강도로서 NH기에 의한 흡수가 관찰되었다. 이러한 사실은 HPCTO와¹³ chito-oligosaccharides의³⁶ 에스터화 반응들에서 보고된 바와 같이 본 실험의 조건 하에서는 NH로의 CH_6C 의 치환은 일어나지 않으며 $\text{DE}>3$ 인 유도체는 생성되지 않았음을 의미한다. 한편, HPCTO

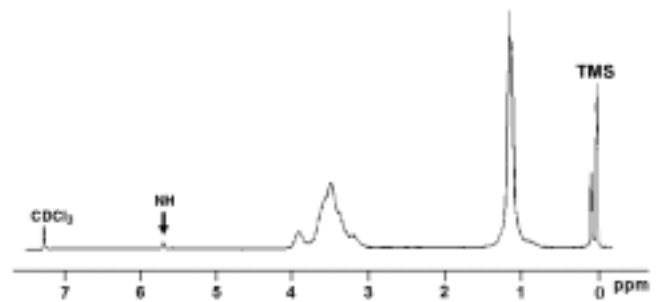


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of HPCTO.

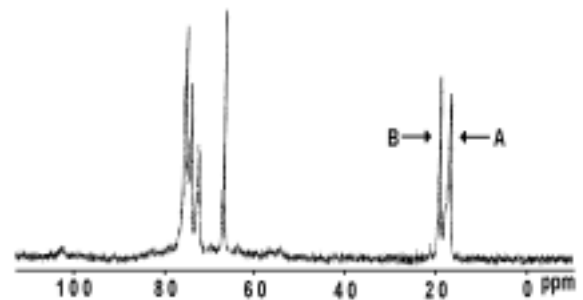


Figure 4. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of HPCTO at room temperature. Solvent D_2O ; accumulation: 2700.

의 CH₃와 CH₂에 대한 OH의 흡수강도에 비해 CHPCT-N의 경우에는 이들의 상대강도는 CH₆C의 mol수를 증가시켜 제조한 시료일수록 작아지는 사실로부터 DE가 조절된 CHPCT-N이 제조되었음을 알 수 있었다. HPCTO와 CHPCT-N이 나타내는 OH 그리고 CH₃ 및 CH₂의 피이크강도 값들을 이용하여 전보와³⁴ 동일한 방법에 의해 평가한 CHPCT-N의 DE 값들을 Table 2에 나타냈다.

CHPCTE-1과 CHPCTE-1G의 IR 스펙트라를 각각 Figure 5의 (a)와 (b)에 나타냈다. CHPCT-1과 달리 CHPCTE-1의 경우에는 OH기의 특성피이크는 사라지고 NH의 신축 (3360 cm⁻¹)과 굽힘 (1640 cm⁻¹) 진동들이¹³ 관찰될 뿐만 아니라 C=C기의 신축진동 (1621 cm⁻¹)에 의한 새로운 특성피이크들이 관찰되었다. 다른 CHPCTE-N들에 있어서도 동일한 현상이 관찰되는 사실로부터 CHPCT-N에

Table 2. Thermal and Cholesteric Mesophase Properties of CHPCT-N and CHPCTE-N^a

sample code	DE ^b	transition temp. in °C ^c		helicoidal sense ^d
		T _{cs}	T _{ic}	
CHPCT-1	2.08	30	74	left
CHPCT-2	2.54	28	71	left
CHPCT-3	2.65	26	70	left
CHPCT-4	2.77	25	68	left
CHPCTE-1	<20	<20	57	left
CHPCTE-2	<20	<20	55	left
CHPCTE-3	<20	<20	53	left
CHPCTE-4	<20	<20	51	left

^aAll the samples formed only a monotropic cholesteric phase. ^bDegree of esterification determined by FT-IR measurement. ^cDetermined by optical polarizing microscopic observation. T_{cs}: cholesteric-to-solid transition temperature, T_{ic}: isotropic-to-cholesteric phase transition temperature. ^dBy CD measurement.

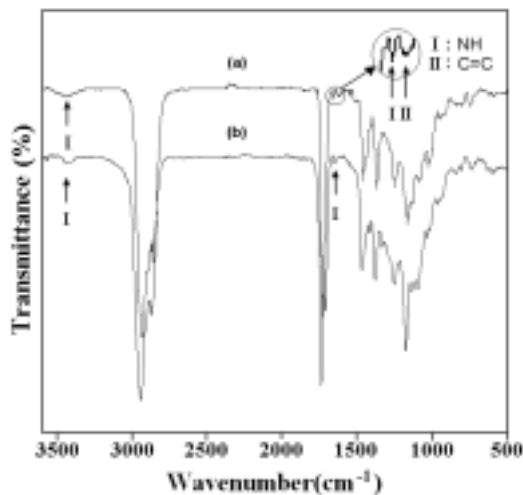


Figure 5. FT-IR spectra of (a) CHPCTE-1 and CHPCTE-1G.

