

Chitosan 誘導體系 Chelating Polymers의 合成 및 그 金屬 이온들의 吸着特性에 관한 研究

金 用 茂 · 崔 奎 碩

漢陽大學校 工科大学 工業化學科

(1985년 9월 9일 접수)

Chitosan-Based Chelating Polymers; Their Synthesis and Metal Ion Adsorption Characteristics

Y. M. Kim and K. S. Choi

Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang University

(Received September 9, 1985)

Abstract: Crosslinked chitin was prepared by the reaction of epichlorohydrin with chitin which was isolated from waste marine sources. The crosslinked chitosan of deacetylation degree of 0.635 was prepared by the deacetylation of the crosslinked chitin with crosslinking degree of 0.145 per N-acetylglucosamine residue. New chelating polymers such as crosslinked amino deoxy chitin and chitosan were synthesized by the chlorinations of crosslinked chitin and chitosan on the OH groups at C-6 positions with thionyl chloride in DMF, followed by the aminations in aqueous ammonia solution in the presence of KI. The structures of these chelating polymers were confirmed by the elemental analysis and the substitution degrees of amine groups of crosslinked amino deoxy chitin and chitosan were 0.303 and 0.351 per repeating base unit of the polymer, respectively. The anion exchange capacity of these chelating polymers was determined by the titrimetry, the adsorption characteristics towards various metal ions such as Cu(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Pb(II), Hg(II) and UO₂(VI) were examined at different pH by batch method. In the case of the crosslinked chitin, the adsorptivities of the metal ions above pH 5 region were in the order of following sequence; Hg(II) > UO₂(VI) > Cr(III) > Pb(II) > Cd(II) ≥ Cu(II). The adsorption tendency of the crosslinked chitosan to the metal ions was similar to that of the crosslinked chitin. However, adsorption rate of Hg(II), Cu(II) and UO₂(VI) were increased up to 95%. The adsorptivities of the crosslinked amino deoxy chitin to the metal ions showed some increase as compared with the crosslinked chitin by dative bonding by

-NH₂ ligands introduced, for the adsorption rates of Cu(II), Pb(II), UO₂ (VI) and Cr(III) to the crosslinked amino deoxy chitosan were increased more than 95% by introducing -NH₂ ligands. The adsorptivities of these chelating polymers to the metal ions were increased with the increase of pH. However, Cr(VI) existing oxyanions such as Cr₂O₇²⁻ and CrO₄²⁻ showed different adsorption tendency showing maximum adsorptivity at pH 2. The adsorptivities to the metal ions and the anion exchange capacity of these chelating polymers were in the order of following sequence; crosslinked amino deoxy chitosan > crosslinked chitosan > crosslinked amino deoxy chitin > crosslinked chitin, and the sequence was in accordance with the content of primary amine groups in the polymers.

1. 序 論

天然 킬레이트 高分子의 一種인 chitin, poly (N-acetyl-D-glucosamine) 이나 이것의 脫아세틸화 誘導體인 chitosan을 各種 廢水에 溶存하는 有害金屬들의 吸着劑나 有用 金屬이온의 捕集劑로 開發하는 것은 鑛物資源의 回收利用과 公害防止의 側面 및 天然 有機資源의 高度利用이라는 點에서 注目할만한 價値가 있다.

Chitin은 게, 새우, 昆蟲 등의 甲殼類 節足動物의 外骨格과 菌類나 藻類같은 高等植物의 細胞壁 등에 多量 含有되어 셀룰로오스 다음으로 資源이 豊富하지만 거의 利用되지 못하고 大部分 廢棄되는 實情이나 無毒性, 無公害性, 生分解性 등의 特性 때문에 吸着劑나 水處理劑뿐만 아니라 필름, 纖維, 醫藥品, 食品工業 등에서의 應用이 試圖되고 있다¹⁻³.

Chitin의 脫아세틸화 誘導體인 chitosan은 遊離 1次 아미노基 때문에 重金屬이온에 對하여 더욱 優秀한 吸着 特性을 나타내는데, Kurita 등⁴은 chitin의 脫아세틸化度의 變化에 따른 Hg(II) 및 Cu(II)의 吸着特性에 對해 發表하였으며, Eiden 등⁵은 Cr(III)과 Pb(II)의 흡착에 있어서도 chitin보다 chitosan이 優秀하며 高分子 表面에서의 團塊生成과 成長에 依한 金屬이온의 吸着機構를 提示하였다. 또, Maruca 등⁶은 Cr(III)의 吸着에 미치는 樹脂粒子的 크기, 溶液의 濃도와 pH變化, 攪拌의 영향 등에 對해서 考察하였으며, Muzzarelli 등⁷은 pH 5.8

以上の 中性領域에서의 金屬이온 吸着能을 利用한 chelation chromatography 擔體로서의 機能을 檢討하였고, Randall 등⁸에 依해서 塩基性 溶液中에서의 column法에 依한 Ni(II)의 吸着 分離에 對한 研究가 試圖되었다. 그리고 Hirano 등⁹은 UO₂ (VI)에 對해서 chitosan이 優秀한 錯化劑임을 밝혔으며, Sakaguchi 등^{10,11}에 依한 chitin과 chitosan의 磷酸誘導體의 合成 및 이들의 重金屬과 우라늄 이온들의 吸着에 관한 研究例도 發表되고 있다.

本研究에서는 化學적으로 安定하여 廣範圍한 pH領域에서 使用할 수 있는 chitosan系 킬레이트 高分子의 製造를 目的으로 水産系 廢棄物들로부터 單離한 chitin을 epichlorohydrin으로 處理하여 3次元 網狀構造의 架橋 chitin을 合成하고, 이것을 脫아세틸화하여 架橋 chitosan을 製造하였으며, 아울러 1次 아미노基를 C-6位置의 水酸基와 置換시켜서 -NH₂ 리간드의 含量이 增加된 새로운 chitosan 誘導體系 킬레이트 高分子인 架橋 amino deoxy chitin과 架橋 amino deoxy chitosan을 合成하였다. 그리고 이들 킬레이트 高分子들의 Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI) 및 UO₂ (VI) 등의 金屬이온에 對한 吸着特性을 pH變化에 따라 batch式 吸着法으로 檢討하였다.

2. 實 驗

2-1. 試 藥

Chitin은 水産系 廢棄物로부터 單離하여 使用

하였고, 수산화나트륨, 鹽酸 等은 純正化學의 試藥 1級을, thionyl chloride는 國產化學의 試藥 1級을, dimethyl formamide, 에탄올, 에테르 等の 溶媒類와 암모니아 水溶液은 Shinyo Pure Chemicals 의 試藥 1級을 그대로 使用하였으며, 중크롬산칼륨 및 金屬의 窒酸鹽들은 關東化學의 試藥 1級을 使用하였다.

2-2. Chitin의 單離

水産系 廢棄物로부터 Heckman法³을 改良한 方法으로 chitin을 單離하였다. 즉, 게껍질을 收集하여 室溫에서 2N-HCl 水溶液에 6時間 동안 沈漬시켜 炭酸칼슘을 溶出시키고, 家庭用 믹서로 粉碎한 다음 이것을 다시 2N-HCl 水溶液中에서 24時間동안 室溫에서 處理하고, 4% NaOH 水溶液으로 15°C 以下の 溫度에서 24時間동안 處理하여 蛋白質을 分解除去하고 蒸溜水로 充分히 씻는다. 이와같은 酸處理와 알칼리處理를 各各 3回 反復한 後, 3% H₂O₂-1N-HCl 水溶液으로 室溫에서 6時間동안 色素를 酸化處理하고 마지막으로 알칼리 處理를 한 後에 蒸溜水, 에탄올, 에테르의 順으로 씻고 乾燥하여 純白色의 chitin chip을 얻었다. 이것을 ball mill로 다시 粉碎하여 100~120 mesh의 chitin 粉末을 얻고 試料로 使用하였다.

2-3. 架橋 chitin과 架橋 chitosan의 合成

위에서 얻은 chitin 粉末試料 100g에 7M-NaOH 水溶液을 600ml 加하고 低溫恒溫槽 內에서 5°C 以下로 維持하면서 24時間동안 一定速度로 攪拌한 後에 epichlorohydrin을 一定量씩 加하고 같은 條件에서 24時間 동안 架橋反應을 行하였다.

反應後에 樹脂를 蒸溜水와 에탄올로 씻어서 알칼리와 未反應의 epichlorohydrin을 除去하고, 0.1N-HCl과 0.1N-NaOH 水溶液으로 3回 交代로 反復處理하고, 蒸溜水, 에탄올, 에테르의 順으로 씻은 後에 80°C에서 眞空乾燥하였다.

架橋狀態의 試驗은 反應物中의 一部를 50% NaOH 水溶液中에서 150°C로 2時間동안 脫아세틸化하여 얻어진 生成物을 10% 醋酸水溶液

에 對한 溶解性을 調查하였으며, 溶解性이 없는 架橋 chitin試料 80g에 47% NaOH 水溶液 800ml를 加하고 一定速度로 攪拌하면서 110°C로 1時間 동안 加熱하여 脫아세틸化 反應을 行하고 樹脂를 蒸溜水로 씻은 後, 이와같은 脫아세틸化 反應을 4回 反復하여 架橋 chitosan을 製造하였다. 反應後에 樹脂는 蒸溜水로 充分히 씻고, 0.1N-HCl과 0.1N-NaOH 水溶液으로 3回 交代로 反復處理한 後에 蒸溜水, 에탄올, 에테르의 順으로 씻어서 80°C에서 眞空乾燥하였다.

