

Ceric Ammonium Nitrate 개시제를 사용한 Chitosan에 대한 아크릴산의 그라프트 공중합

김용범 · 정병옥 · 김공수 · 강용식** · 김경호***

서울산업대학 환경공학과 · *충북대학교 화학공학과

중앙대학교 화학공학과 · *삼영전자공업(주) 삼성연구소 재료연구실

(1988년 1월 18일 접수)

Graft Copolymerization onto Chitosan and Acrylic Acid by Using Ceric Ammonium Nitrate Initiator

Yong-Beom Kim, Byung-Ok Jung, Kong-Soo Kim*,
Yong-Shik Kang**, and Kyoung-Ho Kim***

*Dept. of Environmental Eng., Seoul National Polytechnic Univ., Kongneung-dong Nowon-ku,
Seoul 139-743, Korea*

**Dept. of Chem. Eng., Chung-Buk National Univ., Cheong Ju, Chung buk 360-763, Korea*

***Dept. of Chem. Eng., Chungang Univ., Heuksuk-dong Tongjak-ku, Seoul 156-756, Korea.*

****Mat. Res. Lab., Sam Song Research Institute, Samyoung Electronics Co. Seongnam Kyounggi,
461-162, Korea*

(Received January 18, 1988)

요약 : Ceric ammonium nitrate(CAN)을 촉매로 하여 chitin으로 부터 유도한 chitosan에 아크릴산 단량체를 그라프트 공중합 하였다. 그라프트 공중합체의 확인은 IR 스펙트럼과 전자현미경으로 행하였다. 2g의 chitosan을 녹인 15wt.-%-초산용액에 아크릴산의 농도(0.370M)를 일정하게 하고 CAN의 농도를 변화시켰을 때 CAN의 농도가 $3.33 \times 10^{-3} M$ 에 이를 때까지는 단량체 그라프트율(ϕ)이 증가하였으나 그 이상에서는 변화가 없었으며, CAN의 농도를 일정($3.33 \times 10^{-3} M$)하게 유지하고 단량체의 초기농도를 바꾸었을때 단량체의 농도가 0.370M이 될때 까지는 중량증가율(ΔW)과 \overline{M}_v 값이 직선적으로 증가하였으나 그 이상에서는 변화가 거의 없었다. 반응온도를 30, 40, 50°C로 각각 변화시키면서 단량체의 농도(0.370M)와 CAN의 농도($3.33 \times 10^{-3} M$)를 일정하게 유지하였을때, 반응시간에 대한 그라프트율(ϕ)은 반응온도가 높을수록 높았으나 반응시간 3시간 까지는 온도차와는 관계없이 모두 직선적으로 증가하였으며 그 이상에서는 평형을 유지하였다. 또한 초기 그라프트 공중합 단계(≈ 2.5 시간)에서의 활성화 에너지는 2.24kcal/mol이다.

Abstract : Chitosan was prepared from chitin which was abstracted from the bone of Cuttlefish. Chitosan was then graft-copolymerized with acrylic acid monomer using an initiator, ceric ammonium nitrate(CAN). The grafted-copolymer was identified by using IR spectroscopy and electronic micrographs. The reaction conditions and results were as follows : The percentage of grafting of acrylic acid was increased with increasing CAN concentration up to $3.33 \times 10^{-3} M$ under constant concentration of acrylic acid in 150 ml of 15wt.-%-acetic acid solution

dissolving 2g chitosan. The weight percentage and viscosity average molecular weights were increased linearly with increasing acrylic acid concentration up to 0.370M under constant CAN concentration. The percentage of grafting of acrylic acid was also increased with increasing reaction temperature and it showed linearity. With reaction time regardless of the reaction temperature up to 3 hours and then leveled off under constant concentration of acrylic acid and CAN. The activation energy was calculated to be 2.24kcal/mol in the initial stage of graft copolymerization.

서 론

동물성 셀룰로오스라 할 수 있는 chitin은 새우, 게 등의 갑각류나 갑오징어의 뼈 등에 널리 존재한다. 이 chitin은 셀룰로오스의 C-2 위치의 수산기 대신에 acetylamino group이 치환된 D-glucopyranose가 β -1,4 결합하여 형성된 다당류이다. 이러한 구조의 유사성에도 불구하고 chitin은 셀룰로오스와 화학적 특성이 매우 다르다. 특히 셀룰로오스에 비하여 chitin은 acetylamino기의 강한 미셀 구조로 인하여 대다수의 용매에 용해되지 않는다. 이러한 이유로 셀룰로오스나 전분에 비하여 연구가 저조한 실정이다.