존재하는 OH기가 acryloyl 그룹으로 전부 치환된 CHPCTE-N이 생성되었음을 알 수 있었다. 한편, CHPCTE-1G에는 C=C기에 의한 피이크가 관찰되지 않는 사실로부터 CHPCTE-1에 존재하는 모든 C=C기는 가교반응에 참여하였음을 알 수 있었다. 다른 가교시료들도 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 결과는 DMPA를 첨가하지 않을 경우에 HPC의 아크릴산 에스터의 가교에 소요되는 5시간에³⁴ 비해 대단히 짧으며 DMPA의 소량 첨가에 의해 가교반응은 단시간 내에 종결됨을 의미한다.

HPCTO와 HPCTO 유도체들의 액정형성능 및 열적 특성. HPCTO는 점성이 강한 물질로서 상온으로부터 액정상에서 등방성 액체로의 전이온도 (T_i=150 °C)에 이르기까지 polygonal 조직만을 형성하며 전단응력에 의해 polygonal 조직은 band 구조로 변화했다 (Figure 6의 (a)와 (b)). 한편, HPCTO의 DSC 열곡선상에는 유리 전이 온도 (T_g=-18 °C)로서 판단되는 열적 변화만이 관찰되며 HPC와 이의 유도체들^{6,34} 그리고 HPCTO와 이의 유도체들에^{13,37} 있어서 흔히 관찰되는 바와 같이 T_i로서 생각되는 열적 변화는 관찰되지 않았다 (Figure 7).

MS=6.8인 HPCTO와¹³ 동일하게 본 연구에서 제조한 HPCTO도 물론만 아니라 통상의 유기 용매 중에서도 HPCTO의 농도가 약 50 wt% 이상이 되면 유방성 액정

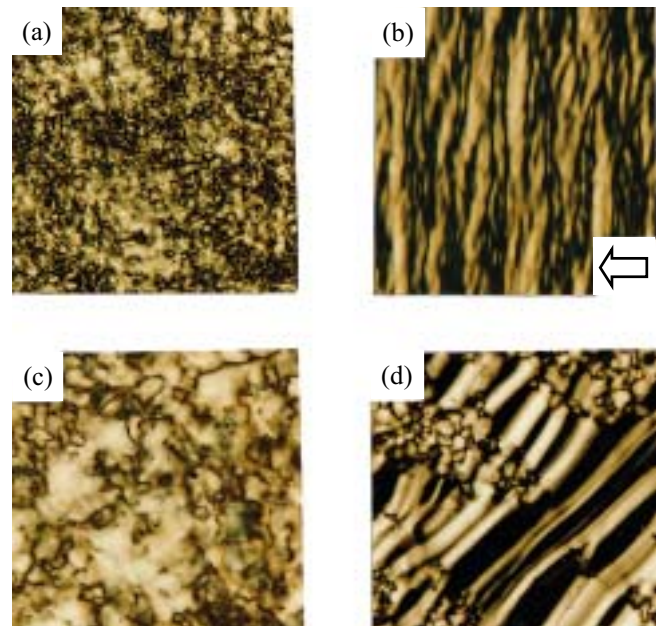


Figure 6. Optical microscopic textures of HPCTO. (a) untreated HPCTO (80 °C), (b) sheared HPCTO (the arrow indicates the shearing directions), (c) HPCTO/CH₃OH solutions (70 wt%) at room temperature, (d) HPCTO/H₂O solutions (70 wt%) at room temperature.

상을 형성하였다. 예로서 물과 CH₃OH의 용액이 나타내는 액정조직을 Figure 6의 (c)와 (d)에 나타냈다. 양계는 (c)와 같은 focal conic 조직을 형성하며 물의 경우에는 시료의 가장자리 부분에서 (d)와 같은 oily streak 조직을 형성하였다. 이러한 사실 및 현재까지 보고된 모든 키토산 유도체들은⁷⁻¹⁴ CLC 상을 형성하는 사실을 고려할 때, Figure 6에 나타낸 모든 액정상은 CLC 상인 것으로 생각된다.

