

N,O-히드록시프로필 키토산 지방산 에스터들의 열방성 액정 거동

김효갑 · 정승용 · 마영대[†]

단국대학교 광 에너지 연구센터

(2012년 8월 24일 접수, 2012년 10월 19일 수정, 2012년 10월 23일 채택)

Thermotropic Liquid Crystalline Behavior of Aliphatic Acid Esters of N,O-Hydroxypropyl Chitosans

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

Center for Photofunctional Energy Materials, Dankook University, San126, Jukjeon-dong,
Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 445-701, Korea

(Received August 24, 2012; Revised October 19, 2012; Accepted October 23, 2012)

초록: 치환도(DS) 그리고 몰치환도(MS)가 각각 2.15~2.39 그리고 2.9~4.1 범위에 있는 2종류의 N,O-히드록시프로필 키토산들(HPCTOs) 그리고 HPCTOs를 이용하여 5 종류의 HPCTOs의 지방산 에스터들(HPCTOAmS, m=0,2,4,7,9, 지방족 치환기 중의 메틸렌 단위들의 수)을 합성함과 동시에 이들의 열방성 액정 특성들을 검토하였다. 모든 유도체들은 온도 상승에 의해 광학피치들(λ_m 's)이 증가하는 양방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 그러나 검토한 유도체들의 유리 그리고 액정 상에서 액체 상으로의 전이온도들, 동일한 온도에서 액정 상이 나타내는 λ_m 의 크기, 그리고 λ_m 의 온도의존성은 MS와 m에 크게 의존하였다. HPCTOAm들의 열방성 액정 특성들은 히드록시프로필 셀룰로오스들의 지방산 에스터들에 대해 보고된 결과들에 비해 현저히 달랐다. 이러한 결과들은 C-2 위치에 존재하는 2차 아미노기가 콜레스테릭 상의 열적 안정성과 λ_m 의 온도의존성에 중요한 역할을 함을 시사한다.

Abstract: Two kinds of N,O-hydroxypropyl chitosans (HPCTOs) with degree of substitution (DS) and molar substitution (MS) ranging from 2.15 to 2.39 and 2.9 to 4.1, respectively, and five kinds of aliphatic acid esters of HPCTOs (HPCTOAmS, m=0,2,4,7,9, the number of methylene units in aliphatic substituent) based on the HPCTOs were synthesized, and the thermotropic liquid crystalline properties of the derivatives were investigated. All the derivatives formed enantiotropic cholesteric phases whose optical pitches (λ_m 's) increased with increasing temperature. However, the glass and clearing temperatures, the magnitude of λ_m of the mesophase at the same temperature, and the temperature dependence of λ_m of the investigated derivatives highly depended on MS and m. The thermotropic mesophase properties of HPCTOAmS were significantly different from those reported for the aliphatic acid esters of hydroxypropyl celluloses. The results indicate that the secondary amino group in the C-2 position plays an important role in the thermal stabilization and temperature dependence of λ_m of the cholesteric mesophase.

Keywords: hydroxypropyl chitosan, aliphatic acid esters of hydroxypropyl chitosan, degree of substitution and molar substitution, cholesteric phase, temperature dependence of optical pitch.

서론

Pseudonematic 층들이 주기적인 나선구조를 형성하고 있는 콜레스테릭 액정 물질은 다른 액정 물질과 달리 원편광에 의한 선택 반사능, 반사광각의 각도의존성, 나선방향의 역전 현상 등과 같은 특이한 광학 특성을 나타내므로 평판 디스플레이, 칼라 정보용, 유기 안료, 광학 필터, 레이저 발생, 광학 스

위치, 온도 센서 등의 다양한 소재로서의 활용이 기대된다.¹⁻⁶

자연에서 풍부히 생산되고 있는 셀룰로오스와 키틴 그리고 키틴을 탈아세틸화시켜 얻어지는 키토산 사슬은 반강직할 뿐만 아니라 카이랄성을 지니고 있어 이들의 다당류에 알킬기와 같은 유연한 비메소젠(non-mesogenic)기를 도입시켜 얻은 유도체들의 대부분은 유방성 혹은 열방성 콜레스테릭 상을 형성한다.⁷⁻¹⁷ 따라서 이들의 다당류는 통상 값비싼 카이랄성을 지닌 분자를 분자사슬에 도입하는 것이 요구되는 콜레스테릭 합성 고분자들에^{18,19} 비해 콜레스테릭 고분자를 제조하는데 유용한 소재라고 할 수 있다.

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

Hydroxypropyl cellulose(HPC)는 글루코오스 단위당에 반응성이 풍부한 3개의 OH기를 지니고 있을 뿐만 아니라 물 이외의 통상의 유기용매에 용해되며 필름 형성능이 양호한 특징을 지니고 있다. 이러한 사실 및 HPC가 시판되고 있는 사실이 주된 요인이 되어 HPC 자체와 HPC에 알킬기와 같은 비메소겐기를 도입시켜 얻은 수많은 유도체들이 형성하는 열방성 콜레스테릭 상의 특성이 검토되었다.^{7-11,13-17} 이들의 연구결과에 의하면 HPC와 HPC 유도체들이 형성하는 콜레스테릭 상의 열적 안정성과 광학피치(optical pitch, λ_m)의 온도 의존성은 글루코오스 단위당에 존재하는 3개의 OH기들 중에 프로필렌 옥사이드로 치환된 평균 OH기의 수(degree of substitution, DS), 글루코오스 단위당에 도입된 평균 프로필렌 옥사이드의 mol수(molar substitution, MS), HPC에 도입된 치환기의 화학구조와 길이, 결합양식 그리고 치환도 등에 민감하게 의존한다.

키틴 그리고 키토산은 mucopolysaccharide들로서 피라노오스 환에 2개의 OH기 이외에 각각 -NHCOCH₃ 그리고 -NH₂ 기를 지니고 있다. 이러한 사실 및 상기한 HPC의 특성을 고려할 때, 키틴 혹은 키토산에 히드록시프로필기를 도입시켜 얻은 유도체와 이에 비메소겐기를 도입시켜 얻은 유도체는 HPC와 이에 비메소겐기를 도입시켜 얻은 유도체들이 나타내는 열방성 콜레스테릭 상에 비해 판이한 특성을 지닌 열방성 콜레스테릭 상을 형성하리라 기대된다. 그럼에도 불구하고 이러한 관점에서 수행된 연구는 대단히 적으며 아세톡시프로필 키토산이²⁰ 스멕틱 혹은 콜레스테릭 상으로 판단되는 열방성 액정 상을 형성하며 DS 그리고 MS가 각각 2.47~2.52 그리고 4.9~7.8 범위에 있는 N,O-hydroxypropyl chitosan(HPCTO)들이¹² HPC들에 비해 콜레스테릭 상의 열적 안정성과 λ_m 의 온도 의존성이 판이한 열방성 콜레스테릭 상을 형성한다는 보

고에 한정되어 있다.

본 연구자들은 키틴과 키토산에 히드록시프로필기를 위치 선택적으로 MS와 DS를 달리하여 도입시켜 얻은 유도체들 그리고 이들에 비메소겐기를 도입시켜 얻은 유도체들이 나타내는 열방성 액정 거동을 분자구조와 관련지어 이해하기 위하여 체계적인 연구를 진행 중에 있다. 이러한 궁극적인 목적을 달성하기 위한 일환으로써 본 연구에서는 전보와¹² MS와 DS를 달리하는 2종류의 HPCTO들과 alkanolic acid esters of HPCTOs(HPCTOAs)(Figure 1)의 열방성 액정 특성을 검토하였다. 본 연구결과와 HPC와¹¹ HPC의 지방산 에스터(HPCA)들^{8,10,13} 그리고 아세톡시프로필 키토산에²⁰ 대해 보고된 열방성 액정 특성을 비교함에 의해 HPCTO의 분자특성과 다당류와 HPCTO에 도입된 치환기의 화학구조가 열방성 액정 상의 열적 안정성과 구조 특성에 미치는 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다.

