

N,O-히드록시프로필 키토산들의 열방성과 유방성 액정 거동

김효갑 · 정승용 · 마영대[†]

단국대학교 광 에너지 연구센터

(2012년 2월 6일 접수, 2012년 3월 23일 수정, 2012년 3월 23일 채택)

Thermotropic and Lyotropic Liquid Crystalline Behavior of N,O-Hydroxypropyl Chitosans

Hyogap Kim, Seung Yong Jung, and Yung Dae Ma[†]

Center for Photofunctional Energy Materials, Dankook University, San 126, Jukjean-dong,
Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 445-701, Korea

(Received February 6, 2012; Resived March 23, 2012; Accepted March 23, 2012)

초록: 치환도(DS) 그리고 몰치환도(MS)가 각각 2.47~2.52 그리고 4.9~7.8 범위에 있는 4 종류의 N,O-히드록시프로필 키토산들(HPCTOs)을 합성함과 동시에 이들의 분자특성과 열방성 및 유방성 특성을 검토하였다. MS는 DS에 비해 대단히 큰 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 반응이 진행됨에 따라 프로필렌 옥사이드는 주사슬보다 곁사슬들에 우선적으로 부가됨을 시사한다. 모든 유도체들은 열방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 유리 그리고 액정 상에서 액체 상으로의 전이 온도들은 MS가 증가함에 따라 낮아졌다. 열방성 콜레스테릭 상들의 광학피치들(λ_m 's)은 온도가 상승함에 따라 증가하였다. 그러나 유도체들이 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 들은 MS가 증가함에 따라 증가하였다. 고분자의 농도가 30 wt% 이상인 HPCTO들의 물, 메탄올, 에탄올, 아세트산 그리고 포름산 용액들도 고분자의 농도가 증가함에 따라 λ_m 이 지수 함수적으로 감소하는 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 그러나 HPCTO 용액들의 λ_m 의 농도의존성은 용매의 성질과 MS에 민감하게 의존하였다. HPCTO들의 열방성과 유방성 액정 상의 특성들은 히드록시프로필 셀룰로오스들에 대해 보고된 결과들에 비해 현저히 달랐다. 이러한 결과들은 C-2 위치에 존재하는 2차 아미노기가 콜레스테릭 상의 형성능, 안정성 그리고 λ_m 의 온도와 농도의존성에 중요한 역할을 함을 시사한다.

Abstract: Four kinds of N,O-hydroxypropyl chitosans (HPCTOs) with degree of substitution(DS) and molar substitution (MS) ranging from 2.47 to 2.52 and 4.9 to 7.8, respectively were synthesized, and their molecular characteristics and thermotropic and lyotropic liquid crystalline properties were investigated. MS was exceedingly larger than DS, showing that in the later stages of reaction, propylene oxide was preferentially added to the side chains rather than the main chain. All the derivatives formed thermotropic cholesteric phases. The glass and clearing temperatures were decreased with increasing MS. The optical pitches (λ_m 's) of the thermotropic cholesteric phases increased with temperature. However, the λ_m 's of the derivatives at the same temperature increased with increasing MS. Solutions of HPCTOs in water, methanol, ethanol, acetic acid, and formic acid containing more than 30 wt% polymer also formed cholesteric phases whose λ_m 's decreased exponentially with increasing polymer concentration. The concentration dependence of λ_m of HPCTO solutions, however, highly depended on the nature of the solvent and MS. The thermotropic and lyotropic mesophase properties of HPCTOs were significantly different from those reported for hydroxypropyl celluloses. The results indicate that the secondary amino group in the C-2 position plays an important role on the formation, stabilization, and temperature and concentration dependencies of λ_m of the cholesteric mesophase.

Keywords: N,O-hydroxypropyl chitosan, degree of substitution, molar substitution, thermotropic and lyotropic cholesteric phases, temperature and concentration dependencies of optical pitch.

서 론

Hydroxypropyl cellulose(HPC)는 셀룰로오스와 동일하게

글루코오스 단위당에 반응성이 풍부한 3개의 OH기를 지니고 있을 뿐만 아니라 물 이외의 통상의 유기용매에 용해되며 가공성이 양호한 특징을 지니고 있다. 이러한 사실 및 HPC가 시판되고 있는 사실이 주된 요인이 되어 지난 약 30년간 HPC 자체와 HPC에 알킬기와 같은 유연한 비메소

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

겐(non-mesogenic)기를 도입시켜 얻은 수많은 유도체들의 유방성과 열방성 액정 특성이 검토되었다.¹ 이들 연구의 주된 목적은 셀룰로오스 사슬이 지니고 있는 카이랄성으로 인하여 HPC 자체와 HPC 유도체들이 형성하는 콜레스테릭 상의 특성을 HPC의 분자특성 그리고 HPC에 도입된 치환기의 치환도, 화학구조 그리고 결합양식과 관련지어 이해함과 동시에 도료와 안료,² 액정배향막,^{3,4} 액정 탄성체,⁵⁻⁷ 약물전달,^{8,9} microgels,¹⁰ 복합형 액정 고분자,^{6,11} 기체분리막,¹² 복합재료,¹³ sol-gel 전이¹⁴ 등의 소재로서 활용함에 있다.

자연에서 셀룰로오스 다음으로 풍부하게 존재하는 갑각류 껍질로부터 얻을 수 있는 키틴과 이를 탈아세틸화시켜 얻어지는 키틴산 사슬은 카이랄성을 지니고 있으며 셀룰로오스에 비해 강직함¹⁵ 것으로 보고되어 있다. 또한 셀룰로오스와 달리 피라노오스 고리의 C-2 위치에 키틴 그리고 키틴산은 각각 NHCOH_2 그리고 NH_2 기를 지니고 있다. 따라서 키틴 혹은 키틴산에 히드록시프로필기를 위치 선택적으로 도입시켜 얻은 유도체들과 이들에 알킬기와 같은 비메소겐기를 도입시켜 얻은 유도체들은 HPC계와 특성을 달리하는 유방성과 열방성 액정 상을 형성하리라 생각된다. 그럼에도 불구하고 이러한 관점에서 수행된 연구는 대단히 적으며 C-6 위치에 치환된 O-히드록시프로필 키틴이 디클로로아세트산과 1,2-디클로로에탄 혼합용매¹⁶ 혹은 포름산,¹⁷ N-과 O- 위치에 치환된 N,O-hydroxypropyl chitosan들(HPCTOs)이 물¹⁸⁻²⁰ 혹은 메탄올^{18,19} 그리고 HPCTO를 이용하여 합성한 아세톡시프로필 키틴산이 아세톤²⁰ 중에서 콜레스테릭 상으로 판단되는 유방성 액정 상을 형성하며 HPCTO와^{18,19} 아세톡시프로필 키틴산이²⁰ 콜레스테릭 상으로 판단되는 열방성 콜레스테릭 상을 형성한다는 보고에 한정되어 있다. 더욱이 이들의 연구 결과로부터 액정 상의 형성능과 특성을 분자구조와 관련지어 이해하기 위하여는 다음과 같은 사항들이 문제점으로 지적된다. 1) 연구자들에 따라 HPCTO의 합성에 이용된 키틴산의 탈아세틸화도가 다르다. 2) HPCTO의 분자특성, 즉 글루코사민 단위당에 존재하는 2개의 OH와 NH기들 중에 프로필렌 옥사이드로 치환된 OH와 NH의 수(degree of substitution, DS)와 글루코사민 단위당에 도입된 평균 프로필렌 옥사이드의 mol수(molar substitution, MS)(Figure 1)가 HPCTO의 열방성과 유방성 콜레스테릭 상의 광학피치(optical pitch, λ_m)에 미치는 영향을 검토한 예가 전무하다. 3) 아세톡시프로필 키틴산의 경우,²⁰ 유도체의 합성에 이용된 HPCTO의 DS와 MS 그리고 아세톡시프로필 키틴산의 에스터화도가 열방성과 유방성 콜레스테릭 상의 λ_m 에 미치는 영향이 검토되어 있지 않다. 4) O-히드록시프로필 키틴(DS=0.8)의 경우,^{16,17} 유도체의 합성에 이용된 키틴의 아세틸화도가 명확히 기술되어 있지 않고 MS와 용매의 종류와 농도가 유방성 콜레스테릭 상의 λ_m 에 미치는 영향이 검토되어 있지 않다.

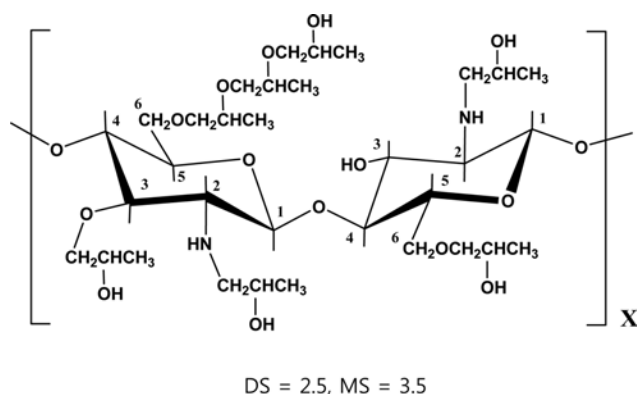


Figure 1. Chemical structure of HPCTO.

본 연구자들은 키틴과 키틴산에 히드록시프로필기를 위치 선택적으로 MS와 DS를 달리하여 도입시켜 얻은 유도체들 그리고 이들에 비메소겐기를 도입시켜 얻은 유도체들이 나타내는 유방성 혹은 열방성 액정 거동을 분자구조와 관련지어 이해하기 위하여 체계적인 연구를 진행 중에 있다. 이러한 궁극적인 목적을 달성하기 위한 일환으로서 본 연구에서는 MS와 DS가 조절된 HPCTO들의 열방성 액정과 HPCTO들이 물, 메탄올, 에탄올, 포름산 그리고 아세트산 중에서 형성하는 유방성 액정 특성을 검토하였다. 본 연구를 통하여 MS와 DS를 달리하는 HPCTO의 합성법을 정립함과 동시에 본 연구결과와 HPC에 대해 보고된 열방성과¹ 유방성²¹⁻²⁴ 액정 특성을 비교함에 의해 HPCTO의 분자특성과 다당류의 화학구조가 액정 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다.