상온에서 고체인 CHPCT-N과 CHPCTE-N을 편광 현미경에 의해 관찰한 예로서 CHPCTE-2의 경우를 Figure 8의 (a)-(c)에 나타냈다. (a)에 나타낸 바와 같이 승온시에는 액정상으로 판단되는 조직은 관찰되지 않았으며 등방성 액체로부터 서서히 냉각시킬 경우에는 (b)에 나타낸 바와 같이 bâtonnets와 같은 조직이 나타나 곧 이들이 합쳐져서 (c)와 같은 focal conic 조직을 형성하였다.

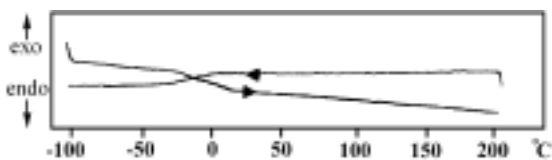


Figure 7. DSC thermograms of HPCTO recorded in heating and cooling modes at 10 °C/min.

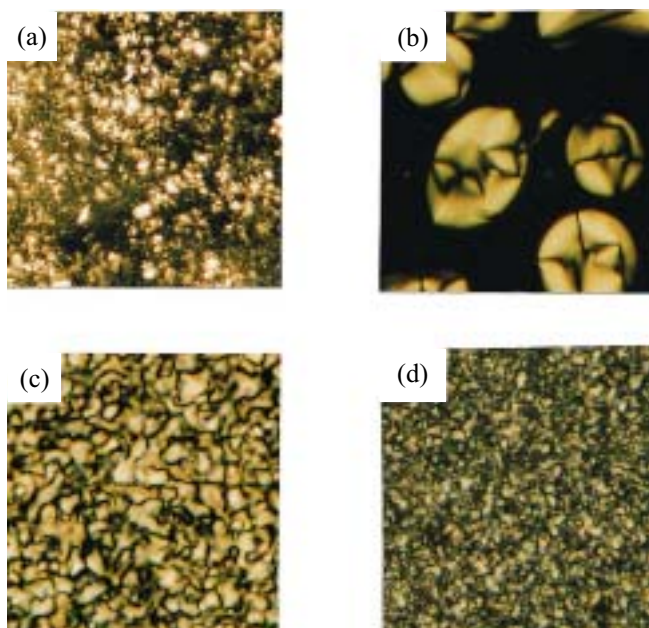


Figure 8. Optical micrographs of CHPCTE-2. (a) slowly heated from the room temperature to 50 °C; (b) slowly cooled from the isotropic state to 55 °C. (c) step-cooled sample (b) to 50 °C. The micrographs of (d) shows the texture observed for CHPCTE-2G on slow cooling from the isotropic state to 90 °C.

이와 같은 조직에 응력을 가할 경우 강한 반사색깔을 나타냈다. 더욱더 냉각시킬 경우, 시료는 (c)와 같은 조직만을 형성하며 약 20 °C에서 고체상으로 변하였다. 다른 CHPCT-N과 CHPCTE-N들도 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 사실은 HPCTO는 enantiotropic 액정상을 형성하는 것과 달리 CH 그룹을 지닌 모든 미가교시료들은 monotropic CLC 상을 형성함을 의미한다.

CHPCTE-2G가 나타내는 복굴절의 강도가 사라지는 온도 이상으로 가열하여 냉각시킬 경우, 시료는 Figure 8의 (d)에 나타낸 바와 같이 polygonal 조직을 형성하였다. 등방성겔에서 액정겔로의 전이 혹은 역으로의 전이는 약 30초로서 대단히 빠르게 일어났다. 다른 가교겔들도 동일한 현상을 나타냈다. 가교겔이 나타내는 액정조직은 CHPCTE-N이 나타내는 액정조직과 판이할 뿐만 아니라 반사색깔도 나타내지 않았다. 이러한 현상은 CHPCE로부터 제조한 액정겔이 나타내는 현상과²³ 동일한 반면 HPC의 아크릴산 에스테르로부터 제조한 cholesteric 겔의 경우에는 가교로 인한 λ_m의 변화는 거의 없는 사실과³⁴ 판이하다. 이러한 사실들은 CH 그룹에 비해 작고 길이가 짧은 acryloyl 그룹이 가교반응을 일으킴에 의해 CHPCTE-N 분자들의 나선구조가 현저하게 변화됨을 시사한다.

