

Cholesteric 액정질서를 지닌 Hydroxypropyl Chitosan 가교필름의 제조와 팽윤거동

마영대[†] · 김경희

단국대학교 고분자공학과

(2000년 3월 6일 접수)

Preparation and Swelling Behavior of Cross-Linked Films of Hydroxypropyl Chitosan Possessing Cholesteric Liquid-Crystalline Order

Yung Dae Ma[†] and Kyung Hee Kim

Department of Polymer Sci. and Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea

[†]e-mail : ydma@ns.dankook.ac.kr

(Received March 6, 2000)

요 약: 알칼리키토산과 프로필렌옥사이드를 반응시킴에 의해 유방성 및 열방성 액정상을 형성하는 새로운 히드록시프로필키토산 (HPCTO)을 합성함과 동시에 HPCTO/메탄올의 유방성 액정용액에 glyoxal첨가하여 주형시킴에 의해 HPCTO의 가교필름들을 제조하였다. 가교필름들의 열 및 팽윤 특성을 검토하였다. 필름들은 cholesteric 액정상의 특징적인 지문조각을 나타내었으며 이들의 pitch는 온도 및 가교제의 농도가 증가할수록 증가하였다. 가교시료들은 물과 메탄올 중에서 이방성 팽윤을 나타내었으며, 이러한 사실은 HPCTO분자들간에 2차원적인 가교가 우선적으로 일어남을 시사한다. 이방성 팽윤의 정도는 용매의 종류에 크게 의존하나 검토된 가교제의 농도에는 의존하지 않았다.

ABSTRACT: A new hydroxylpropyl chitosan (HPCTO) capable of forming both thermotropic and lyotropic liquid crystalline phases was synthesized by reaction of alkali chitosan with propylene oxide and its solid films cross-linked with glyoxal were prepared by casting the liquid crystalline solution in methanol. The thermal and swelling properties of the cross-linked films were investigated. The films displayed fingerprint patterns characteristic of cholesteric liquid-crystalline phase, and their pitches increased with increasing temperature and cross-linker concentration. The cross-linked samples exhibited an anisotropic swelling in both water and methanol, suggesting that the two-dimensional cross-linking preferentially performs between HPCTO molecules. The degree of anisotropy highly depended on the solvent, but hardly on the cross-linker concentration investigated.

Keywords: hydroxypropyl chitosan, glyoxal, cross-linking, cholesteric liquid crystal, anisotropic swelling.

서 론

최근 천연에서 풍부히 생산되고 있는 다당류를 화학적 개질에 의해 고기능 소재로서 활용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이 분야의 중요한

연구중의 하나가 다당류계의 액정에 관한 연구라고 할 수 있다. 다당류계의 액정에 관한 연구는 셀룰로오스가 중심이 되어 왔으며, 대다수의 연구가 hydroxypropyl cellulose (HPC)와 HPC유도체들에 관한 것들이라고 할 수 있다.^{1,2} 이에 대한 주된 요인

은 HPC가 시판되고 있을 뿐만 아니라 HPC를 재차 화학개질함에 의해 새로운 액정특성을 지닌 물질들의 제조가 용이함에 있다고 할 수 있다.

잘 알려져 있는 바와같이 HPC와 HPC 유도체들의 대부분은 유방성 (lyotropic)¹ 및 열방성 (thermotropic)²⁻⁵ cholesteric 상을 형성하며, 이러한 사실은 셀룰로오스의 주쇄가 갖고 있는 강직성 및 chirality로부터 기인되는 것으로 생각되고 있다. 최근 이러한 HPC와 HPC유도체들이 나타내는 분자집단 특성을 가교에 의해 고정화시킨 cholesteric 겔에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁶⁻¹⁷ 이러한 연구의 주된 목적은 고무와 같은 통상의 가교겔과 액정성을 지닌 가교겔이 나타내는 팽윤거동의 차이점에 대한 규명이란¹⁸ 학문적인 관심사이외에 HPC와 HPC유도체들의 액정막이 나타내는 용매에 대한 취약성, 기계적 강도, 규격안정성 등을 보완하여 분리막, 광학필터, 디스플레이 등의 소재로서 활용하고자 함에 있다.

셀룰로오스에 필적할 정도로 풍부히 천연에서 생산되는 키틴과 키틴을 탈아세틸화시켜 얻어지는 키토산은 셀룰로오스와 동일하게 chirality를 지니고 있을 뿐만 아니라 셀룰로오스보다 강직한 고분자로 알려져 있다.^{19,20} 또한 이들은 mucopolysaccharides로서 셀룰로오스와는 달리 2개의 OH기 이외에 피라노오스 환의 C₂위치에 키틴은 -NHCOCH₃기, 키토산은 NH₂기를 지니고 있다. 따라서 키틴, 키토산은 위치 선택적인 화학개질을 통하여 셀룰로오스계와 특성을 달리하는 액정물질을 제조하는데 유용한 소재라고 할 수 있다. 그럼에도 불구하고 키틴, 키토산계의 액정에 관한 연구는 기초단계로서 보고된 연구결과도 대단히 적으며,^{21,22} acetoxypopyl chitosan계를²³ 제외하고는 모두 유방성액정계에 관한 것이라고 할 수 있다. 더욱이 키틴, 키토산계의 액정을 이용하여 액정질서를 지닌 가교겔에 대한 연구는 전무한 실정이다.

HPC와 같은 관점 하에서 키틴, 키토산을 액정소재 특히 다양한 액정구조특성을 지닌 가교겔로서 활용하기 위하여는 키틴, 키토산에 hydroxypropyl (HP)기와 같이 반응성기를 갖는 치환기의 도입이 요구될 뿐만 아니라 이들 및 이들의 유도체들이 통상의 유기용매중에서 유방성액정상 혹은 열방성액정상을 형성하는 것이 요구된다. 이러한 조건을 만족하는 유도체들을 이용하여 용매의 종류 및 농도를 달리하

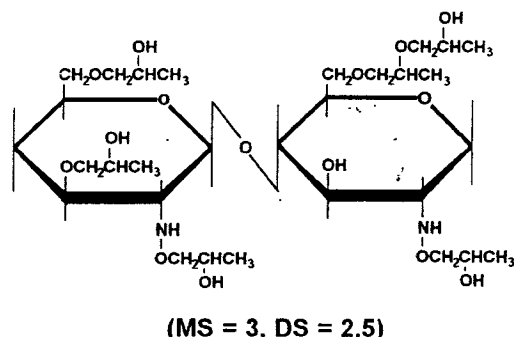


Figure 1. Structure of N,O-hydroxypropyl chitosan.

여 제조한 유방성액정 상태의 질서구조를 가교제의 농도 및 종류를 변화시켜 화학적 가교를 시키거나 유방성 혹은 열방성액정 상태의 질서구조를 광가교시킴에 의해 액정의 구조, 안정성 및 팽윤특성 등을 달리하는 새로운 가교겔들의 발견이 가능하리라 기대된다. 이러한 관점 하에서 본 연구에서는 HP기의 치환도 (degree of substitution, DS)와 몰치환도 (molar substitution, MS)를 조절하여 상기한 조건을 만족하는 hydroxypropyl chitosan (HPCTO) (Figure 1 참고)를 제조함과 동시에 HPCTO자체의 액정특성 및 HPCTO/메탄올계의 유방성액정 상태에 glyoxal (GX)를 첨가하여 제조한 액정질서를 지닌 가교겔들 (HPCTO-Gs)의 구조특성 및 팽윤거동을 검토하였다.

실 험

시 약. 탈아세틸화도가 100%인 키토산 (Katokichi Co., Ltd., 10B)을 구입하여 충분히 건조하여 반응에 이용하였다. HPCTO의 제조에 필요한 propylene oxide (PO; Janssen Chemica Co., Ltd.), tertiary butanol (TB; Duksan Co., Ltd.), hexane (HX; Duksan Co., Ltd.), NaOH 등은 시판품을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다. 가교제 GX (Tokyo Kasei Co., Ltd.)는 수용액상태 (40 wt%)의 시판품을 그대로 사용하였다.