실 험

시료. 키토산은 탈아세틸화도가 100%인 시판품(Kimica사, CA10)을 구입하여 충분히 건조한 후 반응에 이용하였다. Tertiary butanol, 프로필렌 옥사이드(Janssen Chemical사), alkanolic acid chloride(CIOC(CH₂)_mCH₃, m=0,2,4,7,9, Aldrich사) 및 이외의 반응과 생성물의 정제에 사용한 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 CDCl₃용액(7 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻은 ¹H NMR(400 MHz, Varian VNMR-400NB) 스펙트럼 그리고 CDCl₃용액(7 wt%)을 이용하여 40 °C에서 측정하여 얻은 ¹³C NMR(Varian VNMR-600NB) 스펙트럼을 분석하여 생성물을 확인하였다. 키토산의 ¹³C NMR 스펙트럼은 solid-state ¹³C-cross-polarization/magic angle spinning (CP/MAS)-NMR 분광분석법에 의해 얻었다. ¹³C-CP/MAS 스펙트럼은 상온에서 300 MHz Varian Mercury Plus 분광계를 이용하여 기록하였다. HPCTO 중의 Na 이온의 함량은 ICP-MS(Perkin-Elmer NEXION)를 이용하여 측정하였다. 열방성 액정 상의 광학조직은 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 질소기류 하에서 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. 테트라히드로퓨란을 용리액으로 사용하였으며 유량속도는 1 mL/min으로 유지하였다. 검출 곡선은

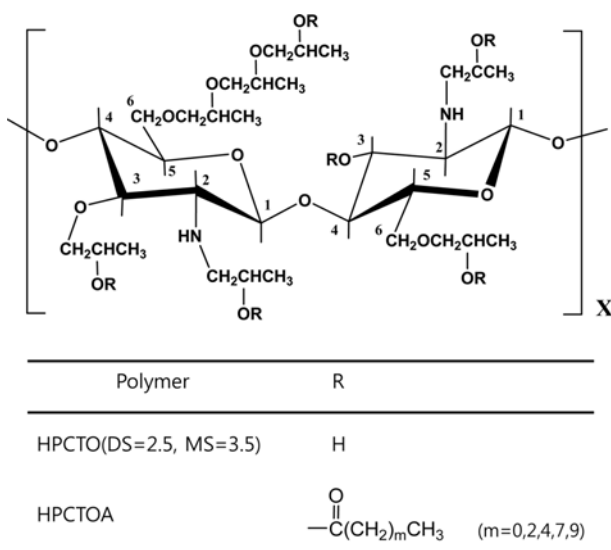


Figure 1. Chemical structures of HPCTO and HPCTOA.

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

Sample code	[NaOH] ^b	[PO] ^c	Pressure ^d (bar)	MS ^e	DS ^f	$M_n^g \times 10^{-4}$	M_w/M_n^h
	[GlcN]	[GlcN]					
HPCTO1	0.6	10	30	2.9	2.15	12.1	2.08
HPCTO2	0.8	15	30	4.1	2.39	14.4	2.14

^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 ratios estimated by GPC.

테트라히드로푸란 중의 표준 폴리스티렌 용액을 이용하여 작성하였다. 콜레스테릭 상의 λ_m 은 UV/Vis/NIR spectrophotometer(Perkin-Elmer Lambda 950) 스펙트럼의 최대의 반사파장에 의해 결정하였다.^{12,21} 유리판 두께가 약 10 μ m인 폴리이미드 필름을 에폭시 수지로 접착시켜 얻은 사각형의 셀에 시료를 주입시킨 후 가열하여 시료를 용융시켰다. 이와 같이 제조한 셀에 덮개 유리판을 씌워 에폭시 수지로 접착시켰다. 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. 콜레스테릭 상의 평균굴절률은 온도조절기와 150 mm 적분구가 장착된 UV/Vis/NIR spectrophotometer(Perkin-Elmer Lambda 950)를 이용하여 측정하였다. 시료들의 X-선 회절 패턴은 Ni-필터가 장착된 Ultima IV(Rigaku사) 회절계에 의해 기록하였다. 적도선의 회절 패턴은 40 kV 그리고 40 mA에서 발생시켜 얻은 Cu-K α (1.5418 Å) 복사선을 이용하여 2 θ 가 5~30°의 범위에서 기록하였다. 두께가 0.1 mm인 유리판 사이에 삽입시킨 시료를 액정 상에서 액체 상으로의 전이 온도 이상으로 가열한 후 냉각시켜 측정하고자 하는 온도에서 12시간 방치시킨 후 온도조절기가 장착된 회절계에 고정하여 X-선 회절 패턴을 측정하였다.

HPCTO의 합성. DS와 MS를 달리하는 HPCTO는 전보의^{12,22} 방법을 참고로 하여 합성하였다. 키토산/tertiary butanol/H₂O의 중량비가 1:10:1.4인 용액에 NaOH 분말을 첨가하여 상온에서 1시간 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 알칼리 키토산(filter cake)을 회수하였으며, filter cake의 중량은 키토산의 약 3배가 되도록 하였다. Filter cake, 프로필렌 옥사이드, 그리고 헥세인을 가압반응기에 주입시킨 후 반응물을 가압하(30 bar) 70 °C에서 16시간 교반시켰다. 키토산과 헥세인의 중량비는 1:9.5로 하였다. 반응이 종료된 후 여과에 의해 회수한 생성물을 다량의 증량의 물에 서서히 주입시켰다. 이 용액에 H₃PO₄ 수용액(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 여과과정

을 10회 반복처리 하였다. 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. 생성물들은 상온에서 백색의 고체 상태로서 Na 이온을 포함하지 않는 것으로 나타났다. HPCTO의 DS와 MS는 글루코사민 단위의 1 mol에 대한 프로필렌 옥사이드 혹은 NaOH의 mol수를 달리하여 조절하였다. 이하의 기술에 있어서 반응조건을 달리하여 얻은 2종류의 HPCTO를 HPCTOn(n=1,2)로 나타내기로 한다(Table 1 참고).

HPCTOA의 합성. 1,4-다이옥산(20 mL)/피리딘(2 mL)의 혼합용매에 HPCTO(1 g)과 HPCTO의 글루코사민 단위의 1 mol에 대해 6배의 mol수에 해당되는 ClOC(CH₂)_mCH₃를 주입시켜 110 °C에서 24시간 환류시켰다. 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 12시간 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 아세톤에 용해시켰다. 여과에 의해 얻은 아세톤 용액을 다량의 뜨거운 물(85~90 °C)에 주입시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 상온의 물, 아세톤 그리고 뜨거운 물로 반복처리하여 얻은 생성물을 감압하 60 °C에서 48시간 건조시켰다. 이하의 기술에 있어서 HPCTO1 그리고 HPCTO2의 지방산에 스테를 각각 HPCTO1Am(m=0,2,4,7,9) 그리고 HPCTO2Am(m=0,2,4,7,9)로 나타내기로 한다.

결과 및 토론

생성물의 확인 및 HPCTO의 분자특성 해석. Figure 2에 키토산, HPCTOn(n=1,2), HPCTO1Am(m=0,4,9) 그리고 HPCTO2Am(m=2,7)의 FTIR 스펙트라를 나타냈다. 키토산과 달리 HPCTOn의 경우에는 OH의 신축 진동(3500 cm⁻¹ 부근)과 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. 한편, HPCTOn과 달리 HPCTO1Am과 HPCTO2Am에 있어서는 OH 피크는 관찰되지 않고 NH(3300 cm⁻¹ 부근)와 에스터 중의 C=O(-O)(1750~1780 cm⁻¹)의 신축 진동에 의한 새로운 피크들이 관찰되었다. 다른

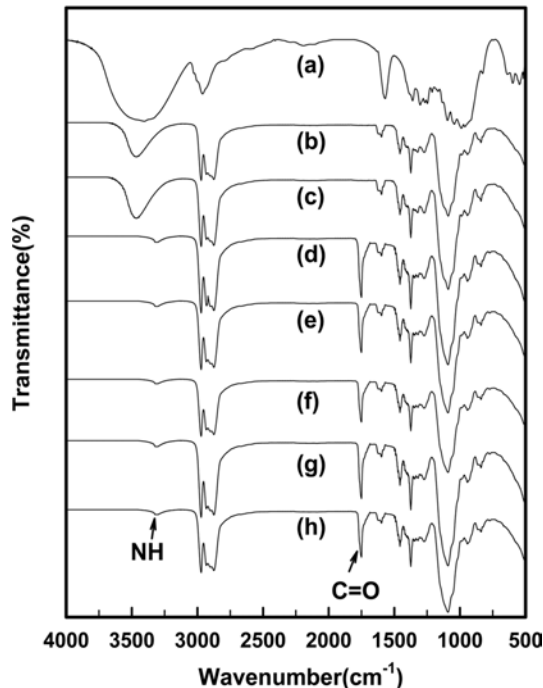


Figure 2. FTIR spectra of (a) chitosan; (b) HPCTO1; (c) HPCTO2; (d) HPCTO1A0; (e) HPCTO1A4; (f) HPCTO1A9; (g) HPCTO2A2; (h) HPCTO2A7.

HPCTO1Am과 HPCTO2Am도 동일한 FTIR 스펙트라를 나타냈다.

