

기공 형성제로 실리카 입자를 사용한 키토산 및 키틴 다공성 막의 제조

염 경 호

충북대학교 공과대학 화학공학부

Preparation of Porous Chitosan and Chitin Membranes Using Silica Particles as Porogen

Kyung Ho Youm

School of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
Cheongju 361-763, Chungbuk, Korea

1. 서 론

막분리 기술인 정밀여과와 한외여과는 물질의 크기 차에 따른 체분리(sieving)를 기본 원리로 하기 때문에 분자수준에서의 선택적 물질분리가 어렵다는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 대안으로서 분리막에 분자수준에서의 물질 선택성을 부여한 친화성 막(affinity membrane) 제조에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 친화성 막은 분리막이 갖는 높은 생산성(productivity)은 그대로 유지하면서 동시에 친화 크로마토그래피 컬럼의 충전 입자(affinity resins)가 갖는 분자 선택성(molecular specificity)을 부여한 기능성 막으로서 특히 단백질, 효소, 아미노산 등과 같은 생리활성 물질 및 생물제품의 고순도 분리정제에 유용하게 사용될 수 있다[1].

1988년 Brandt 등[2]에 의해 친화성 막의 개념이 처음으로 제안된 이후 지난 10여 년 동안 다양한 막소재 물질을 대상으로 친화성 막을 제조하고자 하는 연구들이 시도되어 왔다. 친화성 막 제조에 사용될 막소재는 친화성 리간드(ligand)와의 반응성·생체적합성·기계적 강도가 우수하고, 세공 특성(다공도와 세공크기) 조절이 용이하며, 극성 용매에 안정해야 하므로 소재 선택의 폭이 매우 제한적이다[3]. 예를 들어 nylon과 polysulfone 소재의 막은 세공특성 조절과 기계적 강도 및 용매 안정성은 우수하나 리간드와의 반응성이 낮으며, 반면 cellulose류 소재의 막은 리간드와의 반응성은 우수하나 기계적 강도와 용매 안정성이 낮다는 단점이 있다.

키토산[poly(2-amino-2-deoxy-D-glucose)]은 지구상에서 cellulose 다음으로 풍부한 천연 고분자인 키틴[poly(N-acetyl-D-glucosamine)]을 탈아세틸화시켜 얻어지는 물질로서 cellulose보다는 기계적 강도가 우수하며, 필름형성이 용이하고, 분자구조에 수산기(-OH) 및 아민기(-NH₂)를 다량 갖고 있어 친화성 리간드와의 결합력이 우수하다. 이러한 이유로 키토산을 친화성 막의 소재로서 사용하고자하는 연구들이 시도되었으나, 키토산은 제막(製膜)은 용이하나 막의 세공특성 조절이 쉽지 않은 것으로 알려져 왔다.

근래 Zeng과 Ruckenstein[4]은 키토산 용액에 기공 형성제(porogen)로서 실리카 입자를 첨가시키는 방법을 사용하여 세공특성 조절이 가능한 키토산 및 키틴 막의 제조법을 발표하였다. 이들은 알칼리에 실리카 입자는 용해되고 키토산은 용해되지 않는 특성을 이용해 먼저 키토산 용액에 실리카 입자를 첨가시켜 필름을 형성시킨 후 NaOH 용액에 침지시켜 실리카 입자를 제거함으로써 다공성의 키토산 막을 제조하였으며, 이때 첨가시킨 실리카 입자의 크기 및 첨가량을 달리함으로써 키토산 막의 세공특성을 조절하였다. 또한 이들은 제조된 키토산 막을 아세틸화시킴으로써 적절한 가용성 용매가 없어 막제조가 불가능한 것으로 알려진 키틴의 다공성 막 제조법도 제시하였다.

본 연구에서는 키토산 및 키틴을 친화성 막 제조의 소재 물질로서 사용하기 위한 연구의 일환으로서 Zeng과 Ruckenstein이 제시한 실리카 입자를 porogen 사용한 방법을 준용하여 세공특성이 조절된 다공성의 키토산 및 키틴 막을 제조하고, 제조된 막의 특성을 평가하여 최적의 다공성 막 제조조건을 제시하였다.