실 험

시료. 키틴산은 탈아세틸화도가 100%인 시판품(Katokichi 사, 10B)을 구입하여 충분히 건조한 후 반응에 이용하였다. 프로필렌 옥사이드(Janssen Chemical사)와 이외의 반응, 생성물의 정제 그리고 유방성 액정 물질의 제조에 이용한 시약과 용매는 특급 혹은 일급의 시판품을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

분석. Attenuated total reflection법으로 얻은 FTIR(Thermo-Nicolet, YS-10) 스펙트럼, tetramethylsilane(TMS)을 기준물질로 하여 얻은 D_2O 용액(7 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻은 ^1H NMR(400 MHz, Varian VNMR-400 NB) 스펙트럼 그리고 D_2O 용액(7 wt%)을 이용하여 40 °C에서 측정하여 얻은 ^{13}C NMR(Varian VNMR-600NB) 스펙트럼을 분석하여 생성물을 확인하였다. 생성물중의 Na 이온의 함량은 ICP-MS(Perkinelmer NEXION)를 이용하여 측정하였다. 열방성과 유방성 액정 상의 광학조직은 가열판(Mettler, FP-82 HT)과 온도조절기(FP-90, Switzerland)를 부착시킨 편광현

Table 1. Preparative Conditions and Molecular Characteristics of HPCTOn^a

Sample code	[NaOH] ^b	[PO] ^c	Pressure ^d (bar)	MS ^e	DS at position ^f			Total DS	M _n ^g × 10 ⁻⁴	M _w /M _n ^h
	[GlcN]	[GlcN]			C-2	C-3	C-6			
HPCTO1	0.8	20	30	4.9	0.75	0.73	0.99	2.47	14.6	2.16
HPCTO2	0.8	40	30	5.4	0.76	0.74	1.00	2.50	15.3	2.25
HPCTO3	3.24	55	30	6.1	0.77	0.74	1.00	2.51	15.5	2.46
HPCTO4	3.24	80	30	7.8	0.78	0.74	1.00	2.52	15.9	2.50

^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/glucosamine(GlcN) unit. ^cMolar ratio of propylene oxide(PO)/GlcN. ^dReaction pressure. ^eBy ¹H NMR measurement. ^fBy ¹³C NMR measurement. ^gThe number-average molecular weight determined by GPC. ^hThe weight-to-number-average molecular weight ratio estimated by GPC.

미경(Olympus BH-2, Japan)에 의해 관찰하였다. 상전이 시의 엔탈피변화(DH)는 질소기류하에서 가열과 냉각 속도를 5 °C/min으로 측정하여 얻은 differential scanning calorimeter(DSC; Mettler 822e)의 열곡선에 의해 평가하였다. HPCTO의 평균분자량은 gel permeation chromatography(GPC; Agilent Infinity 1260)에 의해 평가하였다. 테트라히드로푸란을 용액으로 사용하였으며 유량속도는 1 mL/min으로 유지하였다. 검정 곡선은 테트라히드로푸란 중의 표준 폴리스틸렌 용액을 이용하여 작성하였다. 콜레스테릭 상의 λ_m 은 UV/Vis/NIR spectrophotometer(Perkinelmer Lambda 950) 스펙트럼의 최대의 반사파장에 의해 결정하였다.²⁵ 유리판에 두께가 약 10 μm 인 폴리이미드 필름을 예폭시 수지로 접착시켜 얻은 사각형의 셀에 시료를 주입시킨 후 가열하여 시료를 용융시켰다. 이와 같이 제조한 셀에 덮개 유리판을 씌워 예폭시로 고정시켰다. 셀을 가열판에 고정시켜 열방성 콜레스테릭 상의 λ_m 을 측정하고자 하는 온도에 약 36시간 방치시켰다. 배향시킨 시료를 압착시켜 얻은 거의 균일한 planar 조직상태에 있는 시료에 광을 조사하여 반사스펙트럼을 측정하였다. 한편, 유방성 액정 상의 λ_m 의 측정에 이용된 용액의 두께는 폴리이미드 필름을 이용하여 약 30 μm 가 되도록 조절하였다. 이와 같이 제조한 셀을 25 °C에서 약 7일간 방치시켰다. 배향시킨 시료를 약간 압착시켜 25 °C에서 광을 조사하여 반사스펙트럼을 측정하였다.

HPCTO의 합성. 전보와¹⁸ 동일한 방법으로 제조한 알칼리 키토산과 프로필렌 옥사이드를 헥세인 용매에 분산시켜 가압하(30 bar) 70 °C에서 16시간 교반시켰다. 키토산과 헥세인의 중량비는 1:9.5로 하였다. 반응이 종료된 후 여과에 의해 회수한 생성물을 다량의 중탕의 물에 서서히 주입시켰다. 이 용액에 H₃PO₄수용액(85 wt%)을 첨가하여 pH가 7이 되도록 한 후 용액을 뜨거운 물(85~95 °C)에 방치시켰다. 대부분의 물을 기울여 따르기에 의해 제거하여 얻은 생성물을 다량의 상온의 물에 용해시켰다. 여과에 의해 회수한 수용액을 뜨거운 물에 침전, 기울여 따르기, 상온의 물에 용해 그리고 여과과정을 10회 반복 처리하였다. 여과에 의

해 회수한 침전물을 감압하 130 °C에서 48시간 건조시켜 얻은 시료들은 열은 갈색을 나타낼 뿐만 아니라 약 3 wt%의 Na 이온을 포함하고 있는 것으로 나타났다. 물로 더욱 반복 처리하여도 시료들은 동일한 현상을 나타낼 뿐만 아니라 수용액 상태의 시료들을 다량의 석유에테르에¹⁸ 주입시켜도 생성물은 잘 침전되지 않았다. 따라서 물로 10회 처리하여 건조시킨 시료를 포름산에 용해시켜 얻은 용액을 다량의 사이클로헥세인에 서서히 적가시켰다. 용액을 약 3시간 교반시킨 후 여과에 의해 회수한 침전물을 포름산과 사이클로헥세인으로 5~6회 반복처리하였다. 회수한 침전물을 감압하 130 °C에서 48시간 건조시켰다. 모든 생성물들은 갈색을 나타내지 않을 뿐만 아니라 Na 이온을 포함하지 않는 것으로 나타났다. HPCTO의 DS와 MS는 글루코사민 단위의 1 mol에 대한 PO 혹은 NaOH의 mol수를 달리하여 조절하였다. 이하의 기술에 있어서 반응조건을 달리하여 얻은 4종류의 HPCTO를 HPCTOn(n=1~4)로 나타내기로 한다(Table 1 참고).

결과 및 토론

HPCTO의 확인 및 분자특성 해석. Figure 2에 키토산과 HPCTOn의 FTIR 스펙트라를 나타냈다. 키토산과 달리 HPCTOn의 경우에는 OH(3500 cm⁻¹ 부근)와 NH의 굽힘 진동(1585~1605 cm⁻¹)에 의한 흡수강도는 감소하는 반면 OH에 대한 CH₃와 CH₂의 비대칭(2973~2985 cm⁻¹)과 대칭(2876~2882 cm⁻¹) 신축 진동에 의한 흡수강도의 비는 증가하는 경향을 나타냈다.

Figure 3에 HPCTOn의 ¹H NMR 스펙트라를 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 CH₃(0.9~1.4 ppm)와 OH(2 ppm), C-2 탄소의 H와 N위치에 히드록시프로필기가 도입되었을 경우에 N에 인접한 CH₂(2.8 ppm),²⁶ 히드록시프로필기와 피라노오스 고리 중의 CH₂와 CH(3.0~4.2 ppm) 그리고 NH(5.7 ppm)의^{18,19} 수소에 기인한 피크들이 관찰되었다. 0.9~1.4 ppm 사이의 면적과 이를 제외한 특성피크(2, 2.8, 3.0~4.2, 그리고

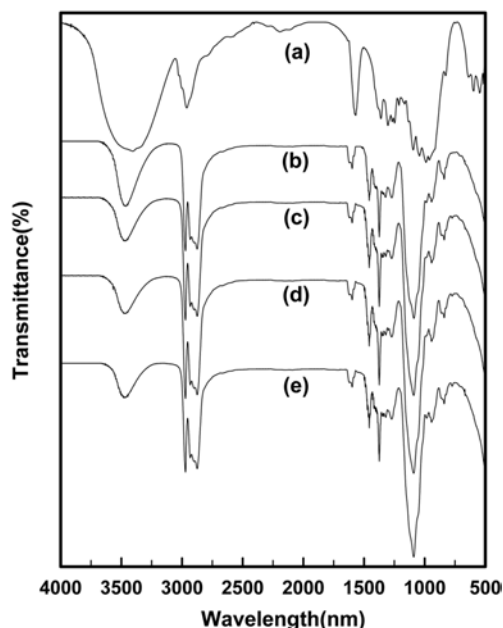


Figure 2. FTIR spectra of (a) chitosan; (b) HPCTO1; (c) HPCTO2; (d) HPCTO3; (e) HPCTO4.

