

Propionyl Chitosan의 여러 가지 수용액에 대한 흡수능에 관한 연구

구 현 철 · 장 병 권 · 최 규 석

한양대학교 공과대학 공업화학과
(1993년 1월 13일 접수, 1993년 3월 18일 채택)

A Study on the Water Absorption Ability of Propionyl Chitosan to the Various Aqueous Solutions

Goo Hyun Chul, Chang Byung Kwon, and Choi Kyu Suk

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received January 13, 1993, March 18, 1993)

요 약 : 천연고분자인 chitin은 인체에 무해무독하며 생분해성이 있는 것으로 알려져 있다. 이 chitin을 탈아세틸화시켜 얻은 chitosan에 propionyl group을 도입하여 porous bead의 형태로 제조하고 이들의 흡수성수지로서의 가능성을 검토하였다. 실험에 사용된 propionyl chitosan porous bead의 합성은 chitosan을 acetic acid 수용액에 녹인 후 emulsion을 이용한 방법으로 아실화 반응을 일으켜 제조하였으며, crosslinked propionyl chitosan porous bead는 ethyleneglycol diglycidyl ether로 부분가교시킨 chitosan을 사용하여 상기와 같은 방법으로 제조하였다. 이때 propionic anhydride의 몰수와 반응시간 그리고 반응온도를 변화시킨 결과, propionyl chitosan의 합성조건은 propionic anhydride 5 moles, 반응시간 10시간 그리고 반응온도가 22°C일 때 흡수능이 가장 좋은 것을 알 수 있었다. 제조된 porous bead에 대하여 증류수 및 생리식염수, 각종 염용액, 인공노 및 인공혈액에 대한 흡수도를 검토하였고, 흡수속도 및 보수력에 대한 교환 사항을 검토하였으며, 나아가 가교에 따른 기계적 강도의 변화를 고찰하였다.

Abstract: Chitin, the natural polymer has been known as harmless and innocuous material to human and has been also known to be biodegradable. Chitosan which was prepared by the deacetylation of chitin, was propionylated to obtain porous bead shaped propionyl chitosan and its possibility as a water-absorbant polymer was investigated. Propionyl chitosan porous bead was synthesized by acylation reaction using emulsion method of acetic acid solution and propionyl chitosan was partially crosslinked using ethyleneglycol diglycidyl ether. Through the experiment varying the moles of propionic anhydride, reaction time and reaction temperature, best results for water-absorption ability was obtained at reaction condition of 5 moles of propionic anhydride, 10 hours of reaction time and 22°C of reaction temperature. The absorption ability to the distilled water, various salt solutions, artificial urine and artificial blood, absorption time and retention of water of synthesized porous bead were investigated and also mechanical strength after crosslinking was determined.

1. 서 론

고흡수성 수지는 구조적으로 수용성 고분자를 약간 가교시켜 만든 것으로 자체 중량의 수백배에서 수천

배까지 물을 흡수하는 hydrogel을 형성하는 기능성 고분자로서, graft 중합계 및 carboxymethyl화(CM화)계로 나누어지는 starch계와 cellulose계, 그리고 polyacrylic acid salt계, poly(vinyl alcohol)계, poly-

acrylamide계, polyoxyethylene계 등의 합성수지계로 분류할 수 있다[1]. 이들은 친수성기를 가진 고분자 전해질로서 순간적으로 물을 흡수, 팽윤하여 겔화하고, 가압하에서도 보수력이 뛰어난 특징을 지니고 있으며 일반적으로 고흡수성 수지는 고분자 전해질, 염 및 pH의 영향에 따라 그 흡수력이 달라진다[2-3].

수산계 폐기물중에서 다량으로 얻을 수 있는 chitin은 갑각류, 곤충류, 연체동물, 균류 등에 광범위하게 분포하고 있는 천연고분자로서 cellulose 다음으로 풍부한 천연자원이다. Chitin과 이것이 탈아세틸화 유도체[4-5]인 chitosan은 무독성, 무공해성, 생분해성 등의 특성이 있어 수처리뿐만 아니라 인공피부를 위시한 의약품 고분자 및 필름, 섬유, 의약품, 식품공업에 이르기까지 응용이 활발히 진행되고 있다[6-12].

Chitosan의 아실화반응은 1930년에 P. Karrer [13]연구를 시작으로 다양한 실험들이 행해져 오고 있으며 chitosan자체의 강한 응집력을 기초로 하여 그의 변성유도체들이 합성되고 있다. Chitosan의 아실화반응은 여러 가지 방법에 의해 많은 연구가 이루어지고 있다[13-24]. 또한 chitosan을 아실화반응에 의해서 porous bead로 제조하는 방법들도 발표되었다[25-27].

본 연구에서는 기존의 수지들이 생분해성이 좋지 않아 환경에 좋지 못한 영향을 미칠수 있으므로 생분해성이 좋은 흡수성 수지 개발을 위한 기초연구의 일환으로 인체에 무해무독하고, 생분해성이 있는 것으로 알려져 있으며, 친수성기를 가지고 있는 chitosan에 emulsion을 이용한 방법으로 아실화반응을 일으켜 propionyl chitosan porous bead를 제조한 후, 이들의 흡수성 및 강도를 측정하여 이들의 흡수성수지로서의 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 시료

Chitin은 계껍질로부터 단리하여 사용하였고, 염산, 수산화나트륨은 Junsei Chem. Co.의 시약 1급을, 톨루엔, 암모니아수, 에탄올, 아세트, 에틸에테르와 계면활성제는 Samchun Pure Chem. Co.의 시약1급을, acetic, propionic, n-butyric, n-hexanoic, n-decanoic 과 maleic anhydride들은 Tokyo Kanto Chem. Co.의 시약 1급을, 가교제는 Shinyo Pure Chem. Co.의 시

약 1급을 각각 사용하였다.

2.2. Chitin의 단리

Chitin의 분리 정제는 Hackman법[28]을 개량하여 다음과 같은 방법을 사용하였다. 즉, 수거한 계껍질을 실온에서 2N-HCl 수용액에 12시간 침적시켜서 24시간 실온처리하고 충분히 세척한 후 15°C 이하에서 4% NaOH 수용액으로 24시간 처리하여 단백질을 분해제거하였다. 이와 같은 처리를 3회 반복 실시하고, 3%-H₂O₂-1N-HCl 수용액으로 실온에서 6시간 동안 처리하여 잔존하는 색소를 분해시키고, 마지막으로 알칼리 처리한 후 증류수, 에탄올, 에테르순으로 세척 건조하여 순백색의 chitin chip을 얻었고 이를 분쇄하여 얻은 80~120 mesh의 chitin을 시료로 사용하였다.