2-4. 架橋 chitin과 架橋 chitosan의 塩素化 反應

잘 乾燥된 架橋 chitin 및 架橋 chitosan 試料 30g을 還流冷却器가 附着된 4口 플라스크에 넣고 dimethyl formamide 600ml를 加하여 85°C에서 12時間동안 膨潤시킨 後, thionyl chloride 210ml를, 發熱에 依한 反應溫度가 90°C 以上이 되지않도록 注意하면서 滴加하고, 같은 溫度에서 4時間 동안 反應시켰다. 反應後에 樹脂를 여과하여 蒸溜水로 씻고 1% NH₄OH 水溶液中에 沈漬시켜 알칼리로 分解可能한 副生基들을 除去한 後, Soxhlet抽出器內에서 副生物인 磺을 아세톤으로 除去하고 에테르로 處理한 後 80°C에서 眞空乾燥하여 架橋 chloro deoxy chitin과 架橋 chloro deoxy chitosan을 合成하였다.

2-5. 架橋 amino deoxy chitin과 架橋 amino deoxy chitosan의 合成

各各의 塩素化 中間體 樹脂 15g을 還流冷却器가 附着된 3口 플라스크內에 28% NH₄OH 水溶液 600ml와 KI 12.5g을 함께 加하고 암모니아 가스를 通해주면서 50°C에서 24時間동안 아미노化 反應을 行하였다. 反應後에 樹脂들을 蒸溜水로 씻고 0.1N-HCl과 0.1N-NaOH 水溶液으로 3回 反復處理한 後 蒸溜水, 에탄올, 에테르의 順으로 處理하고 80°C에서 眞空乾燥시켜서 架橋 amino deoxy chitin과 架橋 amino deoxy chitosan을 合成하였다.

2-6. 金屬이온의 吸着實驗과 陰이온 交換容
 量의 測定

위에서 製造한 킬레이트高分子들의 金屬이
 온 吸着實驗은 batch法을 利用하였다. 즉, Cd
 (II), Cu(II), Cr(III), Cr(VI), Hg(II), Pb
 (II), UO₂(VI)의 100ppm 이온溶液들에 窒酸
 을 加하여 各各의 pH를 調節한 後, 이들 溶液
 25ml에 各 킬레이트高分子를 0.15g씩 加하고
 때때로 흔들어 주면서 48時間 동안 室溫에서 放
 置하여 金屬이온들을 吸着시킨 後, 樹脂를 여과
 하고 여액중에 殘存하는 金屬이온들의 濃度를
 分析하여 吸着된 金屬이온량을 決定하였다.

또 잘 乾燥된 樹脂들을 0.3g씩 秤量하여
 0.1N-HCl水溶液 25ml에 各各 加하고 24時間
 동안 室溫에서 放置하면서 때때로 흔들어 준 後
 樹脂들을 여과하고 여액중 20ml를 취하여 0.1
 N-NaOH水溶液으로 滴定하여 樹脂들의 陰이온
 交換容量을 測定하였다.

2-7. 分 析

合成한 킬레이트高分子들의 構造는 赤外線
 分光光度計(Perkin Elmer, Model 1331)을 利用
 한 赤外線 스펙트럼으로 確認하였으며, 架橋
 度 및 脫아세틸化度는 試料를 元素分析器(Ya-
 nagimoto CHN Corder, Model MT-2)를 使用
 하여 C, H, N元素의 含量을 調査하고 Kjeld-
 dahl法에 依한 窒素分析值로 推定한 分子式으
 로부터 決定하였으며, 塩素化도와 塩素含量은
 樹脂를 Parr bomb 內에서 Na₂O₂로 酸化分解
 시킨 後에 生成된 塩素 陰이온을 Volhard 法으

로 定量하여 計算하였다.

또 吸着實驗이 끝난 여액中の 金屬이온 濃度
 는 原子吸光光度計(Perkin Elmer Model
 5000)로 測定하였으며, UO₂(VI)의 溶液中 濃度
 는 Baush & Lomb Spectronic 20를 使用하여
 Arsenazo III에 依한 吸光光度法으로 定量하
 였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 架橋 chitin과 架橋 chitosan의 合成

節足動物의 外骨格中 chitin의 含量은 20~50
 % 程度이고, 이들로부터 chitin의 單離는
 Heckman法 等^{1~3}이 알려져 있다.

水産系 廢棄物들로부터 2-2의 方法에 依해
 純白色의 chitin을 單離하고, 이것의 脫아세틸
 化 誘導體인 chitosan을 製造한 後 元素分析을
 行하여 Table 1에 나타내었는데, 元素分析值가
 理論値와 거의 一致하고 있어 單離한 chitin이
 순수한 poly-N-acetyl glucosamine임을 알 수
 있다.

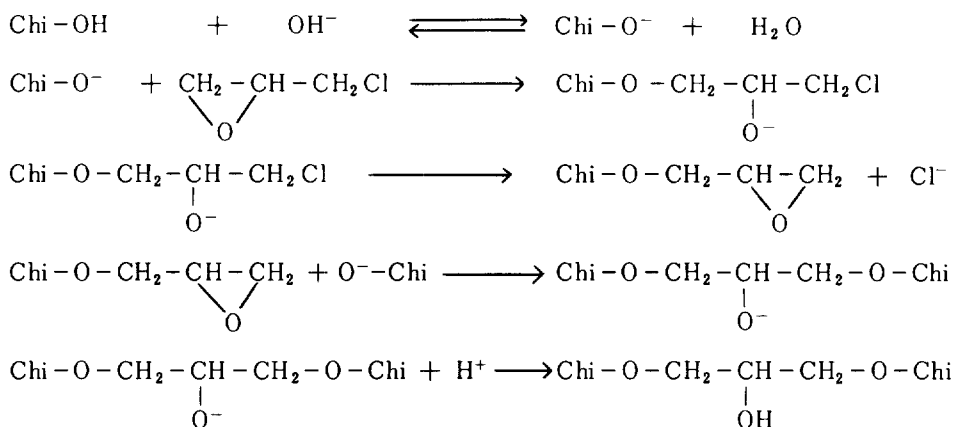
Chitin과 chitosan은 그 自體가 優秀한 天然
 킬레이트高分子이지만, chitosan은 pH 5 以下
 의 酸性水溶液에서는 溶解하여 使用에 不適合
 하기 때문에 化學적으로 安定한 킬레이트高分子
 를 製造하기 위해서 chitin을 epichlorohydrin
 과 反應시켜 3次元 網狀構造의 架橋誘導體를
 合成하였다. 野口 等¹²은 chitin과 同重量의
 epichlorohydrin을 反應시킨 後 脫아세틸화하
 여 製造한 chitosan-epichlorohydrin樹脂가

Table 1. Elemental Analysis of Chitin and Chitosan

	Degree of Deacetylation	Formula	C %	H %	N %	C /N	N ^{a)} %	
Chitin	0	[C ₈ H ₁₂ O ₅ N·0.5H ₂ O] _n	Calc'd	45.28	6.65	6.60	6.861	6.650
			Found	45.46	6.63	6.64	6.846	
Chitosan ^{b)}	0.9	[(C ₈ H ₁₅ O ₅ N) _{0.1} (C ₆ H ₁₁ O ₄ N) _{0.9} ·0.5H ₂ O] _n	Calc'd	42.71	7.05	8.03	5.317	8.038
			Found	42.59	7.06	8.04	5.310	

a) : Determined by Kjeldahl method.

b) : Obtained by deacetylation of chitin in 50% NaOH solution at 110°C for 4 hrs.



glucosamine 殘基 100 個當 35 個의 epichlorohydrin 分子가 結合된 構造임을 元素分析值로부터 推定하였으며, Muzzarelli¹³도 glutaraldehyde, glyoxal, epichlorohydrin 등으로 處理한 chitosan系 킬레이트 樹脂를 製造하였다.

Chitin과 epichlorohydrin의 架橋反應은 위 식과 같으며, chitin의 아민基에는 아세틸基가 結合되어 보호基로 作用하고 글루코오스 環의 C-6 位置의 水酸基가 C-3 位置의 水酸基보다 反應性이 크므로¹⁴ C-6 位置의 水酸基中の 一部가 架橋反應에 關여할 것으로 생각되며, 固-

液 不均一系 反應이므로 chitin의 表面에서 가까운 部分부터 反應이 일어날 것으로 考察된다.

7M-NaOH 水溶液中에서 N-acetyl glucosamine 殘基에 對한 epichlorohydrin의 물비를 變化시키면서 合成한 架橋 chitin들의 元素分析值로부터 各各의 架橋度를 計算하여 Table 2에 나타내었는데, Table 2로부터 알 수 있는 바와 같이 架橋度는 물비의 增加와 더불어 完滿하게 增加하고 있다. 또 10% CH₃COOH 水溶液에 對한 溶解性은 架橋도가 0.1 以上の 것들은 安定하여 架橋가 充分히 일어났음을 알 수 있으나,

Table 2. Presumed Molecular Formula and Elemental Analysis of Crosslinked Chitins

Molar ratio ^{a)}	Degree of Crosslinking ^{b)}	Formula	C %	H %	N %	C/N	N ^{c)} Solubility ^{d)}
0.125	0.061	$[(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N})_{0.876}(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N})_{0.122}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.061} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}]_n$	Calc'd. 45.58 Found 45.53	6.66	6.50 6.49	7.012 7.015	6.506 ±
0.250	0.104	$[(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N})_{0.792}(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N})_{0.208}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.104} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}]_n$	Calc'd. 45.79 Found 45.84	6.66	6.42 6.45	7.132 7.107	6.459 ±
0.500	0.145	$[(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N})_{0.710}(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N})_{0.290}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.145} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}]_n$	Calc'd. 45.98 Found 46.00	6.67	6.36 6.36	7.230 7.233	6.368 ±
1.000	0.182	$[(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N})_{0.636}(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N})_{0.364}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.182} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}]_n$	Calc'd. 46.16 Found 46.59	6.68	6.30 6.31	7.327 7.320	6.317 -

a) : Equivalent moles of epichlorohydrin per N-acetylglucosamine residue.

b) : Epichlorohydrin units per N-acetylglucosamine residue.

c) : Determined by Kjeldahl method.

d) : Solubility of deacetylated products in 10% CH₃COOH solution, (-); insoluble, (±); partially soluble.