분 석. FT-IR (Perkin-Elmer, Spectrum GX)은 키토산과 HPCTO의 HPCTO-Gs는 KBr pellet 그리고 HPCTO는 클로로포름용액을 KBr plate에 도포, 건조하여 측정하였다. ¹H-NMR (200 MHz, Gem-

Table 1. Preparative Conditions for HPCTO and Its Molecular Characteristics

sample code	$\frac{[\text{NaOH}]^a}{[\text{GlcN}]}$	$\frac{[\text{PO}]^b}{[\text{GlcN}]}$	appearance ^c	MS ^d	DS ^e	$T_g^f(^\circ\text{C})$	$T_i^g(^\circ\text{C})$
HPCTO	3.2	55.4	Gummy, soft	6.8	~3	-20	145

^a Molar ratio of NaOH/glucosamine unit (GlcN). ^b Molar ratio of propylene oxide/GlcN. ^c At room temperature. ^d By ¹H-NMR measurement. ^e By FT-IR and ¹H-NMR measurements. ^f Glass transition temperature determined by DSC measurement. ^g Isotropic liquid-to-anisotropic liquid transition temperature determined by light polarizing microscopy with hot-stage.

ini-2000) spectrum은 tetramethylsilane (TMS)을 기준물질로 하여 HPCTO의 클로로포름용액 (5 wt%)을 30 °C에서 측정하여 얻었다. 유도체들의 액정의 형성능, 안정성 및 구조특성 등은 가열판 (Mettler, FT-82)과 온도조절기 (FP-80)를 부착시킨 편광현미경 (Reichert Co.) 관찰에 의해 검토하였다. 시료들의 열적 특성은 differential scanning calorimeter (DSC; Mettler, Model 30) 측정에 의해 검토하였다.

HPCTO의 합성. MS와 DS가 조절된 HPCTO는 Ashino 등,²⁴ Maresch 등의²⁵ 방법 및 HPC의 제조에 제안된 Klug의²⁶ 방법을 참고로하여 제조하였다. 키토산/TB/H₂O의 중량비가 1:10:1.4인 용액에 NaOH분말을 첨가하여 상온에서 1시간 동안 교반시킴에 의해 알칼리키토산을 제조하였다. 분산물을 여과시켜 filter cake를 회수하였으며, filter cake의 중량은 키토산의 약 3배가 되도록 하였다. 질소기류하의 가압반응기 (30 bar)에 filter cake, PO, HX을 넣어 70 °C에서 16시간 동안 반응시켰다. 키토산/HX의 중량비는 1:9.5로 하였으며 그밖의 반응조건을 Table 1에 나타내었다. 반응이 완료된 후, 여과에 의해 대부분의 TB, PO, HX를 제거하였다. 여과물을 다량의 증량의 물에 주입시켜 잔여의 TB, PO, HX를 증발시킨 후, 이 수용액에 H₃PO₄수용액 (85 wt%)를 첨가하여 슬러리의 pH가 7이 되도록 하여 뜨거운 물 (85-95 °C)에 방치시켜 침전시켰다. 물을 decantation에 의해 제거한 다음, 침전물을 상온의 물에 용해시켰다. 본 실험조건 하에서 제조된 HPCTO는 상온의 물에 용해되며 불용성분은 없는 것으로 나타났다. 수용액을 광량의 석유에테르에 넣어 자석교반기로 약 2시간 동안 교반시킨 후, 여과에 의해 침전물을 회수하였다. 생성물을 상온의 물에 용해, 뜨거운 물에 침전 그리고 decantation의 과정을

10회 이상 반복함에 의해 점성이 강하고 투명한 HPCTO를 얻을 수 있었다. 이시료를 감압하 130 °C에서 2일간 건조하여 각종의 분석에 이용하였다.

HPCTO-Gs의 제조. 가교결은 HCl을 촉매로 하여 HPCTO와 GX를 반응시켜 제조하였다. HPCTO는 상온에서 약 145 °C의 온도범위에서 열방성 액정을 형성하며 (하기참고), 용매의 첨가 없이도 용이하게 GX와 반응하여 액정상을 지닌 가교결을 형성한다. 그러나 GX는 수용액상태로 시판되고 있을 뿐만 아니라 HPCTO와 GX수용액을 혼합시킬 경우에 생성되는 기포의 제거 및 가교필름의 제조를 용이하게 하기 위하여 HPCTO/메탄올 용액을 이용하여 가교결을 제조하였다. HPCTO와 메탄올의 중량비를 7:3으로 하는 균일한 용액을 제조하여 상온에서 3주간 방치시켰다. 이 용액에 HCl수용액 (5 wt%) 및 GX수용액을 첨가하여 유리병으로 약 10분간 교반시켜 얻은 용액을 원심분리기 (2400 rpm)를 이용하여 1시간 동안 회전시켜 용액중의 기포를 제거하였다. 적당량의 용액을 현미경관찰용의 유리판에 올려 놓은 다음 덮개유리판을 씌어 필름상태로 하였다. 필름의 두께는 유리판의 양끝을 얇은 필름을 감아서 조절하였다. 이와 같이 제조한 필름을 메탄올 증기로 포화된 상온하의 데시케이터중에서 120시간 방치시켜 가교반응을 행하였다. 시료가 담긴 유리판을 상온의 물에 침적시킴에 의해 유리판과 가교필름을 분리하였다. 가교필름을 재차 상온의 물에 24시간 침적시켜 회수한 가교필름을 감압하 60 °C에서 48시간 동안 건조시켰다. 본 실험에서 제조한 HPCTO-Gs의 제조조건들을 Table 2에 종합하여 나타냈다.

팽윤도 측정. 두께가 340 μm 그리고 길이 및 폭이 1 cm인 가교필름을 25 °C의 물 혹은 메탄올에 일정 시간 동안 침적시켜 회수한 가교필름 표면의 용매를 마른종이로 제거한 후 필름의 두께, 길이, 폭 및 무

Table 2. Preparative Conditions for HPCTO-Gs and Their Thermal Properties

sample code	$10^4[\text{GX}]^a/\text{HPCTO}$ (mol/g)	$10^3[\text{HCl}]^b/\text{HPCTO}$ (g/g)	T_i^c (°C)	cholesteric pitch (μm)		
				25 °C	60 °C	120 °C
HPCTO-G1	1.5	9	155	4.2 ± 0.5	4.6 ± 0.2	4.8 ± 1.4
HPCTO-G2	4.0	9	158	5.1 ± 0.8	5.6 ± 1.0	6.0 ± 1.5
HPCTO-G3	8.0	9	170	7.0 ± 1.7	7.3 ± 2.2	8.1 ± 2.1
HPCTO-G4	15.0	9	172	11.2 ± 3.2	12.5 ± 2.6	13.0 ± 3.2

^a The concentration of glyoxal. ^b HCl in water(5 wt%). ^c By optical microscopy.

게 등을 측정하여 하기의 식으로 정의되는 각종의 팽윤비를 결정하였다.

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

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

여기서 L 과 L_0 는 각각 용매에 침적시킨 가교젤과 건조젤의 두께, 길이 혹은 폭을 나타낸다. 이하의 기술에 있어서 길이, 폭 그리고 두께 방향으로의 ΔS 값들을 각각 ΔS_L , ΔS_W , ΔS_T 로 나타내기로 한다. W 와 W_0 는 각각 침적시킨 가교젤과 건조젤의 무게를 나타낸다. ΔS 는 travelling micrometer에 의해 측정된 L 값에 의해 결정하였으며 ΔW 는 침적전후의 가교젤들의 무게를 측정함에 의해 결정하였다.