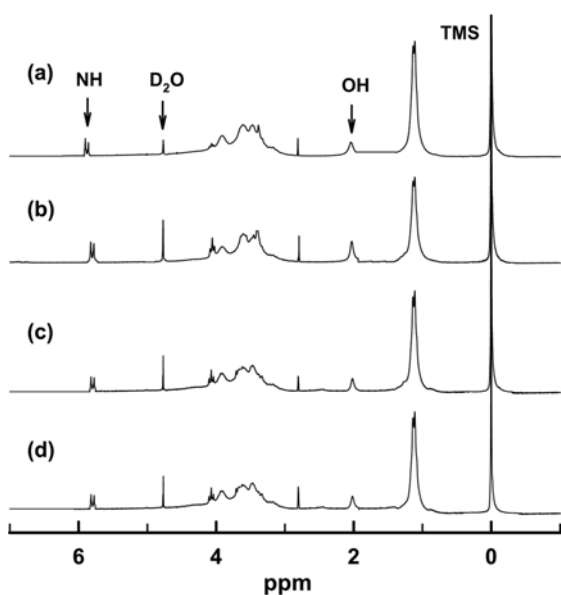


Figure 3. ¹H NMR spectra of (a) HPCTO1; (b) HPCTO2; (c) HPCTO3; (d) HPCTO4.

5.7 ppm)의 면적을 이용하여 진보와¹⁸ 동일한 방법에 의해 평가한 HPCTOn의 MS값들을 Table 1에 나타냈다.

HPCTOn 그리고 비교를 위하여 Lang 등의²⁷ 방법을 참고로 하여 합성한 N-hydroxypropyl chitosan(N-HPCTO, MS=4.2, DS=1)의 미발표된 ¹³C NMR 스펙트라를 Figure 4에 나타냈다. 셀룰로오스²⁸ 혹은 키틴²⁹ 사슬에 존재하는 에테르화 OH기에 연결되어 있는 탄소의 공명은 미치환 OH기에 연결되어

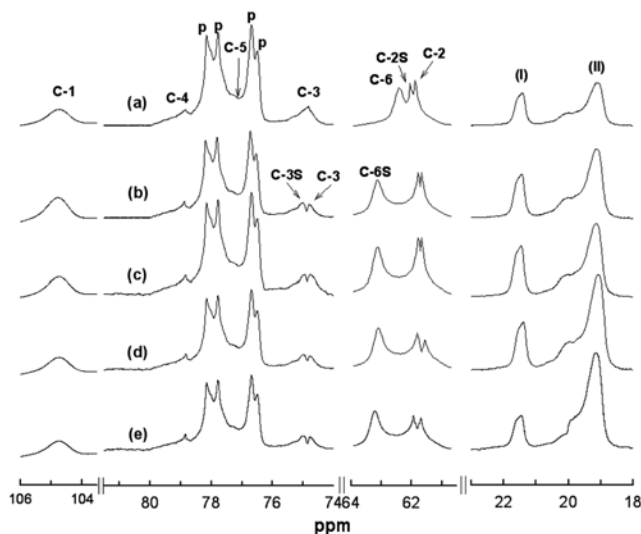


Figure 4. ¹³C NMR spectra of (a) N-HPCTO; (b) HPCTO1; (c) HPCTO2; (d) HPCTO3; (e) HPCTO4.

있는 탄소의 공명에 비해 낮은 자기장으로 이동된다. 이러한 사실 및 탈아세틸화도가 80~96.6% 범위에 있는 키토산 사슬 중의 미치환 C-2 그리고 C-3 탄소에(Figure 1 참고) 기인한 피크가 각각 56.1~58.7 그리고 70.7~75 ppm 부근에서 관찰되는 사실을³⁰⁻³² 고려할 때, N-HPCTO와 HPCTOn에서 관찰되는 61.5~61.8 그리고 61.9~62.2 ppm 부근의 피크는 각각 C-2 그리고 치환된 C-2 탄소(C-2S)에 기인한 피크로 생각된다. 한편, N-HPCTO와 달리 HPCTOn에서 관찰되는 2개의 피크, 즉 74.8 그리고 75.2 ppm에서 관찰되는 피크는 각각 C-3와 치환된 C-3 탄소(C-3S)에 기인한 피크로 생각된다. N-HPCTO에는 C-6 탄소(62.4 ppm) 그리고 HPCTOn에는 치환된 C-6 탄소(C-6S)(63.1~63.3 ppm)로 판단되는 피크가 관찰되는 사실 및 C-1 탄소(104.4~104.8 ppm)의 강도와 C-2와 C-2S, C-3와 C-3S 그리고 C-6와 C-6S 탄소 강도의 합들이 거의 같은 사실도 상기의 예측을 지지한다. 상기한 피라노오스 고리에 존재하는 탄소들 이외에 강한 P(76.5~78.2 ppm), (I)(21.30~21.55 ppm) 그리고 (II)(19.05~19.20 ppm)의 피크들은 각각 히드록시프로필기 중의 CH₂와 CH, 말단의 히드록시프로필기 중의 CH₃ 그리고 내부의 히드록시프로필기 중의 CH₃ 탄소에 기인한 피크를 나타낸다.^{28,29} 그림이 보여주듯이, HPCTO의 MS가 증가함에 따라(Table 1) (I) 피크에 대한 (II) 피크의 강도는 증가하는 경향을 나타낸다. HPCTO의 MS 값과 (II) 피크에 대한 (I) 피크의 강도비(면적비)를 이용하여 평가한²⁸ HPCTOn의 DS 값들을 Table 1에 나타냈다. Table 1로부터 알 수 있듯이, 글루코사민 단위의 mol수에 대한 NaOH 혹은 프로필렌 옥사이드의 공급 mol수의 증가에 의해 HPCTO의 MS는 4.9에서 7.8로 증가하는 반면, DS는 약 2.5로서 거의 일정한 경향을 나타낸다.

Table 2. Transition Temperatures(°C) and Enthalpy Changes(J/g) in Square Brackets of HPCTOn

Sample code	Heating		Cooling		Appearance ^e
	T_g^a	T_{Ci}^b	T_{ic}^c	T_s^d	
HPCTO1	26	154[1.87]	153[1.85]	~57	Solid
HPCTO2	22	149[1.92]	147[1.90]	~47	Solid
HPCTO3	19	143[2.08]	142[2.01]	~39	Solid
HPCTO4	13	138[2.32]	136[2.28]	~20	Sticky

^aGlass transition temperature. ^bCholesteric-to-isotropic liquid phase transition temperature. ^cIsotropic-to-cholesteric phase transition temperature.

^dCholesteric-to-solid phase transition temperature determined by polarization microscopy. ^eAt room temperature.

이러한 사실은 DS가 약 2.5 이상이 되면 피라노오스 고리에 존재하는 OH 혹은 NH기로의 치환반응보다는 히드록시프로필기에 존재하는 OH기로의 치환반응이 용이한 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{1,18,19}

C-3와 C-6 위치에 존재하는 OH기 그리고 C-2 위치에 존재하는 NH기의 반응성은 C-3S, C-6S 그리고 C-2S의 강도비에 의해 평가가 가능하다.²⁸ 에테르화 산소 혹은 질소에 연결되어 있는 탄소들의 완화시간(relaxation time)이 거의 동일하다는 가정하에 HPCTOn의 DS 값과 C-2S, C-3S 그리고 C-6S의 상대강도비 값에 의해 평가한 각 탄소위치로의 치환도 값들을 Table 1에 나타냈다. 이들의 결과는 MS에 무관하게 C-6 위치에 존재하는 OH기에 비해 C-3 위치에 존재하는 OH기의 반응성은 낮으며 본 실험조건과 유사한 조건하에서 얻은 Maresch 등의³⁴ 결과와 유사하게 N-위치로의 치환반응보다는 주로 O- 위치로의 치환반응이 일어남을 의미한다.

열방성 액정 특성. n=1~3인 HPCTOn은 상온에서 백색의 고체 상태인 반면 HPCTO4는 상온에서 점성이 강한 액체 상의 물질로서 복굴절성을 나타냈다. 모든 HPCTOn은 양방성 액정 상을 형성하였다. 시료들을 가열하여 등방성 액체 상태로 한 후 냉각시킬 경우에 편광현미경에 의해 관찰되는 광학조직들을 Figure 5의 (a)~(i)에 나타냈다. HPCTO1은 약 60~150°C의 온도 범위에서 focal-conic 조직((a) 참고)을 형성하며 70°C에서는 콜레스테릭 상의 특유한 반사색깔을 나타냈다. 조직 (a)에 응력을 가할 경우에 형성되는 planar 조직 (b)는 강한 반사색깔을 나타냈다. 한편, 조직 (a)를 서서히 냉각시킬 경우, focal-conic 조직은 약 58°C에서 고체상 (c)로 변화했다. 이 상태에서는 응력에 의해 조직 변화를 일으키는 곤란하였다. HPCTO2는 약 110~130°C 그리고 약 60~90°C의 온도범위에서 각각 fingerprint 조직 (d) 그리고 focal-conic 조직 (e)를 형성하였다. HPCTO2와 동일하게 HPCTO3와 HPCTO4도 높은 온도에서는 fingerprint 조직을 형성하는 반면, 낮은 온도에서는 focal-conic 조직을 형성하였다((f)~(i)). 이러한 사실들은 모든 HPCTOn은 양방성 콜레스테릭 상을 형성함을 의미한다. 우측방향의 나선구조를 지

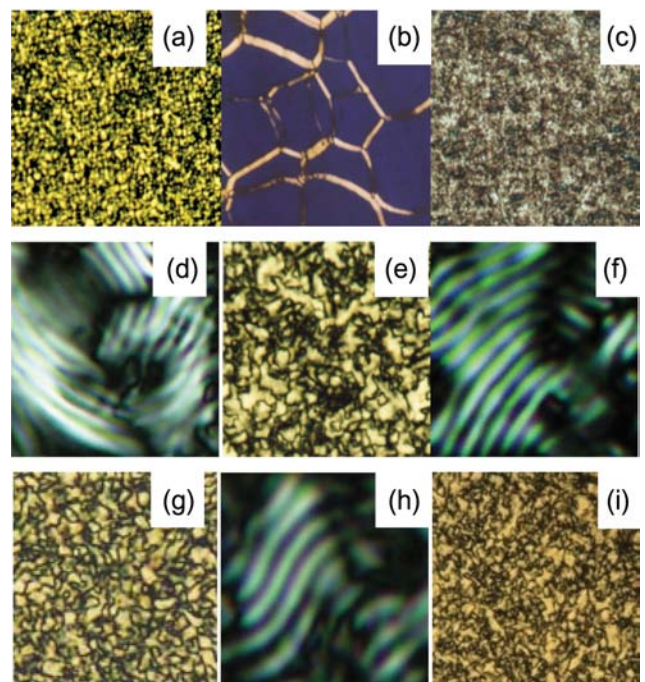


Figure 5. Optical textures observed for HPCTOn on slow cooling from the isotropic state; (a) HPCTO1 at 70 °C(focal-conic texture); (b) sheared HPCTO1 at 70 °C(planar texture); (c) HPCTO1 at 55 °C(solid); (d) HPCTO2 at 130 °C(fingerprint texture); (e) HPCTO2 at 70 °C (focal-conic texture); (f) HPCTO3 at 110 °C(fingerprint texture); (g) HPCTO3 at 60 °C(focal-conic texture); (h) HPCTO4 at 90 °C(fingerprint texture); (i) HPCTO4 at 25 °C(focal-conic texture).