Table 3. Presumed Molecular Formula and Elemental Analysis of Crosslinked Chitosan with the variation of Degree of Deacetylation

Reaction time (hr)	Degree of Deacetylation	Formula		C %	H %	N %	C/N	N ^{a)} %
1	0.485	[(C ₈ H ₁₃ O ₅ N) _{0.368} (C ₆ H ₁₁ O ₄ N) _{0.344} (C ₈ H ₁₂ O ₅ N) _{0.149} (C ₆ H ₁₀ O ₄ N) _{0.141} (C ₃ H ₆ O) _{0.145} ·0.5 H ₂ O] _n	Calc'd.	44.85	6.86	7.01	6.398	7.005
			Found	44.86	6.85	7.05	6.363	
2	0.597	[(C ₈ H ₁₃ O ₅ N) _{0.286} (C ₆ H ₁₁ O ₄ N) _{0.424} (C ₈ H ₁₂ O ₅ N) _{0.117} (C ₆ H ₁₀ O ₄ N) _{0.175} (C ₃ H ₆ O) _{0.145} ·0.5 H ₂ O] _n	Calc'd.	44.55	6.91	7.17	6.213	7.156
			Found	44.54	6.93	7.18	6.203	
3	0.621	[(C ₈ H ₁₃ O ₅ N) _{0.269} (C ₆ H ₁₁ O ₄ N) _{0.441} (C ₈ H ₁₂ O ₅ N) _{0.110} (C ₆ H ₁₀ O ₄ N) _{0.180} (C ₃ H ₆ O) _{0.145} ·0.5 H ₂ O] _n	Calc'd.	44.48	6.92	7.21	6.169	7.213
			Found	44.46	6.91	7.20	6.175	
4	0.635	[(C ₈ H ₁₃ O ₅ N) _{0.259} (C ₆ H ₁₁ O ₄ N) _{0.451} (C ₈ H ₁₂ O ₅ N) _{0.106} (C ₆ H ₁₀ O ₄ N) _{0.184} (C ₃ H ₆ O) _{0.145} ·0.5 H ₂ O] _n	Calc'd.	44.45	6.93	7.23	6.48	7.248
			Found	44.46	6.93	7.24	6.141	

a) : Determined by Kjeldahl method.

架橋도가 너무 높으면 反應性이 低下되므로 epichlorohydrin의 물비가 0.5인 反應條件에서 合成한 架橋 chitin (架橋度 0.145)을 製造하여 實驗에 使用하였다(이 樹脂를 C. Chitin으로 略함).

架橋도가 0.145인 C. Chitin을 Mima 등의 方法¹⁵으로 脫아세틸화하여 製造한 架橋 chitosan들에 對하여 元素分析을 行하고 이로부터 脫아세틸化度を 計算하여 Table 3에 나타내었는데, 脫아세틸化度は 反應時間에 比例하여 增加하고 있으나, 非架橋 chitosan에 比하여 架橋 效果 등의 要因 때문에 脫아세틸化度は 낮다. 4회 反復 脫아세틸화하여 製造한 架橋 chitosan의 脫아세틸化度は 63.5%이었다(이 樹脂를 C. Chitosan이라 略함).

이들의 構造를 檢討하기 위하여 Fig. 1에 chitin, 架橋 chitin, 架橋 chitosan의 赤外線 吸收 스펙트럼을 各各 나타내었는데, chitin의 경우 3,400cm⁻¹附近에서 -OH와 -NH-의 伸縮 振動에 起因되는 吸收와, 2,900cm⁻¹附近에서 -CH₂-의 伸縮 振動에 起因되는 吸收가 強하게 나타나고 있고, 1,650cm⁻¹에서의 N-acetyl 基에 歸屬되는 吸收와, N-H 굽힘 振動과 C-N 伸縮 振動에 起因되는 吸收가 1,550cm⁻¹와 1,310cm⁻¹

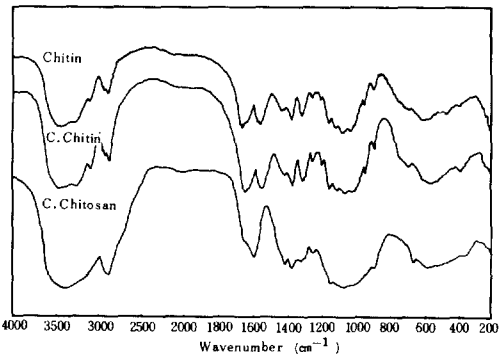


Fig. 1. IR Spectra of chitin, crosslinked chitin and crosslinked chitosan.

에서 各各 觀測되고 있다. epichlorohydrin으로 架橋된 架橋 chitin의 IR 스펙트럼은 chitin의 경우와 큰 差異는 없으나, 2,900cm⁻¹에서의 -CH₂- 伸縮 振動에 起因되는 吸收가 더 強하고, 1,020cm⁻¹에서의 1次 -OH基에 歸屬되는 吸收가 조금 弱하게 나타나고 있다. 또 架橋 chitosan의 경우에는 1,650cm⁻¹에서의 N-acetyl 基에 歸屬되는 吸收가 弱하게 觀測되고 있어서 脫아세틸化 反應이 進行되었음을 알 수 있다.

3-2. 架橋 amino deoxy chitin과 架橋 amino deoxy chitosan의 合成

架橋 chitin과 架橋 chitosan의 아미노化 誘導

Table 4. Chlorination of Chitin with SOCl₂ in DMF

Reaction time (hr)	Cl (%) ^{a)}											
	at 65°C				at 75°C				at 85°C			
	Molar ratio ^{b)}				Molar ratio ^{b)}				Molar ratio ^{b)}			
	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20
0.5	4.83	5.30	12.13	7.60	9.35	10.83	12.49	13.77	11.53	12.00	12.47	12.73
1.5	6.80	9.23	10.85	12.35	10.80	12.27	13.83	14.83	13.03	13.49	13.77	14.39
2.5	7.75	10.35	13.15	13.53	11.67	12.27	14.13	15.15	13.30	13.75	14.35	15.27
3.5	8.40	11.15	13.77	14.73	11.94	13.20	14.67	15.47	13.39	14.03	14.73	15.89
4.5	8.77	11.39	14.23	15.13	12.03	13.37	14.97	15.75	13.29	13.89	14.99	15.97
5.5	8.97	11.20	14.40	15.57	12.10	13.20	14.85	15.99	13.20	14.13	14.79	15.97

a) : Determined Parr bomb-Volhard method.

b) : Equivalent moles of thionyl chloride per N-acetylglucosamine residue.

體들을 製造하기 위한 塩素化 中間體의 合成條件을 檢討하기 위해서 chitin을 dimethyl formamide (DMF) 溶媒中에서 反應溫度 및 時間, thionyl chloride (SOCl₂)의 量을 變化시키면서 反應시킨 chlorodeoxy chitin의 塩素含量을 分析한 結果를 Table 4에 나타내었다. SOCl₂에 依해서 塩素化된 chitin은 모두 暗褐色으로 着色되었으며, Table로부터 알 수 있는 바와 같이 反應溫도와 時間, SOCl₂의 物比의 增加에 따라 塩素化度는 增加하나 反應時間이 3.5時間 경과한 後부터는 塩素含量의 增加가 平準化하는 傾向을 나타내고 있으며, Tashiro¹⁶와 Ishizu¹⁷ 등들은 DMF 溶媒中에서 SOCl₂에 依한 셀룰로오스의 塩素化 誘導體 製造에 있어서 같은 結果를 發表하였고 아울러 副反應에 依한 아황산 에스테르의 生成과 SOCl₂의 還元에 起因한 多量의 硫이 單離되고 있음을 밝히고 있다. DMF 溶媒中에서 SOCl₂에 依한 chitin의 塩素化 反應經路는 Fig. 2와 같으며, 副生된 아황산 에스테르와 formyl基들은 알칼리溶液中에서 쉽게 分解된다.

架橋 chitin과 架橋 chitosan의 塩素化 反應은 N-acetyl glucosamine 및 glucosamine 殘基에 對한 SOCl₂의 物比를 20倍로 하고, 反應溫度 및 時間을 85°C와 4時間으로 하여 塩素化 中間

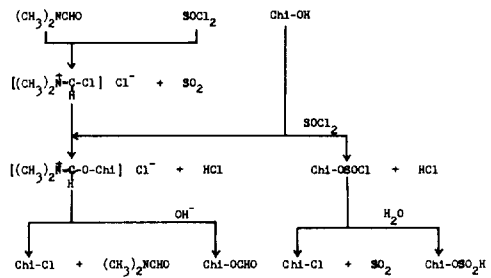


Fig. 2. Reaction of chitin with thionyl chloride in DMF.

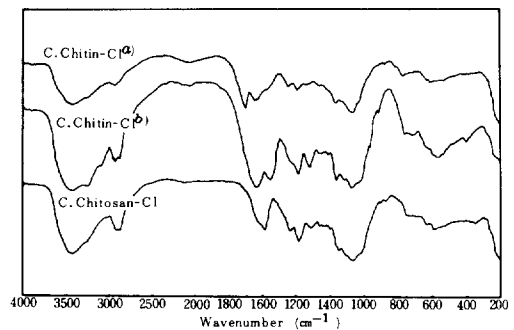


Fig. 3. IR Spectra of crosslinked chloro deoxy chitin and chitosan.

a) : Product containing additional functional group.

b) : Renewed product by alkaline hydrolysis (1% NH₄OH aq. solution).

體들을 合成하였고, 이들의 構造를 赤外線吸收 스펙트럼으로 檢討하여 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 架橋 chitin의 塩素化 反應生成物은 1760cm⁻¹에서의 아황산에스테르에 귀속되는 吸收가 觀測되고 있어서 副反應들이 동반되었음을 알 수 있고, 이것을 1% NH₄OH水溶液으로 處理한 後에는 이들의 吸收가 觀測되지 않는 것으로 보아 副生基들이 完全히 除去되었음을 알 수 있다.