결과 및 고찰

FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 측정에 의한 HPCTO의 확인 및 분자특성 해석. Figure 2에 키토산과 HPCTO의 FT-IR 측정결과를 나타냈다. 키토산과 달리 HPCTO의 경우에는 OH (3500 cm^{-1} 부근)와 NH_2 에 의한 흡수(1600 cm^{-1} 부근)^{27,28} 강도가 감소하는 반면, CH_3 와 CH_2 의 비대칭(2973 cm^{-1}) 및 대칭(2876 cm^{-1}) 신축진동과 굽힘(bending) 진동에 의한 흡수(1456 , 1375 cm^{-1}) 강도가 증가하는 사실로부터 키토산의 O와 N위치에 HP가 치환된 HPCTO가 생성되었음을 알 수 있었다. 한편, NH의 굽힘진동에 의한 흡수(1649 cm^{-1})가 관찰되는 사실로부터 NH_2 에 HP가 전부 치환되지 않았음을 알 수 있었다.

Figure 3에 HPCTO의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타냈다. 1.2 ppm부근의 피크는 HP기에 존재하는 CH_3 의 수소 그리고 3-4 ppm부근의 피크는 glucosa-

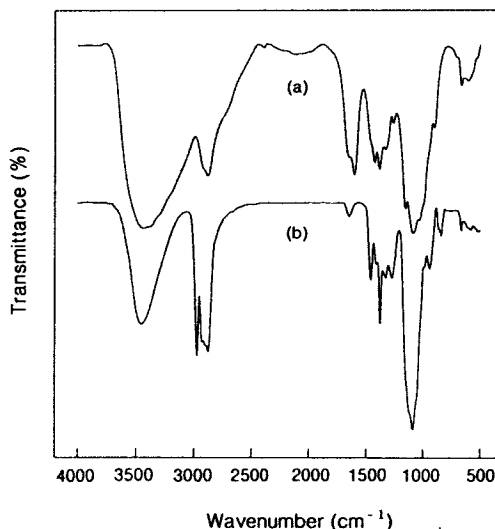


Figure 2. FT-IR spectra of (a) chitosan and (b) HPCTO.

mine (GlcN)잔기의 수소와 HP기에 존재하는 CH_2 와 CH 의 수소에 기인되는 특성피크를 나타낸다.²⁷ 한편, 5.7 ppm에 2차아민의 특성피크가³⁰ 약하게 관찰되는 사실로 보아 NH_2 에 HP기가 전부 치환되지 않았음을 알 수 있으며 상기한 IR 측정결과와 상반되지 않는다. 잘 알려진 바와 같이 알칼리를 촉매로 하여 키토산(혹은 키토인)을 PO와 반응시킬 경우, N위치보다는 O위치에 우선적인 치환이 일어나며,^{25,31} 치환기의 위치 및 치환도는 알칼리 및 PO의 농도, 사용용매, 반응온도, 시간 및 압력 등에 의존할 것으로 생각된다.²⁴⁻²⁶ 본 실험과 유사한 조건하에서 얻은 Maresch 등의²⁵ 결과에 의하면 O위치에는 전부 그리고 N위치에는 일부만이 HP기의 치환이 일어난다. 이러한 사실 및 상기한 IR과 $^1\text{H-NMR}$ 측정결과들로 판단할 때, 본 연구에서 제조한 HPCTO는 $\text{DS} \approx 3$ 정도인 것으로 생각된다. HPCTO의 MS값은 HPC에

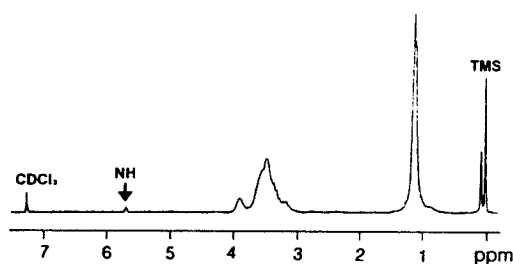


Figure 3. ^1H -NMR spectrum of HPCTO.

적용한 Ho 등의²⁹ 방법에 의해 평가하였다. 셀룰로오스와 달리 키토산은 GlcN 잔기당 NH_2 에 2개, C-H에 7개 그리고 OH에 2개의 수소에 의한 총 11개의 수소가 존재한다. O 또는 N 위치로 HP기가 도입될 경우, HP기에 OH기가 1개 존재하므로 MS에 무관하게 GlcN잔기당의 수소수는 11개로 일정하며 도입된 HP기 1개당 CH_2 와 CH에 의한 3개의 수소만이 증가한다. 따라서 1.2 ppm부근의 면적을 A 그리고 A 를 제외한 특성피크(3-4 ppm과 5.7 ppm)의 면적을 B 라고 하면 하기의 관계식이 성립한다.

$$\text{MS} = \frac{11A}{3(B-A)} \quad (3)$$

특성피크의 적분치를 이용하여 결정한 A 와 B 값에 의해 MS를 평가하여 HPCTO는 $\text{MS}=6.8$ 임을 알았다. 이값은 상술한 DS값에 비해 약 2배가 크다. 이러한 사실은 HP기의 치환이 진행됨에 따라 주쇄에 존재하는 OH기와의 치환보다는 치환된 HP기에 존재하는 OH기와의 HP기의 치환이 용이한 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.³²

FT-IR측정에 의한 HPCTO-Gs의 확인. HPCTO-Gs의 FT-IR측정결과를 Figure 4에 나타냈다. HPCTO에 대한 가교제(GX)의 양을 증가시켜 제조한 겔일수록 수산기에 기인되는 흡수강도는 감소하는 반면 알데하이드의 $\text{C}=\text{O}$ 에 기인되는 특성피크(1726 cm^{-1})가 증가하는 사실 및 팽윤실험의 결과들로부터 가교밀도가 조절된 HPCTO-Gs가 제조되었음을 알 수 있었다. 그러나 모든 시료에 있어서 OH기에 의한 흡수 및 HPCTO와 동정도의 강도로서 NH의 굽힘진동(1635 cm^{-1} 부근)에 의한 흡수가 관찰되었다. 가교반응 시간을 120시간 이상으로 하여

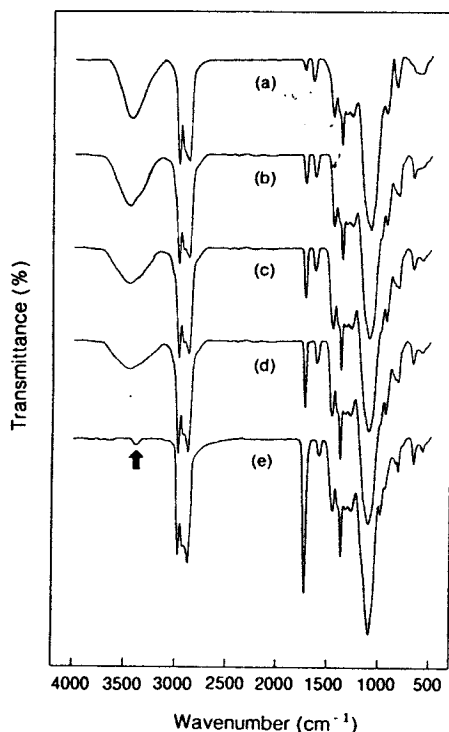


Figure 4. FT-IR spectra of (a) HPCTO-G1, (b) HPCTO-G2, (c) HPCTO-G3, and (d) HPCTO-G4. The spectrum of (e) was obtained by using the sample which was made in the dilute solution of HPCTO in methanol (see text for details).