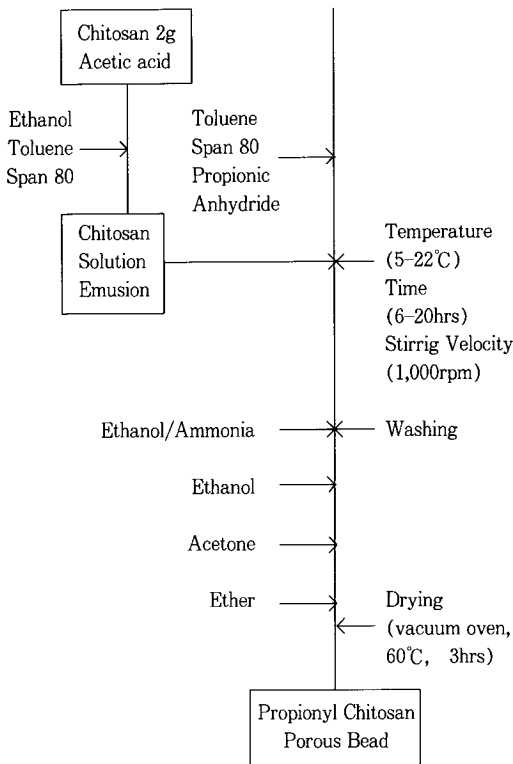
2.3. Chitosan의 제조

계껍질로부터 단리한 chitin을 47% NaOH 수용액으로 110°C에서 1시간동안 탈아세틸화 반응을 행한 후[5] 알칼리를 제거하기 위하여 중성이 될 때까지 증류수로 세척하여 chitosan을 제조하였다. 탈아세틸화도를 향상시키기 위하여 위와 같은 공정을 4회 반복하였다. 반응후에 chitosan을 증류수로 충분히 세척하여 알칼리를 제거하고 에탄올, 에테르순으로 세척한 후 60°C에서 감압건조하였다.

2.4. 부분가교된 chitin과 부분가교된 chitosan의 합성

Chitin 분말시료 100g에 7몰 NaOH 수용액 600ml를 가하고 탈아세틸화반응을 억제하기 위하여 저온항온조내에서 5°C 이하로 유지하면서 24시간동안 교반시킨 후 가교제인 ethyleneglycol diglycidyl ether를 chitosan의 glucosamine 단위에 대한 몰비로서 0.05, 0.1, 0.15로 하여 가하고, 같은 조건하에서 48시간동안 가교반응을 행하였다. 반응후 가교된 chitin을 증류수와 에탄올로 세척하여 알칼리와 미반응의 ethyleneglycol diglycidyl ether를 제거하고 0.1N-HCl과 0.1N-NaOH수용액으로 각각 3회 교대로 반복 처리한 후에 증류수, 에탄올, 에테르순으로 세척하고 60°C에서 감압건조하여 부분 가교된 chitin을 얻었다.

부분가교된 chitin 80g에 47% NaOH 수용액 800ml를 가하여 110°C에서 1시간 교반시킨 후, 증류수로 세척하여 부분가교된 chitosan을 제조하였다. 탈아세틸화도를 향상시키기 위하여 탈아세틸화반응을 4회

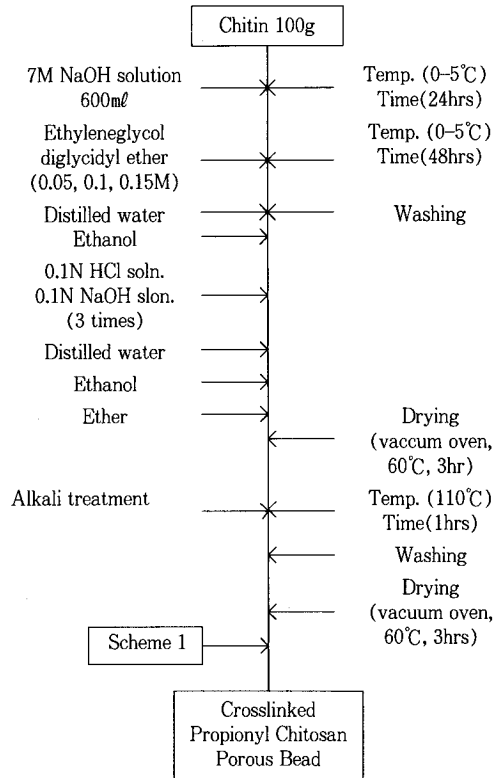


Scheme 1. Preparation of propionyl chitosan porous bead.

반복한 후, 0.1N-HCl과 0.1N-NaOH 수용액으로 각각 3회 교대로 반복 처리하고 증류수, 에탄올, 에테르 순으로 세척하여 60°C에서 감압건조하여 부분가교된 chitosan을 얻었다.

2.5. Propionyl chitosan 및 부분가교된 propionyl chitosan porous bead의 합성

제조한 chitosan 2g을 2% acetic acid 수용액에 용해시켜 2.5% chitosan 용액 80g을 제조하였다. 희석제인 에탄올 40g에 다공성조절제인 톨루엔 8g과 계면활성제로 사용한 sorbitan monooleate 3g을 녹여 만든 혼합용액을 위의 chitosan용액에 첨가하여 균일한 chitosan emulsion용액을 제조하였고 부분가교된 propionyl chitosan은 부분가교된 chitosan 2g을 사용하여 propionyl chitosan과 동일한 조건으로 합성하였다. 한편, 1.2 l의 톨루엔에 sorbitan monooleate 12g과 propionic anhydride를 첨가하여 항온조를 만들고 1000rpm의 속도로 교반하면서 chitosan emulsion를



Scheme 2. Preparation of crosslinked propionyl chitosan porous bead.

적하하였다. Propionic anhydride의 양은 chitosan의 glucosamine 단위에 대한 몰비로서 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7로 하여 사용하였다. 항온조의 온도는 5, 15, 22°C로 유지하였으며, 반응시간은 각 온도에 대해서 6, 10, 20시간으로 변화시켰다. 반응후 에탄올/암모니아 (7/3. volume ratio) 800ml를 첨가하여 구형의 겔을 얻었다[7]. 이 겔들을 여과하여 분리한 후 과량의 에탄올에 분산시키고, 여과하여 미반응물을 제거하였다. 이들을 과량의 아세톤에 침적시킨 후 여과하고, 에테르로 세척하여 60°C에서 감압건조하여 propionyl chitosan 및 부분가교된 propionyl chitosan porous bead를 제조하였다. 이들의 구조와 치환도는 IR과 중화적정법[12]으로 측정하였다.