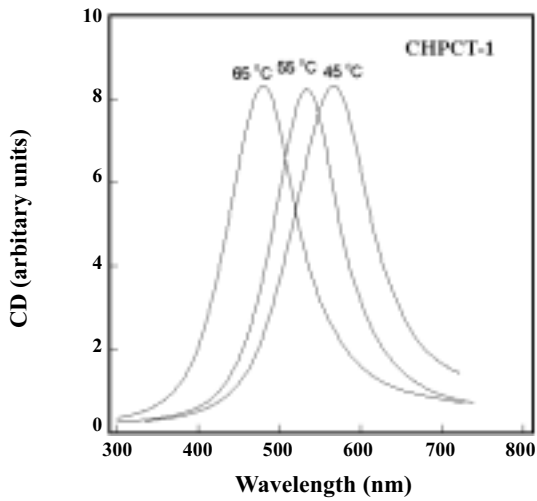
편광 현미경의 관찰에 의해 결정한 CHPCT-N과 CHPCTE-N의 상전이 온도들을 Table 2에 종합하여 나타냈다. HPCTO의 T_i=150 °C에 비해 CHPCT-N이 나타내는 등방상액체에서 CLC 상으로의 전이 온도 (T_i)는 대단히 낮다. 이러한 현상은 HPCTO가 CHPCT-N에 비해 키토산에 도입된 측사슬의 길이가 짧아 측사슬들의 선형성이 상대적으로 강하므로 측사슬간의 van der Waals력 및 OH 혹은 NH그룹간의 수소결합력이 강하게 작용하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{6,36} 한편, CHPCT-N의 T_i는 DE가 감소할수록 다소 증가하는 현상을 나타낸다. DE가 감소할수록 측사슬의 평균길이는 짧아지며 van der Waals력, 수소결합력 및 C=O 그룹간의 쌍극자-쌍극자간의 상호작용력은 증가될 것으로 생각된다. 따라서, DE가 감소할수록 분자간력은 강해져 액정상의 열적 안정성이 증가하는 것으로 생각된다.⁶ DE가 동일할 경우, T_i는 CHPCTE-N이 CHPCT-N에 비해 약 17 °C가 낮은 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 주로 OH 그룹간의 수소결합력이 사라져 액정상의 열적 안정성이 감소되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

CHPCTE-NG의 T_i는 CHPCTE-N에 비해 대단히 높으며 Table 2와 3에서 볼 수 있는 바와 같이 가교밀도가 증가할수록 높은 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 액정겔에서 흔히 관찰되는 것으로 가교밀도의 증가로 인한 conformational 엔트로피의 감소에 의해 초래되는 것이다.^{6,13,23,34}

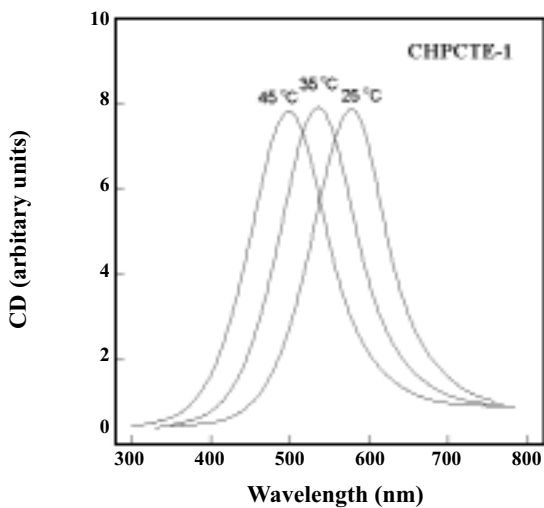
λ_m 의 온도 의존성. CHPCT-N과 CHPCTE-N의 CD 스펙트라의 예로써 CHPCT-1과 CHPCTE-1의 경우를 Figure 9에 나타냈다. 시료들은 온도에 무관하게 양의 CD피크 크를 나타낸다. 다른 시료들도 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 사실은 CH6C, CHPC, 그리고 CHPCE와²³ 동일하게 CLC 상을 형성하는 전 온도범위에서 좌측방향의 나선구조를 형성함을 의미한다. 동일한 현상이 유연한 acrylic 그리고 methacrylic 주사슬에 CH 그룹이 도입된 단중합체²⁵ 혹은 CH와 nematogenic 그룹이 도입된 공중합체들에^{26,38,39} 대해서도 보고되어 있다. 이러한 사실들은 CH 그룹을 측사슬로 지닌 CLC 고분자들의 나선방향은 주사슬의 화학구조보다는 크고 강직한 CH 그룹의