닌 콜레스테릭 상을 형성하는 HPC와¹ HPCTOn의 혼합물은 상분리를 일으키지 않았다. 이러한 사실은 모든 HPCTOn은 HPC와 동일하게 우측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성함을 의미한다.

Figure 6에 HPCTOn의 DSC 열곡선들을 나타냈다. 모든 시료에 있어서 가열시에는 유리 전이 온도(T_g) 그리고 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이 온도(T_{Ci})로 판단되는 열적 변화가 각각 13~26°C 그리고 138~154°C의 온도범위에서 관찰되었다. 한편, 시료들을 냉각시킬 경우에 있어서

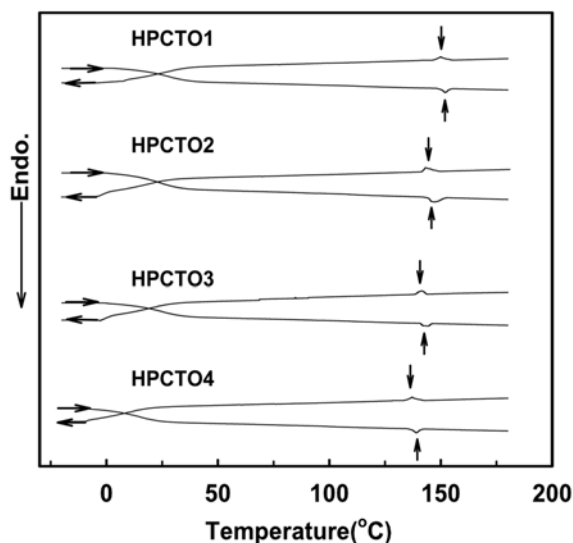


Figure 6. DSC thermograms of HPCTOn.

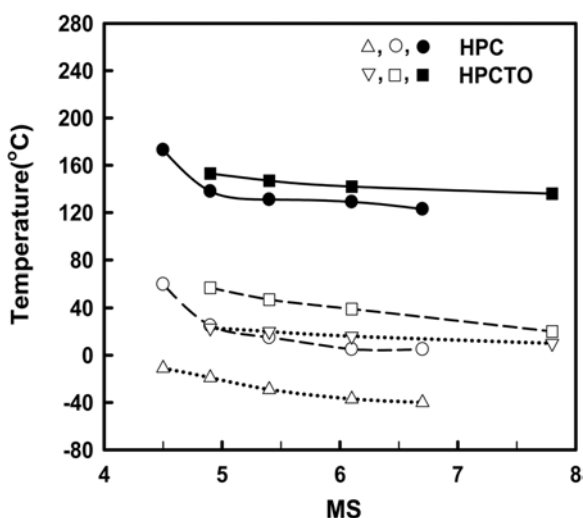


Figure 7. Phase transition temperatures of HPCs¹ and HPCTOn as a function of MS: (●, ■) liquid-to-cholesteric phase transition point (T_{ic}); (○, □) cholesteric-to-solid phase transition point (T_g); (△, ▽) glass transition point (T_g).

는 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이 온도(T_{ic}) 그리고 T_g 로서 판단되는 열적 변화가 각각 136~153 °C 그리고 10~23 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 이러한 사실은 상기한 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다.

DSC 열곡선에 의해 결정한 HPCTOn의 전이 온도들과 ΔH 값들을 Table 2에 나타냈다. 액체 상태에서부터 냉각시킬 경우에 시료들이 나타내는 전이 온도들을 MS의 함수로서 Figure 7에 나타냈다. 비교를 위하여 MS=4.5~6.7 범위에 있는 HPC들의¹ 전이 온도들을 Figure 7에 함께 나타냈다. HPC와 동일하게 HPCTOn의 T_{ic} 와 T_g 는 MS가 증가함에 따

라 낮아지는 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 HPC의 알킬 에스터들의 T_{ic} 와 T_g 는 HPC에 도입된 알킬기의 탄소수가 증가함에 따라 낮아지는 현상과³⁴ 유사하며 주로 MS의 증가에 의한 결사슬기의 충전밀도의 감소(자유체적의 증가)에 기인한 주사슬의 가소화(internal plasticization)에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{1,35,36}

에스터화도가 3인 (8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노화 셀룰로오스에 비해 2개의 OH와 2개의 NH기 중의 1개만 치환된 것으로 판단되는 (8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노화 키토산의 T_{ic} 와 T_g 가 높을³⁷ 뿐만 아니라 에스터화도가 3인 6-[4-{4'-(니트로페닐아조)펜옥시카보닐}]펜타노화 셀룰로오스에 비해 2개의 OH와 2개의 NH기 중의 1개만 치환된 것으로 판단되는 6-[4-{4'-(니트로페닐아조)펜옥시카보닐}]펜타노화 키토산의 액체 상에서 네마틱 상의 전이 온도도 높은³⁸ 경향을 나타낸다. 이러한 현상과 유사하게 셀룰로오스 옥타알카노에이트들에 비해 2개의 OH와 2개의 NH기 중의 1개만 치환된 키토비오스 옥타알카노에이트들의 칼럼 상에서 액체 상으로의 전이 온도는 대단히 높은 경향을 나타낸다.³⁹ 이러한 사실들은 주사슬의 강직성의 차이보다는 주로 키토산 혹은 키토비오스에 미반응 상태로 남아있는 NH와 결사슬 중의 C=O간의 수소결합력에 의해 초래되는 것으로 보고되어 있다.³⁷⁻³⁹ 한편, HPC의 아크릴산 에스터들의⁵ T_{ic} 와 T_g 그리고 HPC의 부틸릴산 에스터들의³⁴ T_g 는 에스터화도가 증가함에 따라 낮아지는 사실은 주로 에스터화도가 증가함에 따라 OH간의 수소결합력이 감소되는 사실로부터 초래되는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들을 고려할 때, MS가 동일하더라도 HPCTO가 HPC의 T_{ic} 와 T_g 에 비해 높은 사실은(Figure 7) 주사슬의 강직성의 차이보다는 주로 HPCTO 중에 존재하는 NH에 기인한 NH간 혹은 NH와 OH간의 수소결합력에 의해 콜레스테릭 상의 열적 안정성은 증가하며 주사슬의 세그먼트의 회전운동이 억제되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

HPCTOn이 T_{ic} 에서 나타내는 ΔH 값들(Table 2)을 이용하여 평가되는 T_{ic} 에서의 엔트로피 변화(ΔS)는 3.84~7.56 J/K·mol-glucosamine unit의 범위에 있으며 MS가 증가함에 따라 ΔS 는 증가하는 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 MS가 4.1~5.4 범위에 있는 HPC의¹ ΔS 가 4.20~5.51 J/K·mol-glucose unit의 범위에 있으며 MS가 증가함에 따라 증가하는 현상과 유사하다. 이러한 사실은 다당류의 화학구조에 무관하게 MS가 증가함에 따라 히드록시프로필기가 환골격의 억압으로부터 벗어나 콜레스테릭 상에서의 분자배열의 질서도가 증가함을 시사한다.³⁶

λ_m 의 온도의존성. HPCTOn을 T_{ic} 이상의 온도로부터 냉각시키며 온도의 함수로서 얻은 UV-Vis 스펙트라의 예로서 HPCTO1의 경우를 Figure 8(a)에 나타냈다. UV-Vis 스펙트럼의 최대의 반사파장에 의해 결정한 HPCTOn의 λ_m 그리

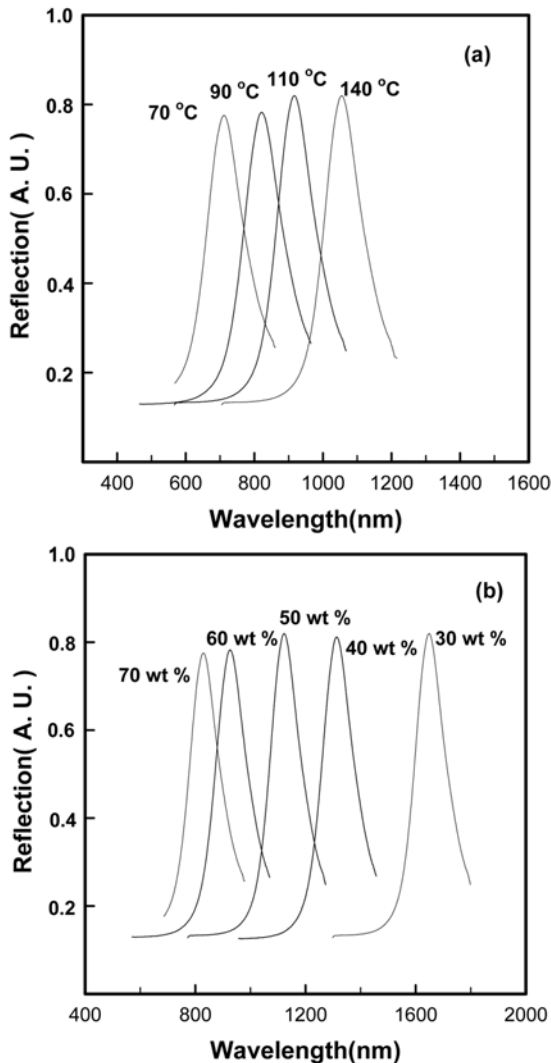


Figure 8. (a) Selective light-reflection spectra of HPCTO1 at different temperatures; (b) Selective light-reflection spectra obtained for aqueous solutions of HPCTO3 as a function of polymer concentration(wt%) at 25 °C.