도 동일한 결과를 얻었다. 이러한 사실로부터 본 실험의 조건하에서는 모든 OH기와의 완전 가교반응은 진행되지 않으며 아민기와의 가교반응은 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Table 2에 나타난 바와같이 HPCTO에 존재하는 반응기의 수에 비해 첨가한 GX몰수가 대단히 적은 사실 이외에 1) 가교제의 용액(70 wt%)의 점성이 높을 뿐만 아니라 가교반응이 진행됨에 따라 HPCTO에 존재하는 미반응의 반응기와 GX분자들의 분자운동이 제한을 받는 사실 2) 수산기와 아민기에 대한 GX의 반응성의 차이 등으로부터 초래되는 것으로 생각된다. 이러한 예측을 검토하기 위하여 HPCTO/ CH_3OH (5 wt%) 용액에 HPCTO에 대한 GX수용액(40 wt%)과 HCl수용액(5 wt%)의 중량비를 1:2:0.1로 하여 120시간 가교시킨 시료의 IR측정결과를 Figure 4의 (e)에 나타냈다(이러한 희박용액 상태에서는 유방성

액정을 형성하지 않을 뿐만 아니라 액정질서를 지닌 가교젤도 제조되지 않는다). 다른 가교젤들과는 달리 OH기에 의한 특성피크는 완전히 사라지고 C=O의 특성피크가 상대적으로 강하게 나타남과 동시에 제2아민기의 신축진동 (3360 cm^{-1})³⁰ 및 굽힘진동 (1635 cm^{-1})에 의한 흡수피크가 나타났다. 이 결과는 상기의 예측을 지지할 뿐만 아니라 아민기와의 GX의 가교반응은 일어나지 않음을 의미한다.

키토산올·dialdehyde를 이용하여 가교시킬 경우, 가교반응 및 가교위치는 사용한 용매, 촉매 및 알데하이드의 종류에 의존하며 현재까지도 토론의 대상이 되고 있다.^{16,33} 키토산/아세트산 수용액계를 이용하여 GX 또는 glutaraldehyde (GA)와 가교반응을 검토한 Knaul 등의³³ 연구결과에 의하면 GA의 경우는 NH_2 와 알데하이드의 반응에 의한 Schiff염기인 이민 결합과 OH와 알데하이드의 반응에 의한 아세탈결합을 생성하는 반면, GX의 경우는 이민결합 반응은 거의 일어나지 않고 아세탈결합이 주로 일어난다. 상술한 IR, $^1\text{H-NMR}$ 측정 결과에 의하면 HPCTO중에 미반응 상태로 남아 있는 1차 아민기는 거의 없을 것으로 생각된다. 이러한 사실 및 Knaul 등의 결과를 토대로 하여 생각하여 볼 때, HPCTO-Gs는 아세탈결합에 의해 가교된 물질로서 생각된다. HPC/ H_2O /HCl제,⁹ HPC/ CH_3OH /HCl¹¹ 및 키토산/아세트산계를³³ 이용하여 GX와 GA에 의해 가교시킨 물질들의 평형팽윤비는 가교제의 농도가 동일하더라도 GX의 경우가 GA에 비해 크다. 이러한 사실 및 상술한 IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 의 측정결과들을 종합하여 볼 때, Suto 등이⁹ HPC의 가교젤의 구조에 제안된 모델과 같이 HPCTO-Gs의 경우에도 Figure 5에 나타낸 바와 같이 아세탈결합에 의한 가교물질일 것으로 생각된다.

HPCTO와 HPCTO-Gs의 액정형성능 및 구조특성. Figure 6의 (a)에 편광현미경에 의해 60°C 에서 관찰되는 HPCTO의 액정조직을 나타냈다. 이러한 polygonal조직에 전단응력을 가할 경우에는 (b)와 같이 통상의 강직 혹은 반강직한 고분자액정 물질들이 나타내는 band구조로 변한다. HPCTO는 상온에서 액정상에서 등방성액체로의 전이온도 ($T_i=145^\circ\text{C}$)의 온도범위에서 동일한 현상이 관찰되었다. Figure 7에 HPCTO의 DSC측정결과를 나타냈다. -20°C 부

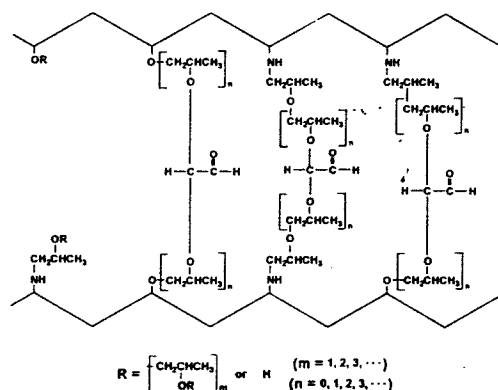


Figure 5. Schematic structure of HPCTO-G.

근에서 유리전이온도 (T_g)로서 생각되는 열적변화만이 관찰되며 T_i 로서 판단되는 열적변화는 관찰되지 않았다. 이러한 사실은 HPC와 HPC유도체들에 있어서 흔히 나타나는 현상으로서 분자량, DS와 MS의 분포에 의한 액정상의 규칙성의 저하 및 T_i 의 분포 등으로 인하여 액정상에서 등방성액체상으로의 전이에 필요한 열량의 분포 및 감소등이 요인인 것으로 생각된다.

종래에 보고된 hydroxypropyl chitosan과²³ hydroxypropyl chitin과는³¹ 달리 HPCTO는 물, formic acid뿐만 아니라 CH_3OH , CHCl_3 , tetrahydrofuran 등과 같은 통상의 유기용매중에서도 유방성액정상을 형성한다.³⁴ 예로서 물과 CH_3OH 의 용액이 나타내는 액정조직을 Figure 6의 (c)와 (d)에 나타냈다. 양계는 (c)와 같은 focal conic조직을 나타내었으며 물의 경우에는 시료의 가장자리 부분에서는 (d)와 같은 oily streak조직도 관찰되었다. 이러한 사실 및 HPCTO-Gs가 지문 (fingerprint)조직을 나타내는 사실을 고려할 때, Figure 6에 나타낸 모든 액정상은 cholesteric상인 것으로 생각된다.

HPCTO-Gs를 $25, 60, 120^\circ\text{C}$ 에 약 4개월간 방치시켜 관찰되는 액정조직들의 예를 Figure 8의 (a)-(h)에 나타냈다. 가교제의 농도와 숙성온도에 따라 다소의 차이는 있으나 모든 HPCTO-Gs의 약 50%가 $25-120^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 Figure 8에 나타낸 바와 같은 지문조직을 나타냈다. 그림의 명암선의 간격은 cholesteric pitch의 $1/2$ 에 해당된다.³⁵ 모든 HPCTO-Gs가 $25, 60, 120^\circ\text{C}$ 에서 나타내는 pitch와

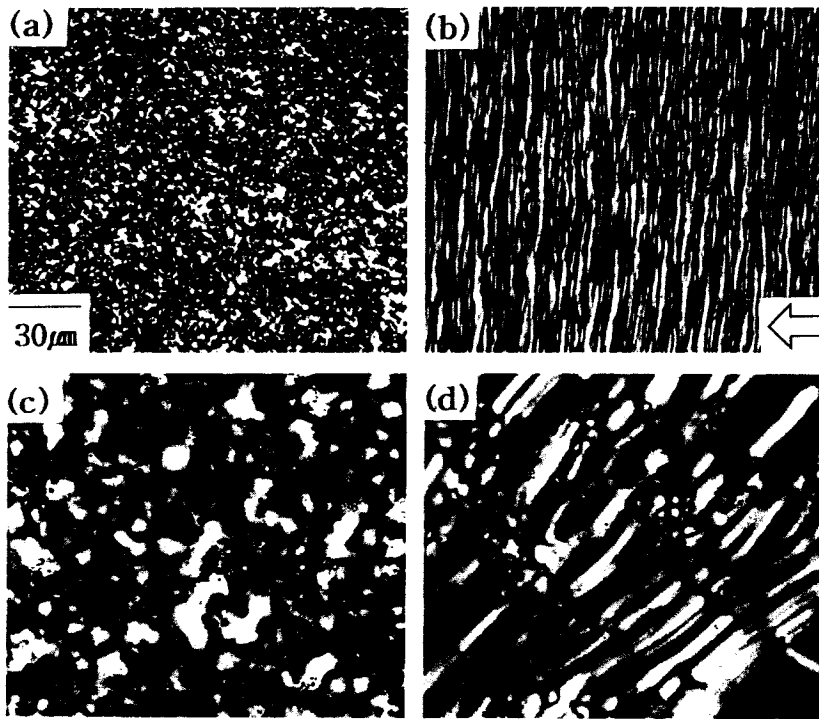


Figure 6. Optical micrographs of HPCTO: (a) untreated HPCTO at 60 °C; (b) sheared (the arrow indicates the shearing direction); (c) HPCTO/CH₃OH solution (70 wt%) at room temperature; (d) HPCTO/H₂O solution (70 wt%) at room temperature.