고유한 입체구조에 의해 지배됨을 시사한다.³⁸

Cholesteric pitch (p)와 CLC 상의 평균굴절률 (n) 그리고 CD 스펙트럼의 최대의 반사파장에 의해 결정되는 λ_m 간에는 $\lambda_m=np$ 의 관계가 성립한다.⁴⁰ n 은 약 1.5로서 거의 일정한 값을 가지므로⁶ λ_m 의 크기는 p 에 의해 지배된다고 할 수 있다. 한편, pseudonematic 층간의 거리 (D)와 층간의 비틀림력 (q) 그리고 p 간에는 $p=2\pi D/q$ 의 관계가 성립한다. D 와 q 는 온도에 의존하며 이들의 온도 의존성은 CLC 상을 형성하는 물질의 종류에 의존한다. D 는 열팽창에 의해 증가하나 D 의 열팽창률 ($d\ln D/dT$)은 10^{-4} °C로서 일반적으로 대단히 작다.³⁴ 이러한 사실을 고려할 때, Figure 10에 나타낸 바와 같이 CHPCT-N

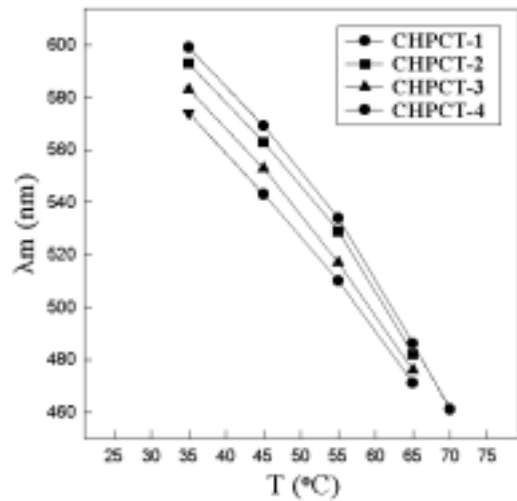


(a)

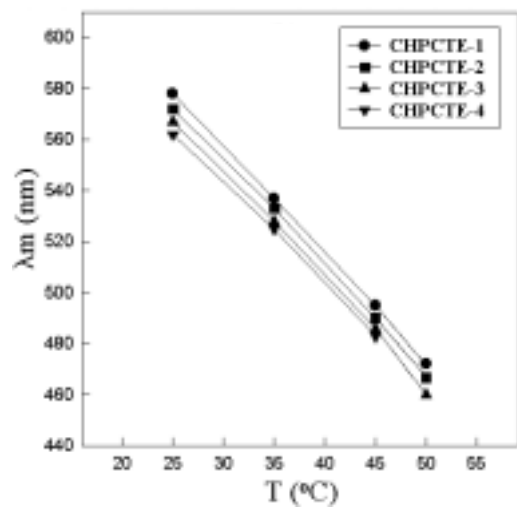


(b)

Figure 9. CD spectra of (a) CHPCT-1 and (b) CHPCTE-1 at different temperatures.



(a)



(b)

Figure 10. Temperature dependence of the optical pitch (λ_m) for (a) CHPCT-N and (b) CHPCTE-N.

과 CHPCTE-N의 λ_m 이 온도가 상승함에 따라 감소하는 사실은 온도상승에 의해 q 가 증가하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, CHPCT-N과 CHPCTE-N에 있어서의 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율에는 현저한 차이가 관찰되지 않는 사실은 온도상승에 의한 q 의 감소율은 CHPC 그리고 CHPCE와²³ 동일하게 DE와 acryloyl 그룹의 함량에 민감하게 의존하지 않음을 시사한다. 유연한 주사슬에 CH 그룹과 nematogenic 단위를 도입시켜 얻은 CLC 공중합체들이 나타내는 λ_m 의 온도 의존성은 측사슬의 화학구조와 결합양식, 주사슬의 구조, 공중합체의 조성 등에 민감하게 한다.^{26,41,42} 따라서, CH 그룹을 측사슬로 지닌 고분자들이 나타내는 λ_m 의 온도 의존성에 대한 보다 명확한 해답을 얻기 위하여는 주사슬의 화학구조, DE, spacer의 길이와 종류, non-mesogenic 단위의 종류, nematogenic 단위의 종류 등을 달리하여 제조한 유도체들을 이용하여 D 와 q 의 온도 의존성에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

