

## 히드록시프로필 키틴의 합성과 액정형성

김 선 정 · 이 영 무

한양대학교 공과대학 공업화학과  
(1992년 6월 15일 접수, 1992년 7월 16일 채택)

### Synthesis of Hydroxypropyl Chitin and its Liquid Crystalline Character

Seon Jeong Kim and Young Moo Lee

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering,  
Hanyang University, Seoul 133-791, Korea  
(Received June 15, 1992, Accepted July 16, 1992)

**요 약:** 키틴에 산화프로필렌을 반응시켜 키틴의 수산기에 히드록시프로필기가 치환된 히드록시프로필 키틴(HPCH)을 합성하였다. 여러가지 유기 용매중에서 키틴과 그 유도체의 용해성 시험에서 HPCH가 키틴보다 용해성이 향상되었으며 포름산에서 가장 좋은 용해성을 나타내었다. 포름산을 용매로 HPCH용액을 제조하여 농도를 변화시키면서 편광현미경으로 관찰한 결과 30 wt% 이상의 농도에서 지문형태의 복굴절 현상이 나타났으며, 열분석기(DSC)의 분석에서 열적 특성피크는 관찰되지 않아서 HPCH는 콜레스테릭 구조를 갖는 유방성 액정임을 확인할 수 있었다.

**Abstract:** Hydroxypropyl chitin (HPCH) was prepared by reacting chitin with propylene oxide. HPCH showed the improved solubility in several organic solvents compared with chitin. It showed the remarkable solubility in formic acid. Form the results of polarized microscopic observatoin of HPCH solution in formic acid, finger-print pattern was observed in concentrations over 30 wt% solution. Since no typical thermogram was observed in DSC scan, the HPCH showed a lyotropic cholestric liquid crystallinity.

#### 1. 서 론

키틴은 지상에서 셀룰로오스 다음으로 풍부한 유기 물질로서 대부분 진균류, 곤충 그리고 계나 새우등의 갑각류의 껍질에 존재한다[1, 2]. 화학구조상으로 볼 때 이것은 글루코오스 단위의 C2위치에 아세틸 아미노기가 존재하며 셀룰로오스와 유사한 다당류 구조를 이루고 있지만, 서로 다른 물리적 화학적 성질을 지니고 있다[3-5].

자원으로서의 산업적 이용가능성을 살펴 볼 때, 셀룰로오스는 그 자체, 또는 많은 에스테르나 에테르 형태의 유도체들을 제조하여 학문적으로 그 성질을

고찰하고 응용에 대하여 보고되고 있다[6-12]. 키틴은 구조상 강한 미셀구조의 아세틸 아미노기 사이에서 수소결합을 이루므로 인하여 낮은 용해성과 반응성을 지니므로 응용성이 매우 제한되고 있다. 따라서 키틴의 용해성을 증가시키고 반응성을 향상시키기 위하여 사슬에 기능성 작용기나 사슬길이를 도입시키는 화학적 방법과 여러 가지 물리적 방법이 시도되고 있다[1, 2, 13, 14].

본 연구에서는 셀룰로오스 유도체들 중에서 다른 치환체보다 비교적 치환도가 높은 히드록시기를 이용하여 키틴에 산화 프로필렌을 반응시켜 히드록시프로필 키틴을 제조하고, 합성한 유도체의 용해성을 순수

한 키틴과 비교하며 셀룰로오스와 같은 주쇄를 갖고 그 유사성을 고려하여 편광현미경, 열분석기, 그리고 동적 점도계 등을 사용하여 액정형성 가능성에 관하여 고찰하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

키틴(일본 Tokyo Kasei Co.)은 roll-mill을 사용하여 60-80 mesh의 입자형태로 만든 다음 60°C에서 24시간 동안 감압하에서 건조하여 사용하였다[15]. 산화프로필렌(일본 Yakuri Pure Chemicals Co.)은 특급 시약을 사용하였으며, 나머지 시약들은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

### 2.2. 히드록시프로필 키틴(HPCH)의 합성[16, 17]

삼구 플라스크(500ml)에서 키틴 3g, 산화 프로필렌 38ml, 그리고 증류수 5ml을 넣고 환류 냉각장치와 얼음 증탕을 한 다음 자석 교반기를 사용하여 교반시켰다. 50% NaOH 2ml을 약 30분 동안 적하하면서 계속 교반시켰다. 위 상태로 약 1시간 동안 교반한 후에 반응 혼합물의 온도를 36°C로 유지시켜 6시간 동안 교반시켰다. 이때 산화 프로필렌이 증발되는 것을 최대한 억제시키기 위하여 환류냉각기를 이용하여 냉각수를 환류하였다.