Figure 3에 HPCTOn($n=1,2$), HPCTO1Am($m=0,4,9$) 그리고 HPCTO2Am($m=2,7$)의 ^1H NMR 스펙트라를 나타냈다. HPCTOn의 경우, CH_3 (0.9~1.4 ppm), OH(2 ppm), C-2 탄소의 H와 N 위치에 히드록시프로필기가 도입되었을 경우에 N에 인접한 CH_2 (2.8 ppm), 히드록시프로필기와 피라노오스 환 중의 CH_2 와 CH (3.0~4.2 ppm) 그리고 NH(5.7 ppm)의 수소에 기인한 피크들이 관찰되었다.¹² 0.9~1.4 ppm 사이의 면적과 이를 제외한 특성 피크들(2, 2.8, 3.0~4.2 그리고 5.7 ppm)의 면적을 이용하여 전보와²² 동일한 방법에 의해 평가한 HPCTOn의 MS 값들을 Table 1에 나타냈다. HPCTOn의 경우와 달리 HPCTO1Am과 HPCTO2Am에는 OH 피크는 관찰되지 않고 프로필렌 옥사이드기의 말단 $-\text{CH}_3$ 에 기인한 피크는 3개(1.14~1.25, 1.44~1.47, 1.57~1.63 ppm)로 분열되어 나타났다. 이러한 사실은 HPCTO 중의 프로필렌 옥사이드의 가지도(degree of branches)의 차이(MS의 분포)(Figure 1 참고)로 인하여 분자 전체를 통하여 $-\text{CH}_3$ 의 화학적 환경이 동등하지 않은 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.²³ 한편, HPCTOnAm 중의 $-\text{CHOCO}-$, $-\text{CHOCOCH}_2-$ 그리고 $-\text{CHOCOCH}_2\text{CH}_2-$ 에 기인한 피크들이 각각 4.7~4.9, 2.25~2.18 ppm 그리고 1.81~1.75 ppm에서 관찰되었다.^{8,10} 이들의 피크를 제외한 다른 모든 수소들의 피크는 3.0~4.2 ppm 범위에서 관찰되었다.^{8,10,16}

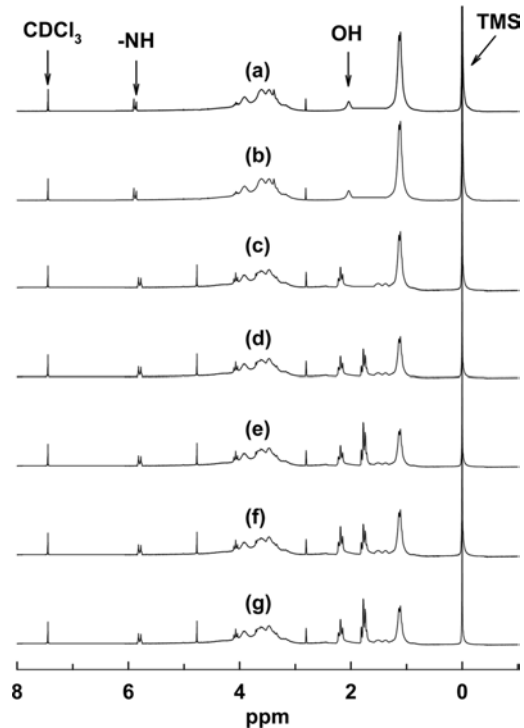


Figure 3. ^1H NMR spectra of (a) HPCTO1; (b) HPCTO2; (c) HPCTO1A0; (d) HPCTO1A4; (e) HPCTO1A9; (f) HPCTO2A2; (g) HPCTO2A7.

다른 HPCTO1Am과 HPCTO2Am도 동일한 ^1H NMR 스펙트라를 나타냈다. FTIR 그리고 ^1H NMR 분석결과로부터 판단할 때, HPCTOnAm들은 HPCTOn에 존재하는 모든 OH기와 키토산에 존재하는 2개의 NH기 중 한 곳만 치환된 에스터화도가 3인 시료들인 것으로 생각된다.²⁴

키토산의 ^{13}C -CP/MAS 스펙트럼과 HPCTOn의 ^{13}C NMR 스펙트라를 Figure 4에 나타냈다. 셀룰로오스²⁵ 혹은 키틴²⁶ 사슬에 존재하는 에테르화 OH기에 연결되어 있는 탄소의 공명은 미치환 OH기에 연결되어 있는 탄소의 공명에 비해 낮은 자기장으로 이동된다. 이러한 사실 및 키토산 사슬 중의 미치환 C-2, C-3, C-6 탄소에 기인한 피크가 각각 61.5, 74.5 그리고 62.4 ppm에서 관찰되는 사실을 고려할 때, HPCTOn에서 관찰되는 61.8~61.9, 75.2~75.5 그리고 63.1~63.3 ppm 부근의 피크는 각각 치환된 C-2 탄소(C-2S), C-3 탄소(C-3S) 그리고 C-6 탄소(C-6S)에 기인한 피크로 생각된다.¹² 한편, 상기한 피라노오스 환 중에 존재하는 탄소들 이외에 p(76.5~78.2 ppm), (I)(21.30~21.55 ppm) 그리고 (II)(19.05~19.20 ppm)의 피크들은 각각 히드록시프로필기 중의 CH_2 와 CH , 말단의 히드록시프로필기 중의 CH_3 그리고 내부의 히드록시프로필기 중의 CH_2 탄소에 기인한 피크를 나타낸다.¹² HPCTO의 MS 값과 (II) 피크에 대한 (I) 피크의 면적비를 이용하여 평가한²⁵ HPCTOn의 DS값들을 Table 1에 나타냈다. 전보에서¹² 본 실

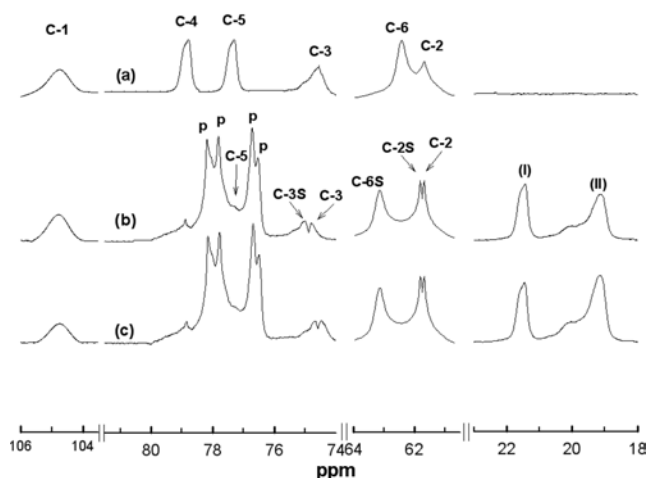


Figure 4. ^{13}C NMR spectra of (a) chitosan; (b) HPCTO1; (c) HPCTO2.

협과 동일한 반응의 온도, 압력 그리고 시간하에서 글루코사민 단위에 대한 NaOH 그리고 프로필렌 옥사이드의 mol비를 각각 0.8~3.24 그리고 20~80으로 조절함에 의해 DS=2.47~2.52 그리고 MS=4.9~7.8의 범위에 있는 HPCTO의 제조가 가능함을 보고하였다. 이러한 사실 및 본 연구결과는 반응의 압력, 온도 그리고 시간을 일정하게 하고 글루코사민 단위에 대한 NaOH와 프로필렌 옥사이드의 mol비만을 조절함에 의해서 HPCTO의 MS와 DS를 광범위하게 조절할 수 있음을 시사한다.

열방성 액정 특성. HPCTO($n=1,2$), $m=0,2,4$ 인 HPCTO1Am 그리고 $m=0,2$ 인 HPCTO2Am은 상온에서 백색의 고체 상태인 반면 $m=7,9$ 인 HPCTO1Am 그리고 $m=4,7,9$ 인 HPCTO2Am은 상온에서 점성이 강한 액체 상의 물질로서 복굴절성을 나타냈다. 모든 시료들은 양방성 액정 상을 형성하였다. 시료들은 가열하여 등방성 액체 상태로 한 후 냉각시킬 경우에 편광현미경에 의해 관찰되는 광학조직들을 Figure 5의 (a)~(o)에 나타냈다. HPCTO1은 약 200~215 °C의 온도범위에서 polygonal 조직(a)를 형성하며 응력에 의해 조직(a)는 planar 조직(b)로 변화하였다. 시료를 서서히 냉각시킬 경우 약 198 °C에서 조직(a)는 고체 상으로 변화하였다. HPCTO1과 달리 HPCTO2는 높은 온도에서는 fingerprint 조직(c)를 형성하는 반면 낮은 온도에서는 focal-conic 조직(d)를 형성하였다. 다른 시료들도 온도에 의존하여 높은 온도에서는 fingerprint((e), (i), (k), (m) 혹은 (o)) 또는 focal-conic((f), (g), (j), (l) 혹은 (n)) 조직을 형성하며 낮은 온도에서는 액정 상이 고체 상(h) 참고)으로 변화하였다. 이러한 사실은 모든 HPCTOn, HPCTO1Am 그리고 HPCTO2Am은 쌍방성 콜레스테릭 상을 형성함을 의미한다.