2. 실험

키토산으로는 Fluka Co.의 평균 분자량 750,000인 것을 사용하였다. 기공 형성제로 사용된 실리카 입자로는 (주)보광화학의 평균 입자경 3 μm , 5 μm , 10 μm 의 3가지 종류를 사용하였다. 키토산의 가교제로는 Aldrich Co.의 epichlorohydrine을 사용하였으며, 키토산을 아세틸화시켜 키틴으로 전환하기 위해 Mallinckrodt Baker Co.의 acetic anhydride를 사용하였다.

다공성 키토산 막은 다음의 절차로서 제조하였다. 먼저 1 vol % acetic acid 용액 50 ml에 키토산 0.5 g을 용해시킨 용액에 키토산 대 실리카 입자의 무게비가 1 : 0.25 ~ 1 : 2가 되도록 입자 크기가 다른 3종류 실리카 입자를 첨가하여 현탁시켰다. 실리카 입자 현탁 키토산 용액을 깨끗한 유리판 위에 붓고 Film Applicator(YBA-3 type, Yoshimitsu Co., 일본)를 사

용하여 360 μm 의 두께로 캐스팅하여 하루 동안 자연건조하였다. 건조된 필름을 유리판에서 떼어낸 후 80 $^{\circ}\text{C}$ 온도의 5 wt % NaOH 용액에 2시간 동안 침지시켜 실리카 입자를 녹여낸 다음 세척하여 다공성 키토산 막을 제조하였다. 이 다공성 키토산 막을 0.067 M NaOH 용액을 사용하여 pH가 10으로 조절된 50 $^{\circ}\text{C}$ 온도의 0.02 M epichlorohydrin 용액에 침지시켜 2시간 동안 가교시킨 다음 순수로 세척하여 가교시킨 최종의 다공성 키토산 막을 제조하였다. 다공성 키토산 막은 가교시키기 전 단계에서 얻어진 다공성 키토산 막을 acetic anhydride가 5 vol % 농도로 용해되어 있는 메탄올 용액 중에 침지시켜 50 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 1시간 동안 아세틸화시킨 후 메탄올, 순수, 5 wt % NaOH 용액으로 순차적으로 세척시켜 제조하였다.

이때 키토산 대 실리카 입자의 무게비를 달리하여 제조된 다공성 키토산 및 키토산 막의 특성(순수 투과량, 인장강도, FE-SEM에 의한 물폴로지, 다공도, BET 비표면적) 측정을 통해 다공성 막 제조의 최적 조건을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

키토산 대 실리카의 무게비를 달리하여 제조된 다공성 키토산 및 키토산 막의 순수투과량(PWF)과 인장강도를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었으며, 키토산 대 실리카의 무게비에 따른 키토산 막의 막표면 FE-SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과 실리카의 첨가량이 증가함에 따라 보다 다공성이 큰 막이 형성되어 PWF는 증가하며, 인장강도는 감소하였다. Fig. 1과 Fig. 2의 실험 결과로부터 다공성 키토산 및 키토산 막 제조의 최적 실리카 첨가량으로는 1 : 1.5를 선정하였다.

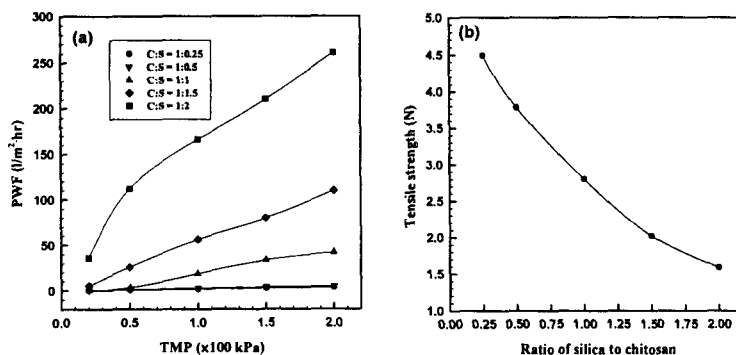


Fig. 1. Variations of (a) PWF and (b) tensile strength with change of the addition amount of silica for porous chitosan membranes (5 μm silica).