또 이들과 架橋 chitosan의 경우 모두에서 750cm⁻¹附近의 C-Cl 伸縮振動에 起因되는 吸收가 觀測되고 있어서 反應성이 큰 C-6 位置의 水酸基에 塩素가 置換된 塩素化 中間體임을 확인 할 수 있다.

塩素化 셀룰로오스의 아미노화 反應에 對해서는 Teshirogi 等¹⁸에 依해서 보고되어 있고, ethylenediamine과 反應시킨 後 水銀이온의 捕集劑로서의 機能을 檢討한 研究例¹⁶도 있다. 架橋 塩素化 中間體들을 KI와 함께 암모니아水溶液에 加하여 친핵성 置換反應에 依해서 아미노기가 置換導入된 架橋 amino deoxy chitin(이

樹脂를 C. Chitin-NH₂로 略함)과 架橋 amino deoxy chitosan(이 樹脂를 C. Chitosan-NH₂로 略함)을 各各 合成하여 이들의 赤外線吸收 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었는데, C-Cl에 귀속되는 吸收들이 弱하게 觀測되고 있어서 置換 反應이 일어났음을 알 수 있다.

Table 5에서는 塩素化 中間體와 이로부터 合成한 아미노화 誘導體들의 元素分析値와 이로부터 計算한 置換度를 나타내었는데, 아미노화 誘導體들에는 殘存塩素가 상당량 存在하고

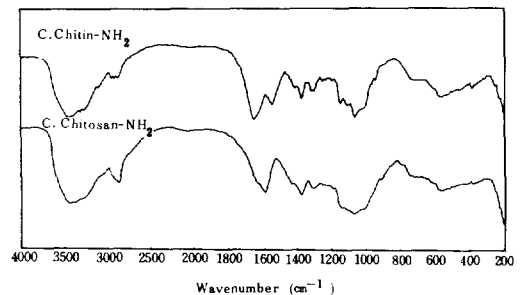


Fig. 4. IR spectra of crosslinked amino deoxy chitin and chitosan.

Table 5. Elemental Analysis of Crosslinked Chloro and Amino Deoxy Chitin and Chitosan

	Degree of Substitution		C %	H %	N %	Cl ^{a)} %	N ^{f)} %
Crosslinked Chloro deoxy chitin	0.576 ^{b)}	Calc'd.	44.25	6.17	6.12	8.919	6.121
		Found	45.25	6.19	6.12	8.913	
Crosslinked Chloro deoxy chitosan	0.609 ^{c)}	Calc'd.	42.01	6.25	6.84	10.539	6.853
		Found	42.02	6.29	6.84	10.545	
Crosslinked Amino deoxy chitin	0.303 ^{d)}	Calc'd.	45.02	6.27	8.11	4.300	8.120
		Found	45.03	6.24	8.11	4.315	
Crosslinked Amino deoxy chitosan	0.351 ^{e)}	Calc'd.	44.46	6.46	9.55	4.619	9.572
		Found	44.45	6.45	9.56	4.620	

a) : Determined by Parr bomb-Volhard method.

b) : Calc'd. for [(C₈H₁₃O₅N)_{0.134}(C₈H₁₂O₄NCl)_{0.576}(C₈H₁₂O₅N)_{0.290}(C₃H₆O)_{0.145}·0.5H₂O]_n

c) : Calc'd. for [(C₈H₁₃O₅N)_{0.037}(C₈H₁₂O₄NCl)_{0.222}(C₈H₁₁O₄N)_{0.064}(C₆H₁₀O₃NCl)_{0.387}(C₈H₁₂O₅N)_{0.106}(C₆H₁₀O₄N)_{0.184}(C₃H₆O)_{0.145}·0.5H₂O]_n

d) : Calc'd. for [(C₈H₁₃O₅N)_{0.134}(C₈H₁₂O₄NCl)_{0.273}(C₈H₁₂O₄NNH₂)_{0.303}(C₈H₁₂O₅N)_{0.290}(C₃H₆O)_{0.145}·0.5H₂O]_n

e) : Calc'd. for [(C₈H₁₃O₅N)_{0.037}(C₈H₁₂O₄NCl)_{0.094}(C₈H₁₂O₄NNH₂)_{0.128}(C₆H₁₁O₄N)_{0.064}(C₆H₁₀O₃NCl)_{0.164}(C₆H₁₀O₃NNH₂)_{0.223}(C₈H₁₂O₅N)_{0.106}(C₆H₁₀O₄N)_{0.184}(C₃H₆O)_{0.145}·0.5H₂O]_n

f) : Determined by Kjeldahl method.

있어서 置換率이 그다지 높지않음을 알 수 있다.

3-3. 金屬 이온의 吸着과 陰 이온 交換能

3次元 網狀構造體인 架橋 chitin (C. Chitin) 과 架橋 chitosan (C. Chitosan) 및 이들의 아미노화 誘導體인 架橋 amino deoxy chitin (C. Chitin-NH₂)의 架橋 amino deoxy chitosan (C. Chitosan-NH₂) 킬레이트 高分子들의 Cd(II), Pb(II), Cu(II), Hg(II), Cr(III), UO₂(VI) 및 Cr(VI) 등의 金屬 이온에 對한 吸着特性과 이들 킬레이트 高分子의 -NH₂ 리간드의 含量 變化에 따른 이들 金屬 이온의 吸着能을 pH 變化에 따라 檢討하였다.

먼저 Cd(II)의 경우는 Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 C. Chitin은 pH 增加와 더불어 吸着能이 서서히 增加하여 最高吸着能이 16% 程度이나 C. Chitin, C. Chitosan, C. Chitosan-NH₂들의 吸着能은 pH 增加에 따라 급격히

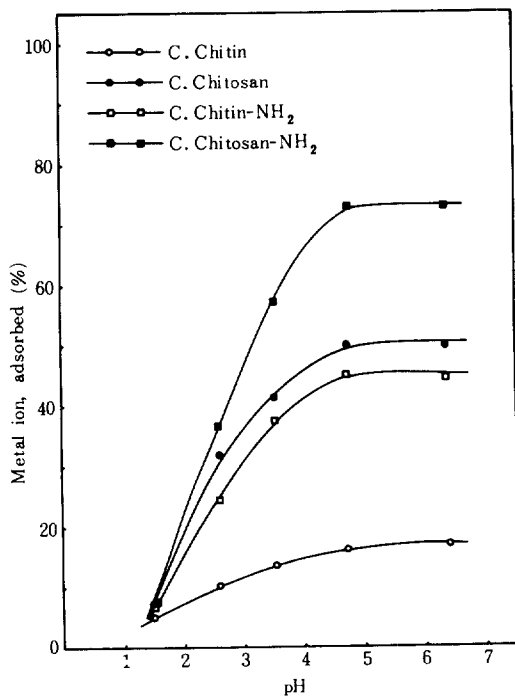


Fig. 5. The adsorption rate of Cd(II) with the variation of pH to the C.Chitin, C. Chitin-NH₂ and C. Chitosan-NH₂.

增加하여 pH5 以上の 中性領域에서는 45%, 50%, 73% 程度에 이르고 있다. C. Chitosan이 C. Chitin에 比하여 吸着能이 增加한 것은 脫아세틸化 反應에 依한 遊離 1次 아미노基의 生成에 起因된 것으로 생각되며, C. Chitin-NH₂의 경우에는 아미노化 反應에 依해서 置換導入된 1次 아미노基들이 配位에 關하여 吸着能을 增加시키고, C. Chitosan-NH₂의 경우는 脫아세틸化 反應에 依해 生成된 1次 아미노基와 아미노化 反應에 依해서 置換導入된 1次 아미노基들이 配位에 함께 關하여 吸着能이 월등히 向上된 것으로 考察된다.

이들 킬레이트 高分子의 -NH₂ 리간드 含量과 Cd(II)의 吸着能과의 關係를 檢討하여 Fig. 6에 나타내었는데, 대체로 -NH₂ 리간드 含量의 增加에 따라 吸着能은 增加하는 傾向을 나타내나 pH 1.5의 強酸性領域에서는 -NH₂ 리간드의 含量에 關係없이 吸着能은 5% 程度이다.

Pb(II)에 對한 킬레이트 高分子들의 吸着特性은 Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 pH 1附近的 強酸性領域에는 이들 킬레이트 高分子들의 吸着能이 5% 程度로 낮으나 pH 增加와

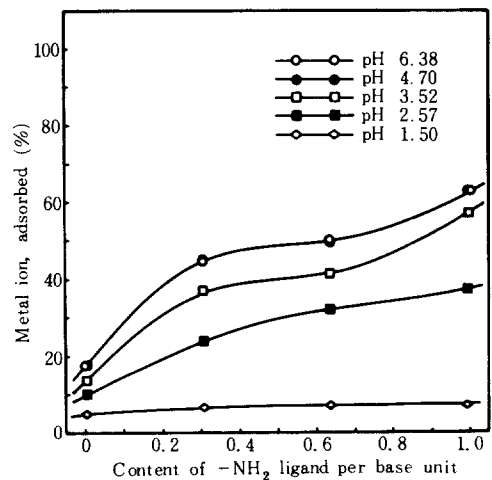


Fig. 6. The adsorption rate of Cd(II) with the variation of the content of -NH₂ ligand to different pH values.