Figure 6에 HPCTOn, HPCTO1Am 그리고 HPCTO2Am의 DSC 열곡선들을 나타냈다. HPCTO1을 제외한 모든 시료들

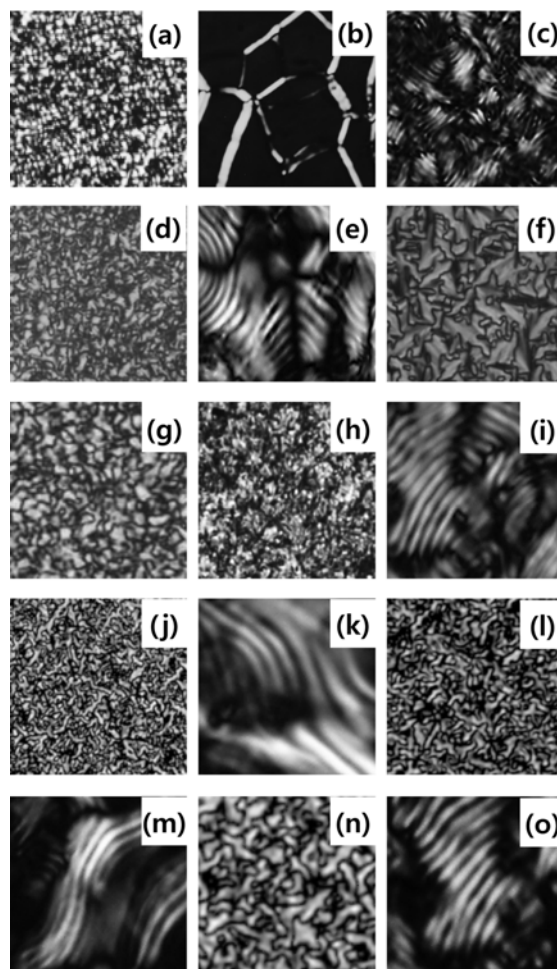


Figure 5. Optical textures observed for HPCTOn and HPCTOnAm on slow cooling from the isotropic state: (a) HPCTO1 at 210 °C (polygonal texture); (b) sheared HPCTO1 at 210 °C (planar texture); (c) HPCTO2 at 170 °C (fingerprint texture); (d) HPCTO2 at 95 °C (focal-conic texture); (e) HPCTO1A0 at 150 °C; (f) HPCTO1A0 at 110 °C; (g) HPCTO1A2 at 80 °C; (h) HPCTO1A2 at 60 °C (solid); (i) HPCTO1A4 at 150 °C; (j) HPCTO1A4 at 130 °C; (k) HPCTO1A9 at 110 °C; (l) HPCTO1A9 at 30 °C; (m) HPCTO2A0 at 130 °C; (n) HPCTO2A4 at 25 °C; (o) HPCTO2A9 at 25 °C.

에 있어서 가열시에는 유리 전이 온도(T_g) 그리고 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이 온도(T_{Ci})로 판단되는 열적 변화가 각각 -5~36 °C 그리고 115~185 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 한편, 상기의 시료들을 냉각시킬 경우에 있어서는 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이 온도(T_{ic}) 그리고 T_g 로서 판단되는 열적 변화가 각각 113~183 그리고 -7~36 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 상기한 시료들과 달리 HPCTO1의 DSC 열곡선 상에는 HPC와¹¹ HPC 유도체들에^{9,11,17} 대해 보고되어 있는 현상과 동일하게 T_g 만이 관찰될 뿐 T_{Ci} 혹은 T_{ic} 로 판단되는 열적 변화가 관찰되지 않았다. 이러한 사실은 주로 HPCTO의 합성 조건에 기인한 DS와 MS의 분포에 의한

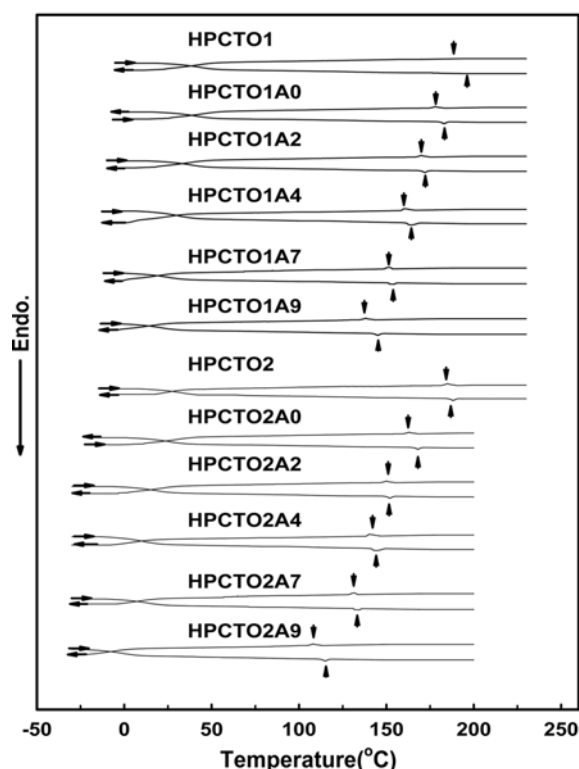


Figure 6. DSC thermograms of HPCTOn, HPCTO1Am, and HPCTO2Am.

액정 상의 규칙성의 저하와 T_{Ci} 혹은 T_{iC} 의 분포로 인하여 상 전이시에 필요한 열량이 감소될 뿐만 아니라 분포되어 나타나는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. DSC 측정결과

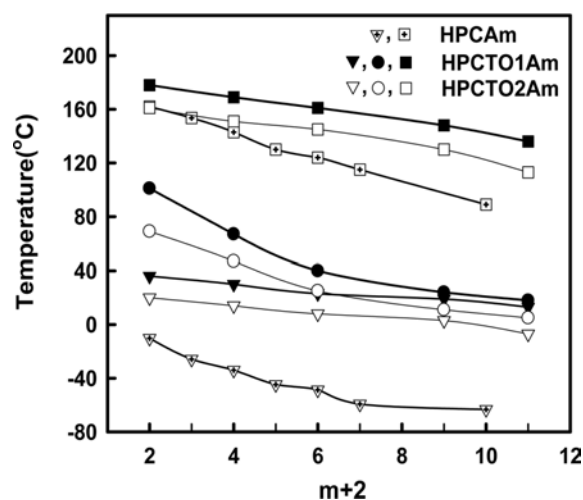


Figure 7. Phase transition of HPCAm,¹⁰ HPCTO1Am, and HPCTO2Am as a function of number of carbon atoms in the aliphatic substituent($m+2$): (■, □, ⊕) cholesteric-to-isotropic phase transition point(T_{Ci}); (▼, ▽, ▹) glass transition point(T_g); (●, ○) cholesteric-to-solid phase transition point(T_s).

는 상기한 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다.

DSC 열곡선과 편광현미경의 관찰에 의해 결정한 HPCTOn, HPCTO1Am 그리고 HPCTO2Am의 전이 온도들과 ΔH 값들을 Table 2에 나타냈다. HPCTO1Am, HPCTO2Am 그리고 HPC(Aldrich사, Mw=10⁵)를 이용하여 합성한 에스터화가 2.59~2.83 범위에 있는 HPCAm($m=0,1\sim5,8$)에¹⁰ 대해 보고된 전이 온도들을 HPCTO 혹은 HPC에 도입된 치환기 중의 탄소수($m+2$)의 함수로서 Figure 7에 함께 나타냈다. HPCTO1

Table 2. Transition Temperatures(°C), Enthalpy Changes(J/g) in Square Brackets, and Average Refractive Index($\bar{n}$) of HPCTOn and HPCTOnAm

Sample code	Heating		Cooling			$\bar{n}$		
	T_g^a	T_{Ci}^b	T_{iC}^c	T_s^d	T_g^a	75 °C	110 °C	130 °C
HPCTO1	41	~220 ^e	~215 ^e	~198	39			
HPCTO2	29	185[1.42]	183[1.39]	~85	27		1.472	1.471
HPCTO1A0	36	180[1.31]	178[1.29]	~101	36		1.473	1.472
HPCTO1A2	32	171[1.53]	169[1.50]	~67	30	1.474	1.472	1.471
HPCTO1A4	26	164[1.72]	161[1.70]	~40	23	1.473	1.471	1.470
HPCTO1A7	20	151[1.98]	148[1.95]	~24	19	1.472	1.470	1.469
HPCTO1A9	15	140[2.12]	136[2.08]	~18	13	1.471	1.469	1.469
HPCTO2A0	22	163[1.30]	161[1.29]	~69	20	1.473	1.471	1.470
HPCTO2A2	15	154[1.47]	151[1.41]	~47	14	1.472	1.470	1.469
HPCTO2A4	10	149[1.63]	145[1.57]	~25	8	1.472	1.470	1.468
HPCTO2A7	6	131[1.85]	130[1.81]	~11	3	1.471	1.469	1.468
HPCTO2A9	-5	115[1.99]	113[1.90]	~5	-7	1.470	1.468	

^aGlass transition point. ^bCholesteric(C)-to-isotropic(I) phase transition point. ^cI-to-C phase transition point. ^dC-to-solid phase transition point determined by polarization microscopy. ^eBy polarization microscopy.

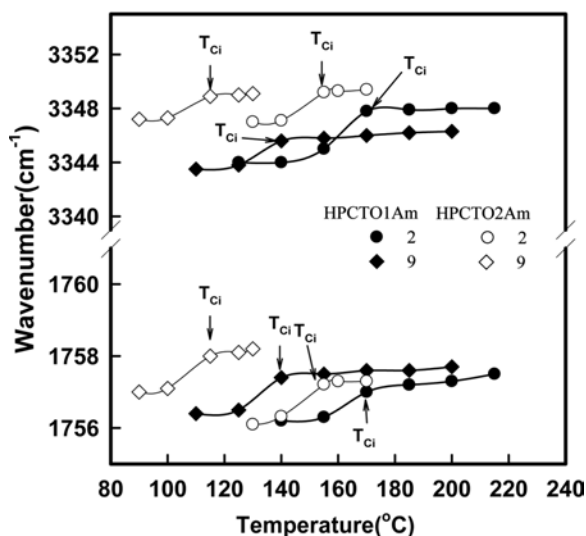


Figure 8. Wavenumbers of the NH and C=O stretching bands in HPCTO1Am(m=2,9) and HPCTO2Am(m=2,9) against temperature.