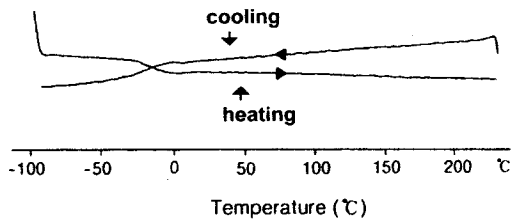


Figure 7. DSC thermograms of HPCTO.

편광현미경의 관찰에 의해 HPCTO-Gs의 복굴절의 강도가 사라지는 온도 (T_i)를 결정하여 Table 2에 나타냈다. 모든 HPCTO-Gs의 T_i 는 HPCTO자체의 T_i 보다 높으며 가교제의 농도를 증가시켜 제조한 겔일수록 T_i 가 높은 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 HPC의 acrylic acid ester로부터 제조한 cholesteric 겔이¹⁴ 나타내는 현상과 유사하며 가교에 의해 액정상이 안정하게 되며 가교밀도가 증가할수록 액정상은 더욱더 안정하게 됨을 의미한다.

Table 2의 결과로부터 알 수 있듯이 가교필름들의 pitch는 가교제의 농도와 온도에 의존한다. 온도가 동일할 경우, 가교제의 농도를 증가시켜 제조한 가교필름의 pitch가 큰 경향을 나타낸다 (Table 2와 Figure 8의 (a)-(d)참고). 동일한 현상이 HPC와 dialdehydes를 가교제로 하여 제조한 cholesteric 겔에 관해서도 보고 되어 있으며,¹¹ 이러한 현상은 가교제의 농도가 증가할수록 nematic층내의 HPCTO분자간의 가교에 평행하여 nematic층간의 HPCTO분자간의 가교가 증가되어 nematic층간의 비틀림각이 감소되는 사실로부터 추려지는 것으로 생각된다. 한편, cholesteric 겔에서 흔히 관찰되는 바와 같이,^{14,15,36} 모든 HPCTO-Gs의 pitch는 온도가 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타냈다 (Table 2와 Figure 8의 (d), (e), (f)참고). 이러한 현상은 가교필름의 열팽창으로 인하여 nematic층간의 간격이 넓어짐에 의해 추려지는 것으로서³⁶ 가교겔의 pitch의 온도의존성은 가교제의 농도 및 종류,

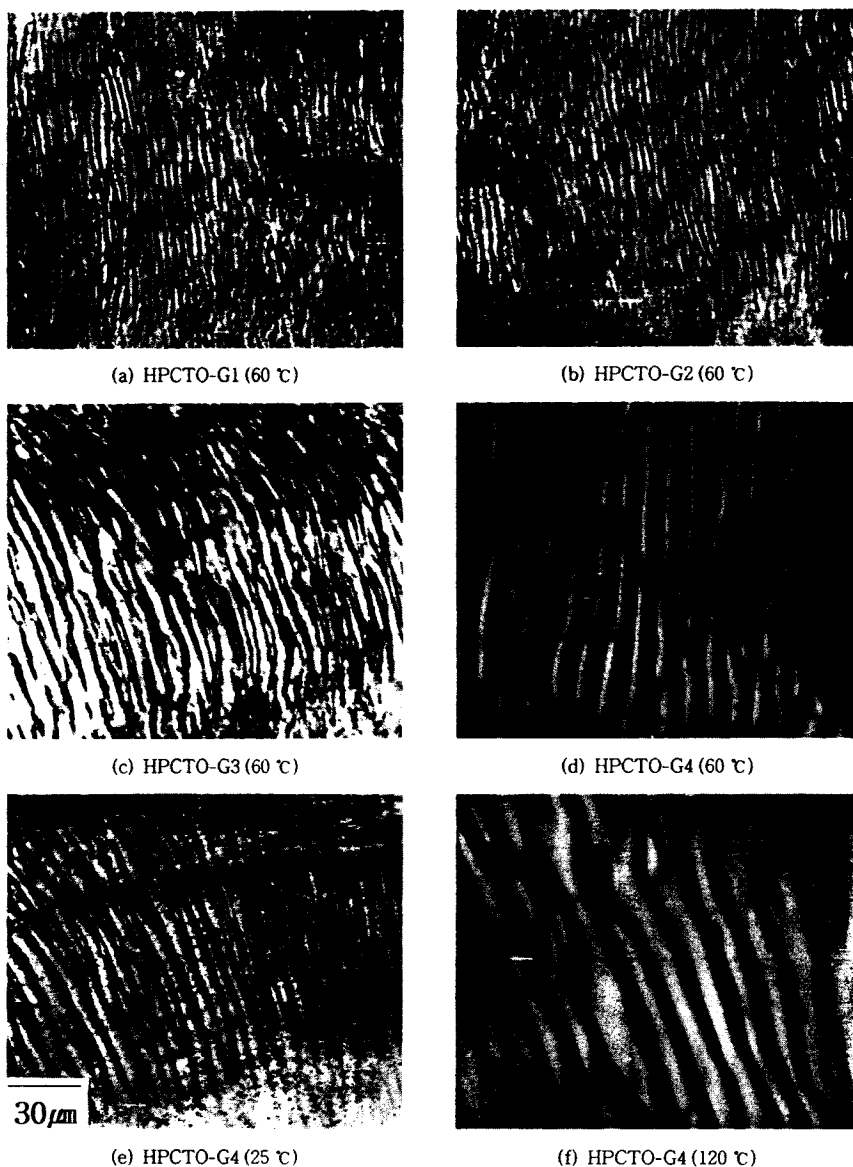


Figure 8. Optical microscopic textures of HPCTO-Gs at each temperature.

가교반응의 온도, 주쇄구조 등의 복잡한 인자에 의해 지배될 것으로 생각된다.^{14,15,36} HPCTO-Gs들이 25-120 °C 사이에서 나타내는 pitch의 증가율은 가교제의 농도에 무관하게 약 $16 \pm 2\%$ 로서 거의 동일하였다. 이러한 사실은 pitch방향으로의 열팽창의 정도는 pitch방향으로의 가교밀도에 거의 의존하지 않음을 시사하나, 이 문제에 대한 명확한 해답을 얻기 위해

여는 가교제의 농도 및 종류를 변화시켜 제조한 cholesteric 겔을 통하여 보다 체계적인 검토가 요구된다.