반응 생성물을 뜨거운 증류수(85-95°C)에 침적시키고 pH=7로 조절한 다음 증류수와 아세톤으로 생성물을 수 회 세척하여 미반응물이나 불순물 등을 제거하였다. 합성한 HPCH를 여과하여 60°C의 진공 오븐에서 48시간 동안 건조하였다.

### 2.3. 분석

Leitz-Ortholux 편광현미경(laborlux 12pol)으로 99% 포름산을 사용하여 각각의 농도 별로 제조한 HPCH용액의 상전이를 관찰하였으며 상온에서 부터 온도 가열판을 이용하여 승온 온도를 5°C/min로 하여 승온하면서 관찰하였다[18].

합성한 키틴 유도체의 히드록시프로필기의 반응 정도를 알아보기 위하여 FT-IR spectrometer(Nicolet Model 5DX)를 이용하여 KBr을 넣은 시편을 제조해서 분석하였고 원소 분석(Carlo Erba Model 1108)은 연소 온도 1000°C와 헬륨 가스 유속 100ml/min에서 측정하였다[19, 20].

X-ray 회절분석기(Rigaku Denki, RAD-C)는 측정 조건을 50KV, 180mA에서 Ni필터 Cu-K $\alpha$ 선을 사용하여 순수한 키틴과 그 유도체의 결정성을 비교하였으며 편광현미경과 함께 합성 유도체의 액정 형성을 관찰하기 위하여 열분석기(DSC, Dupont 910)와 동적 점도계(Brookfield Model DV-1)를 사용하였다[22, 23]. DSC는 승온 속도 10°C/min와 질소 가스 유속 50ml/min으로 분석하였으며 동적 점도계는 전단 속도를 변화시키면서 각각의 농도에 따른 점성의 거동을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

합성한 HPCH의 이상적인 반응경로와 그 구조의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

산화 프로필렌은 키틴의 히드록시기와 반응하거나 이미 반응된 히드록시프로필 치환체에 반응한다. 그리고 반응단위 구조 내에서 화학적 입체장애로 인하여 1차 수산기가 2차수산기에 비하여 반응성이 좋으므로 C3위치보다 C6위치에 더 많은 치환 반응이 일어날 것으로 생각된다.

키틴 구조 내의 히드록시프로필기의 치환도, 즉 글루코오스 단위마다 치환된 평균 히드록시프로필기는 원소 분석과 FT-IR spectrometer를 이용하여 분석하였다. Table 1에 나타낸 순수한 키틴과 HPCH의 원소분석 실험치와 이론치의 결과를 각각 나타냈으며 HPCH의 치환도는 0.82였다.

FT-IR spectra를 Fig. 2에 나타내었는데 키틴의 경우 1620 cm<sup>-1</sup>와 1660 cm<sup>-1</sup>에서 특성피크가 나타나는

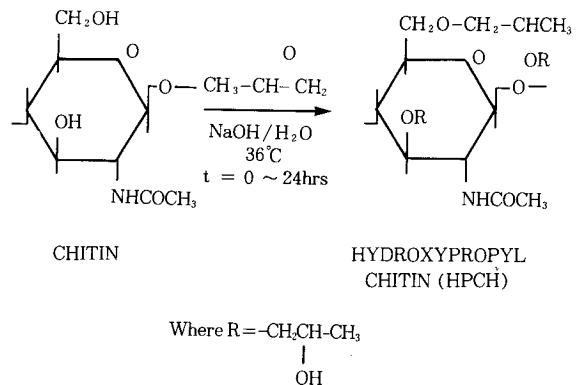


Fig. 1. Schematics of the synthesis of hydroxypropyl chitin.

Table 1. Elemental Analysis of Chitin and Hydroxypropyl Chitin

Sample	C(%)		H(%)		N(%)		Degree of Substitution
	calc.	obsd.	calc.	obsd.	calc.	obsd.	
Chitin	45.28	43.10	6.65	6.34	6.60	6.38	-
HPCH	50.85	48.96	7.90	6.70	4.41	5.70	0.82

\*Degree of substitution was calculated on the assumption that 0.5ml H<sub>2</sub>O was included per each N-acetylglucosamine unit.