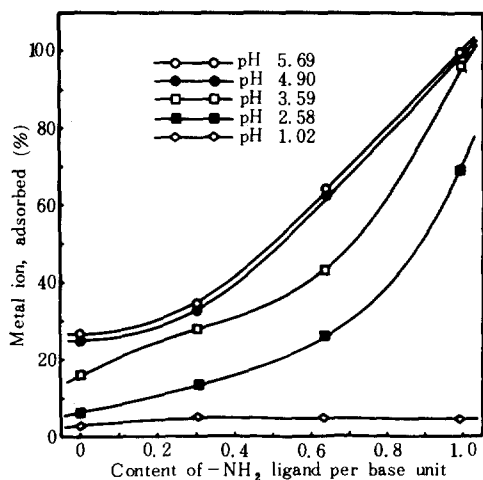


Fig. 7. The adsorption rate of Pb(II) with the variation of pH to the C. Chitin, C. Chitosan, C. Chitin-NH₂ and C. Chitosan-NH₂.

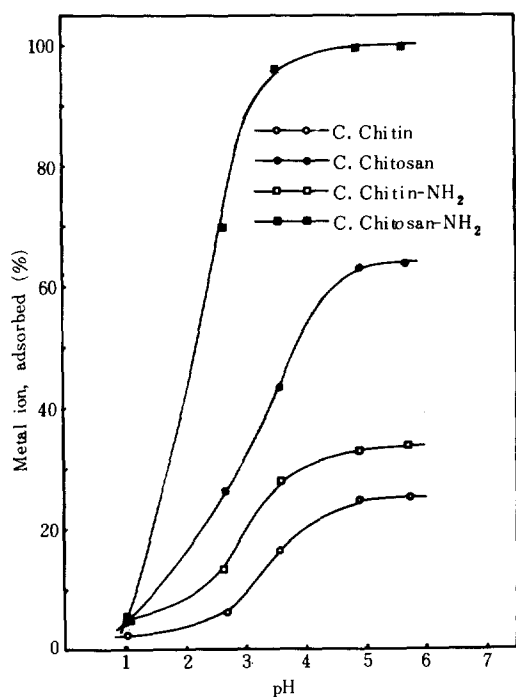


Fig. 8. The adsorption rate of Pb(II) with the variation of the content of -NH₂ ligand to different pH values.

더불와 吸着能은 급격히 上昇하며, 吸着能 크기의 順序도 Cd(II)와 같으나 그 傾向은 더욱 顯著하고 pH 5 以上の 中性領域에서의 吸着能은 C. Chitin 이 24%, C. Chitin-NH₂이 34%, C. Chitosan 이 63%, C. Chitosan-NH₂가 거의 100% 程度이어서 生成된 아미노기와 導入된 아미노기들에 依한 吸着能의 增加效果가 뚜렷하게 나타나고 있다.

또한 Fig. 8에는 Pb(II)에 對한 킬레이트高分子의 -NH₂ 리간드 含量變化에 따른 吸着能을 각 pH에서 檢討하여 나타내었는데, pH 1.02의 強酸性領域에서는 -NH₂ 리간드의 含量增加에 對한 吸着能의 增加效果가 나타나지 않으나 그 이상의 領域에서는 -NH₂ 리간드의 含量增加와 더불어 吸着能이 增加하고 있으며, 特히 -NH₂ 리간드의 含量이 0.6 以上에서는 吸着能의 增加效果가 顯著하고,

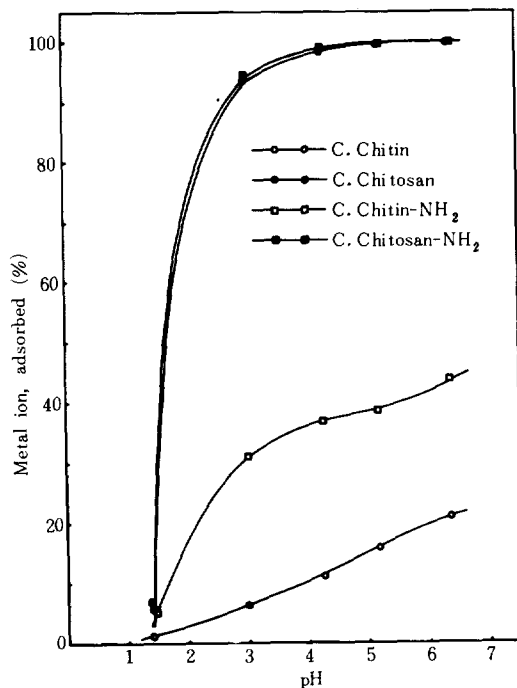


Fig. 9. The adsorption rate of Cu(II) with the variation of pH to the C. Chitin, C. Chitosan, C. Chitin-NH₂ and C. Chitosan-NH₂.

이것은 pH 2.58 이상의 領域에서 이들 킬레이트 高分子의 構造가 Pb(II)와 安定한 킬레이트結合을 形成하기에 適合하기 때문인 것으로 생각 된다.

Cu(II)에 對한 킬레이트 高分子들의 pH 變化에 따른 吸着特性을 Fig. 9에 나타내었는데, Cu(II) 역시 대체로 類似한 傾向을 나타내고 있으나 中性領域에서 C. Chitin은 21%, C. Chitin-NH₂는 44% 程度의 吸着能을 나타내고, C. Chitosan과 C. Chitosan-NH₂들은 pH 3 이상의 領域에서는 97% 이상의 優秀한 흡착거동을 나타내어 生成된 아미노기 및 導入된 아미노기의 吸着에 미치는 영향이 매우 強하게 나타나고 있으며, 이와같이 優秀한 吸着能은 Cu(II)와 아미노기의 높은 킬레이트 安定성과 관련되는 것으로 생각되고, 또한 吸着時의 100ppm 溶液濃도가 이들 킬레이트 高分子들의 最大 吸着容量 범위 以内임을 알 수 있다.

또한 Cu(II)의 吸着能에 미치는 킬레이트 高分子中의 -NH₂ 리간드 含量의 영향을 檢討하여 Fig. 10에 나타내었는데, pH 1.39의 強酸性領域에서는 -NH₂ 리간드의 含量의 增加와 더불어 吸着能이 약간 增加하고 있으나, 그 이

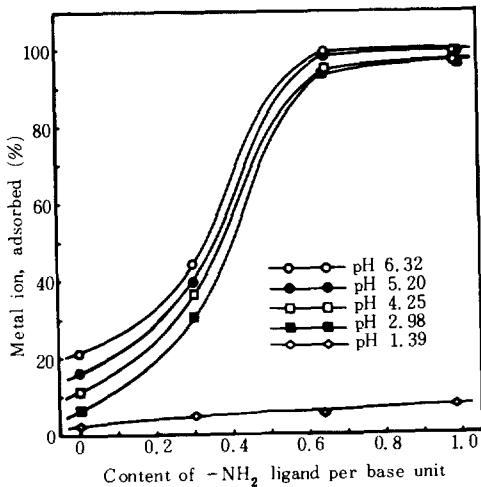


Fig. 10. The adsorption rate of Cu(II) with the variation of the content of -NH₂ ligand to different pH values.

상의 領域에서는 吸着能의 增加效果가 顯著하다.

Hg(II)의 경우는 Fig. 11에서 알 수 있는바와 같이 C. Chitin은 pH增加와 더불어 吸着能이 서서히 增加하여 75% 程度에 이르고 있고, C. Chitin은 pH增加 따라 吸着能이 급격히 增加하여 pH 3 이상의 領域에서는 90% 程度이며, C. Chitin-NH₂와 C. Chitosan-NH₂들은 全 pH領域에서 90% 이상의 優秀한 吸着能을 나타내고 있다. 또한 이들의 吸着能은 pH 1 附近의 強酸性領域에서도 C. Chitin이 41%, C. Chitosan이 62% 程度이며, 아미노化 誘導體인 C. Chitin-NH₂와 C. Chitosan-NH₂들의 吸着能은 90%와 94% 程度로 向上되어 強酸性領域에서도 生成된 아미노기와 導入된 아미노기기의 配位 관여에 依한 金屬이온 吸着能의 增加가 두드러지고, 특히 Hg(II)에 對해서는 이들 킬레이트 高分子들이 優秀한 吸着特性을 나타냄을 알 수

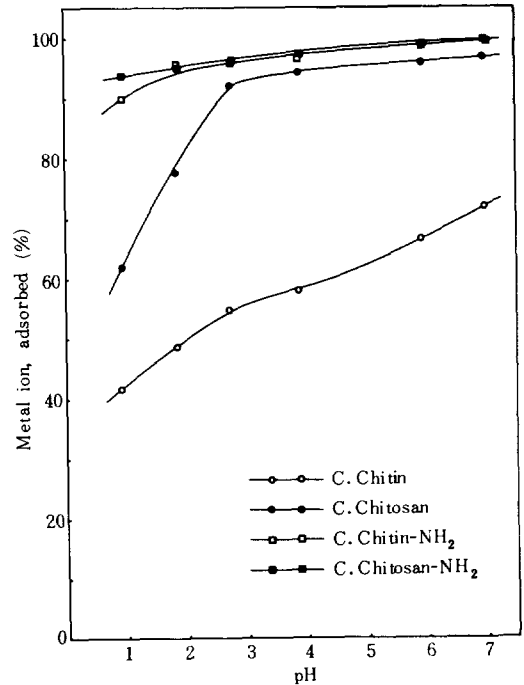


Fig. 11. The adsorption rate of Hg(II) with the variation of pH to the C. Chitin, C. Chitosan, C. Chitin-NH₂ and C. Chitosan-NH₂.

있다.

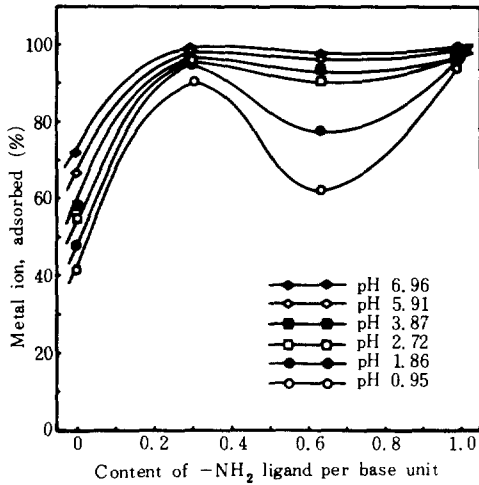


Fig. 12. The adsorption rate of Hg(II) with the variation of the content of -NH₂ ligand to different pH values.