2.6. 흡수량 측정 실험

제조한 bead들의 흡수량은 겔중량측정에 의한 tea bag법[1]으로 행하였다. 즉 부직포 bag에 일정량의 시료를 넣고 항온조내에서 일정온도를 유지하면서 수

용액중에 침적시켜 일정시간(20분)이 경과한 후 꺼내어 과잉의 물을 제거하고 증가된 무게를 측정하고 다음식에 의해 계산하였다.

$$\text{흡수량 (g/g-polymer)} = \frac{\text{흡수후 무게 (g)} - \text{흡수전 무게 (g)}}{\text{흡수전 무게 (g)}}$$

2. 7. 보수력 측정 실험[1]

제조한 bead를 부직포 bag에 넣고 수용액에 충분히 흡수시킨 후 과잉의 물을 제거하고 무게를 측정하였다. 이 부직포 bag을 5kg의 하중하에서 20분간 방치한 후 증가된 무게를 측정하고 다음식에 의해 계산하였다.

$$\text{보수력 (\%)} = \frac{\text{보수력 측정후 무게 (g)} - \text{흡수전 무게 (g)}}{\text{흡수후 무게 (g)} - \text{흡수전 무게 (g)}}$$

2. 8. 분석

합성한 bead의 구조는 FT-IR(Nicolet, Model 5-DX)을 이용하여 적외선 흡수 스펙트럼으로 확인하였으며, SEM(Scanning Electron Microscopy, Jeol Model JSM-35CF)을 이용하여 porous bead가 제조되었음을 확인하였다. 결정성의 분석은 X-ray diffractometer(Rigaku Denky Model RAD-C)를 이용하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3. 1. Propionyl chitosan porous bead의 합성

수산계 폐기물인 개껍질을 수거하여 개량 Hackman법으로 단리한 chitin으로부터 Mima[5]의 방법으로 chitosan을 제조하였으며, chitosan의 탈아세틸화도는 중화적정법[12]으로 계산하였다(Fig. 1). 제조한 chitosan의 탈아세틸화도가 94% 임을 알 수 있었다.

이 chitosan을 2% acetic acid 수용액에 용해하여 2.5% chitosan 용액을 제조하였으며, 여기에 희석제, 계면활성제 및 다공성조절제를 혼합한 용액을 첨가하여 chitosan emulsion을 만들었다. 이 chitosan emulsion을 톨루엔중에 sorbitan monooleate와 acylating agent로서 propionic anhydride를 넣은 항온조에 첨가하고 1000rpm으로 교반하면서 반응을 시켰다.

이때 chitosan용액의 점성도를 조절하고 혼합용액의 균일분산을 돕는 희석제로는 에탄올을 chitosan용액에 대하여 0.5part를, 아실화반응을 homogeneous

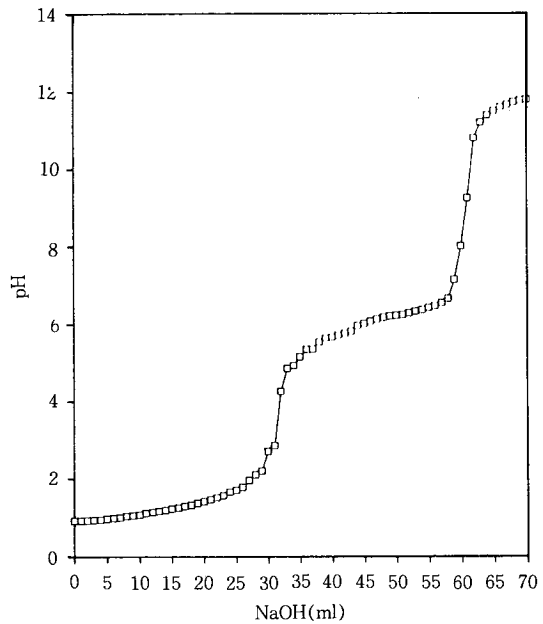


Fig. 1. Titration curve of chitosan sample dissolved in 0.3N HCl with 0.1N NaOH solution [Chitosan : 0.5g, HCl : 20ml].

하게 진행시키며 높은 다공성과 강도를 얻기 위하여 쓰이는 다공성 조절제로서 톨루엔을 chitosan용액에 대하여 0.1part를, 계면활성제로는 비이온계인 sorbitan monooleate를 톨루엔 1몰당 0.1몰을 사용하였다.

먼저 Fig. 2에 chitin, chitosan 및 propionyl chitosan의 IR spectra를 나타내었다. Chitin은 C-2 위치의 acetamido group에 기인하는 amide I band와 amide II band의 특성 peak인 흡수 peak가 1640cm⁻¹와 1550cm⁻¹에 나타나며 chitosan은 chitin의 C-2 위치의 acetamido group을 1급 amine group으로 탈아세틸화한 것으로서 chitin에는 나타나는 amide I band와 amide II band의 흡수 peak가 나타나지 않는다. 하지만 chitosan에 acetamido group보다 methylene group이 하나 추가된 propionyl group을 도입함으로써 amide I band와 amide II band의 흡수 peak가 다시 나타났으며 methylene group의 도입으로 2920cm⁻¹부근의 C-H stretching에 귀속하는 band의 흡수가 증가하였으며, 1460cm⁻¹의 C-H vibration에 귀속하는 흡수 peak가 새로이 나타났다. 이로써 propionyl chitosan이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

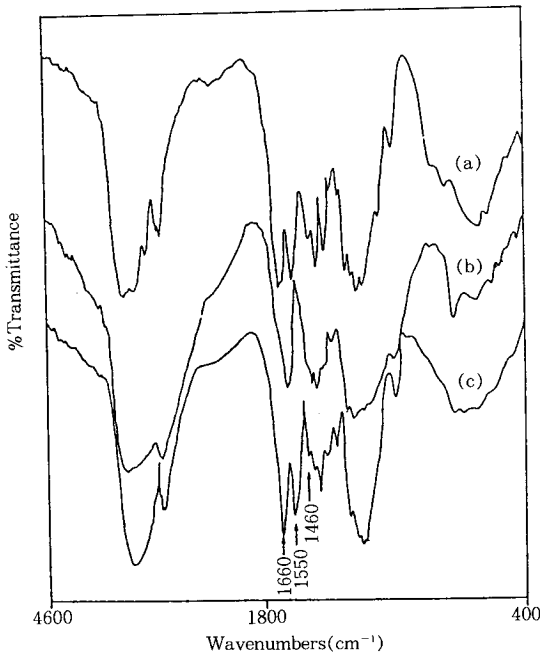


Fig. 2. IR spectra of (a) chitin (b) chitosan and (c) propionyl chitosan.