고 λ_m^{-1} 의 온도의존성을 각각 Figure 9의 (a) 그리고 (b)에 나타냈다. 비교를 위하여 중합도(DP)가 210인 셀룰로오스를 이용하여 합성한 HPC들(MS=4.5~6.7)에¹ 대해 보고된 λ_m 그리고 λ_m^{-1} 의 온도의존성을 각각 Figure 9의 (a) 그리고 (b)에 함께 나타냈다. Figure 9(a)가 보여주듯이, HPC들과 동일하게 HPCTOn의 λ_m 은 온도가 상승함에 따라 증가하며 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 은 MS가 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타낸다. 그러나 MS가 거의 동일한 경우, 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 은 HPCTO가 HPC에 비해 대단히 큰 경향을 나타낸다.

콜레스테릭 상의 평균굴절률(\bar{n}), 콜레스테릭 피치(p) 그리고 λ_m 간에는 $\lambda_m = \bar{n}p$ 의 관계가 성립한다.⁴¹ \bar{n} 는 콜레스

테릭 상을 형성하는 물질의 종류에 민감하게 의존하지 않으며 약 1.5로서 거의 일정한 값을 가지므로^{21,25,35,41,42} λ_m 의 크기는 주로 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. 열팽창에 의한 D 의 증가율($d\ln D/dT$)은 약 $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 로서 대단히 작다.^{41,43,44} 한편, HPC의 알킬 에스터들이 상온에서 나타내는 알킬기의 길이의 증가에 의한 λ_m 의 증가는 D 의 증가보다는 주로 q 의 감소에 의해 초래되는 것으로 보고되어 있다.¹ 이러한 사실들을 고려할 때, HPCTOn의 λ_m 이 온도가 상승함에 따라 증가하는 사실은 주로 온도가 상승함에 따라 pseudonematic 층에 존재하는 키토산 사슬들간의 카이랄 상호작용력에 의해 지배되는 q 가 감소하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 이러한 예측이 타당한 경우, HPCTOn이 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 은 MS가 증가함에 따라 증가하는 사실은 MS가 증가함에 따라 q 가 감소함을 의미한다.

아세톡시프로필 셀룰로오스와⁴⁵ HPC의 부틸산 에스터가³⁴ 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 증가율은 DP가 증가함에 따라 증가하며 DP가 약 100 이상이 되면 거의 일정하게 되는 경향을 나타낸다. HPC의 부틸 에테르가 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 은 에테르화도가 감소함에 따라 감소하는 반면 HPC의 부틸산 에스터가 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 은 에스터화도가 감소함에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 에테르 유도체와 달리 에스터 유도체에 존재하는 C=O와 OH간에 작용하는 수소결합력으로 인하여 셀룰로오스 사슬들이 형성하는 나선구조가 판이한 사실로부터 초래되는 것으로 보고되어 있다.⁴⁶ 상기한 사실들 및 HPCTOn의 DP는 100이상인 사실들(Table 1) 고려할 때, HPC들과 달리 HPCTOn($n=2\sim 3$)이 나타내는 q 의 척도가 되는 λ_m^{-1} 과 온도간에는 직선관계가 성립하지 않는 사실은(Figure 9(b)) 주로 OH기간 뿐만 아니라 NH와 OH 혹은 NH간에 작용하는 분자간 혹은 분자내의 수소결합력으로 인하여 온도상승에 의한 HPCTO의 입체형태(conformation)의 변화가 HPC의 경우에 비해 판이한 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 콜레스테릴옥시알칸산들이 콜레스테릴옥시카보닐 클로라이드에 비해 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율은 현저한 사실⁴⁷ 및 HPC의 MS가 5.4에서 6.7로 증가함에 따라 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 은 약 2배로 증가하는(Figure 9(a)) 반면 HPCTOn에서는 이러한 현상이 관찰되지 않는 사실도 상기의 예측을 지지한다. HPC 자체와 동일하게 HPC에 다양한 비메소겐기를 에스터결합으로 도입시켜 얻은 유도체들의 λ_m^{-1} 과 온도간에는 직선관계가 성립하는⁴⁸ 반면, 셀룰로오스에 다양한 비메소겐기를 에테르 결합으로 도입시켜 얻은 에테르화도가 3인 유도체들의 λ_m^{-1} 과

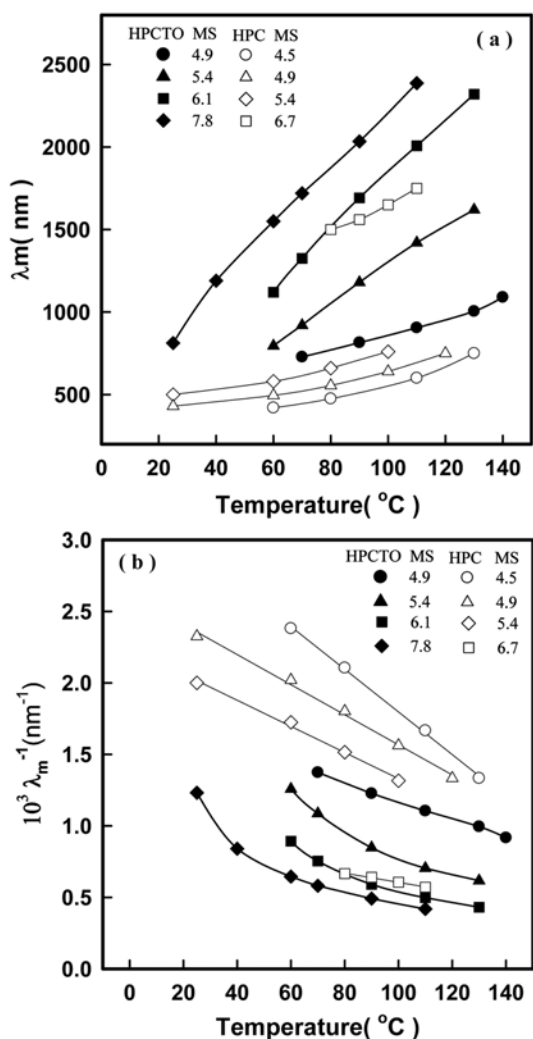


Figure 9. (a) Temperature dependence of the optical pitch(λ_m) of HPCs¹ and HPCTOn; (b) Temperature dependence of the inverse optical pitch(λ_m^{-1}) of HPCs¹ and HPCTOn.

온도간에는 직선관계가 성립되지 않을 뿐만 아니라 치환기의 화학구조와 DP에 의존하며 온도상승에 의해 λ_m^{-1} 이 증가 혹은 감소한다.^{39,44} 따라서 키토산 유도체들이 나타내는 λ_m 의 온도의존성을 보다 깊이 이해하기 위하여는 DP를 달리하는 키토산에 화학구조를 달리하는 비메소젠기를 결합 양식과 치환도를 달리하여 얻은 유도체들을 이용하여 온도 변화에 따른 D 와 q 에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

유방성 액정 특성. HPCTOn은 물 뿐만 아니라 통상의 유기용매 중에서도 HPCTO의 농도가 약 30 wt% 이상이 되면 유방성 액정 상을 형성하였다. HPCTOn의 농도가 30, 40, 50, 60 혹은 70 wt%인 물, 메탄올, 에탄올, 아세트산 그리고 포름산 용액들에서 관찰되는 광학조직들의 예를 Figure 10의 (a)-(l)에 나타냈다. HPCTO1의 농도가 70 wt%인 수용액은 점성이 대단히 높아 균일한 용액을 제조할 수 없었

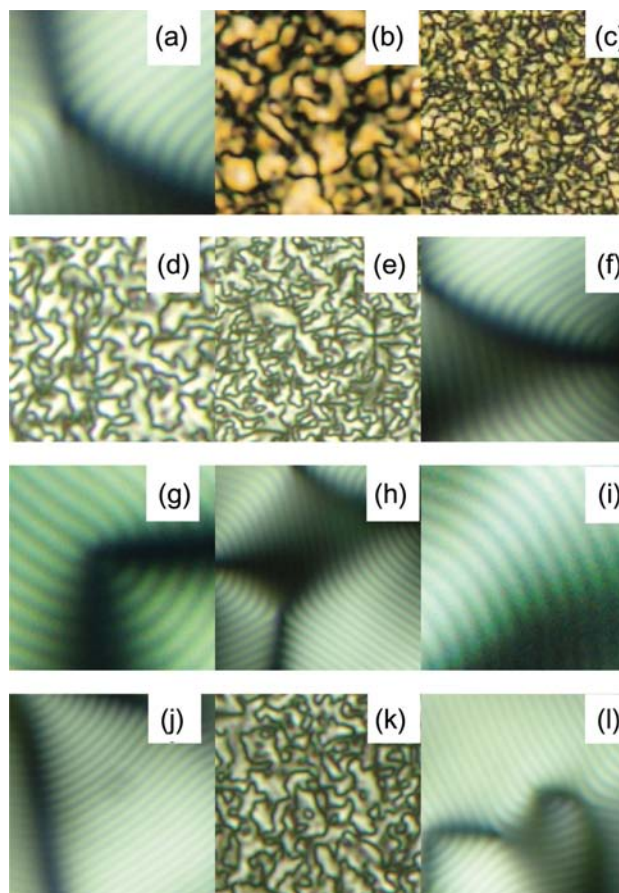


Figure 10. Optical microstructures of HPCTOn solutions in various solvents at 25°C: (a) HPCTO1(40 wt%) in formic acid; (b) HPCTO1(70 wt%) in formic acid; (c) HPCTO1(40 wt%) in water; (d) HPCTO2(40 wt%) in water; (e) HPCTO2(70 wt%) in water; (f) HPCTO2(40 wt%) in methanol; (g) HPCTO3(30 wt%) in water; (h) HPCTO3(70 wt%) in methanol; (i) HPCTO4(40 wt%) in ethanol; (j) HPCTO4(70 wt%) in ethanol; (k) HPCTO1(40 wt%) in acetic acid; (l) HPCTO4(40 wt%) in acetic acid.