HPCTO-Gs의 팽윤거동. Figure 9에 HPCTO-Gs을 물과 메탄올에 침적시켜 측정된 ΔW 와 팽윤시간과의 관계를 나타냈다. 모든 가교겔은 용매의 종류에 관계없이 약 40시간이 경과되면 팽윤은 거의 평형상

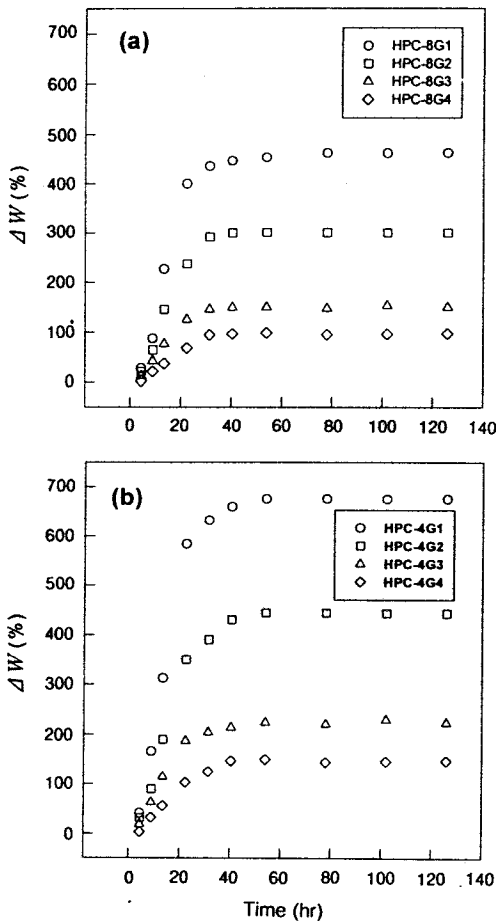


Figure 9. Weight swelling ratio, ΔW , for HPCTO-Gs as a function of swelling time at 25 °C. (a) in methanol and (b) in water.

태에 도달됨을 알 수 있다. 팽윤시간을 50시간이상으로 하여 측정한 ΔW 와 ΔS 의 평균값을 Table 3에 나타냈다. ΔS 값을 이용하여 하기의 식에 의해 계산되는 체적팽윤비(ΔV)도 Table 3에 함께 나타냈다.

$$\Delta V(\%) = (V - V_0)/V_0 \times 100 \quad (4)$$

여기서 V 와 V_0 는 각각 평형상태에서의 가교젤의 체적과 건조젤의 체적을 나타낸다. Table 3에 나타난 가교젤들의 ΔW 와 ΔV 값을 가교제의 농도의 함수로서 Figure 10에 나타냈다. ΔW 와 ΔV 는 가교제의 농도가 증가할수록 감소하여 가교제의 농도가 약

Table 3. Summary of the Swelling Experiments for HPCTO-Gs at 25 °C

sample code	ΔS_W (%)	ΔS_L (%)	ΔS_T (%)	ΔV (%)	ΔW (%)	ρ_g (g/cm ³)
HPCTO-G_s/H₂O system						
HPCTO-G1	103±2	103±2	131±3	852	676	1.26
HPCTO-G2	86±1	86±1	109±3	623	442	1.41
HPCTO-G3	59±1	59±1	74±2	340	224	1.52
HPCTO-G4	47±1	47±1	58±2	241	147	1.64
HPCTO-G_s/CH₃OH system						
HPCTO-G1	82±4	82±4	152±10	735	462	1.25
HPCTO-G2	68±2	68±2	125±5	535	300	1.40
HPCTO-G3	46±2	46±2	84±4	292	150	1.53
HPCTO-G4	36±2	36±2	64±4	203	97	1.65

15×10^{-4} mol/g이 되면 거의 일정한 값을 가지며 물의 경우가 메탄올의 경우에 비해 큰 경향을 나타낸다.

가교제의 농도를 증가시키면 가교젤의 밀도가 증가할 것으로 예상된다. 건조젤의 밀도 $\rho_g = W_0/V_0$ 는 W_0 와 V_0 값에 의해 평가할 수 있으며, 가교젤과 용매의 혼합으로 인한 체적변화가 무시된다고 가정하면, 즉 $(V - V_0)$ 는 젤내부로 침투한 용매에 의한 체적변화라고 가정하면 ρ_g 는 하기의 식에 의해서도 평가가 가능하다.

$$\rho_g = \frac{\Delta V_i}{\Delta W_i} \rho_i \quad (i = 1, 2) \quad (5)$$

여기서 ρ_i 는 순수한 용매의 밀도를 나타낸다. 이하의 기술에 있어서 아래첨자 1과 2는 각각 물과 메탄올에 대응되는 양을 나타낸다. 한편, 식 (5)에 의해 두 용매의 체적팽윤비의 비($\Delta V_1/\Delta V_2$)와 중량팽윤비의 비($\Delta W_1/\Delta W_2$)간에는 하기의 관계식이 성립한다.

$$\frac{\Delta V_1}{\Delta V_2} = \frac{\Delta W_1/\rho_1}{\Delta W_2/\rho_2} = \frac{(N_1 M_1)/\rho_1}{(N_2 M_2)/\rho_2} = \left(\frac{N_1}{N_2}\right) \left(\frac{V_1}{V_2}\right) \quad (6)$$

여기서 M_i 는 용매의 분자량을 나타낸다. 그리고 $N_i = (W_i - W_0)/M_i$ 과 $V_i = M_i/\rho_i$ 는 각각 젤내부에 침투한 용매의 몰수와 순수한 용매의 몰체적을 나타낸다.

Table 3에 나타난 ΔW 와 ΔV 값과 25 °C에서의 물의 밀도($\rho_1 = 1$ g/cm³)와 메탄올의 밀도($\rho_2 = 0.786$

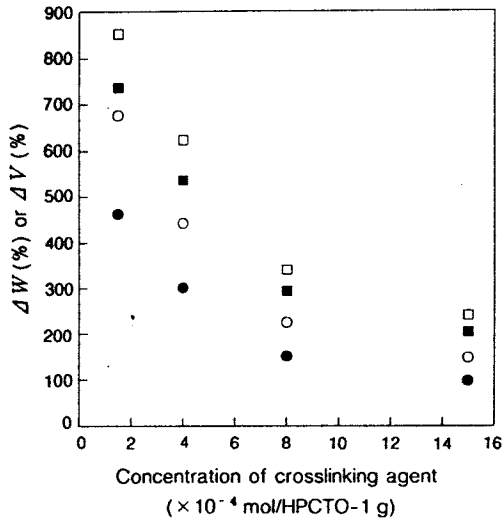


Figure 10. Equilibrium swelling ratios, ΔV (□, ■) and ΔW (○, ●), against crosslinking agent concentration for HPCTO-Gs at 25 °C. The open and closed marks represent the swelling ratios in water and in methanol, respectively.

g/cm^3)를 이용하여 식 (5)에 의해 계산한 밀도값을 Table 3의 마지막란에 나타냈다. 각 가교젤의 ρ_g 값은 사용한 용매의 종류에 무관하게 거의 동일하나 가교제의 농도를 증가시켜 제조한 젤일수록 ρ_g 값은 증가하는 경향을 나타낸다. 한편, 실측치 W_0 와 V_0 를 이용하여 평가한 각 가교필름의 ρ_g 값은 Table 3에 나타낸 ρ_g 값들과 소수점이하 2자리까지 거의 일치하는 것으로 나타났다. 이러한 사실은 식 (5)의 유도시에 적용한 가정의 합리적임을 시사한다. Suto 등은^{7,9} 가교제의 농도를 달리하여 제조한 HPC의 ΔW 값으로부터 ΔV 값을 평가함에 있어서 HPC의 가교젤의 밀도를 HPC의 필름의 밀도 ($\rho = 1.17 \text{ g}/\text{cm}^3$)와³⁷ 동일한 것으로 가정하고 있다. Table 3에 나타낸 ρ_g 값들은 이러한 가정에 의해 평가된 ΔV 값에는 커다란 오차를 포함하게 됨을 시사한다.