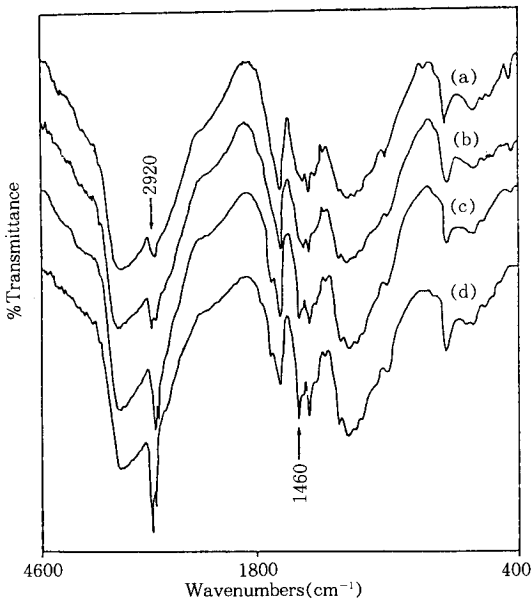


Fig. 3. IR spectra of (a) chitosan (b), (c) and (d) crosslinked chitosan [amount of ethylene-glycol diglycidyl ether : (a) 0.05, (b) 0.1M, (c) 0.15M].

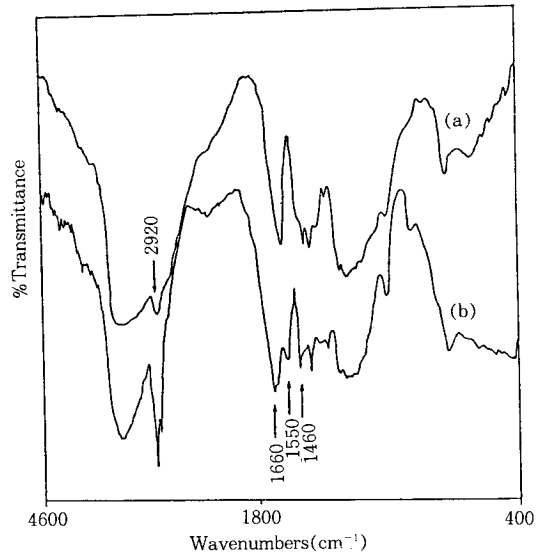
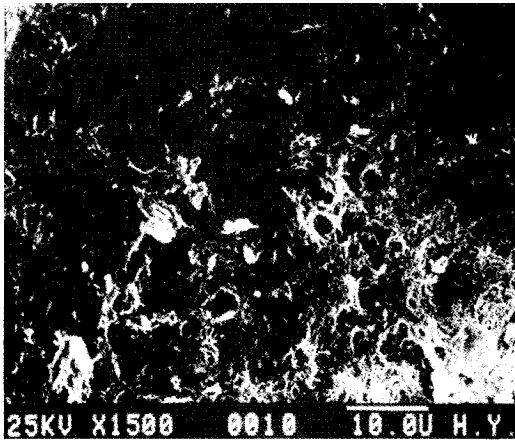


Fig. 4. IR spectra of (a) chitosan and (b) cross-linked propionyl chitosan.

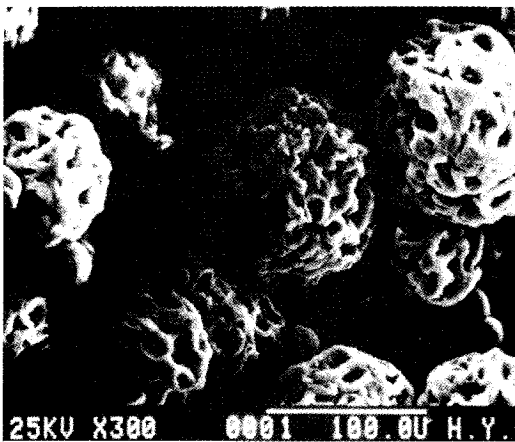
Fig. 3은 가교제인 ethyleneglycol diglycidyl ether를 chitosan의 pyranose ring에 대한 몰비로서 0.05, 0.1, 0.15를 첨가하여 가교한 부분가교된 chitosan의 IR 스펙트럼을 나타내었다.

Ethyleneglycol diglycidyl ether의 양을 증가시키에 따라 methylene group이 늘어남으로써 2920cm⁻¹ 부근의 C-H stretching으로 인한 흡수 peak가 점차 증가하였으며, 1460cm⁻¹의 C-H vibration으로 인한 흡수 peak가 점차 증가되는 것으로부터 부분가교된 chitosan이 합성되었음을 알 수 있었다. Fig. 4는 부분가교된 propionyl chitosan의 IR 스펙트럼을 나타내었다.

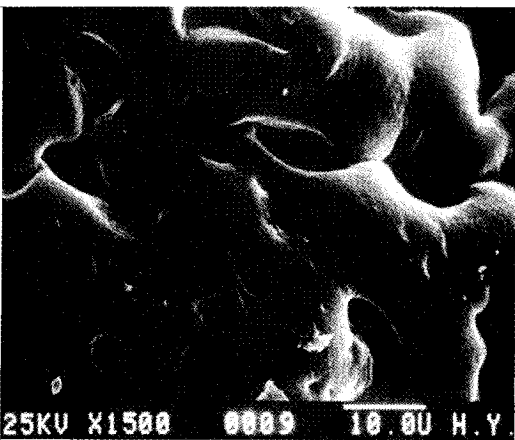
Fig. 5에서는 propionyl chitosan porous bead의 SEM 사진을 나타내었다. Chitosan은 분말 chip상으로 되어 있으나 합성한 propionyl chitosan은 porous bead의 형태로 제조되었음을 확인할 수 있었다. 흡수성 수지의 흡수 속도는 그 조성보다는 오히려 그의 물리적 요인의 영향을 받는다. 일반적으로 흡수 속도를 높이기 위한 방법으로는 표면적을 증가시키거나 뭉침현상을 방지하는 방법, 그리고 모세관 현상을 이용하는 방법이 있다. 표면적을 증가시키는 방법으로는 입자를 미세하게 하거나 다공화하는 방법이 있고, 뭉침 현상을 방지하기 위해서는 시료의 입자가 수용액과 접촉하여 팽윤하기 시작하면 수용액의 입자간을



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Scanning electron micrograph of (a) chitosan and (b) propionyl chitosan porous bead.