各 pH에서 킬레이트 高分子들의 -NH₂ 리간드 함량의 변화에 대해 檢討한 Hg(II)의 吸着能은 Fig. 12에서 알 수 있는바와 같이 強酸性 領域에서는 -NH₂ 리간드의 含量增加와 더불어 吸着能이 급격하게 增加하다가 -NH₂ 리간드의 含量이 0.635 附近에서는 급격히 低下하는데 이것은 -NH₂ 리간드의 含量이 0.303인 C. Chitin-NH₂에 比해서 C. Chitosan이 -NH₂ 리간드의 含量은 높으나 全體 N配位子の 含量이 낮기 때문이며 酸性度가 增加할수록 N系 配位子の 吸着能이 低下하는 一般的인 現象과 一致하고 있고, C. Chitin-NH₂의 吸着能이 Hg(II)에 對해서 優秀한 것은 導入된 아미노基뿐만 아니라 acetyl amino基도 配位에 關여하여 安定한 킬레이트結合을 形成하는 것으로 考察된다.

3價 金屬이온인 Cr(III)에 對한 이들 킬레이트 高分子들의 吸着거동은 Fig. 13에서 알 수 있는 바와같이 2價 金屬이온의 경우와 같은 높은 pH依存性を 나타내며, 中性領域에서의 吸着能은 Cd(II)나 Pb(II)의 경우보다 대체로 優秀하여 이들 N系 配位子에 依한 킬레이트 效果

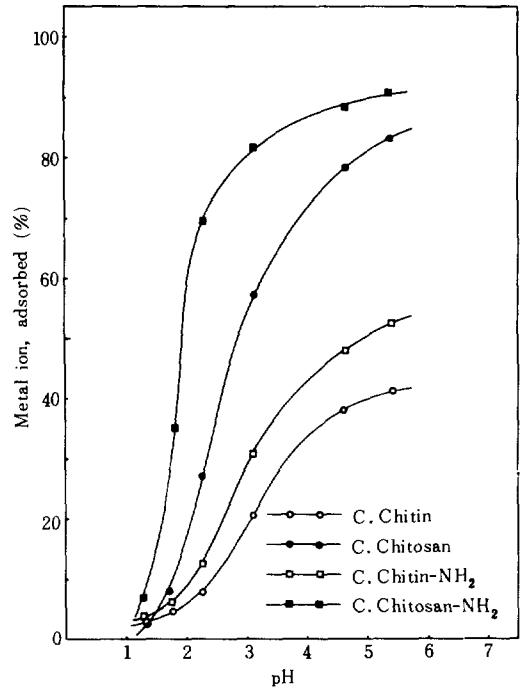


Fig. 13. The adsorption rate of Cr(III) with the variation of pH to the C. Chitin, C. Chitosan, C. Chitin-NH₂ and C. Chitosan-NH₂.

가 3價 金屬이온에 對해서도 2價 金屬이온들과 같은 傾向으로 나타나고 있음을 알 수 있다.

또한 이들 킬레이트 高分子들의 -NH₂ 리간드 含量變化에 對한 Cr(III)의 pH變化에 따른 吸着特性을 Fig. 14에 나타내었는데, 3價 金屬이온인 Cr(III)의 경우에도 2價 金屬이온들의 경우와 같이 -NH₂ 리간드의 含量增加와 더불어 吸着能이 增加하는 傾向이 中性領域에 가까울수록 顯著하게 나타나고 있다.

酸素系 陽이온 原子團인 UO₂(VI)의 경우에도 Fig. 15에서 알 수 있는 바와같이 이들 킬레이트 高分子들은 pH變化에 따라서 吸着能이 增加하는 吸着特性을 나타내고 있으며, -NHCOCH₃基를 갖고 있는 C. Chitin이 Cu(II), Cd(II), Pb(II) 등에 比해서 다소 높은 吸着能을 보이고 있으나 pH依存性は 그다지 크지않고, 1次 아미노基가 導入된 C. Chitin-NH₂는 中性領域

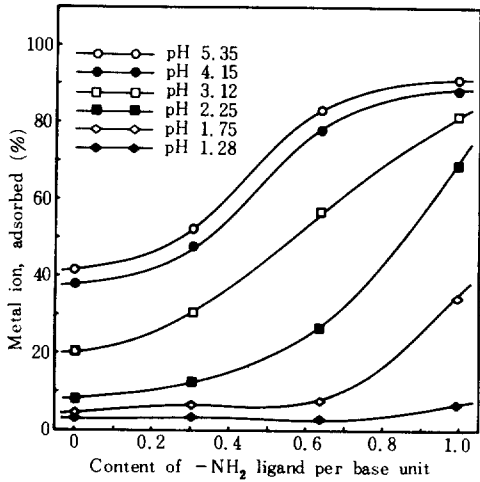


Fig. 14. The adsorption rate of Cr(III) with the variation of the content of -NH₂ ligand to different pH values.

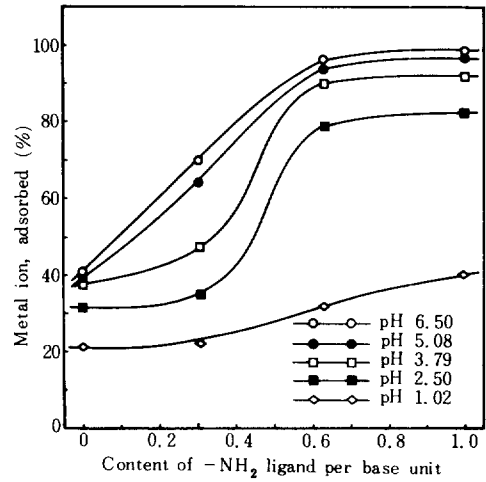


Fig. 16. The adsorption rate of UO₂(VI) with the variation of the content of -NH₂ ligand to different pH values.

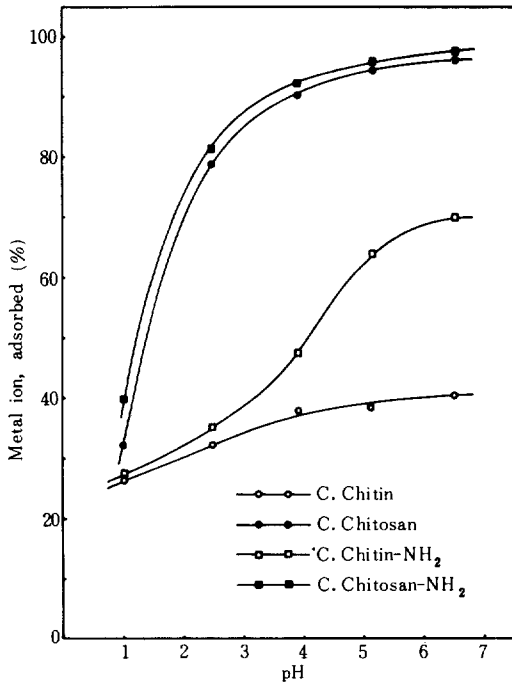


Fig. 15. The adsorption rate of UO₂(VI) with the variation of pH to the C. Chitin, C. Chitosan, C. Chitin-NH₂ and C. Chitosan-NH₂.

에서의 吸着能 이 64% 程度로 上昇하고 있어서 상당한 pH 依存性을 나타내며, 生成된 아미노기基와 함께 置換導入된 아미노기까지 含有하고 있는 C. Chitosan-NH₂ 는 Cu(II)와 같은 優秀한 吸着거동을 나타내고 있어서 다른 金屬陽이온들과 같은 吸着特性을 나타낸다.

또 UO₂(VI)의 吸着能에 미치는 킬레이트高分子中의 -NH₂ 리간드 含量變化에 따른 영향은 Fig. 16에서 알 수 있는 것과 같이 pH 1.02의 強酸性領域에서도 약간의 吸着能의 增加가 일어나고, 그 以上の領域에서는 대체로 다른 金屬陽이온과 같이 -NH₂ 리간드의 含量增加와 더불어 吸着能 이 增加하는 傾向을 나타낸다.

그러나 酸素系 陰이온 原子團인 Cr₂O₇²⁻의 中心金屬인 Cr(VI)에 對한 이들 킬레이트高分子들의 吸着特性은 다른 金屬陽이온들과는 相異한 傾向을 나타내고 있는데, C. Chitin의 경우에 pH 2.45에서 60% 程度의 最高 吸着能을 나타내나 pH 增加나 減少에 따라 급격히 低下하고 있으며, C. Chitosan은 pH 1.80에서 96%의 높은 吸着能을 나타내나 強酸性이나 中性領

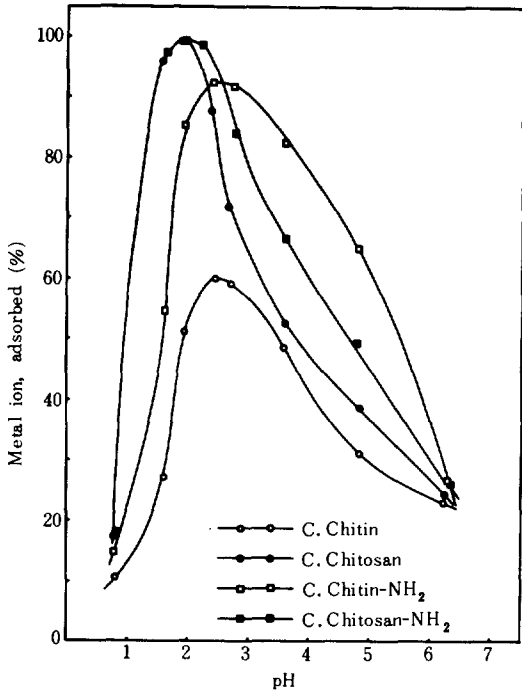


Fig. 17. The adsorption rate of Cr(VI) with the variation of pH to the C. Chitin, C. Chitosan, C. Chitin-NH₂ and C. Chitosan-NH₂.