식 (6)에 의하면 $\Delta V_1/\Delta V_2$ 값은 실험값 ΔW_1 과 ρ_1 에 의해서도 평가가 가능함을 의미한다. Table 3의 ΔW_1 값과 $\rho_2/\rho_1 = 0.786$ 에 의해 계산되는 $\Delta V_1/\Delta V_2$ 는 Table 3의 실험값 ΔV 로부터 계산되는 $\Delta V_1/\Delta V_2$ 와 소수점이하 2자리까지 거의 일치한다. 상술한 바와 같이 ΔV 는 ΔS 값들로부터 계산된 것으로서, 이

러한 사실은 ΔS 값들은 합리적인 값임을 시사한다. Table 3의 ΔV 값들의 비교에 의해 알 수 있듯이 물의 경우가 메탄올에 비해 ΔV 값이 크며 모든 가교젤들은 $\Delta V_1/\Delta V_2 \approx 1.17$ 정도의 값을 갖는다. 식 (6)에 의하면 $\Delta V_1/\Delta V_2$ 는 (N_1/N_2)와 (V_1/V_2)의 물체적에 의존한다. 일반적으로 N_1 는 가교젤과 용매 분자 그리고 용매와 용매분자간의 친화력 및 물체적 등에 의존할 것으로 생각된다. Table 3의 ΔW_1 값과 $M_1 = 18 \text{ g}/\text{mol}$, $M_2 = 32 \text{ g}/\text{mol}$ 혹은 Table 3의 ΔV_1 값과 $V_1/V_2 = 1/2.26$ 를 이용하여 계산되는 각 가교젤의 N_1/N_2 값은 약 2.6으로서 거의 일정한 값을 갖는다. 이러한 사실은 HPCTO에 양용매인 물과 메탄올의 경우에는 N_1/N_2 는 주로 두 용매의 물체적의 차이에 의해 지배되며 물이 메탄올에 비해 가교젤과 용매분자 그리고 용매와 용매분자간보다 강인한 친화력이 작용함을 시사한다.

Table 3의 ΔS 값들로부터 알 수 있듯이 ΔW 와 ΔV 와 동일하게 가교제의 농도가 증가함에 따라 ΔS_w , ΔS_L , ΔS_T 는 감소하며 가교제의 농도가 약 $15 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{g}$ 이 되면 거의 일정치에 도달되는 경향을 나타낸다. 한편, 각 가교필름이 각 용매중에서 나타내는 ΔS_w 와 ΔS_L 는 거의 동일하나 이들의 값에 비해 ΔS_T 는 큰값을 가짐을 알 수 있다. 동일한 현상이 HPC의 cholesteric 겔에^{11,12,17} 관해서도 보고되어 있으며, 이러한 비등방성의 팽윤현상은 nematic층내의 HPCTO분자간의 가교, 즉 pitch반향으로의 가교보다 우선적으로 일어나는 사실로부터 초래되는 것으로서 생각된다.¹¹ Figure 11에 나타낸 바와 같이 각 용매중에서의 ΔS_T 와 ΔS_w 의 비 ($\Delta S_T/\Delta S_w$)는 본 연구에서 사용한 가교제의 농도범위에서는 거의 일정한 값을 가지나 메탄올이 물의 경우에 비해 약 1.4배가 크며 비등방성의 팽윤정도는 용매의 종류에 의존함을 의미한다. 이러한 현상은 Table 3에 나타낸 바와 같이 각 가교필름의 ΔS_T 값은 메탄올이 물의 경우에 비해 약 1.1배가 크나 ΔS_w (혹은 ΔS_L) 값은 메탄올이 물에 비해 약 0.8로 작아진 사실로부터 초래되는 것이다. 가교필름의 폭, 길이 혹은 두께 방향으로의 용매분자의 침투정도는 가교물질의 구조와 가교밀도의 분포 등에 의한 가교물질과 용매 그리고 용매와 용매분자간의 친화력의 차이에 의해 지배

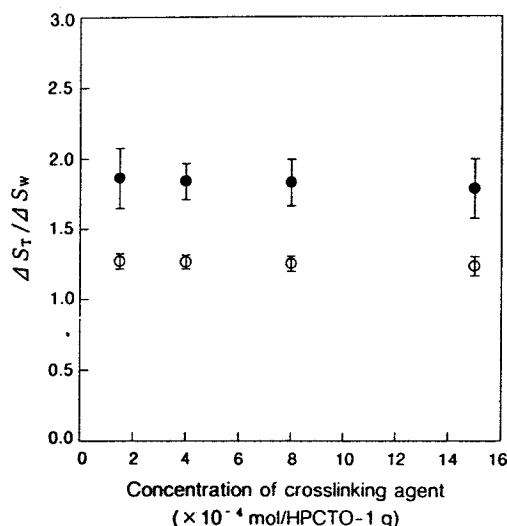


Figure 11. Swelling anisotropy ($\Delta S_T/\Delta S_W$) in methanol (●) and in water (○) plotted against crosslinking agent concentration, at 25 °C. ΔS_T and ΔS_W are the swelling ratios for the directions of thickness and width, respectively.

될 것으로 생각된다. 물의 경우가 C=O 및 NH와의 수소결합 등으로 인하여 메탄올에 비해 가교필름과의 친화력이 상대적으로 클 것으로 생각된다 (Figure 5 참고). 따라서 가교밀도가 높아 C=O기가 많은 방향 (폭과 길이방향)으로 침투되는 분자수는 물이 메탄올에 비해 상대적으로 많은 반면 가교밀도가 낮아 C=O기가 적은 방향 (두께방향)으로 침투되는 분자수는 물이 메탄올에 비해 상대적으로 적어질 것으로 생각된다. 그러나 이러한 현상을 명확히 규명하기 위하여는 가교제와 용매의 종류를 변화시켜 보다 체계적인 검토가 요구된다.

HPCTO-Gs를 물과 메탄올에 침적시켜 평형에 도달된 액정조직을 검토한 예로서 HPCTO-G4의 경우를 Figure 12의 (a)와 (b)에 나타냈다. 다른 겔들도 거의 동일한 액정조직을 나타냈다. Table 3에 나타낸 바와같이 HPCTO-G의 ΔW 는 약 100에서 수 백정도의 값을 갖는다. 따라서 Figure 12에 나타낸 HPCTO-G4들의 상태는 HP가 도입된 다당류 유도체들이 유방성액정을 형성하는 임계농도보다²¹ 대단히 희석된 상태라고 할 수 있으며, Figure 12의 결과는 열역학적으로 불안정한 HPCTO의 유방성액정

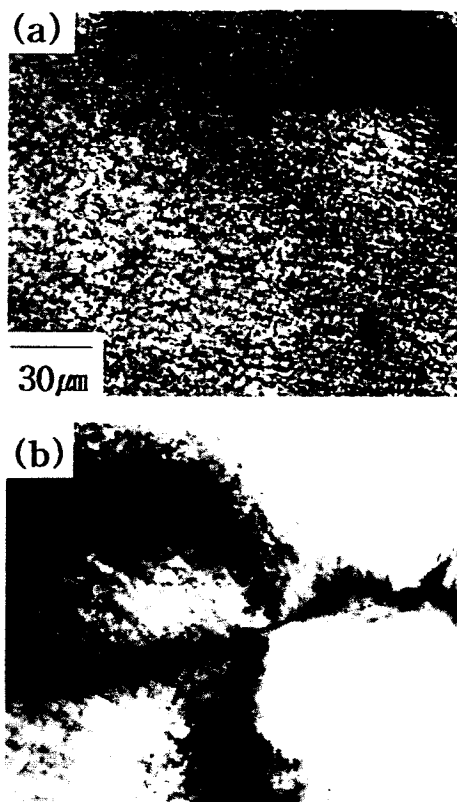


Figure 12. Textures of HPCTO-G4 swollen in organic solvents at room temperature. (a) in methanol and (b) in water.