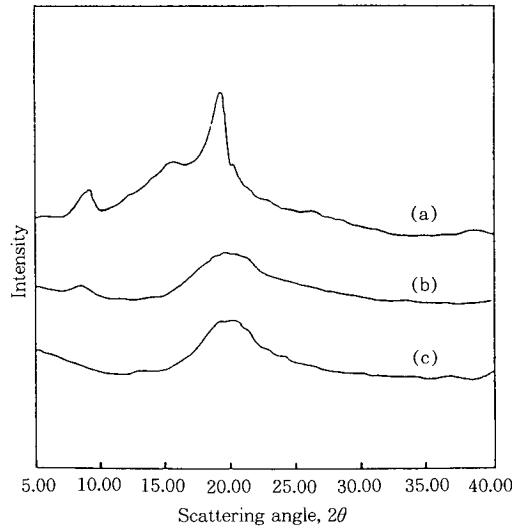


Fig. 6. X-ray diffraction curves of (a) chitin (b) propionyl chitosan and (c) crosslinked propionyl chitosan.

확산하기 쉽기 때문에 입자표면끼리 서로 접촉하지 않고 분리되거나 혹은 접촉하여도 같은 입자끼리 서로 접촉함에 있어서 공간을 유지시키는 것이 필요하다. 이를 위해서는 무기물을 혼합하여 입자 사이를 분리시키는 방법, 입자표면의 가교밀도를 높여 수용액과 접촉할 때 수용액의 확산을 높이는 방법 등이 있다. 본 실험에서는 propionyl chitosan이 수용액과 접촉할 때 표면에서의 흡수속도가 조기에 달성되도록 Fig. 5와 같이 시료를 porous bead의 형태로 제조하였다.

Fig. 6은 chitin과 propionyl chitosan 및 부분가교된 propionyl chitosan의 X-ray diffraction curves를 나타내고 있다. Chitin의 특성 peak인 2θ 10° 부근의 (001)과 (100)면에 해당하는 peak와 20° 부근의 (101)과 (002)면에 해당하는 peak의 크기가 propionyl기를 도입함에 따라 감소하였으며, 가교를 시킴에 따라 그 감소 정도가 다소 둔해진 감은 있으나 역시 감소하였다. 이것은 사슬간의 수소결합으로 인해 결정이 잘 발달한 chitin에 propionyl기를 도입함에 따라 수소결합력의 약화로 인하여 무정형 영역이 증가하여 결정성이 떨어진 것으로 볼 수 있다.

3.2. 치환도

Chitosan에 propionyl group을 도입함에 있어서 그

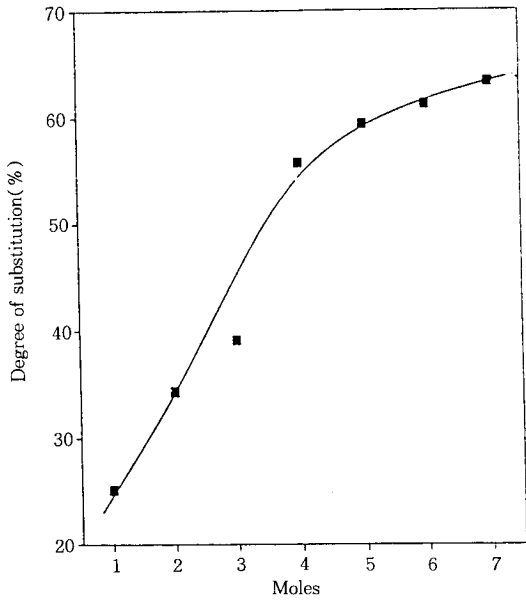


Fig. 7. Degree of substitution with the variation of propionic anhydride moles [Reaction condition : temp. ; 22°C, reaction time ; 10hrs].

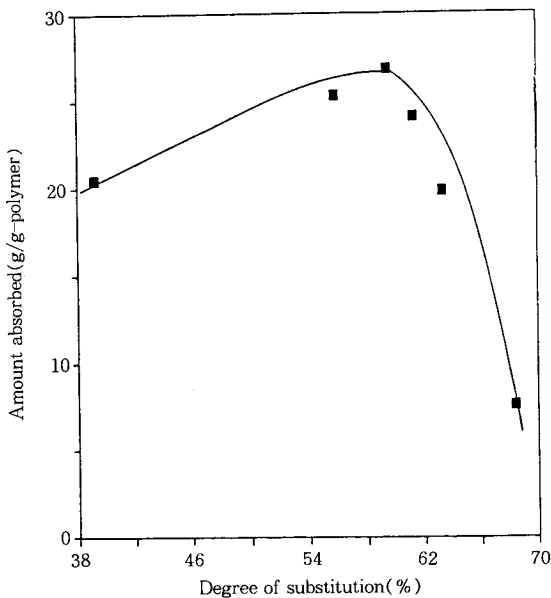


Fig. 8. Relationship between amount of water absorption and degree of substitution [Reaction condition : temp. ; 22°C, reaction time ; 10hrs].

치환도는 흡수량에 상당한 영향을 미친다. 강력한 수소결합으로 결정성이 발달한 chitin의 acetyl group 대신에 methylene group을 하나 더 함유하고 있는 propionyl group을 도입시킴으로써 사슬끼리의 수소결합을 약화시키고, 사슬간의 가교점 역할을 하는 propionamido group이 물이 들어갈 수 있는 최대공간을 확보하기 위하여 chitosan 사슬에 적절하게 치환됨으로써 그 흡수가 이루어지는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 propionic anhydride의 몰수에 따른 chitosan에의 propionyl group의 치환도 변화를 나타내고 있다. 이 때, 치환도의 측정은 chitosan의 탈아세틸화도 측정방법인 중화적정법으로 행하였다. 같은 반응조건하에서 propionic anhydride의 몰수만을 증가시킴에 따라 치환도는 증가하고 있다. 하지만 propionic anhydride의 몰수가 4몰일때 즉 치환도가 55% 정도에 도달한 이후 곡선의 기울기는 서서히 감소하고 있다.