의 $T_g=41^\circ\text{C}$ 그리고 $T_{ci}\approx 220^\circ\text{C}$ 에 비해 HPCTO1Am의 T_g 와 T_{ci} 는 낮으며 HPCAm이 나타내는 현상과 유사하게 m+2가 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. HPCTO2의 $T_g=29^\circ\text{C}$ 그리고 $T_{ci}=185^\circ\text{C}$ 에 비해 HPCTO2Am의 T_g 와 T_{ci} 는 낮으며 m+2가 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 주로 수소결합력 감소와¹¹ HPCTOn에 도입된 알킬기의 길이의 증가에 의한 결사슬기들의 충전밀도의 감소(자유체적의 증가)에 기인한 주사슬의 가소화(internal plasticization)에 의해 초래되는 것으로 생각된다.^{11,12,17} 한편, m+2가 동일한 경우, HPCTO1Am의 T_g 와 T_{ci} 에 비해 HPCTO2Am의 T_g 와 T_{ci} 가 낮은 사실은 HPCTO의 MS의 증가에 기인한 주사슬의 가소화에 의해 초래되는 반면, HPCTO1Am과 HPCTO2Am의 T_g 와 T_{ci} 가 HPCAm의 T_g 와 T_{ci} 에 비해 높은 경향을 나타내는 사실은 주로 HPCTO 중에 존재하는 NH에 기인한 NH간 및 NH와 C=O간에 작용하는 분자간 혹은 분자내의 수소결합력에 의해 콜레스테릭 상의 열적 안정성은 증가하며 주사슬의 세그먼트 운동이 억제되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{17,24,27} Figure 8에 m=2,9인 HPCTO1Am과 HPCTO2Am의 FTIR 스펙트라에서 관찰되는 NH와 C=O의 평균 흡수띠의 위치를 온도의 함수로서 나타냈다. 그림이 보여주듯이 온도가 T_{ci} 에 도달되면 NH와 C=O의 흡수띠는 높은 진동수 방향으로 이동되는 사실도 상기의 예측을 지지한다. m+2가 동일한 경우, Huang 등에¹⁰ 의해 보고된 HPCAm의 T_g 와 T_{ci} 는 Rusig 등이¹³ Hercules사(Klucel E, Mw=1.2×10⁵)의 HPC를 이용하여 합성한 에스테르화도가 2.7~2.85 범위에 있는 HPCAm의 T_g 와 T_{ci} 에 비해 다소 틀리는 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 HPCAm의 합성시에 사용한 HPC의 MS와 DS 및 HPCAm의 에스테르화도의 차이에 의해 초래되

는 것으로 생각된다.¹¹ 따라서 HPCTOnAm과 HPCAm이 나타내는 전이 온도들의 차이에 대한 명확한 해답을 얻기 위하여는 분자 특성이 동일한 HPCTO와 HPC를 이용하여 치환기의 화학구조와 치환도를 조절하여 얻은 시료들을 이용하여 전이 온도들에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

HPCTO1Am 그리고 HPCTO2Am이 T_{ci} 에서 나타내는 ΔH 값들(Table 2)을 이용하여 평가되는 T_{ci} 에서의 엔트로피 변화(ΔS)는 각각 2.07~5.60 그리고 2.69~6.31 J/K·mol-glucosamine unit의 범위에 있으며 m이 증가함에 따라 ΔS 는 증가하는 경향을 나타낸다. 한편, m이 동일한 경우, HPCTO2Am이 HPCTO1Am에 비해 ΔS 에는 큰 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 HPC¹¹ 그리고 HPCTO가¹² T_{ci} 에서 나타내는 ΔS 는 MS가 증가함에 따라 증가하는 현상과 유사하며 키토산에 도입된 치환기의 길이가 증가함에 따라 치환기가 환골격의 억압으로부터 벗어나 콜레스테릭 상에서의 분자배열의 질서도가 증가함을 시사한다.

λ_m 의 온도의존성. HPCTO1의 T_{ci} 는 대단히 높으므로(Table 1) HPCTO1의 UV-Vis 반사스펙트럼을 온도의 함수로서 얻을 수 없었다. HPCTO1을 제외한 시료들을 T_{ci} 이상의 온도로부터 냉각시키며 온도의 함수로서 얻은 UV-Vis 스펙트라의 예로서 HPCTO2, HPCTO1A2, HPCTO1A9 그리고 HPCTO2A9의 경우를 Figure 9에 나타냈다. 그림이 보여주듯이, UV-Vis 스펙트럼의 최대의 반사파장은 온도가 상승함에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 다른 시료들도 동일한 현상을 나타냈다. 우측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성하는 HPC와¹¹ HPCTOn 혹은 HPCTOnAm의 혼합물은 상분리 현상을 나타내지 않았다. 이러한 사실은 본 연구에서 합성한 모든 유도체들은 우측방향의 나선 구조를 지닌 콜레스테릭 상들을 형성함을 의미한다.

UV-Vis 스펙트럼의 최대의 반사파장에 의해 결정된 HPCTO2, HPCTO1Am 그리고 HPCTO2Am의 λ_m 그리고 λ_m 의 역수(λ_m^{-1})의 온도의존성을 각각 Figure 10의 (a) 그리고 (b)에 나타냈다. 비교를 위하여 HPCAm(m=0,1,2)에¹³ 대해 보고된 λ_m 과 λ_m^{-1} 의 온도의존성을 Figure 10에 함께 나타냈다. 다양한 비메소젠기를 도입시켜 얻은 HPC 유도체들에 대해 보고되어 있는 바와 같이¹⁷ 모든 시료들의 λ_m^{-1} 과 온도간에는 직선관계가 성립한다. 그러나 시료들이 나타내는 온도상승에 의한 λ_m^{-1} 의 감소율은 판이한 현상을 나타낸다(Ogura 등은²⁰ 아세톡시프로필 키토산이 polygonal 조직을 형성하는 사실로부터 아세톡시프로필 키토산이 스멕틱 혹은 콜레스테릭 상을 형성하는 것으로 보고하였다. 이들의 연구에는 HPCTO의 DS와 MS가 기술되어 있지 않을 뿐만 아니라 아세톡시프로필 키토산의 에스테르화도와 UV-Vis 반사스펙트럼도 검토되어 있지 않다. 따라서 Ogura 등의 연구결과와 HPCTOnA0(n=1,2)의 액정 특성을 정량적으로 비교할 수 없다.)

콜레스테릭 상의 평균 굴절률($\bar{n}$), 콜레스테릭 피치(p) 그

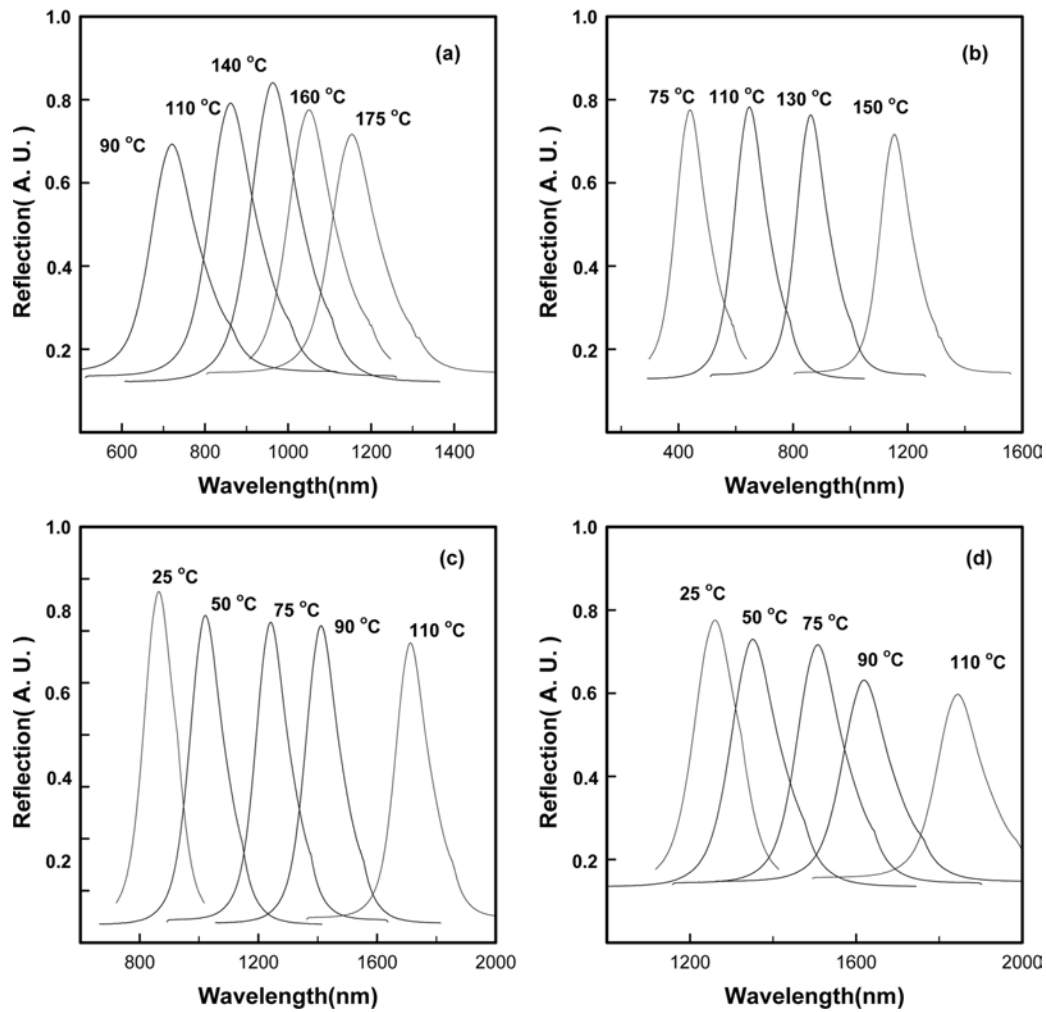


Figure 9. Selective light-reflection spectra of (a) HPCTO2; (b) HPCTO1A2; and (c) HPCTO1A9; (d) HPCTO2A9 at different temperatures.