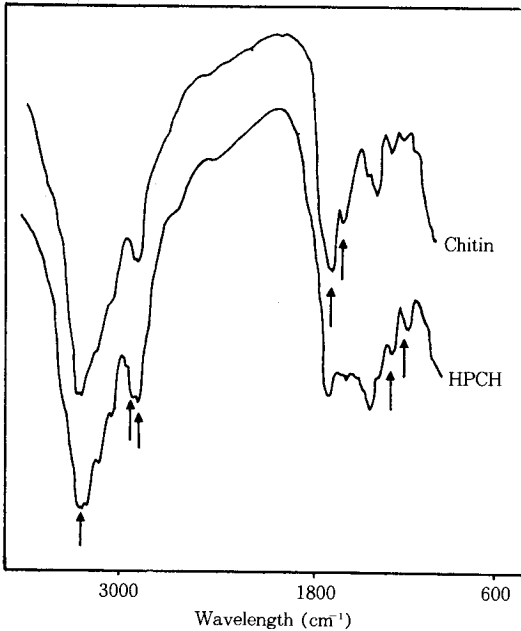


Fig. 2. FT-IR spectra of chitin and HPCH.

것으로 보아 α-구조의 키틴임을 알수 있으며 β-구조인 경우는 1660 cm<sup>-1</sup>에서만 특성피크가 나타난다 [2]. 키틴에 히드록시프로필기를 도입시킴에 따라 지방족 메틸기에 기인한 2950 cm<sup>-1</sup>와 메틸 에테르기의 2835 cm<sup>-1</sup>에서 피크가 새로이 나타나며 1013cm<sup>-1</sup>의 C6 위치의 일차 알코올이 1120 cm<sup>-1</sup>의 C3 위치의 이차 알코올보다 특성피크 강도가 약간 증가함을 알 수 있었다.

키틴과 HPCH의 유기 용매에 대한 용해정도를 조사하기 위하여 일반적으로 많이 이용되는 약염기, 약산, 그리고 강산 용매를 사용하여 2wt% 용액을 제

Table 2. Solubility of Chitin and Hydroxypropyl Chitin Measured at Room Temperature after Three Days

Solvents	Chitin	HPCH
N-Methyl-2-Pyrrolidinone	I	I
Dimethylacetamide	I	W
Acetic Acid	I	W
Formic Acid	W	S
HCl	W	-

I : insoluble, W : swelling, S : soluble.

조하여 상온에서 3일 동안 시험관에서 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다. 강산의 경우 키틴구조 상에 강한 미셀 구조의 수소결합을 어느 정도는 파괴하였으며 일부는 사슬결합을 분해시켰을 것으로 추측된다. 특히 염산의 경우는 하루 정도 지난후에 분해되어 용액의 점성을 거의 상실하였다.

Fig. 3에 합성한 HPCH의 결정성의 여부를 알아보기 위하여 X-ray 회절을 이용하여 순수한 키틴과 HPCH의 결정성 정도를 고찰하였으며 2θ = 9.8°와 19.5° 부근에서 산란 각의 특성피크가 나타났다.

9.8° 부근의 피크는 (001)과 (100)면을 나타내고 19.5° 부근의 피크는 (101)과 (002)면의 혼합물로 알려져 있다[14]. 이 특성 피크들의 상대적인 강도의 비교에서 HPCH가 키틴보다 감소하였음을 알 수 있다. 일반적으로 셀룰로오스의 유도체들은 화학반응을 통하여 본래의 물질보다 결정성이 파괴되며 이러한

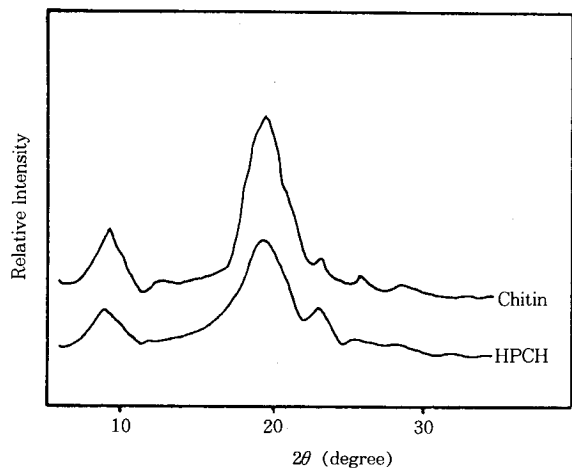


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of chitin and HPCH.