Fig. 8은 chitosan에의 propionyl group의 치환도에 따른 물에 대한 흡수량의 변화곡선이다. 치환도가 약 59.6%가 될 때까지는 치환도가 증가함에 따라 물에 대한 흡수량은 서서히 증가하고 있으나 이후 치환도가 증가함에 따라 흡수량은 급격히 감소하고 있다. 이것은 사슬간의 가교점 역할을 하는 propionamido group의 치환도가 약 59.6% 일때 물이 들어갈 수 있는 최대공간이 되며 이후 치환도가 증가할수록 흡수할 수 있는 공간이 감소하며, 입체장애로 인하여치환반응이 N-propionylation 뿐만 아니라 O-propionylation도 일어나 물의 흡수를 유도하는 hydroxy group을 감소시킴으로써 흡수량이 급격히 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 9는 각 반응온도 5°, 15°, 22°C에서의 반응시간에 따른 흡수량의 변화에 대한 그래프이다. 5°, 15°C에서는 반응시간을 증가시킴에 따라 물에 대한 흡수량은 증가하고 있다. 이는 반응온도 5° 또는 15°C에서의 반응의 경우는 propionylation degree가 낮기 때문인데, 실제로 5°C에서 20시간 반응을 시켰을 때의 치환도는 27.7%였고 15°C에서 20시간 반응을 시켰을 때의 치환도는 36.2%에 달했으며 반응시간을 더 증가시키면 치환도는 더 증가될 것으로 생각된다. 22°C에서의 반응의 경우는 반응시간이 10시간이 될 때까지는 반응시간이 증가함에 따라 흡수량은 최고에 달하였고 이후 반응시간이 증가함에 따라 흡수량은 감소하고 있다. 22°C에서 10시간의 반응조건에서의

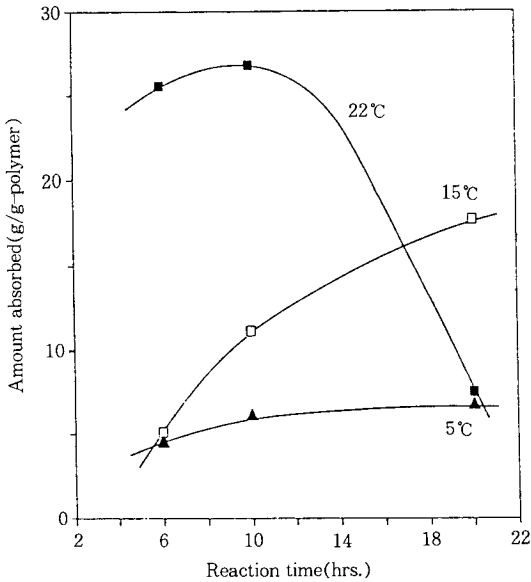


Fig. 9. Amount of water absorption with the variation of reaction of reaction time at each temperature [Reaction condition : propionic anhydride ; 5 moles].

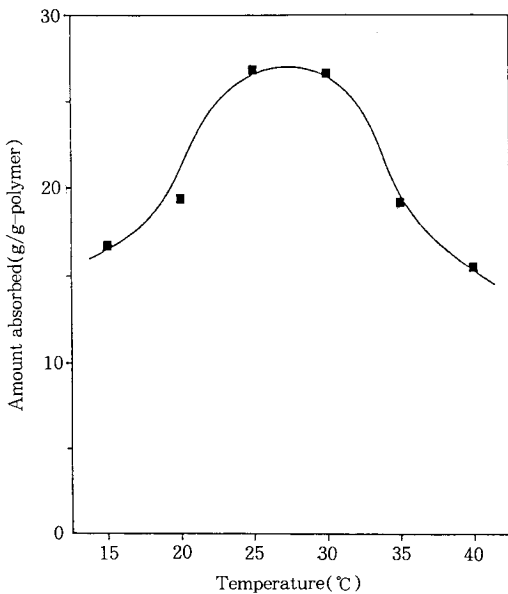


Fig. 10. Solution temperature dependence of amount of water absorption during absorption test for propionyl chitosan.

치환도는 약 59.6%로서 이때의 흡수량이 최고에 달하고 있다.

따라서 반응조건은 propionic anhydride 5 moles, 반응온도 22°C, 반응시간 10시간으로 하여 실험을 진행하였으며 흡수실험시의 수용액의 온도는 Fig. 10의 그래프에서 알 수 있는 바와 같이 가장 좋은 흡수량을 나타내는 25~30°C에서 실험을 하였다.

3.3. 여러 가지 acyl chitosan의 흡수량

Propionyl chitosan은 물에 대해 상당한 흡수량을 나타내고 있으나, 다른 acyl chitosan의 경우는 물에 대한 흡수량이 거의 미미하다. Table 1은 여러 가지 acyl chitosan의 물에 대한 흡수량을 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 propionyl chitosan의 물에 대한 흡수량은 26.8g/g-polymer에 달하고 있다. Acetyl chitosan은 chitin과 같은 구조로서 수소결합이 강하고 이로 인하여 사슬들의 packing이 단단하게 이루어지며 물이 침투할 수 있는 공간을 확보하지 못한 결과로 보인다. 하지만 propionyl chitosan은 methylene group이 하나 더 많아짐으로 인해서 내부결정구조가 변화되고 사슬간 수소결합이 약화하여 물을 흡수할 수 있는 공간이 형성되고 본래의 구조가 갖는 수산기로 인한 흡수성 증대현상으로 생각된다. Methylene group의 수가 늘어남에 따라 즉 butanoyl chitosan, hexanoyl chitosan 및 decanoyl chitosan porous bead의 경우는 역시 사슬간의 간격은 늘어나지만 propionyl chitosan에서는 효과를 내지 못하던 methylene group의 hydrophobicity가 사슬이 길어짐에 따라 물에 대한 저

Table 1. Amount of Water Absorption of Various Acyl Chitosans

Acyl Chitosan	Amount of water absorption (g/g-polymer)
Acetyl Chitosan	4.56
Propionyl Chitosan	26.80
Butanoyl Chitosan	4.69
Hexanoyl Chitosan	2.69
Decanoyl Chitosan	2.87

* Reaction condition
Temp. : 22°C, Time : 10 hrs,
Propionic anhydride : 5 moles.