HPC의 알킬이소시아네이트들의⁴³ 주사슬과 주사슬간의 거리는 치환도에 거의 의존하지 않으며 poly(γ -benzyl-L-glutamate-co- γ -dodecyl-L-glutamate)의⁴⁴ 주사슬과 주사슬간의 거리는 공중합체의 조성에 민감하게 변하지 않는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들을 고려할 때, 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 이 CHPCT-N의 경우에는 DE가 증가함에 따라 작아지며 CHPCTE-N의 경우에는 acryloyl 그룹의 함량이 감소할수록 작아지는 사실은 (Figure 10 참고) D 의 차이보다는 OH, NH 그리고 C=O 간의 수소결합력 및 C=O 그룹간의 쌍극자-쌍극자 상호작용력 등에 의해 지배되는 q 의 증가에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{6,34,36}

CHPCTE-NG의 팽윤거동. Figure 11에 가교시료들을 아세톤에 침적시켜 측정한 ΔW 와 팽윤시간과의 관계를 나타냈다. 팽윤시간이 증가함에 따라 ΔW 는 증가하며 팽윤시간이 약 20시간 이상이 되면 모든 가교젤의 팽윤은 평형에 도달됨을 알 수 있다. 가교 시료들이 평형 상태에서 나타내는 ΔW 와 ΔS 값들을 Table 3에 나타냈다. ΔS 값을 이용하여 다음의 식에 의해 계산되는 체적 팽윤비 (ΔV)도 Table 3에 함께 나타냈다.

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

여기서 V 와 V_0 는 각각 평형상태에서의 가교젤의 체적과 건조젤의 체적을 나타낸다. $(V - V_0)$ 는 젤 내부로 침투한 아세톤에 의한 체적변화로 가정할 경우, 아세톤의 밀도 (ρ)와 가교젤의 밀도 (ρ_g) 간에는 $\rho_g = (\Delta V/\Delta W) \rho$ 의 관계가 성립한다. Table 3의 ΔW 와 ΔV 값과 25 °C에서의

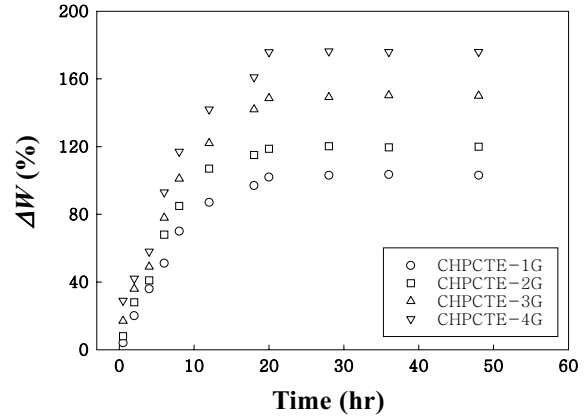


Figure 11. Time dependence of weight swelling ratio, ΔW , for CHPCTE-NG in acetone at 25 °C.

Table 3. Thermal and Swelling Properties of CHPCTE-NG^a

sample code	T_i^b (°C)	ΔS_L (%)	ΔS_W (%)	ΔS_T (%)	ΔV (%)	ΔW (%)	ρ_g (g/cm ³)
CHPCTE-1G	112	43.2	43.3	46.4	200.49	103.26	1.53
CHPCTE-2G	110	49.1	49.1	52.5	239.04	120.42	1.49
CHPCTE-3G	107	54.2	54.5	58.3	277.30	150.07	1.45
CHPCTE-4G	104	59.2	59.3	63.3	314.24	175.62	1.41

^aSwelling experiment was carried out in acetone at 25 °C. ^bIsotropization temperature determined by optical polarizing microscopic observation.

$\rho = 0.788$ g/cm³를 이용하여 계산되는 ρ_g 값을 Table 3에 나타냈다. 이와 같이 계산되는 ρ_g 값과 $\rho_g = W_0/V_0$ 에 의해 계산되는 ρ_g 값은 소수점이하 2자리까지 거의 일치하는 것으로 나타났다. 이러한 사실은 가교젤과 용매의 혼합과정으로 인한 체적변화는 무시될 수 있음을 시사함과 동시에 ΔS 값들은 합리적인 값들임을 의미한다.