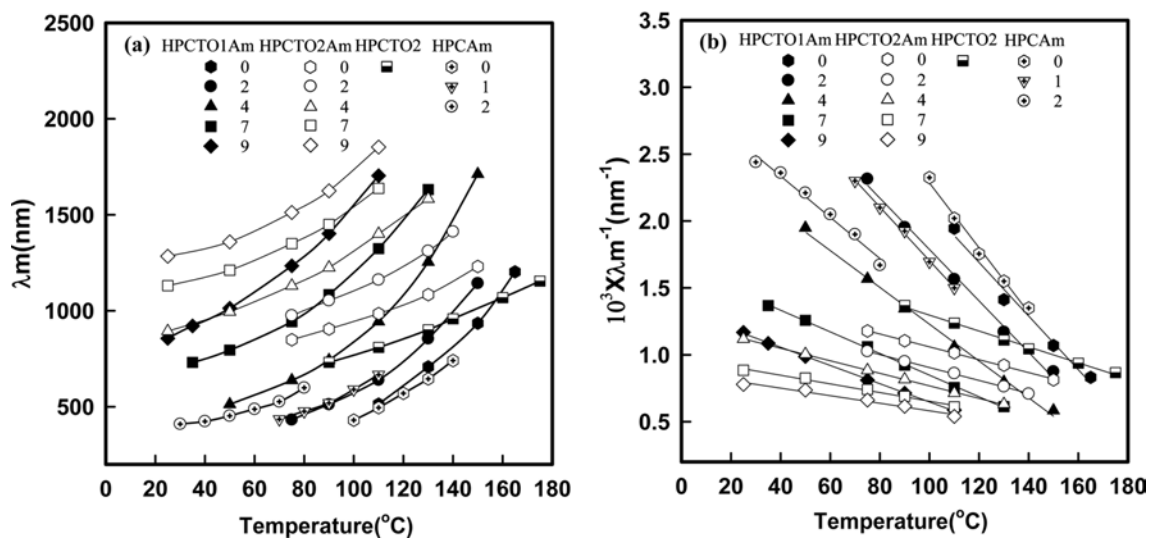


Figure 10. (a) Temperature dependence of the optical pitch (λ_m) of HPCTO2, HPCAm,¹³ HPCTO1Am, and HPCTO2Am; (b) temperature dependence of the inverse optical pitch (λ_m^{-1}) of HPCTO2, HPCAm,¹³ HPCTO1Am, and HPCTO2Am.

리고 λ_m 간에는 $\lambda_m = \bar{n}p$ 의 관계가 성립한다.²⁸ 한편, pseudonematic 층간의 거리(d)와 층간의 비틀림각(q) 그리고 p 간에는 $p = 2\pi d/q$ 의 관계가 성립한다. $\bar{n}$, d 그리고 q 는 온도에 의존하며 이들의 온도 의존성은 콜레스테릭 상을 형성하는 물질의 종류에 의존한다. 시료들이 콜레스테릭 상에서 고체 상으로의 전이 온도(T_s)와 T_{ic} 의 범위에서 나타내는 $\bar{n}$ 의 온도 의존성을 검토한 예로서 HPCTO2, HPCTO1Am 그리고 HPCTO2Am을 이용하여 75, 110 그리고 130 °C에서 측정한 $\bar{n}$ 값들을 Table 2에 나타냈다. HPC 유도체들에^{8,10,17} 보고되어 있는 바

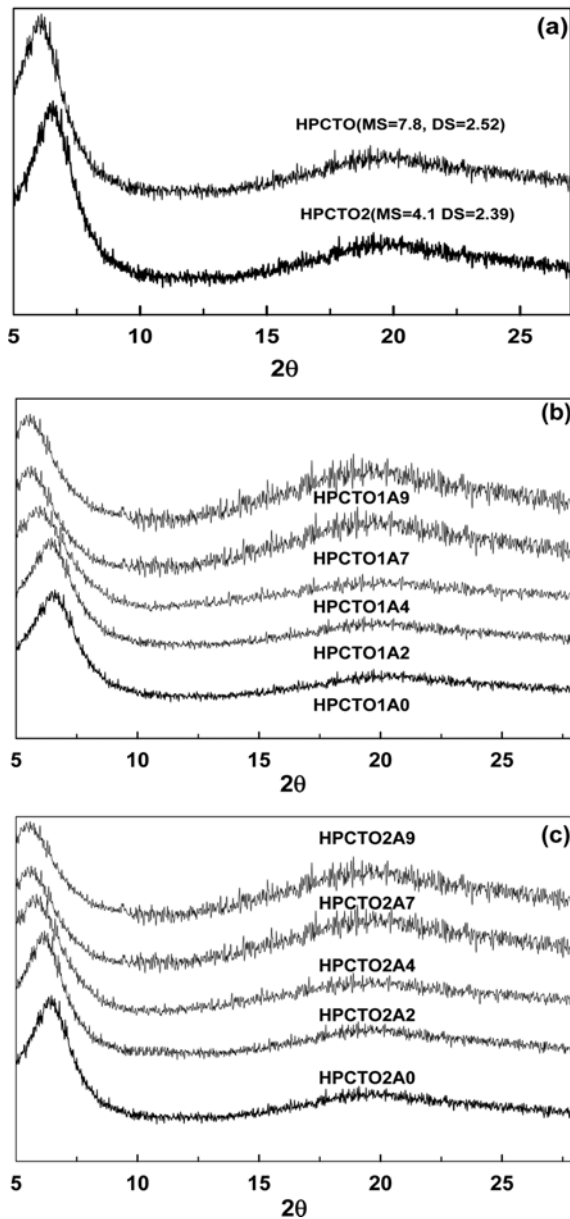


Figure 11. X-ray diffraction patterns of (a) HPCTO2 and HPCTO(MS=7.8, DS=2.52); (b) HPCTO1Am; (c) HPCTO2Am at 110 °C.

와 같이 모든 유도체들의 $\bar{n}$ 값은 분자의 화학구조와 온도에 민감하게 의존하지 않으며 약 1.5로 거의 일정한 경향을 나타낸다. HPCTO2, 전보와¹² 동일한 방법에 의해 합성한 MS=7.8 그리고 DS=2.52인 HPCTO, HPCTO1Am 그리고 HPCTO2Am을 이용하여 110 °C에서 측정하여 얻은 X-선 회절분석 결과를 Figure 11에 나타냈다. 20° 부근에서 넓게 분포되어 나타나는 피크는 무정형 상태에 있는 인접한 키토산 사슬들의 평균 거리에 관련된 피크를 나타낸다.^{20,29,30} 한편, 5~7° 부근의 피크들은 인접한 pseudonematic 층간의 평균거리(d)에 관련된 피크를 나타낸다.^{8,10,20,21,31,32} d 의 온도 의존성을 검토한 예로서 HPCTO2, HPCTO(MS=7.8, DS=2.52), HPCTO1Am(m=0,4,9) 그리고 HPCTO2Am(m=0,2,4,7,9)의 경우를 Figure 12에 나타냈다. 그림이 보여주듯이, HPCTO의 온도상승에 의한 d 의 증가율은 MS가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 한편, HPCTO1Am과 HPCTO2Am의 온도상승에 의한 d 의 증가율은 HPCTO에 도입된 치환기의 탄소수가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 그러나 Figure 12의 기울기에 의해 평가되는 시료들의 열팽창계수($d\bar{n}/dT$)는 약 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 로서 대단히 작으며 트리-O-(β -페톡시에톡시)에틸 셀룰로오스,³³ 폴리(콜레스테릴- ω -메타크릴로일옥시테카노에이트)³⁴ 그리고 γ -벤질 L-글루타메이트와 도데실 L-글루타메이트의 공중합체에^{35,36} 대해 보고된 값과 거의 유사하다. 에스터화도가 3인 아세톡시프로필 셀룰로오스³⁷ 그리고 에스터화도가 2.8인 부톡시프로필 셀룰로오스가¹³ 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 증가율은 중합도가 약 100 이상이 되면 거의 일정하게 되는 경향을 나타낸다. HPCTOn의 중합도는 100 이상인 사실(Table 1) 및 상술한 바와 같이 HPCTOn, HPCTO1Am 그리고 HPCTO2Am의 $\bar{n}$ 값들은 약

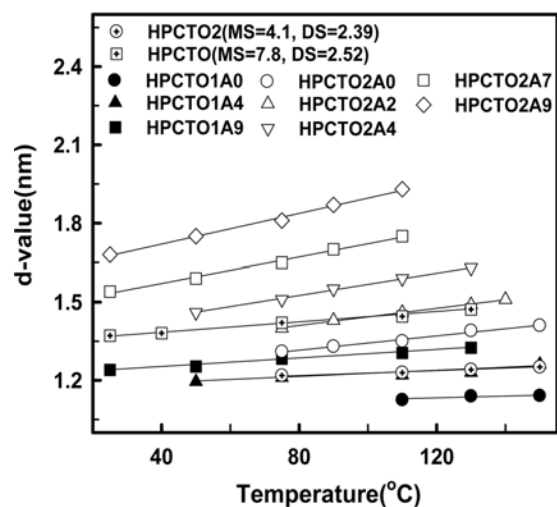


Figure 12. Variation of d -value with temperature for HPCTO2, HPCTO(MS=7.8, DS=2.52), HPCTO1Am(m=0,4,9), and HPCTO2Am(m=0,2,4,7,9).