항성을 나타내며, 아울러 긴 사슬로 인한 입체장애로 인하여 물에 대한 흡수량은 저조한 것으로 보인다.

3. 4. 여러 가지 수용액에 대한 흡수량

본 연구에서는 흡수속도를 증가시키기 위한 한 방법으로 시료의 표면적을 증가시켜 흡수속도가 조기에

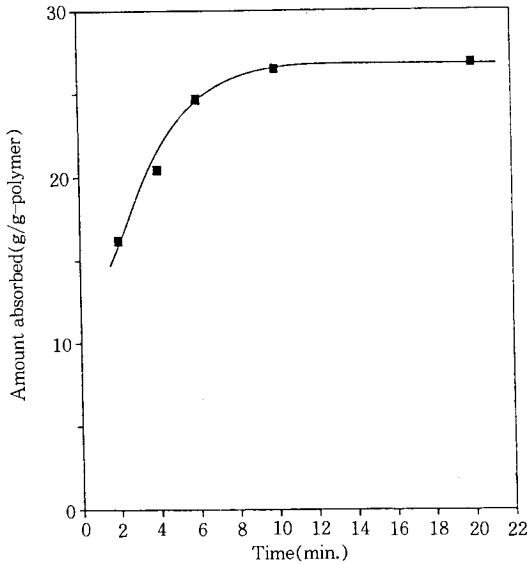


Fig. 11. Amount of water absorption with the variation of absorption time for propionyl chitosan.

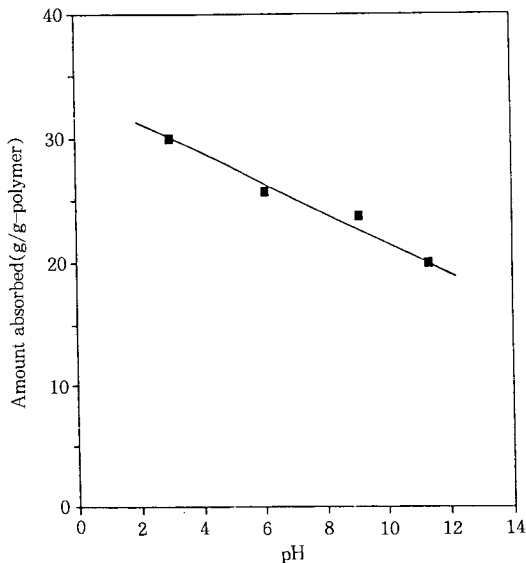


Fig. 12. pH dependence of amount of water absorption.

달성되도록 하기 위하여 propionyl chitosan을 porous bead의 형태로 제조하였다. Fig. 11에는 흡수실험시 흡수시간에 따른 물에 대한 흡수량의 변화를 검토한 결과이다. 흡수시간이 6~7분에 도달해서 흡수량은 거의 평형을 유지하고 있다.

Fig. 12는 흡수실험시의 수용액의 pH에 따른 물에 대한 흡수량의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 pH가 증가함에 따라 흡수량은 일직선으로 감소하고 있다. 치환도가 약 59.6%인 propionyl chitosan은 사슬의 40.4%는 propionyl기로 치환되지 않고 chitosan의 1차 amine(-NH₂) group으로 남아 있다. 이들 1급 amine은 산수용액에서 protonation되어 암모늄염(-NH₃⁺)을 생성한다. 즉, propionyl chitosan의 흡수실험시 수용액의 pH가 낮아질수록 암모늄염을 형성한 이온화로 물에 대한 흡수력은 증가하고, pH가 증가하면 -NH₃⁺의 프르톤이 점차 떨어져나가 결국 chitosan chain이 수축하게 되고 소수성이 증가되어 흡수력이 떨어지는 것으로 생각된다.

Fig. 13은 여러 가지 전해질 농도에 따른 흡수량의 변화를 나타내고 있다. 실험에서 사용한 전해질은 sodium hydroxide, potassium phosphate(monobasic), sodium chloride, ammonium sulfate, calcium chlo-

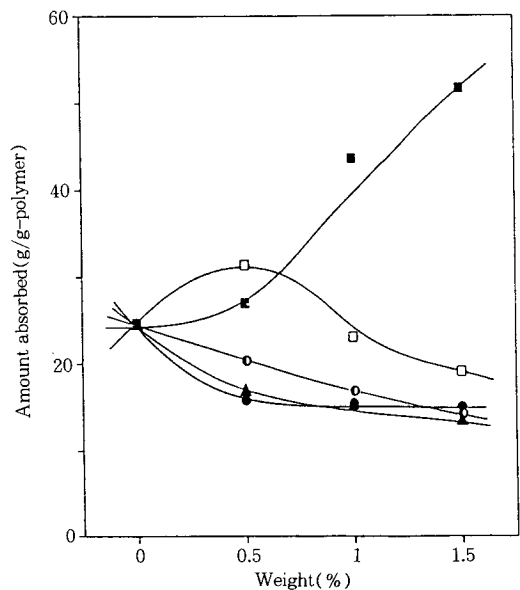


Fig. 13. Effect of electrolyte concentration on amount of water absorption [■ : NaOH, □ : KH₂PO₄, ▲ : NaCl, ● : (NH₄)₂SO₄, ● : CaCl₂].

Table 2. Amount of Absorption on Artificial Urine and Blood

	Amount of absorption (g/g-polymer)
Artificial blood*	9.33(38.68%)
Artificial urine**	13.20(53.98%)

* Artificial blood	** Artificial urine
Deionized water : 97.09%	NaCl : 1.0%
Urea : 1.94%	Na ₂ CO ₃ : 0.4%
NaCl : 0.80%	Glycerin : 10.0%
MgSO ₄ · 7H ₂ O : 0.06%	NaCMC : 0.46%
	H ₂ O : 88.14%

ride이며 이들의 농도는 0.5, 1, 1.5wt%로 변화시켰다. 전해질의 농도가 증가함에 따라 물에 대한 흡수량은 다소 감소하고 있으나 물에 대한 흡수량의 62%에 달하고 있다. 이것은 고흡수성 수지의 경우 전해질의 영향으로 그 흡수량이 10% 이하로 떨어지는 것과 비교하면, propionyl chitosan의 경우, 전해질의 농도증가에 그다지 큰 영향을 받지 않는 것으로 생각된다.