결정성의 파괴로 인하여 용해도가 증가한다고 알려져 있다[6]. 따라서 결정성의 감소로 인하여 HPCH는 용해도가 증가한 것으로 추측된다.

합성한 HPCH가 순수한 키틴에 비하여 포름산 용액내에서 용해성이 향상되었음을 알 수가 있으며 그 유도체의 가공성에 물리적 성질의 변화를 줄 수 있는 요소의 하나로써 액정형성 가능성을 고찰하고자 편광현미경을 이용하였다. 상온에서 HPCH의 농도 변화에 따른 액정형성능을 관찰하였고 외관상으로 합성 유도체 용액의 농도가 낮은 상태일 때는 미색을 띤 점성 용액이었으나 농도가 30wt% 이상으로 증가함에 따라 옅은 갈색의 용액상을 나타내었다. 농도가

10wt% 이상의 용액은 용매의 증발 감량을 측정하여 제조하였다.

Fig. 4에서 나타난 것과 같이 농도가 30wt% 용액의 편광현미경 관찰에서는 그 이하의 농도(10wt%)에서 나타나지 않았던 무지개 빛의 리본 형태의 상이 형성되어 일부 액정이 형성 되었음을 알 수 있으며 이 농도의 용액에서는 두 가지, 즉 등방성과 비등방성 상이 공존한다고 생각되어지며 50wt%에서 지문 형태의 상이 나타났고 70wt%에서는 지문영역이 더욱 뚜렷하게 나타났다. 70wt%이상의 농도에서는 gel상태로 용액시료 제조의 어려움으로 분석이 불가능하였다. 따라서 HPCH는 30wt% 이상의 영역에서