1.5로 거의 일정하며 열팽창에 의한 d 의 증가율은 대단히 작은 사실을 고려할 때, HPCAm, HPCTO2, HPCTO1Am 그리고 HPCTO2Am의 온도상승에 의한 λ_m 의 증가율(Figure 10)이 판이한 사실은 주로 온도상승에 의한 분자들의 입체형태(conformation)의 변화에 기인한 psuedonematic 층에 존재하는 셀룰로오스 혹은 키토산 사슬간의 상호작용에 의해 초래되는 q 의 감소율의 차이로부터 초래되는 것으로 생각된다.

HPCTO2와 MS=7.8 그리고 DS=2.52인 HPCTO가 110 °C에서 나타내는 MS의 증가에 따른 d 의 변화와 HPCTO1Am과 HPCTO2Am이 75 혹은 110 °C에서 나타내는 $m+2$ 의 증가에 따른 d 의 변화를 Figure 13(a)에 나타냈다. HPCTO들의 경우, MS가 1이 증가함에 따라 키토산에 도입된 치환기(히드록시프로필기) 중의 탄소수는 3이 증가하는 사실(Figure 1)을 고려할 때, HPCTO들이 110 °C에서 나타내는 d 는 키토산에 도입된 치환기 중의 탄소수가 1개 증가함에 따라 약 0.02 nm가 증가한다. 한편, HPCTO1Am 그리고 HPCTO2Am이 75 °C에서 나타내는 d 는 지방족 치환기 중의 탄소수가 1개 증가함에 따라 각각 약 0.02 그리고 약 0.06 nm가 증가한다. 상술한 바와 같이 열팽창에 의한 d 의 증가율은 대단히 작은 사실을 고려할 때, HPCTO와 HPCTO1Am이 나타내는 치환기 중의 탄소수 1개의 증가에 의한 d 의 증가가 거의 같은 사실은 HPCTO 중에 존재하는 NH기간 혹은 NH와 OH 기들간에 작용하는 수소결합력과¹² HPCTO1Am 중에 존재하는 NH기간 혹은 NH와 C=O기들간의 수소결합력의^{24,27} 차이 및 키토산에 도입된 치환기의 화학구조의 차이, 즉 히드록시프로필기의 분기구조(Figure 1)와 지방족 치환기의 선상구조의 차이에 의해 초래되는 결사슬기들의 충전구조의 차이¹³에 의해 초래되는 것으로 생각된다. 한편, HPCTO2Am이 HPCTO1Am에 비해 동일한 온도에서 나타내는 지방족 치환기 중의 탄소수 1개의 증가에 의한 d 의 증가가 약 3배가 큰 사실은 HPCTO의 MS의 증가에 의해 d 가 증가하는 반면, 결사슬기들의 충전 밀도의 감소에 의해 d 가 감소하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 시판품의 HPC를 이용하여 합성한 에스터화도가 약 2.1~2.9 범위에 있는 HPCAm이 상온에서 나타내는 d 는 지방족 중의 탄소수가 1개 증가함에 따라 약 0.07~0.09 nm가 증가하는 것으로 보고되어 있다.^{9,10,38} 이들의 연구에서 검토한 HPCAm의 에스터화도와 HPCTOnAm의 에스터화도가 다를 뿐만 아니라 이들의 연구에는 HPCAm의 합성시에 이용된 HPC의 MS와 DS가 기술되어 있지 않다. 따라서 HPCAm과 HPCTOnAm이 동일한 온도에서 나타내는 d 의 차이를 분자구조와 관련지어 이해하기 위하여는 MS와 DS가 조절된 HPC와 HPCTO 및 이들을 이용하여 치환기의 화학구조, 결합양식 그리고 치환도를 달리하여 얻은 유도체들을 이용하여 d 의 온도의존성에 대한 체계적인 검토가 요구된다.

상술한 바와 같이 콜레스테릭 상을 형성하는 물질의 $\bar{n}$, d

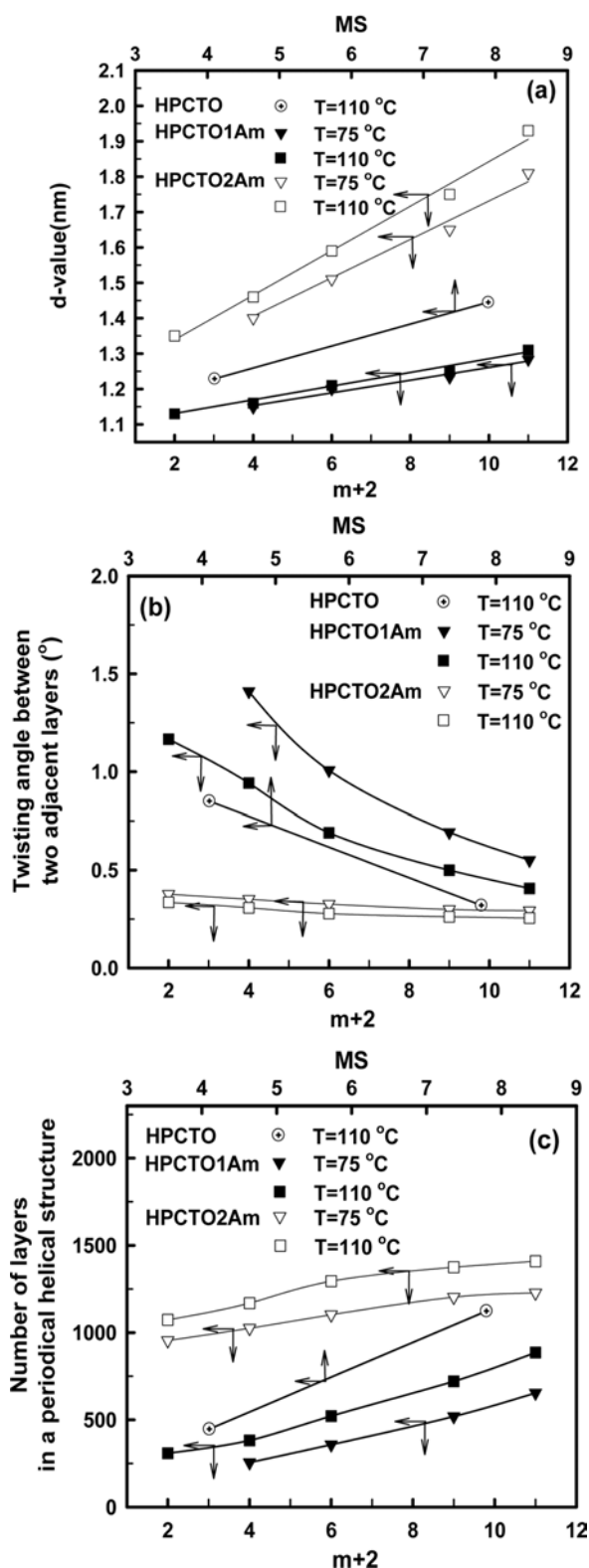


Figure 13. (a) d -Value; (b) the twist angle between two adjacent layers; (c) number of layers in a periodical helical structure as a function of total carbon atoms in the aliphatic substituent($m+2$) and MS for HPCTOnAm and HPCTOs.