상이 가교에 의해 안정되어 대단히 희박된 상태에서도 유방성액정상을 형성함을 의미한다. Poly(γ -benzyl-L-glutamate)와³⁸ HPC의¹¹ cholesteric 가교젤은 팽윤에 의해 pitch가 증가하는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실 및 침적젤의 일부에서 schilieren 조직 ((b)참고)이 관찰되는 사실로부터, Figure 12에 나타난 액정조직들은 건조상태의 HPCTO-Gs들보다 pitch가 증가된 조직, 즉 nematic에 가까운 액정조직일 것으로 생각된다.

결론

알칼리키토산을 가압하에서 PO와 반응시켜 제조한 HPCTO와 HPCTO/메탄올계액에 HCl촉매로 하여 GX에 의해 가교시켜 얻은 HPCTO-Gs들의 액정특

성 및 물과 메탄올에 대한 팽윤특성을 검토하여 하기의 결과를 얻었다.

1. 키토산에 대한 NaOH, PO양을 조절하여 가압하 (30 bar)에서 16시간 동안 키토산과 PO와 반응시킴에 의해 $MS=6.9$ 그리고 $DS \approx 3$ 인 HPCTO의 제조가 가능하며, 이 유도체는 상온에서 145 °C까지 열방성액정을 형성할 뿐만 아니라 통상의 유기 용매 중에서 유방성액정상을 형성하였다.

2. HPCTO-Gs는 지문조각을 나타내며 HPCTO-Gs의 cholesteric pitch는 가교밀도의 증가 및 온도의 상승에 의해 증가한다.

3. 중량 및 체적팽윤비와 용매의 밀도데이터에 의해 HPCTO-Gs의 밀도를 평가하여 가교결의 밀도는 가교밀도가 증가할수록 증가함을 알았다.

4. HPCTO-Gs의 중량 및 체적팽윤비는 가교밀도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈다. 한편, HPCTO-Gs는 물과 메탄올 중에서 길이와 폭에 비해 두께 방향으로 보다 큰 팽윤을 나타내며, 이러한 사실로부터 본 실험의 조건하에서는 2차원적인 가교가 우선적으로 일어남을 알 수 있었다. 이방성 팽윤의 정도는 용매의 종류에 크게 의존하나 가교제의 농도에는 거의 의존하지 않았다.

5. HPCTO-Gs는 통상의 유방성액정과는 달리 대단히 희박용액 상태하에서도 액정상을 형성하며, 이러한 사실은 열역학적으로 불안정한 HPCTO분자들의 질서가 가교에 의해 안정됨을 시사한다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 한국과학재단의 핵심전문 연구비 (961-1102-018-2)에 의하여 수행된 연구의 일부로서 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. X. Guo and D. G. Gray, in "Cellulosic Polymers, Blends and Composites", R. D. Gilbert, Ed., Chap. 2, Hanser Verlag, Munich, 1994.
2. T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995).
3. I. Rusig, M. H. Godinho, L. Varichon, P. Sixou, J. Dedier, C. Fillartre, and A. F. Martins, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 1907 (1994).
4. T. A. Yamagishi, F. Guittard, M. H. Godinho, A. F. Martins, A. Cambon, and P. Sixou, *Polym. Bull.*, **32**, 47 (1994).
5. F. Guittard, T. Yamagishi, A. Cambon, and P. Sixou, *Macromolecules*, **27**, 6988 (1994).
6. S. Suto, H. Tashiro, and M. Karasawa, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 768 (1990).
7. S. Suto, H. Tashiro, and M. Karasawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1569 (1992).
8. N. Yanagida and M. Matsuo, *Polymer*, **33**, 996 (1992).
9. S. Suto and M. Yoshinaka, *J. Mater. Sci.*, **8**, 4644 (1993).
10. S. Suto and K. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 139 (1995).
11. S. Suto and K. Suzuki, *Polymer*, **38**, 391 (1997).
12. C. Q. Song, M. H. Litt, and I. Manas-Zloczower, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2517 (1991).
13. Y. D. Ma and K. H. Kim, *Industrial Technology Research Papers, Dankook University*, **1**, 85 (1999).
14. S. N. Bhadani and D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **102**, 255 (1984).
15. T. Yamagishi and P. Sixou, *Polymer*, **36**, 2315 (1995).
16. S. Suto and N. Ui, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2273 (1996).
17. S. Suto and M. Kawamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1015 (1999).
18. Y. Yang, A. Kloczkowski, J. E. Mark, B. Erman, and I. Bahar, *Macromolecules*, **28**, 4927 (1995).
19. M. Terbojevich, C. Carraro, A. Cosani, and E. Marsano, *Carbohydr. Res.*, **180**, 73 (1988).
20. M. Terbojevich, A. Cosani, G. Conio, E. Marsano, and E. Bianchi, *Carbohydr. Res.*, **209**, 251 (1991).
21. Y. D. Ma, *Polymer Science and Technology*, **8**, 555 (1997).
22. Y. Dong and Z. Li, *Polym. J.*, **30**, 272 (1998).
23. K. Ogura, T. Kanamoto, T. Sannan, K. Tanaka, and Y. Iwakura, *Proc. Int. Conference on Chitin and Chitosan*, Japan, p. 39 (1982).
24. S. Ashino, A. Ito, H. Maruyama, and H. Kizawa, JP-OS 180, 602, Nippon Soda K. K., Tokyo, 1982.
25. G. Maresch, T. Clausen, and G. Lang, in "Chitin and Chitosan: Source, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications", *Proceedings of the 4th International Conference on Chitin and Chitosan*, eds. by Norway, G. Skjak-Break, T. Anthansen, and P. Standford, p. 389-395, Elsevier Applied Science, Lon-

- don and New York, 1989.
26. E. D. Klug, U. S. Pat. 3,278,520 and 3,278,521 (1966).
27. S. Mima, N. Miya, R. Iwamoto, and S. Yoshikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1909 (1983).
28. K. Krita, S. I. Nishimura, and T. Takeda, *Polym. J.*, **22**, 429 (1990).
29. F. F. L. Ho, R. R. Koher, and G. A. Ward, *Anal. Chem.*, **44**, 178 (1972).
30. M. Sugiura, M. Minoda, J. Watanabe, T. Fukuda, and T. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1939 (1992).
31. (a) S. J. Kim and Y. M. Lee, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **3**, 516 (1992). (b) Y. M. Lee, S. S. Kim, Y. K. Sung, I. K. Kang, and T. I. Sun, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 403 (1993). (c) S. S. Kim, S. J. Kim, Y. D. Moon, and Y. M. Lee, *Polymer*, **35**, 3212 (1994).
32. (a) T. Sato, Y. Tsujii, M. Minoda, Y. Kita, and T. Miyamoto, *Makromol. Chem.*, **13**, 647 (1992). (b) T. Fukuda, T. Sato, and T. Miyamoto, *Seni-gakkashi*, **48**, 320 (1992). (c) K. Kimura, T. Shigemura, M. Kubo, and Y. Maru, *Makromol. Chem.*, **186**, 61 (1985).
33. J. Z. Knaul, S. M. Hudson, and K. A. M. Creber, *J. Appl. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **37**, 1079 (1999).
34. J. H. Joung, M. Sc. dissertation, Dankook University, Y. D. Ma et al., to be published, 1998.
35. R. S. Werbowyj and D. G. Gray, *Macromolecules*, **17**, 1512 (1984).
36. (a) A. Stohr and P. Stroehriegl, *J. Macromol. Sci.*, **A34** (7), 1125 (1997). (b) A. Stohr and P. Stroehriegl, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 75, (1998).
37. R. J. Samules, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 1197 (1969).
38. R. Kishi, M. Sisido, and S. Tazuke, *Macromolecules*, **23**, 3779 (1990).