다. 그림이 보여주듯이, 모든 용액은 콜레스테릭 상의 전형적인 focal-conic 혹은 fingerprint 조직을 형성하였다. 다른 용액들과 달리 HPCTO1의 에탄올(70 wt%) 그리고 HPCTO1의 농도가 50 혹은 70 wt%인 수용액과 아세트산 용액은 콜레스테릭 상의 특유한 반사색깔을 나타냈다.

HPCTOn 용액이 나타내는 UV-Vis 스펙트라의 예로서 HPCTO3 수용액의 경우를 Figure 8(b)에 나타냈다. λ_m 이 3300 nm 이상인 용액의 UV-Vis 스펙트럼은 얻을 수 없었다. 따라서 이러한 시료의 λ_m 은 fingerprint 조직의 두 개의 명암선의 간격을 측정하여 결정한다¹ p 와 $\bar{n}=1.5$ 로 가정하여 평가하였다. HPCTOn 용액들의 λ_m 을 HPCTOn의 농도의 함수로서 Figure 11의 (a)-(d)에 나타냈다. 모든 용액의 λ_m 은 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 유방성 콜레스테릭 용액에서 흔히 관찰되는 현

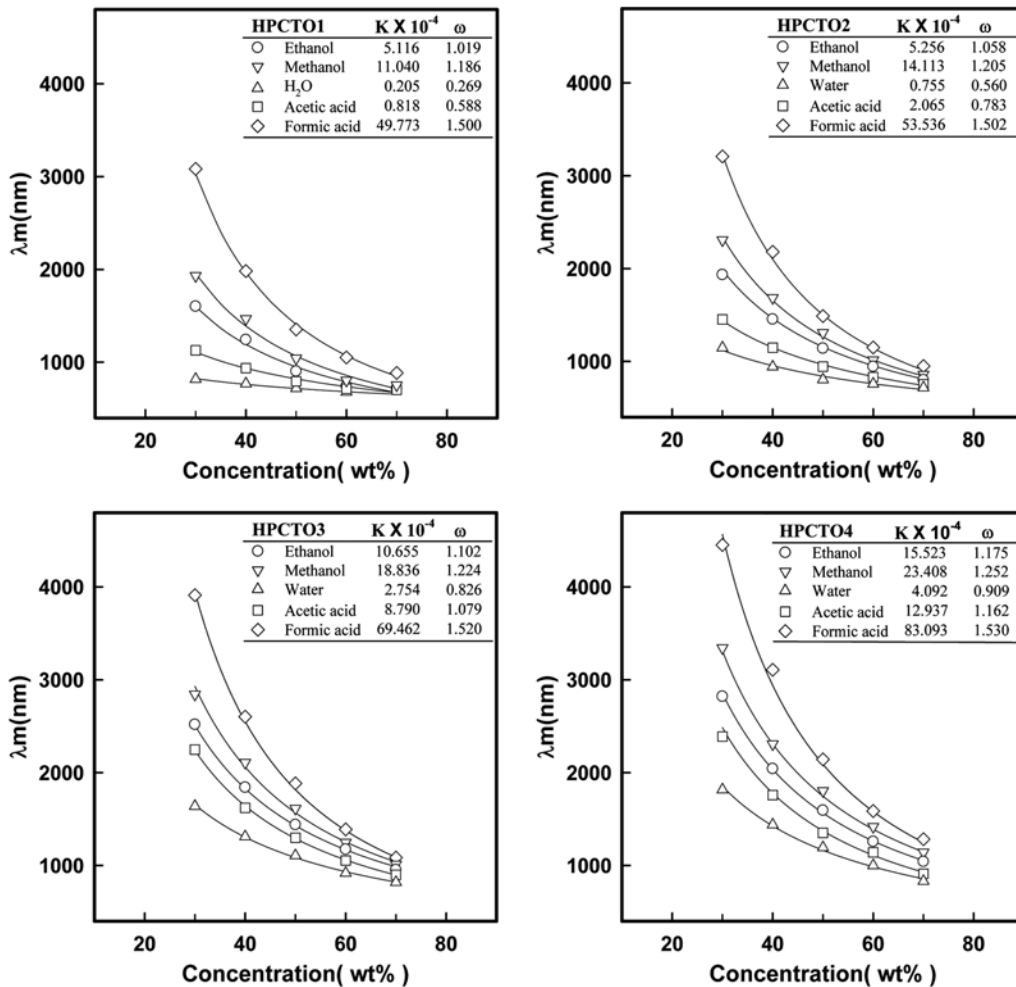


Figure 11. Concentration dependence of the optical pitch(λ_m) determined for liquid crystalline solutions of HPCTO $_n$ ($n=1\sim 4$) in water, formic acid, acetic acid, ethanol, and methanol.

상으로서 경험적인 하기의 (1)⁵¹ 혹은 (2)^{22,25,49,50} 식으로 잘 기술된다.

$$\lambda_m = KC^{-\omega} \tag{1}$$

$$p = K_1 C^{-\omega} \tag{2}$$

여기서 C는 용액 중에서의 고분자의 wt%를 나타낸다. 한편, $K = \bar{n}K_1$, K_1 그리고 ω 는 고분자와 용매의 화학구조에 의존하는 정수를 나타낸다. 상술한 바와 같이 \bar{n} 은 거의 일정하므로 실험값들(λ_m 과 C)을 (1) 혹은 (2) 식으로 합치시킬 경우에 초래되는 ω 값의 차이는 무시될 정도로 대단히 작다.^{25,50,51} Figure 11에 나타난 실험값들을 식 (1)에 합치시켜 얻은 K와 ω 의 최적치들을 Figure 11 중에 나타냈다. 그림 중의 실선들은 K와 ω 값을 이용하여 식 (1)에 의해 계산되는 곡선을 나타낸다. C=100 wt%로 외삽하여 식 (1)에 의해 평

가되는 λ_m 은 순수한 고분자의 열방성 콜레스테릭 상의 λ_m 에 대응된다. HPCTO4 용액들의 ω 와 K 값들을 이용하여 식 (1)에 의해 평가되는 순수한 HPCTO4의 λ_m 은 614~733 nm의 범위에 있으며 25 °C에서의 실험값($\lambda_m=821$ nm)(Figure 9(a))에 비해 작은 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 주로 실험데이터의 수와 농도범위에 기인한 K와 ω 의 불확실성에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{21,22,52} HPCTO4 용액의 실험값들에 $\lambda_m=821$ nm를 포함시켜 식 (1)에 의해 평가되는 K와 ω 값은 다소 차이 있는 것으로 나타났다(에탄올, $K=10.046 \times 10^4$ 그리고 $\omega=1.059$; 메탄올, $K=18.238 \times 10^4$ 그리고 $\omega=1.183$; 물, $K=1.990 \times 10^4$ 그리고 $\omega=0.718$; 아세트산, $K=5.420 \times 10^4$ 그리고 $\omega=0.934$; 포름산, $K=60.117 \times 10^4$ 그리고 $\omega=1.440$). 이들의 K와 ω 값을 이용하여 식 (1)에 의해 평가되는 순수한 HPCTO4의 λ_m 은 729~792 nm 범위에 있으며 실험값에 보다 가까운 것으로 나타났다.