域에서는 C. Chitin 과 같은 傾向을 나타내고 있고, C. Chitin-NH₂는 pH 2.42에서 90% 程度의 最高 吸着能을 나타내며 強酸性領域에서는 吸着能이 급격하게 떨어지나 中性領域에서는 比較的 吸着能의 減少가 완만하고, C. Chitosan-NH₂는 吸着 거동이 C. Chitosan 과 비슷하나 역시 中性領域쪽에서의 吸着能의 減少가 다소 완만하다(Fig. 17). 이와같은 Cr(VI)의 吸着特性이 特異한 傾向을 나타내는 것은 아민系 配位子인 아미노基가 陰이온 交換基로도 作用하여 平衡狀態에서 共存하는 Cr₂O₇²⁻ 이온 및 CrO₄²⁻ 이온 같은 陰이온 原子團과 이온交換을 하는 것으로 생각되며, 弱酸性領域에서는 -NH₃⁺ 와 같은 電荷를 띤 아미노基의 生成이 不充分하기 때문에 吸着能이 낮아지고, 強酸性領域에서는 오히려 酸濃度의 影響에 依해서 吸着能이 低下하는 것으로 考察된다.

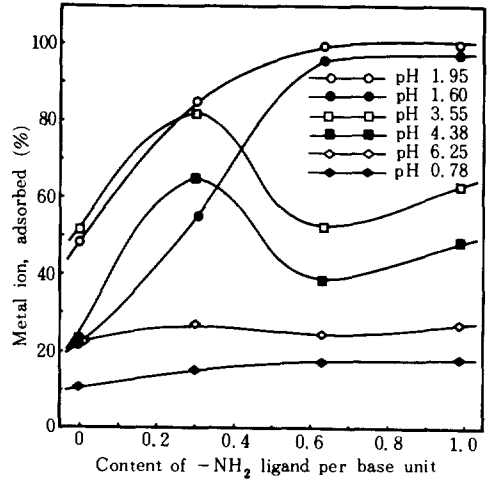


Fig. 18. The adsorption rate of Cr(VI) with the variation of the content of -NH₂ ligand to different pH values.

Table 6. Anion Exchange Capacity of Crosslinked Chitin, Chitosan and their Amino Derivatives

	Ion Exchange Capacity (mole/g-resin)
Crosslinked Chitin	1.320 × 10 ⁻⁵
Crosslinked Chitosan	8.195 × 10 ⁻⁴
Crosslinked Amino deoxy chitin	5.600 × 10 ⁻⁴
Crosslinked Amino deoxy chitosan	8.413 × 10 ⁻⁴

Cr(VI)의 이러한 特異한 吸着 거동을 -NH₂ 基의 含量變化에 따라 檢討하여 Fig. 18에 나타내었는데, pH 6.25와 pH 0.78의 強酸性領域과 中性領域에서는 -NH₂ 基의 含量變化에 따른 吸着能의 變化가 거의 없고, pH 1.95와 pH 1.60의 領域에서는 -NH₂ 基의 含量增加와 더불어 吸着能이 增加하고 있으나, pH 3.55와 pH 3.55의 弱酸性領域에서는 1次 아미노基의 含量이 0.303인 C. Chitin-NH₂의 경우에 顯著한 吸着能의 增加를 보이고 있는데, 이것은 -NHCOCH₃ 基도 配位에 關하여 吸着能을 向上시키는 것으로 생각된다.

酸素系 陰 이온 原子團에 對하여 特異한 吸着 거동을 나타내는 이들 킬레이트高分子들의 생성 및 置換導入된 아미노기에 의한 陰 이온 交換能을 Table 6에 나타내었는데 Table로부터 알 수 있는바 와같이 C. Chitin에 比하여 C. Chitosan, C. Chititin-NH₂, C. Chitosan-NH₂ 들의 交換能이 크게 增大되었으며, 이들 容量의 크기는 C. Chitosan-NH₂ > C. Chitosan > C. Chitin-NH₂ > C. Chitin의 順이며, 이는 아미노기에 의한 陰 이온 交換作用을 고려한 Cr(VI)의 吸着 거동과 一致하며 킬레이트高分子中의 1次 아미노기 含量의 順과도 一致하고 있다.

3-4. 킬레이트高分子들의 金屬 이온 吸着傾向
 金屬 이온들에 對한 吸着能을 킬레이트高分子 別로 分類하여 綜合해 보면, C. Chitin은 全 pH 領域에서 Hg(II)의 吸着能이 40~70% 程度 이고 UO₂(VI)는 28~35% 程度이며, Cr(III)는 pH 增加에 따라서 3%에서 42% 程度로 上昇하

고 있어서 약간의 pH 依存性을 나타내나, Pb(II), Cd(II), Cu(II) 등은 0%에서부터 最高 20% 程度 内外의 吸着能을 나타내어 pH 依存性이 크지 않음을 알 수 있고, Cr(VI)만은 pH 2.45에서 60% 程度의 最大 吸着을 하는 特異한 거동을 나타내고 있으며, 中性 領域에서의 金屬 이온 吸着能은 Hg(II) > Cr(III) > UO₂(VI) > Cr(VI) ≅ Cd(II) ≅ Pb(II) ≅ Cu(II)의 順이다(Fig. 19).

C. Chitin을 脫아세틸化 하여 生成된 1次 아미노기를 含有한 C. Chitosan은 中性 領域에서의 金屬 이온의 吸着能 順序가 Cu(II) ≅ Hg(II) ≅ UO₂(VI) > Cr(III) > Pb(II) > Cd(II) > Cr(VI)이고, pH 增加에 따라서 吸着能이 급격히 增加하는 높은 pH 依存性을 나타내며 Hg(II), Cu(II), UO₂(VI)는 95% 以上 吸着되며 그 外의 金屬 이온들도 대체로 優秀한 吸着能을 나타내고 있으나, Cr(VI)만은 독특한 吸着特性을

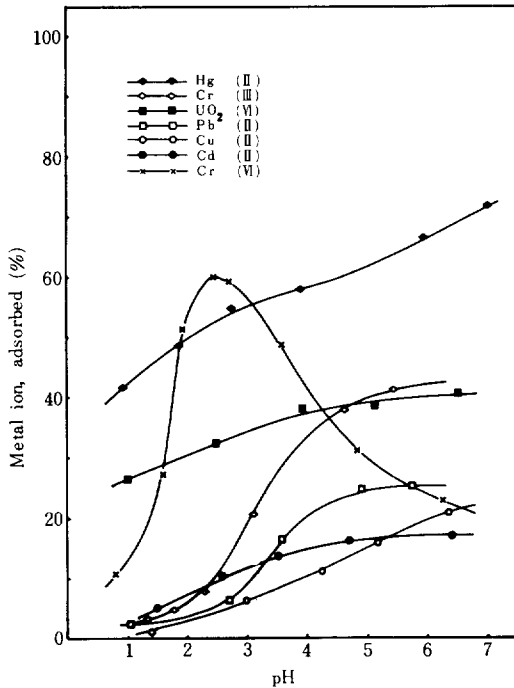


Fig. 19. The adsorptivity of metal ions with the variation of pH to the crosslinked chitin chelating polymer.

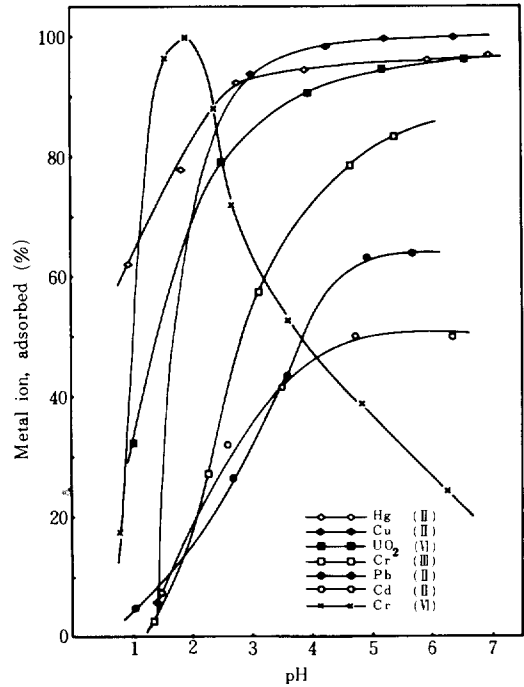


Fig. 20. The adsorptivity of metal ions with the variation of pH to the crosslinked chitosan chelating polymer.

보이고 있다(Fig. 20).

架橋 chitin의 C-6 位置 水酸基 代身에 아미노기가 置換導入된 C. Chitin-NH₂는 Hg(II)의 경우에 全 pH 領域에서 90% 以上の 優秀한 吸着能을 나타내고 있으며, UO₂(VI)는 pH增加와 더불어 24%에서 70% 程度로 吸着能이 增加하고 있어서 비교적 큰 pH 依存性을 나타내며, Cr(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) 등도 pH 增加에 따라 5% 程度에서 40% 程度로 吸着能이 上昇하고 있어서 吸着能에 미치는 pH의 영향이 比較的 크고, C. Chitin과 金屬 이온의 吸着順序는 같으나 吸着能은 向上되었으며, Cr(VI)만은 역시 特異한 吸着거동을 나타내고 있으나 最大 吸着量은 크게 增加하였다(Fig. 21).