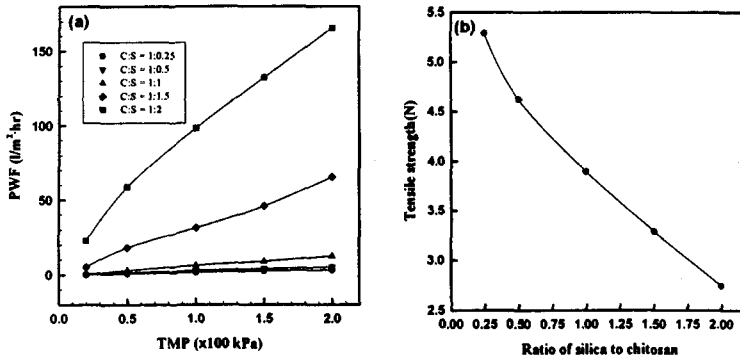


Fig. 2. Variations of (a) PWF and (b) tensile strength with change of the addition amount of silica for porous chitin membranes ($5 \mu\text{m}$ silica).

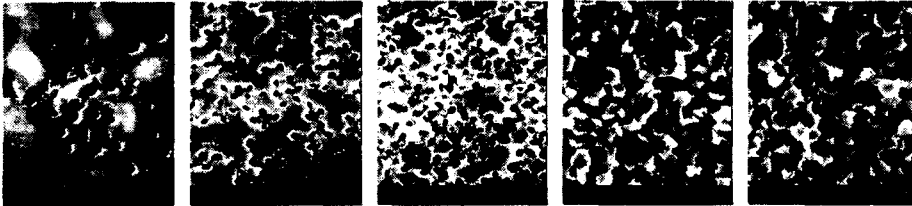


Fig. 3. Surface morphologies of porous chitosan membranes with change of the addition amount of silica ($5 \mu\text{m}$ silica).

키토산 대 실리카의 무게비가 1 : 1.5인 상태에서 실리카의 입경을 $3 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$ 및 $10 \mu\text{m}$ 로 달리하여 제조한 다공성 키토산 막의 표면 FE-SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과 실리카의 입경이 클수록 보다 다공성이 큰 막이 형성되었다. 최적 제조조건(실리카 입경 $5 \mu\text{m}$, S : C = 1 : 1.5)에서 제조된 다공성 키토산 및 키틴 막의 특성을 Table 1에 정리하였다.

4. 결론

다공성 키토산 및 키틴 막의 제조시 키토산 용액에 세공 형성제인 실리카 입자의 크기와 함유량을 달리함으로써 막의 세공특성 조절이 가능하였다. 키토산 대 실리카의 무게비가 1 : 1.5인 상태에서 입경 $5 \mu\text{m}$ 의 실리카 입자를 porogen으로 사용하였을 때 기계적 강도와 막투과량이 적절한 최적의 다공성 막을 제조할 수 있었으며, 이들 막은 향후 친화성 막 제조에의 효과적인 사용이 기대된다.

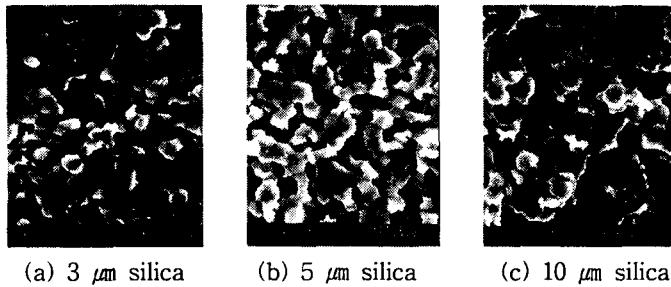


Fig. 4. Surface morphologies of porous chitosan membranes with change of the silica size (S : C = 1 : 1.5).

Table 1. Characteristics of porous chitosan and chitin membranes (5 μm silica, S : C = 1 : 1.5).

Characteristics	Chitosan membrane	Chitin membrane
In 5 vol% acetic acid solution (pH 2.5)	Insoluble (after crosslinked)	Insoluble
Thickness	360 μm	360 μm
Pore volume	0.002 cc/g	0.00185 cc/g
Specific surface area	2.66 m^2/g	2.01 m^2/g
Porosity	32.4%	28.7%

5. 참고문헌

- 1) E. Klein, Affinity membranes: a 10-year review, *J. Memb. Sci.*, **179**, 1(2000).
- 2) S. Brandt, R. Goffe, S. B. Kessler, J. O'Connor, S. Zale, Membrane-based affinity technology for commercial scale purification, *Bio/Technology*, **6**, 779(1988).
- 3) X. Zeng, E. Ruckenstein, Trypsin purification by *p*-aminobenzamide immobilized on macroporous chitosan membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 159(1998).
- 4) X. Zeng, E. Ruckenstein, Control of pore sizes in macroporous chitosan and chitin membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 4169(1996).