Table 2에는 인공뇨와 인공혈액에 대한 흡수량을 나타내었다. 인공혈액에 대한 흡수량은 물에 대한 흡수량의 38.7%였으며, 인공뇨에 대한 흡수량은 53.9%에 달하고 있다.

3. 5. Gel 강도와 흡수량

Propionyl chitosan의 보수력은 75.6%에 달하고 있다. 이는 보수력 즉 gel강도가 뛰어난 것이지만, 본 연구에서는 ethyleneglycol diglycidyl ether(EGDE)를 사용하여 가교함으로써 보수력을 향상시키고자 하였다. Fig. 14는 가교제의 물수를 증가시키에 따라 물에 대한 흡수량과 보수력의 변화를 나타내었다. 가교제의 물수를 증가시키에 따라 보수력은 다소 증가하였으며, 가교제의 양을 pyranose ring 단위당 0.1몰을 넣었을 때 거의 평형을 이루었으며, 이 때의 보수력은 90.1%에 달하였다. 하지만 이에 따라 흡수량은 급격히 감소하고 있다.

4. 결 론

1. Propionic anhydride 5 moles, 반응온도 22°C 그리고 반응시간 10시간일 때 치환도가 약 59.6%의

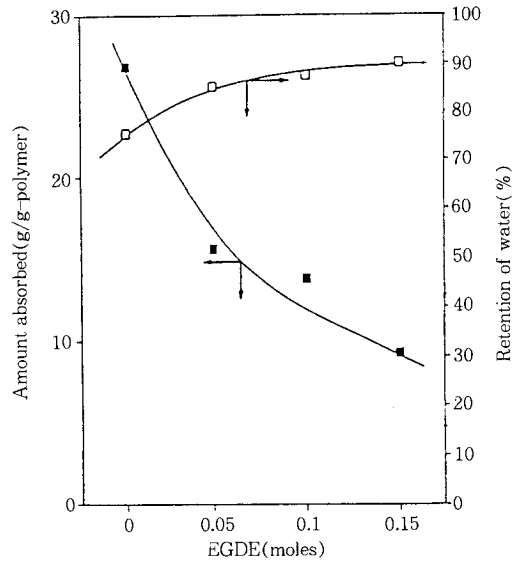


Fig. 14. Effect of crosslinking on amount of water absorption and retention of water.

propionyl chitosan을 제조할 수 있었으며, 이것의 물에 대한 흡수량은 26.8 g/g-polymer에 달했다.

2. 여러 가지 acyl chitosan 중 propionyl chitosan의 흡수력이 가장 뛰어났으며, 다른 acyl chitosan은 거의 흡수성이 없었다.

3. 흡수속도는 6~7분에 거의 평형에 도달하였고, 전해질 농도가 증가함에 따라 흡수량은 다소 감소하였으나 크나큰 영향을 받지 않았으며, pH가 증가함에 따라 흡수량은 감소하였다.

4. Ethyleneglycol diglycidyl ether를 사용하여 가교함으로써 propionyl chitosan의 보수력은 다소 증가하였으나, 흡수량은 급격히 감소하였다.

5. Propionyl chitosan은 자기무게의 26.8배의 흡수량을 나타냈고, 보수력은 76%에 달했다. 이는 흡수성 수지로서 사용가능성이 보이며, 앞으로 친수성기를 도입함으로써 생분해성의 고흡수성수지를 얻을 수 있는 흥미로운 결과를 얻었다.

감 사

본 연구는 한국과학기술재단 연구비(1991) 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 大森英三, “高吸水性樹脂の開発動向と その 用途展開”, テクノフォーラム(株)出版部, 5(1988).
2. Edward A. Collins and George F. Fanta, “Super-Absorbent Polymers : Preparation, Properties and Application” (1978).
3. 増田房義, “高吸水性ポリマー, 高分子新素材 One point, v. 4” (1987).
4. D. Horton and D. R. Lineback, *Methods Carbohd. Chem.*, **5**, 403 (1965).
5. S. Mima, M. Miya, R. Iwato, and S. Yoshikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1909 (1983).
6. Sugano, M., Fujikawa, T., Hiratsuji, Y., Nakashima, K. Fukuda, N., Hasegawa, Y., *Am. J. Clin. Nutr.* **33**, 787 (1980).
7. Averbach, R. L., *Proc. Int. Conf. Chitin, Chitosan Ist*, 1977, 199 (1978).
8. Nagasawa, K., Watanble, H., Ogana, A., *J. Chromatogr.*, **47**, 408 (1970).
9. Keisuke Kurita and Yoshiyuki Koyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1169 (1986).
10. Sakaguchi T., Horikoshi T., and Nakajima A., *Agric. Biol. Chem.*, **45(10)**, 2191(1981).
11. R. A. A. Muzzarelli, *Natural Chelating Polymer*, Pergamon, New York (1973).
12. R. A. A. Muzzarelli, “*Chitin*,” Pergamon, New York (1977).
13. P. Karrer and S. M. White, *Helv. Chim. Acta*, **13**, 1105 (1930).
14. P. P. Schorigin and E. Hait, *Ber.*, **68(B)**, 971 (1935).
15. S. Roseman and J. Ludowieg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76** 301 (1954).
16. B. R. Baker and R. E. Schaube, *J. Org. Chem.*, **19**, 646 (1954).
17. S. A. Baker, A. B. Foster, M. Stacey and J. M. Webber, *J. Chem. Soc.*, 2218 (1958).
18. L. D. Hall and M. Yalpani, *Carbohydr. Res.*, **83**, c5(1980).
19. R. Yamagucchi, Y. Arai, T. Itoh and S. Hirano, *ibid.*, **88**, 172 (1981).
20. G. K. Moore and G. A. F. Roberts, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2**, 115 (1980).
21. G. K. Moore and G. A. F. Roberts, *ibid.*, **3**, 292 (1981).
22. S. Hirano, K. Tobetto, M. Hasegawa and N. Matsuda, *J. Biomed. Mater. Res.*, **14**, 477 (1980).
23. S. Hirano, K. Tobetto, *ibid.*, **15**, 903 (1981).
24. S. Hirano, and T. Moriyasu, *Carbohydr. Res.*, **92**, 323 (1981).
25. J. Koshugi, United States Patent 4,336,070 (1982).
26. J. Koshugi, United States Patent 4,401,807 (1983).
27. Japan Patent 62-151403 (1987).
28. R. H. Hackman, *J. Biol. Sci.*, **7**, 168 (1954).