生成된 아미노기와 置換導入된 아미노기를 함께 含有하고 있는 C. Chitosan-NH₂는 Hg(II)의 경우에 全 pH 領域에서 95% 以上の 높은 吸

着能을 나타내고 있으며, 中性領域에서의 吸着能이 다른 킬레이트高分子에 比하여 월등히 向上되어 Cu(II), Pb(II), UO₂(VI), Cr(VI) 등의 金屬 이온은 95% 以上の 吸着能을 나타내며, Cd(II)까지도 75% 程度로 吸着能이 上昇하고 있어서 높은 pH 依存性을 나타내고 있고, Cr(VI)의 경우에는 弱酸性領域에서의 吸着能이 向上되었으나 역시 特異한 吸着거동을 나타내고 있다(Fig. 22).

以上에서 알 수 있는 바와같이 C. Chitin 보다 C. Chitosan의 吸着能이 向上된 것은 生成된 遊離 1次 아미노기가 아세틸아미노기에 比하여 金屬 이온들과 安定한 킬레이트를 形成하기 때문이며, 水酸基 代身에 아미노기를 置換導入하여 合成한 새로운 킬레이트高分子인 C. Chitin-NH₂와 C. Chitosan-NH₂가 C. Chitin이나 C. Chitosan들과 類似한 吸着傾向을 나타내면

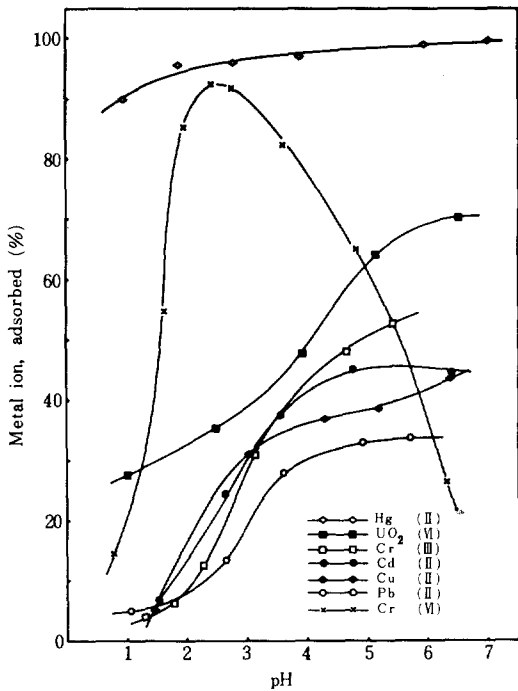


Fig. 21. The adsorptivity of metal ions with the variation of pH to the crosslinked amino deoxy chitin chelating polymer.

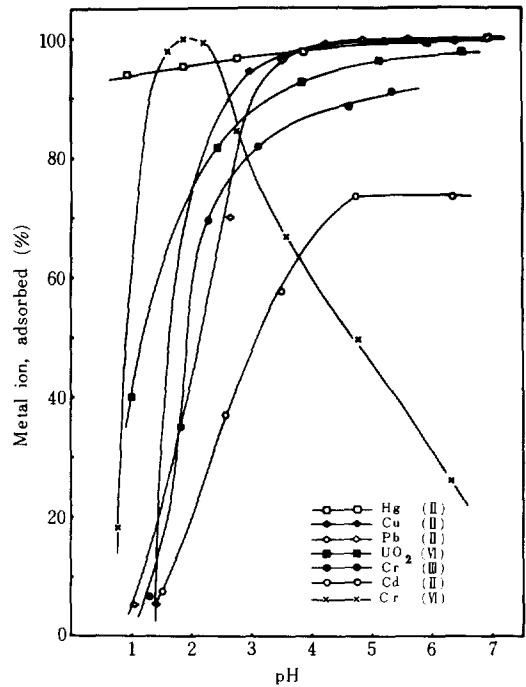


Fig. 22. The adsorptivity of metal ions with the variation of pH to the crosslinked amino deoxy chitosan chelating polymer.

서도 吸着能 이 월등히 向上된 것은 導入된 아미노기가 既存 配位子들과 함께 金屬이온에 對하여 強한 킬레이트 結合을 形成하여 定安性을 增加시키기 때문인 것으로 생각된다.

또한 天然 킬레이트 高分子인 chitin이나 chitosan에 比하여 3次元 架橋構造인 C. Chitin과 C. Chitosan들의 中性領域에서의 吸着能은 架橋效果 등의 要因 때문에 다소 低下되었으나, 化學的 安定性이 優秀하여 強酸性領域에서도 使用이 可能하며, 아울러 이들의 水酸基 代身に 1次 아미노기를 置換導入시킨 C. Chitin-NH₂와 C. Chitosan-NH₂들의 金屬이온 吸着 거동의 傾向은 C. Chitin과 C. Chitosan과 類似하지만 吸着能은 도입된 -NH₂ 리간드의 含量과 더불어 월등히 向上되므로 이들 킬레이트고분자의 配位基中에서 金屬이온의 吸着은 주로 -NH₂ 리간드가 관여함을 알 수 있다.

4. 結 論

水産系 廢棄物로부터 chitin을 單離한 後 epichlorohydrin으로 架橋하여 架橋 chitin을 合成하였고, 이것을 脫아세틸화 하여 架橋 chitosan을 製造하였다. 또 架橋 chitin과 架橋 chitosan의 C-6 位置의 水酸基를 thionyl chloride로 塩素化 然後 아미노화하여 -NH₂ 리간드의 含量이 增加된 새로운 킬레이트 高分子인 架橋 amino deoxy chitin과 架橋 amino deoxy chitosan을 合成하여, 이들에 對한 Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II), Cr(III), UO₂(VI) 및 Cr(VI) 金屬이온들의 吸着特性을 pH變化에 따라 比較檢討하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

(1) 架橋 chitin의 경우는 吸着能의 크기가 Hg(II) > UO₂(VI) > Cr(III) > Cd(II) > Cu(II)의 順序이며, Cr(VI)은 pH 2.45에서 60% 程度의 最大 吸着을 하는 特異한 거동을 나타낸다.

(2) 架橋 chitosan의 경우는 金屬이온들의 吸

着能이 대체로 優秀하며 吸着 경향은 架橋 chitin과 같으나 Hg(II), Cu(II), UO₂(VI) 등은 95% 以上の 吸着能을 나타낸다.

(3) 架橋 chitin의 C-6位置의 水酸基 代身に 아미노기가 置換導入된 架橋 amino deoxy chitin의 경우는 架橋 chitin에 比해서 吸着能이 向上되었으며, Hg(II)의 吸着能은 pH變化에 관계없이 90% 以上이었다.

(4) 生成된 아미노기와 置換導入된 아미노기를 함께 含有하고 있는 架橋 amino deoxy chitosan의 吸着能은 월등히 向上되어 Cu(II), Pb(II), UO₂(VI), Cr(III) 등은 95% 以上이며 Cd(II)까지도 75% 程度이다.

(5) 架橋 chitosan의 吸着能이 架橋 chitin에 比하여 吸着能이 向上된 것은 脫아세틸화 反應에 依하여 生成된 1次 아미노기가 -NH₂ 리간드로 作用하여 킬레이트結合의 安定性을 增大시키기 때문이다.

(6) 架橋 amino deoxy chitin과 架橋 amino deoxy chitosan의 優秀한 吸着能은 置換導入된 아미노기가 水酸基보다 金屬이온들에 對하여 더 強한 配位結合을 하여 金屬 킬레이트의 安定性을 增加시키기 때문이며, 架橋 amino deoxy chitosan의 경우에는 導入된 아미노기보다 脫아세틸화 反應에 依해 生成된 아미노기의 영향이 더 크다.

(7) 3次元 網狀構造의 架橋 킬레이트 高分子이므로 化學的 安定性이 優秀하여 全 pH領域에서 使用이 可能하며, 1次 아미노기의 導入率을 增加시키면 金屬이온의 吸着能이 더욱 向上될 것으로 期待된다.

부기: 본 연구는 1984년도 한국과학재단의 연구비에 의하여 수행된 것으로 심심한 사의를 표한다.

참 고 문 헌

1. K. Kurida, 化學의 領域, 35(12), 927

- (1981).
2. R. A. A. Muzzarelli, *Natural Chelating Polymer*, Pergamon, New York(1973).
 3. R. A. A. Muzzarelli, *Chitin*, Pergamon, New York(1977).
 4. K. Kurida, T. Sannan, and Y. Iwakura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 511(1979).
 5. C. A. Eiden, C. J. Jewell, and J. P. Wightman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1587(1980).
 6. R. Maruca, B. J. Suder, and J. P. Wightman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4827(1982).
 7. R. A. A. Muzzarelli and O. Tubertini, *Talanta*, **16**, 1571(1969).
 8. J. M. Randall, V. G. Randall, G. M. McDonald, R. N. Young, and M. S. Masri, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 727(1979).
 9. S. Hirano, Y. Kondo, and Y. Nakazawa, *Carbohydrate Research*, **100**, 431(1982).
 10. T. Sakaguchi, T. Horikoshi, and A. Nakajima, *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **53**(5), 149(1979).
 11. T. Sakaguchi, T. Horikoshi, and A. Nakajima, *Agric. Biol. Chem.*, **45**(10), 2191(1981).
 12. J. Noguchi, K. Arato, and T. Komai, *工化*, **72**(3), 796(1969).
 13. R. A. A. Muzzarelli, 1st International Conference on Chitin/Chitosan, 335(1977).
 14. P. Luby and L. Kuniak, *Makromol. Chem.*, **180**, 2379(1979).
 15. S. Mima, M. Miya, R. Iwamoto, and S. Yoshikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1909(1983).
 16. T. Tashiro and Y. Shimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 747(1982).
 17. A. Ishizu, T. Ishii, T. Itoh, and J. Nakano, *Sen-i Gakkaishi*, **33**(3), 55(1977).
 18. T. Teshirogi, H. Yamamoto, M. Sakamoto, and H. Tonami, *Sen-i Gakkaishi*, **34**(11), 68(1978).