HPC의 수용액 뿐만 아니라 메탄올, 에탄올, 아세트산 이

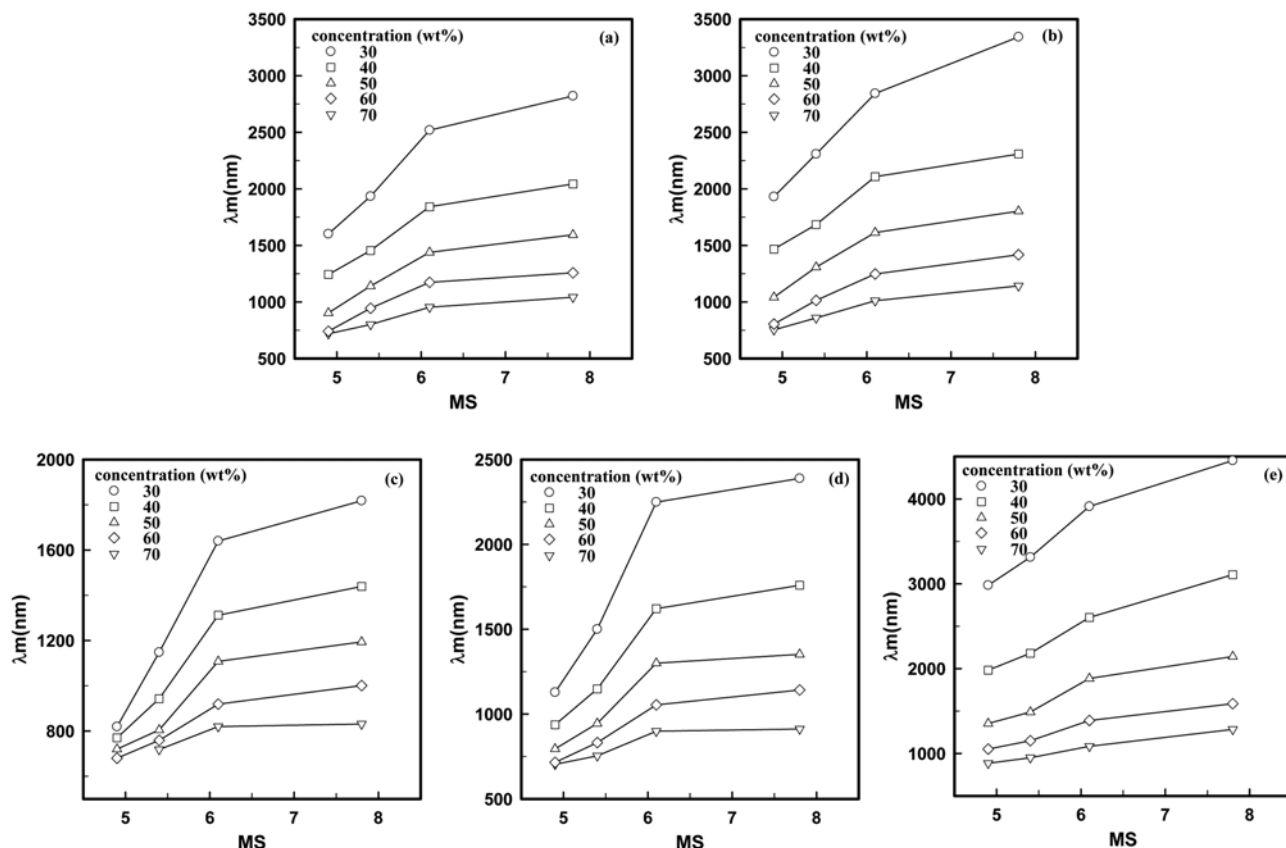


Figure 12. Optical pitch (λ_m) as a function of molar substitution (MS) of various lyotropic liquid crystalline systems with HPCTOn; (a) ethanol; (b) methanol; (c) water; (d) acetic acid; (e) formic acid.

외의 다양한 유기용매 용액들이 나타내는 HPC의 농도 증가에 따른 λ_m 의 감소율은 ω 가 약 2.4~6.9 범위의 값들로 잘 기술되는 것으로 보고되어 있다.^{21,22,49,53}(이들의 연구에서 사용한 HPC는 시판품으로서 HPC의 DS와 MS가 기술되어 있지 않으므로 HPC의 분자특성이 ω 에 미치는 영향은 알 수 없다). 한편, HPCTOn 용액의 ω 값은 약 0.3~1.5 범위에 있으며(Figure 11) HPC계의 ω 값들에 비해 대단히 작은 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 셀룰로오스와 키토산 사슬의 강직성의 차이보다는 HPCTOn에 존재하는 NH기에 기인한 NH기간 혹은 NH와 히드록시프로필기 혹은 용매 중의 OH기간의 분자간 혹은 분자내의 수소결합력으로 인하여 동일한 용매 중에서의 HPCTOn과 HPC가 형성하는 입체형태가 판이한 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{23,54-57} 셀룰로오스와 키토산에 비해 대단히 강직한 고분자로^{58,59} 구성된 폴리(γ -벤질 L-글루타메이트)/다이옥산계⁶¹ 그리고 다당류인 schizophyllan/물계⁶² 대해 $\omega \approx 2$ 가 보고되어 있는 사실도 상기의 예측을 지지한다.

특정한 MS 값을 지닌 HPCTOn 용액이 동일한 농도에서 나타내는 λ_m 과 C의 증가에 따른 λ_m 의 감소율(ω)은 포름산 >메탄올>에탄올>아세트산>물의 순으로 큰 경향을 나타낸

다(Figure 11). 한편, Figure 12가 보여주듯이, 주어진 용매와 HPCTOn으로 구성된 용액이 동일한 농도에서 나타내는 λ_m 은 HPC/물계가²³ 나타내는 현상과 동일하게 MS가 증가함에 따라 증가하며 MS의 증가에 따른 ω 의 증가율은 물>아세트산>에탄올>메탄올>포름산의 순서로 큰 경향을(Figure 11 참고) 나타낸다. 이러한 사실들은 순수한 용매의 산의 세기,²² 물체적,^{22,24} 용매가 지니고 있는 OH기의 수²⁴ 혹은 유전율의⁶³ 차이만으로는 설명되지 않으며 HPCTOn과 용매간의 에너지적 상호작용력의 차이에 의해 초래되는 주사슬과 프로필렌 글라이콜 결사슬들의 둘레에 형성되는 용매 분자들의 ‘cluster’의^{23,64} 형태의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

상기한 HPC와 HPCTOn 용액이 나타내는 현상과 달리 셀룰로오스 트리칼바닐레이트의 에틸메틸 케톤, 2-펜타논 혹은 트리에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르 용액 그리고 셀룰로오스(3-클로로칼바닐레이트)/디에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르 용액의 p 는 C가 증가함에 따라 증가한다.⁶⁴ 한편, 트리-O-데실 셀룰로오스/헥사데칸계의 경우,⁶⁵ C와 p 의 관계는 온도에 의존하며 C가 70~80 wt% 범위에서는 C가 증가함에 따라 p 가 감소하는 반면 C가 약 85~100 wt% 범위

서는 C 가 증가함에 따라 p 가 증가하며 C 가 약 85 wt%에서 나선방향의 역전 현상을 일으킨다. 유사한 현상이 셀룰로오스 디페닐칼바메이트/피리딘계⁶⁶ 대해서도 보고되어 있다. 키토산 유도체들의 용액이 나타내는 p 의 농도의존성을 체계적으로 검토한 예는 거의 전무한 실정이며 3,6-O-(부틸칼바메이트)-N-프탈로일 키토산/디메틸설폭사이드계의⁶⁷ C 와 λ_m 의 관계는 온도에 의존하며 C 가 50~56 wt% 범위에서는 C 가 증가함에 따라 증가하는 반면 C 가 56~70 wt% 범위에서는 C 가 증가함에 따라 감소한다는 보고가 유일하다. 따라서 셀룰로오스계와 키토산계의 유방성 콜레스테릭 상의 특성의 차이를 고분자와 용매의 화학구조와 관련지어 이해하기 위하여는 키토산에 다양한 치환기를 치환도와 치환기의 위치를 달리하여 도입시켜 얻은 유도체들이 다양한 용매 중에서 나타내는 λ_m 의 온도와 농도의존성에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

콜레스테릭 상을 형성하는 HPC 수용액⁶⁸ 혹은 콜레스테롤, 페닐벤조에이트 및 안식향산기들을 지닌 콜레스테릭 결사슬형 고분자에⁶⁹ 소량의 Na 이온을 첨가시킬 경우, 온도 상승에 의한 λ_m 의 변화율은 현저히 감소할 뿐만 아니라 특정 온도에서 λ_m 은 최대치를 나타낸다. 안식향산의 Na 염을 지닌 네마틱 결사슬형 고분자에 소량의 물을 첨가시킬 경우⁷⁰ 혹은 전분 수용액에 NaCl을 첨가할 경우,⁷¹ T_g 는 낮아지는 경향을 나타낸다. 한편, HPCTOn을 NaOH 수용액(5 wt%)에 용해시킨 용액을 사이클로헥세인에 침전시켜 회수, 건조한 시료들은 열은 갈색을 나타내며 약 0.5~1.2 wt%의 Na 이온을 포함하고 있는 것으로 나타났다. 또한 이들 시료 자체 그리고 이들의 수용액은 각각 액정 상을 형성하는 전 온도범위 그리고 전 농도범위에서 focal-conic 조직만을 형성할 뿐만 아니라 이들 시료 자체의 T_g 는 NaOH의 수용액으로 처리하기 전의 시료의 T_g 에 비해 약 25~30 °C가 낮은 것으로 나타났다. 이러한 사실들을 고려할 때, $n=2-4$ 인 HPCTOn은 고온에서 그리고 $n=3-4$ 인 HPCTOn 수용액은 $C \leq 40$ wt%인 농도범위에서 fingerprint 조직을 형성하는(Figure 5, 9, 10, 11 참고) 반면 종래에 보고된 HPCTOn들($MS=6.2-6.8$)과 이들의 수용액은 focal-conic 조직만을 형성한다는 사실은^{18,19} 주로 정제 조건의 차이에 기인한 HPCTOn에 존재하는 Na 이온과 히드록시프로필기의 에너지적 상호작용에 의한 히드록시프로필기의 입체형태의 변화로 q 가 증가하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{71,72} 한편, $n=3,4$ 인 HPCTOn의 T_g 에 비해 종래에 보고된 HPCTOn들의^{18,19} T_g 가 낮은 사실은 정제와 건조조건의 차이에 의해 HPCTOn에 존재하는 Na 이온과 소량의 물이 가소제 역할을 하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{70,71} Na 이온과 물의 함량이 HPCTOn의 열방성과 유방성 콜레스테릭 상의 특성에 미치는 영향에 대한 보다 명확한 해답을 얻기 위하여는 HPCTOn의 분자특성, Na 이온과 물의 함량을 달리하여 얻

은 시료들을 이용하여 λ_m 의 온도의존성, 전기광학적 특성,⁷² 입체형태의 변화⁶⁸ 등에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

결론

알칼리 키토산을 글루코사민 단위당에 존재하는 OH와 NH의 mol수에 대한 NaOH와 프로필렌 옥사이드의 mol수 그리고 반응압력을 달리하여 프로필렌 옥사이드와 반응시켜 O-와 N- 위치에 히드록시프로필기가 도입된 DS 그리고 MS가 각각 2.47~2.52 그리고 4.9~7.8 범위에 있는 HPCTOn들을 합성하였다. HPCTOn들의 분자, 열방성 액정 그리고 물, 메탄올, 에탄올, 아세트산 그리고 포름산 용액의 액정 특성들을 검토하여 다음과 같은 사실을 알아냈다.