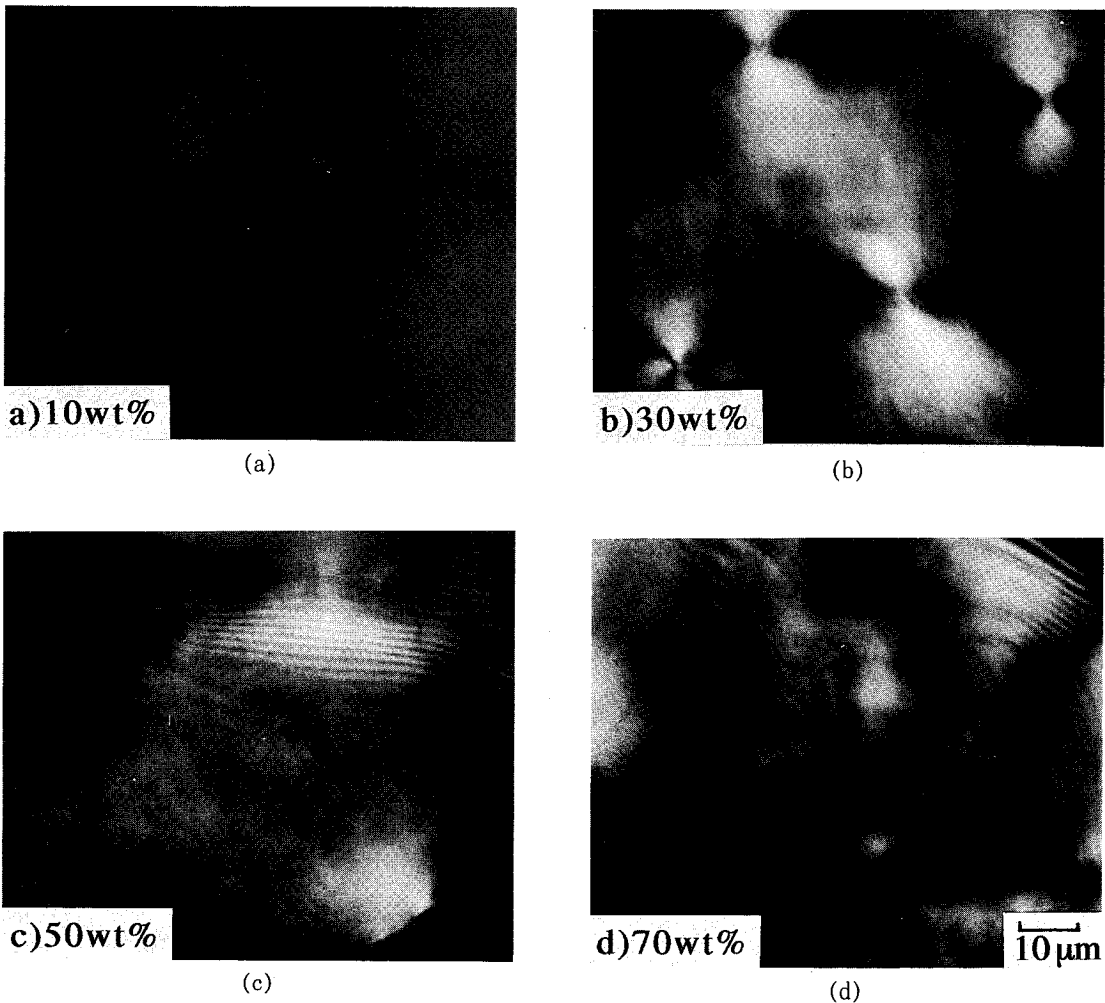


Fig. 4. Polarized light microscopic pictures of HPCH solution in 99% formic acid at different concentrations.

복굴절 현상이 나타나 농도 의존성을 갖는 유방성 액정을 형성함을 알 수 있었다.

키틴은 주쇄가 단단하여 사슬들이 거의 평행한 배열을 구성하고 글루코오스 단위의 chirality로 인하여 사슬 세그먼트들 사이에 비대칭성이 나타나고 나선형 사슬 입체 형태를 이루고 있다. 따라서 키틴 유도체의 액정성은 셀룰로오스 유도체와 같이 콜레스테릭 구조에 기인한 나선형 입체형태를 갖을 것으로 생각된다. HPCH의 결사슬은 유연함과 동시에 결정성을 저하시키고 분자전체의 유동성을 증가시키어 분자의 배향을 원활하게 할 것으로 사료된다.

그리고 열방성 액정형성 여부를 조사하기 위하여 용매를 제거시킨 HPCH를 온도 가열관이 장착된 편광현미경으로 일정한 승온 속도를 유지하여 상의 거동을 살펴 보았지만 특별한 상의 변화없이 시료가 탄화되었다. Fig. 5에서 합성한 유도체의 열적 특성을 고찰하기 위하여 DSC를 이용하여 일정한 온도로 가열과 냉각시키면서 그 특성을 조사하였는데 흡·발열의 열적 특성 피크가 나타나지 않는 것으로 보아서 열방성 액정형성은 확인하지 못 하였다.

Brookfield 동적점도계를 이용하여 HPCH용액의 농도 변화에 따른 점도의 변화를 Fig. 6에 도시하였다. 농도가 25wt%까지는 농도가 증가함에 따라 점도가 점차적으로 증가하였으며 그 농도 이상에서는 점도의 감소가 나타났음을 알 수 있다.

30wt% 이상의 농도에서 용액의 특성상 점도계의 영점보정의 난점으로 측정이 어려웠다. 이런 현상은 유도체내에 유연해진 사슬들의 액정을 형성하는 거대

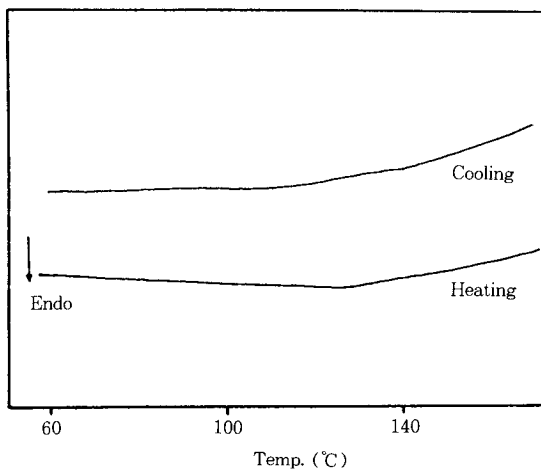


Fig. 5. DSC thermogram of HPCH.

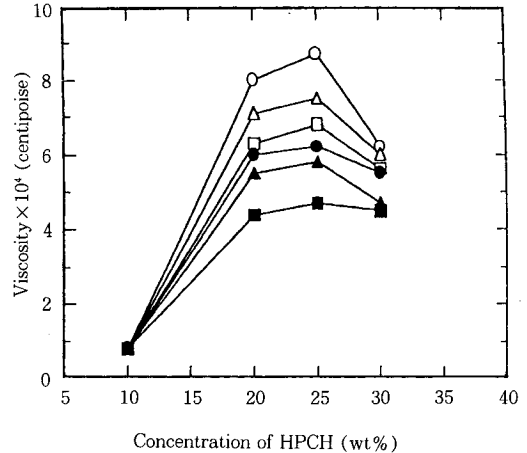


Fig. 6. Viscosities of HPCH solution as a function of concentration measured at 25°C under various shear rates : 3(○), 3.5(△), 4(□), 4.5(●), 5(▲), and 6(■) cm/s.