Table 3으로부터 알 수 있듯이, 가교밀도가 높은 시료일수록 ρ_g 값은 증가하며 ΔW , ΔV 그리고 ΔS 값들은 작아지는 경향을 나타낸다. 이러한 고무와 같은 등방성의 젤이 나타내는 현상과 달리 ΔS_W 와 ΔS_L 은 거의 같은 반면 ΔS_T 는 이들의 값에 비해 약 1.1 배가 크다. 이와 같은 이방성의 팽윤현상은 cholesteric 젤들에서 흔히 관찰되는 현상으로써,^{13,23,34,35,45} pseudonematic 층내의 CHPCTE 분자간의 가교가 pseudonematic 층간의 CHPCTE 분자간의 가교, 즉 pitch 방향으로의 가교보다 우선적으로 일어나는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.⁴⁵ 이방성 팽윤의 크기는 cholesteric 젤을 형성하는 분자의 화학구조, 가교에 참여하는 물질의 화학구조 및 농도, 용매의 종류, 가교반응과 팽윤실험시의 온도 등의 복잡한 인자들에 의해 지배되는 것으로 생각된다.^{13,23,34,35,45} 따라서, 이방성의 팽윤현상을 보다 깊이 이해하기 위하여는

이들의 인자들을 변화시킨 체계적인 팽윤실험에 병행하여 transmission electron microscopy에 의한⁴⁶ 가교필름의 각 방향으로의 pitch 크기에 대한 면밀한 검토가 필요하다.

4. 결론

MS=6.2 그리고 DS=2.54인 HPCTO와 이로부터 CH 그룹을 지닌 두 종류의 유도체, 즉 CHPCT-N과 CHPCTE-N을 제조하였다. 또한 CHPCTE-N에 1 wt%의 DMPA를 첨가하여 광가교시킴에 의해 액정질서를 지닌 가교필름들 (CHPCTE-NG)을 제조하였다. 시료들의 열과 광학 특성 그리고 아세톤 중에서 CHPCTE-NG의 팽윤특성을 검토하여 하기의 결과를 얻었다.

1) HPCTO는 상온에서 150 °C의 온도범위에서 enantiotropic 열방성 액정상을 형성뿐만 아니라 통상의 유기용매 중에서 유방성 액정상을 형성하나 CLC 상의 특유한 반사색깔 혹은 지문조직을 나타내지 않았다.

2) 모든 CHPCT-N과 CHPCTE-N은 온도상승에 의해 λ_m 이 감소하는 좌측방향의 나선구조를 지닌 monotropic CLC 상을 형성하였다. 모든 시료들은 CLC 상을 형성하는 전 온도구간에서 CLC 상의 특유한 반사색깔을 나타낸다. 이것이 키토산계의 열방성 CLC 상의 λ_m 이 가시광영역에 존재한다고 하는 최초의 보고이다.

3) CHPCT-N과 CHPCTE-N이 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 은 DE가 증가할수록 감소한다. 그러나 DE가 동일할 경우, CLC 상의 열적안정성은 CHPCTE-N이 CHPCT-N에 낮을 뿐만 아니라 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 은 CHPCTE-N이 CHPCT-N에 비해 작은 경향을 나타낸다.

4) CHPCTE-NG는 CHPCTE-N과 달리 반사색깔을 나타내지 않았다. 이러한 사실은 CH 그룹에 비해 작고 길이가 짧은 acryloyl 그룹들이 가교반응을 일으킴에 의해 CHPCTE-N분자들이 형성하는 나선구조에 현저한 변화가 일어남을 시사한다.

5) CHPCTE-NG가 이방성의 팽윤현상을 나타내는 사실로부터 2차원적인 가교가 우선적으로 일어남을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 2003년도 단국대학교 대학원 구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

References

1. J. C. Thies and J. M. G. Cowie, *Polymer*, **42**, 1297 (2001).
2. L. Wang and Y. Huang, *Liq. Cryst.*, **38**, 1673 (2001).
3. G. Zhang and Y. Huang, *Liq. Cryst.*, **29**, 289 (2002).