그리고 λ_m 이 온도의 함수로서 주어진 경우, 콜레스테릭 물질이 나타내는 q , 나선구조의 주기, 즉 $1p$ 를 구성하고 있는 pseudonematic 층들의 수(p/d)를 온도의 함수로써 구할 수 있다. 시료들이 나타내는 q 와 p/d 의 온도의존성을 검토한 예로써 HPCTO2가 110 °C에서 나타내는 $\bar{n}$, d 그리고 λ_m (Figure 10) 값들 그리고 HPCTO(MS=7.8, DS=2.52)가 110 °C에서 나타내는 $\bar{n}$ =1.470, d =1.445 nm 그리고 λ_m =2387 nm¹² 값들에 의해 평가되는 q 그리고 p/d 값들을 MS의 함수로써 각각 Figure 13의 (b) 그리고 (c)에 나타냈다. 한편, HPCTO1Am과 HPCTO2Am이 75 °C 혹은 110 °C에서 나타내는 $\bar{n}$, d 그리고 λ_m (Figure 10) 값들에 의해 평가되는 q 그리고 p/d 값들을 $m+2$ 의 함수로써 각각 Figure 13의 (b) 그리고 (c)에 함께 나타냈다. Figure 13(b)가 보여주듯이, HPCTO의 q 는 MS가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 현상과 유사하게 HPCTOnAm의 q 는 $m+2$ 가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 그러나 HPCTO들과 $m+2$ 가 동일한 HPCTOnAm이 나타내는 q 는 HPCTO1Am(75 °C)>HPCTO1Am(110 °C)>HPCTO(110 °C)>HPCTO2Am(75 °C)>HPCTO2Am(110 °C)의 순으로 큰 경향을 나타낸다. 따라서 HPCTO들과 HPCTOnAm이 75 °C 혹은 110 °C에서 $1p$ 를 구성하고 있는 pseudonematic 층들의 수가 현저한 차이를 나타내는 사실(Figure 13(c))은 주로 시료들의 q 값의 차이에 의해 초래되는 것이라 할 수 있다. 에스터화도가 약 2.8인 HPCAm이 상온에서 나타내는 지방족 치환기의 탄소수가 1개 증가에 의한 q 의 평균 감소율은 약 0.27°로 보고되어 있다.¹⁰ 이러한 사실과 판이하게 HPCTO1Am이 75 °C와 110 °C에서 나타내는 지방족 치환기의 탄소수 1개 증가에 의한 q 의 평균 감소율은 각각 0.12° 그리고 0.08°인 반면, HPCTO2Am이 75 °C 그리고 110 °C에서 나타내는 지방족 치환기의 탄소수 1개 증가에 의한 q 의 평균 감소율은 각각 약 0.009° 그리고 0.008°로 대단히 작은 경향을 나타낸다. 이러한 사실을 고려할 때, HPCTOnAm과 HPCAm이 동일한 온도에서 나타내는 λ_m 의 차이는 주로 동일한 온도에서 나타내는 q 값들의 차이에 의해 초래되는 것이라 할 수 있다.

결 론

알칼리 키토산을 일정한 반응압력하에 글루코사민 단위당에 존재하는 OH와 NH의 mol수에 대한 NaOH와 프로필렌 옥사이드의 mol수를 달리하여 프로필렌 옥사이드와 반응시켜 O-와 N- 위치에 히드록시프로필기가 도입된 DS 그리고 MS가 각각 2.15~2.39 그리고 2.9~4.1 범위에 있는 2종류의 HPCTO들을 합성하였다. 또한 HPCTO들을 alkanolic acid chloride와 반응시켜 에스터화도가 3으로 판단되는 10종류의 HPCTOA들을 합성하였다. HPCTO들 그리고 HPCTOA들의 열발성 액정 및 광학 특성을 검토하여 다음과 같은 사실들을 알아냈다.

1. HPCTO들의 유리 그리고 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이 온도들은 MS가 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타냈다. 한편, MS가 동일할 경우, HPCTO에 비해 HPCTOA의 유리 그리고 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이 온도들은 낮으며 HPCTO에 도입된 지방족 치환기의 길이가 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타냈다.

2. HPCTOA들은 상온에서 약 160 °C의 온도범위에서 광학 피치가 약 400~1800 nm의 광범위한 파장영역에 존재하는 콜레스테릭 상을 형성하였다. 이것이 HPCTO 유도체들을 이용하여 광학피치를 광범위하게 조절할 수 있다고 하는 최초의 보고이다.

3. HPCTO와 동일하게 HPCTOA들의 광학피치는 온도가 상승함에 따라 증가하였다. 그러나 HPCTO에 비해 HPCTOA가 나타내는 온도상승에 의한 광학피치의 증가율은 판이하며 HPCTO에 도입된 지방족 치환기의 길이가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 한편, HPCTO에 도입된 지방족 치환기의 길이가 동일할 경우, HPCTOA들이 나타내는 온도상승에 의한 광학피치의 증가율은 HPCTO의 MS가 증가하면 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 사실들은 온도상승에 의한 키토산 사슬들간의 chiral 상호작용력에 의해 지배되는 나선의 비틀림력의 감소율은 MS 혹은 HPCTO에 도입된 지방족 치환기의 길이가 증가함에 따라 감소함을 의미한다.

4. HPCTOA들이 나타내는 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이 온도와 온도상승에 의한 광학피치의 증가율은 HPC의 지방산 에스터들에 대해 보고된 결과들에 비해 현저히 달랐다. 이러한 사실은 MS의 차이와 HPCTOA에 존재하는 이차아미노기 혹은 이차아미노기와 카보닐기간에 작용하는 분자내 혹은 분자간의 수소결합력과 이로 인한 온도상승에 의한 HPCTOA의 입체형태의 변화가 HPC의 지방산 에스터들의 경우에 비해 판이한 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 경기도 지역협력센터(과제번호 2013-B05)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. N. Katsonis, E. Lacaze, and A. Ferrarini, *J. Mater. Chem.*, **22**, 7088 (2012).
2. M. Muller and R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2055 (2000).
3. V. Shibaev, A. Borovsky, and N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729 (2003).
4. S. Kurihara, "Phototuning of Helical Structure of Cholesteric Liquid Crystals", in *Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals*, Y. Zhao and T. Ikeda, Editors, Wiley Interscience, Chap 10, p 329 (2009).
5. S. Furumi and N. Tamaoki, *Adv. Mater.*, **22**, 886 (2010).

6. W. Hu, H. Zhao, L. Song, Z. Yang, H. Cao, Z. Cheng, Q. Liu, and H. Yang, *Adv. Mater.*, **22**, 468 (2010).
7. P. Zugenmair, "Cellulose 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).
8. H. Hou, A. Reuning, J. H. Wendorff, and A. Greiner, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2050 (2000).
9. E. Arici, A. Greiner, H. Hou, A. Reuning, and J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2083 (2000).
10. B. Huang, J. J. Ge, Y. Li, and H. Hou, *Polymer*, **48**, 264 (2007).
11. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **33**, 254 (2009).
12. H.-G. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **36**, 380 (2012).
13. 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).
14. T. A. Yamagishi, F. Guittard, M. H. Godinho, A. F. Martins, A. Cambon, and P. Sixou, *Polym. Bull.*, **32**, 47 (1994).
15. T. A. Yamagishi and P. Sixou, *Polymer*, **36**, 2315 (1995).
16. F. Guittard, T. Yamagishi, A. Cambon, and P. Sixou, *Macromolecules*, **27**, 6988 (1994).
17. S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer(Korea)*, **25**, 279 (2001).
18. V. P. Shibaev, "Combed-Shaped Liquid-Crystal Polymers", in *Liquid-Crystal Polymers*, N. A. Plate, Editor, Plenum Press, New York, Chap 6, p 193 (1993).
19. R. Zentel, "Combined Liquid Crystalline Main-Chain/Side-Chain Polymers", 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 3, p 52 (1998).
20. K. Ogura, T. Kanamoto, T. Sannan, K. Tanaka, and Y. Iwakura, "Liquid Crystal Phases Based on Chitosan and Its Derivatives", in *Chitin and Chitosan, Proc. Int. Conference on Chitin and Chitosan*, Japan, p 39 (1982).
21. L. Wang and Y. Huang, *Macromolecules*, **37**, 303 (2004).
22. Y.-D. Ma and K.-H. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 418 (2000).
23. H.-G. Kim, S.-Y. Jeong, S.-Y. Yang, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **36**, 76 (2012).
24. M. Sugiura, M. Minoda, T. Fukuda, T. Miyamoto, and J. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1939 (1992).
25. K. Kimura, T. Shigemura, M. Kubo, and Y. Maru, *Macromol. Chem.*, **186**, 61 (1985).
26. S. Tokura, J. Yoshida, N. Nishi, and T. Hiraoki, *Polym. J.*, **14**, 527 (1982).
27. T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995).
28. S. Chandrasekhar, "Cholesteric Liquid Crystals", in *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, Chap 4, p 213 (1992).
29. R. Nirmala, B. W. Il, R. Navamathavan, M. H. El-Newehy, and H. Y. Kim, *Macromol. Res.*, **19**, 345 (2011).
30. V. A. Rana, A. K. Pandey, R. P. Singh, B. Kumar, S. Mishra, and C.-S. Ha, *Macromol. Res.*, **18**, 713 (2010).
31. T. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1979 (1994).
32. W. P. Pawlowski and R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **25**, 2293 (1987).
33. T. Yamagishi, Ph. D. Dissertation, Kyoto University (1989).
34. V. P. Shibaev, Ya. S. Freidzon, and G. S. Kostromin, "Molecular Architecture and Structure of Thermotropic Liquid Crystal Polymers with Mesogenic Side Groups", in *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*, V. P. Shibaev and L. Lam, Editors, Springer-Verlag, New York, Chap 3, p 77 (1994).
35. J. Watanabe, M. Goto, and T. Nagase, *Macromolecules*, **20**, 298 (1987).
36. J. Watanabe and T. Nagase, *Macromolecules*, **21**, 171 (1988).
37. G. V. Levins and P. Sixou, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **24**, 2779 (1986).
38. V. P. Shibayev and I. V. Yekayeva, *Vyscomol. Soyed.*, **A39**, 2647 (1987).