분자의 자발적인 배향때문에 액정 형성 영역에서 일시적인 점도의 감소가 일어나는 것으로 사료된다. 일반적으로 셀룰로오스 유도체의 액정에서도 이와 유사한 성질을 나타내며, 액정 용액의 농도가 증가함에 따라 다시 점성이 증가한다고 보고되고 있다[8, 22, 23].

#### 4. 결 론

키틴은 자연에 풍부하게 존재하고 무공해성이며 경제성이 있지만 성질상의 특징으로 인하여 산업적 응용에 많은 제한을 받고 있다. 이러한 키틴의 이용 가치를 높이기 위하여 키틴의 사슬에 히드록시프로필기를 도입하여 키틴 유도체인 히드록시프로필 키틴을 제조하였고 이것은 순수한 키틴보다 비교적 향상된 용해성을 보였으며 구조적으로 chiral centers의 존재로 나선구조를 갖는 콜레스테릭한 유방성 액정을 제조하였다. 용액의 농도가 30wt% 이상의 영역에서 액정이 형성됨을 편광현미경 관찰, 열분석, 그리고 동적 점성의 결과로부터 알 수 있었다. 키틴 유도체는 용해성 향상과 액정형성능을 이용하여 필름이나 섬유를 제조한다면 기계적 성질의 향상을 가져올 것으로 기대되며 광범위한 산업적 응용의 가치가 있을 것으로 전망된다.

### 감사의 글

본 논문은 1992년 교육부 신소재 연구 결과에 의해 이루어졌기에 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. K. Kaifu, N. Nishi, T. Komai and O. Somorin, *Polym. J.*, **13**, 241(1981).
2. N. Nishi, J. Noguchi, S. Tokura and H. Shiota, *ibid*, **11**, 27(1979).
3. S. Tokura and J. Noguchi, *ibid*, **11**, 391(1979).
4. S. Tokura, J. Yoshida, N. Nishi and T. Hiraoki, *ibid*, **14**, 527(1982).
5. Jaem Saint-Germain and Marc Vincendon, *Makromol. Chem.*, **183**, 593(1982).
6. W. P. Pawlowski, S. S. Sankar, and R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci. A : Polym. Chem.*, **25**, 335 (1987).
7. W. P. Pawlowski and R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci. B : Polym. Phys.*, **26**, 1101(1988).
8. H. Chanzy and A. Peguy, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1137(1980).
9. D. L. Patel and R. D. Gilbert, *ibid*, **19**, 1149 (1981).
10. S. L. Tseng, A. Valente, and D. G. Gray, *Macromolecules*, **14**, 71(1989).
11. S. Fortin and G. Charlet, *ibid*, **22**, 2286(1989).
12. S. M. Aharomi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **56**, 237 (1980).
13. A. Takahashi, Y. Sugahara, and Y. Horikawa, *Seni Gakkaishi*, **43**, 362(1987).
14. S. Hirano and Y. Yagi, *Carbohydr. Res.*, **92**, 319 (1981).
15. S. Tokura, N. Nishi and J. Noguchi, *Polym. J.*, **11**, 781(1979).
16. U.S. Patent 3,278,520(1966).
17. U.S. Patent 3,278,521(1966).
18. G. H. Meeten and P. Navard, *J. Polym. Sci. B : Polym. Phys.*, **26**, 4113(1988).
19. S. Tokura, N. Nishi, S. I. Nishimura, and Y. Ikeuchi, *Polym. J.*, **15**, 553(1983).
20. S. Todura, J. Yoshida, N. Nishi, and T. Hiraoki, *ibid*, **14**, 527(1982).
21. K. Kurita, T. Sannan, and Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **178**, 3197(1977).
22. L. Robitaille, N. Turcotte, S. Fortin, and G. Charlet, *Macromolecules*, **24**, 2413(1991).
23. C. Q. Song, M. H. Litt, and Ica Maras-Zloczower, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2517(1991).