1) HPCTOn의 DS는 약 2.5로 일정한 반면 MS는 계속 증가하였다. 이러한 사실은 DS가 약 2.5 이상이 되면 키토산 사슬에 존재하는 OH와 NH기들보다는 히드록시프로필기에 존재하는 OH기로의 프로필렌 옥사이드의 치환반응이 우선적으로 일어남을 의미한다.

2) HPCTOn들의 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이 온도와 유리 전이 온도들은 MS가 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 주로 MS의 증가에 의한 결사슬기의 충전밀도의 감소에 기인한 주사슬의 가소화에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

3) $MS=4.9$ 인 그리고 $5.4 \leq MS \leq 7.8$ 인 HPCTOn들은 각각 광학피치가 약 728~1090 nm 그리고 약 795~2400 nm 범위의 파장영역에 존재하는 양방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 이것이 키토산 유도체가 광범위한 광학피치를 지닌 열방성 콜레스테릭 상을 형성한다고 하는 최초의 보고이다.

4) 모든 HPCTOn들의 광학피치는 온도가 상승함에 따라 증가한다. 그러나 시료들이 나타내는 온도상승에 의한 광학피치의 증가율은 MS가 증가함에 따라 증가하였다. 이러한 사실은 MS가 증가함에 따라 키토산 사슬들간의 chiral 상호작용력에 의해 지배되는 나선의 비틀림력은 MS가 증가함에 따라 감소함을 시사한다.

5) 모든 HPCTOn 용액이 형성하는 콜레스테릭 상의 광학피치는 HPCTOn의 농도가 증가함에 따라 지수함수적으로 감소한다. 그러나 농도증가에 따른 광학피치의 감소율은 용매의 종류와 HPCTOn의 MS에 민감하게 의존한다. 이러한 사실은 광학피치의 농도의존성은 고분자와 용매간의 에너지적 상호작용력의 차이에 기인한 주사슬과 프로필렌 글라이콜 결사슬들 둘레에 형성되는 용매 분자들의 집단의 형태의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 경기도 지역협력센터(과제번호 단국 2011-B05)의 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **33**, 254 (2009).
2. M. Muller and R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2055 (2000).
3. P. L. Almeida, S. Kundu, J. L. Figueirinhas, and M. H. Godinho, *Liq. Cryst.*, **35**, 1345 (2008).
4. P. L. Almeida, S. Kundu, D. Beja, J. Foneseca, J. L. Figueirinhas, and M. H. Godinho, *Cellulose*, **16**, 427 (2009).
5. S.-Y. Jeong, J.-H. Choi, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **26**, 523 (2002).
6. J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 92 (2004).
7. M. H. Godinho, D. Filip, I. Costa, A.-L. Carvalho, J. L. Figueirinhas, and E. M. Terentjev, *Cellulose*, **16**, 199 (2009).
8. M. F. Francis, M. Piredda, and F. M. Winnik, "Hydroxypropylcellulose in Oral Drug Delivery" in *Polysaccharides for Drug Delivery and Pharmaceutical Applications*, R. H. Marchessault, F. Ravenella, and X. X. Zhu, Editors, ACS Symposium Series 934, American Chemical Society, Washington, DC, Chap 3, p 57 (2006).
9. K.-S. Kim and S.-J. Park, *Macromol. Res.*, **19**, 1121 (2011).
10. X. Xia, S. Tang, X. Lu, and Z. Hu, *Macromolecules*, **36**, 3695 (2003).
11. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 446 (2008).
12. S. Suto and T. Kobayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1465 (1998).
13. S. Suto and N. Ui, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2273 (1996).
14. S.-P. Rwei, M.-S. Lyu, P.-S. Wu, C.-H. Tseng, and H.-W. Huang, *Cellulose*, **16**, 9 (2009).
15. M. Terbojevich, A. Cosani, G. Conio, E. Marsano, and E. Bianchi, *Carbohydr. Res.*, **209**, 251 (1991).
16. Y. M. Lee, S. S. Kim, S. J. Kim, Y. K. Sung, I. K. Kang, and T. I. Son, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **4**, 403 (1993).
17. S. J. Kim and Y. M. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **3**, 516 (1992).
18. Y.-D. Ma and K.-H. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 418 (2000).
19. J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 41 (2004).
20. K. Ogura, T. Kanamoto, T. Sannan, K. Tanaka, and Y. Iwakura, *Proc. Int. Conference on Chitin and Chitosan, Japan*, p 39 (1982).
21. R. S. Werbowyj and D. G. Gray, *Macromolecules*, **17**, 1512 (1984).
22. F. Fried, J. M. Gilli, and P. Sixou, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **98**, 209 (1983).
23. S. Fortin and G. Charlet, *Macromolecules*, **22**, 2286 (1989).
24. K. Shimamura, K. Munemura, Y. Fukuda, T. Miyajima, Y. Okada, F. Yokoyama, K. Monobe, and T. Ikawa, "Structure and Optical Properties of Hydroxypropylcellulose Liquid Crystals" in *Cellulose: Structural and Functional Aspects*, J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. A. Williams, Editors, Ellis Horwood, Chichester, Chap 52, p 397 (1989).
25. L. Wang and Y. Huang, *Macromolecules*, **37**, 303 (2004).
26. I. K. Park and Y. H. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2624 (2001).
27. G. Lang, G. Maresch, H. Wendel, E. Konrad, H.-R. Lenz, and J. Titze, U.S. Pat. 4,780,310 (1988).
28. K. Kimura, T. Shigemura, M. Kubo, and Y. Maru, *Macromol. Chem.*, **186**, 61 (1985).
29. S. Tokura, J. Yoshida, N. Nishi, and T. Hiraoki, *Polym. J.*, **14**, 527 (1982).
30. M. Hasegawa, A. Isogai, F. Onabe, and M. Usuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1857 (1992).
31. I. Quijada-Carrido, V. Iglesias-Gonzales, J. M. Mazon-Arechederra, and J. M. Barrales-Rienda, *Carbohydr. Polym.*, **68**, 173 (2007).
32. D. W. Jenkins and S. M. Hudson, *Macromolecules*, **35**, 3413 (2002).
33. G. Maresch, T. Clausen, and G. Lang, "Liquid Crystalline Phases based on Chitosan and Its Derivatives" in *Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications. Proceedings of the 4th International Conference on Chitin and Chitosan*, Norway, G. Skjak-Vraek, T. Anthosen, and P. Sandford, Editors, Elsevier Applied Science, London and New York, p 389 (1989).
34. J. Rusig, M. H. Godinho, L. Varichon, P. Sixou, J. Denier, C. Filliatre, and A. F. Marins, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **32**, 1907 (1994).
35. S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer(Korea)*, **25**, 279 (2001).
36. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 169 (2008).
37. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 338 (2006).
38. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 37 (2007).
39. T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995).
40. 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. J. Watanabe and T. Nagase, *Macromolecules*, **21**, 171 (1988).
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).
44. T. Yamagishi, Ph. D. Dissertation, Kyoto University (1989).
45. G. V. Levins and P. Sixou, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **24**, 2779 (1986).
46. T. A. Yamagishi, F. Guittard, M. H. Godinho, A. F. Martin, A. Carbon, and P. Sixou, *Polym. Bull.*, **32**, 47 (1994).
47. Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Industrial Technology Research Paper(Dankook University)*, **6**, 1 (2005).
48. See reference 36 and references cited therein.
49. Y. Nishio and Y. Fujiki, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B30**, 357 (1991).
50. S.-L. Tseng, A. Valente, and D. G. Gray, *Macromolecules*, **14**, 715 (1981).
51. L. Wang, X. Wang, and Y. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 213 (2004).
52. G. V. Levins and D. G. Gray, *Polymer*, **26**, 1435 (1985).
53. Y. Onogi, J. L. White, and J. F. Fellers, *J. Polym. Sci., Polym.*

- Phys. Ed.*, **18**, 663 (1980).
54. T. Kondo and T. Miyamoto, *Polymer*, **39**, 1123 (1998).
 55. J. C. Thies and J. M. G. Cowie, *Polymer*, **42**, 1297 (2001).
 56. C. Zhang and Y. Huang, *Liq. Cryst.*, **29**, 289 (2002).
 57. P. Wojciechowski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 837 (2000).
 58. M. Yalpani, *Polysaccharides*, Elsevier Science Publishers, New York, Chap 4, p 83 (1988).
 59. A. Ciferri, *Liquid Crystallinity in Polymers*, A. Ciferri, Editor, VCH Publishers, New York, Chap 6, p 209 (1991).
 60. T. Sato, J. Nakamura, A. Teramoto, and M. M. Green, *Macromolecules*, **31**, 1398 (1998).
 61. C. Robinson, *Tetrahedron*, **13**, 219 (1961).
 62. T. Itou, K. Van, and A. Teramoto, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **41**, 35 (1985).
 63. D. K. Rout, S. K. Pulapura, and R. A. Gross, *Macromolecules*, **26**, 5999 (1993).
 64. P. Zugenmaier, "Cellulosic Liquid Crystals" in *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).
 65. T. Fukuda, *SEN-I GAKKASHI*, **46**, 504 (1990).
 66. U. Vogt and P. Zugenmaier, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, **89**, 1217 (1985).
 67. D. K. Rout, S. P. Barman, S. K. Pulapura, and R. A. Gross, *Macromolecules*, **27**, 2945 (1994).
 68. Y. Nishio, R. Chiba, Y. Miyashita, K. Osima, T. Miyajima, N. Kimura, and H. Suzuki, *Polym. J.*, **34**, 149 (2002).
 69. E. B. Barmatov, M. V. Barmotova, B.-S. Moon, and J.-G. Park, *Macromolecules*, **37**, 5490 (2004).
 70. Y. Zao and H. Lei, *Macromolecules*, **27**, 4525 (1994).
 71. A. Farahnaky, I. A. Farhat, J. R. Mitchell, and S. E. Hill, *Food Hydrocolloids*, **23**, 1483 (2009).
 72. R. Chiba, Y. Nishio, and Y. Miyashita, *Macromolecules*, **36**, 1706 (2003).