4. Z. Yue and J. M. G. Cowie, *Macromolecules*, **35**, 6572 (2002).
5. Q. Zhou, L. Zhang, H. Okamura, M. Minoda, and T. Miyamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 376 (2001).
6. S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer (Korea)*, **25**, 279 (2001).
7. M. Terbojevich, A. Cosani, G. Conio, E. Marsano, and E. Bianchi, *Carbohydr. Res.*, **209**, 251 (1991).
8. Y.-D. Ma, *Polymer Science and Technology*, **8**, 555 (1997).
9. Y. Dong, Q. Yuan, and Y. Huang, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **38**, 980 (2000).
10. Y. Dong, Q. Yuan, Y. Wu, J. Wang, and M. Wang, *Polym. J.*, **32**, 326 (2000).
11. Z. Hu, L. Wu, D. Wu, and S. Chem, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1770 (2001).
12. K. Ogura, T. Kanamoto, T. Sannan, K. Tanaka, and Y. Iwakura, *Proc. Int. Conference on Chitin and Chitosan, Japan*, p 39 (1982).
13. Y.-D. Ma and K.-H. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 418 (2000).
14. D. K. Rout, S. P. Barman, S. K. Pulapura, and R. A. Gross, *Macromolecules*, **27**, 2945 (1994).
15. V. Percec and C. Pugh, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, ed. by C. B. McArdle, Blackie, Chapman and Hall, New York, Chap. 3, p 30 (1989).
16. V. A. E. Shaikh, N. N. Maldar, S. V. Lonikar, C. R. Rajan, and S. Ponrathnam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 195 (1998).
17. J. Watanabe and T. Tominaga, *Macromolecules*, **26**, 4032 (1993).
18. V. Percec, A. D. Asandei, D. H. Hill, and D. Crawford, *Macromolecules*, **32**, 2597 (1999).
19. J. Stumpe, T. Fisher, and H. Zental, *Macromolecules*, **29**, 2831 (1996).
20. X. L. Piao, J.-S. Kim, Y.-K. Yun, and J.-I. Jin, *Macromolecules*, **30**, 2294 (1997).
21. J.-W. Lee, J.-I. Jin, B.-W. Jo, J.-S. Kim, W.-C. Zin, and Y. S. Kang, *Acta Polym.*, **50**, 399 (1999).
22. S.-W. Cha, J.-I. Jin, D.-C. Kim, and W.-C. Zin, *Macromolecules*, **34**, 5342 (2001).
23. J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 92 (2004).
24. (a) Ya. S. Freidzon, A. V. Kharitonov, V. P. Shibaev, and N. A. Plate, *Eur. Polym. J.*, **21**, 211 (1985). (b) Ya. S. Freidzon, Ye. G. Tropsha, V. V. Tsukruk, V. V. Shilov, V. P. Shibayev, and Yu. S. Lipatov, *Polym. Sci., U.S.S.R. (Engl. Tranl.)*, **29**, 1505 (1987).
25. N. A. Plate and V. P. Shibaev, *Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals*, Plenum Press, New York, Chap. 4, p 197 (1987).
26. Ya. S. Freidzon and V. P. Shibaev, *Liquid-Crystal Polymers*, ed. by N. A. Plate, Plenum Press, New York, Chap. 7, p 51

- (1993).
27. H. Hattori and T. Uryu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 887 (2000).
 28. T. Mihara, T. Uedaira, and N. Koide, *Liq. Cryst.*, **29**, 855 (2002).
 29. D. Tsiourvas, T. Felekis, Z. Sideratou, and C. M. Paleos, *Macromolecules*, **35**, 6466 (2002).
 30. W. D. Wolff and J. Springer, *Liq. Cryst.*, **22**, 193 (1997).
 31. S.-I. Yusa, K. Kakimoto, T. Yamamoto, and Y. Mirishima, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 253 (2001).
 32. D. Phillip, C. I. Simionescu, and D. Macocinshi, *Materials Res. Bull.*, **36**, 1455 (2001).
 33. S. Koltzenbrug, F. Stelzer, and D. Nuyken, *Macromol. Phys.*, **200**, 821 (1999).
 34. S.-Y. Jeong, J.-H. Choi, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **26**, 523 (2002).
 35. K.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **25**, 545 (2001).
 36. M. Sugiura, M. Minoda, J. Watanabe, T. Fukuda, and T. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1939 (1992).
 37. J.-H. Joung, M. Sc. dissertation, Dankook University, 1998.
 38. S. H. Chen and M. L. Tsai, *Macromolecules*, **23**, 5055 (1990).
 39. H. Finkelmann, H. Ringsdorf, W. Siol, and J. H. Wendorff, *Makromol. Chem.*, **179**, 829 (1978).
 40. H. de Vires, *Acta Crystallogr.*, **4**, 219 (1951).
 41. S. Weidner, D. Wolff, and J. Springer, *Liq. Cryst.*, **20**, 587 (1996).
 42. A. Yu. Bobrovsky, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, **27**, 57 (2000).
 43. J. L. Lee, E. M. Pearce, and T. K. Kwei, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1033 (1998).
 44. J. Watanabe, M. Goto, and T. Nagase, *Macromolecules*, **20**, 298 (1987).
 45. S. Suto and K. Suzuki, *Polymer*, **38**, 391 (1997).
 46. Y. Huang, J. Loose, Y. Q. Yang, and J. Petermann, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **36**, 439 (1998).