Chitosan은 chitin의 아세틸기가 탈 아세틸화한, 즉 2-amino-D-glucopyranose의 다당류이며 이것 역시 몇몇 산에만 용해될 뿐 그 용해성은 그다지 좋지 않다. 이러한 결점에 의해 용도가 없이 버려져 있는 천연 chitin의 활용성을 높이기 위한 chitin의 아세틸화,¹ 술폰화,² 아실화,³ 알킬화⁴ 등의 연구가 이미 보고되었다. 또한 chitin과 chitin 유도체들의 의학적으로 이용할 수 있다는 몇몇 연구보고도 있다. 예를 들면 의학 전달체⁵ 혈액 항응고제로서의 이용⁶ 등의 연구이다. 또한 chitin과 분자 구조가 매우 유사하고 천연 고분자 물질인 전분,⁷ 덱스트란,⁸ 셀룰로오스 등에 비닐계 단량체를 그래프트 공중합시키는 연구도 이미 보고되었다. 따라서 본 연구에서는 chitin 유도체인 chitosan에 비닐계 단량체인 아크릴산을 그래프트 공중합하여 이의 화학적 및 물리적 물성을 변화시키는데 대한 지견을 얻었기에 이에

보고하는 바이다.

실 험

시약 및 시료

Chitosan은 Hackman방법⁹에 의해 갑오징어의 뼈로부터 분리한 chitin을 Rigby방법¹⁰에 의해 glucopyranose의 C-2 acetylamino기를 탈 아세틸화¹¹하여 제조하였으며, 아크릴산 단량체는 일본 Hayashi Pure Chemical Co.제 1급 시약을 40 mm Hg, 66.2°C에서 감압 증류하여 사용하였다. CAN는 일본 Wako사제 1급 시약을 정제하지 않고 1N-HNO₃ 100ml에 5.48g을 용해하여 개시제로 사용하였으며, 기타 다른 시약은 일본 Wako사제 1급 시약으로 사용하였다.

그래프트 공중합

질소유입관, 온도계, 교반기, 냉각기가 장치된 300ml 4구 플라스크에 각기 일정량의 chitosan, 아크릴산 단량체, 15wt.%-초산용액 150ml를 넣고 온도가 일정하게 유지되는 water bath에 장치하여 질소를 통하면서 1시간동안 교반시켰다.

여기에 CAN용액을 일정량 추가한 후 일정시간 동안 중합을 행하였다. 얻어진 생성물을 약 10배 정도의 아세톤에 침전시켜서 유리필터를 사용하여 여과한 다음 50°C에서 감압 건조하였다. 건조된 생성물 중에 포함되어 있는 아크릴산 단일 중합체를 제거하기 위하여 dioxane-물(체적비 = 80:20) 혼합액으로 4시간 동안 교반하여 추출하였으며 다시 아세톤에 침전시켜서 진공 오븐 50°C에서 건조한 후 다음작에 의하여 중량 증가율, 그래프트율 등을 구하였다.

$$\Delta W = \frac{W_p}{W_c} \times 100$$

$$\phi = \frac{W_{pa}}{W_a} \times 100$$

여기서 ΔW 는 중량 증가율, ϕ 는 단량체가 그래프트된 비율(%), W_p 는 생성물의 무게, W_c 는 chitosan의 최초의 무게, W_{pa} 는 그래프트된 아크릴산의 무게, W_a 는 가해진 아크릴산의 무게이다.

Polyacrylic acid는 물 160ml, 아크릴산 단량체 83 ml, 과황산칼륨 0.2 g, 과황산암모늄 0.2 g을 각각 500ml 3구 플라스크에 넣고 60°C에서 일정 시간 중합한 다음 아세톤에 침전시켜 감압 건조하였다.

분자량 측정

0.2M-초산, 0.1M-염화나트륨, 4M-요소를 같은 부피의 혼합용액에 1g/dl로 용해한 후 suspended type ubbelohode 점도계를 사용하여 25±0.1°C에서 고유점성도, $[\eta]$ 를 측정 한 후 다음식¹²에 의하여 점도 평균 분자량 \overline{M}_v 를 구하였다.

$$[\eta] = 8.93 \times 10^{-4} \overline{M}_v^{0.71} (\text{dl/g}, 25 \pm 0.1^\circ\text{C})$$

IR 스펙트럼 및 전자 현미경 조사

IR 스펙트럼은 homopolyacrylic acid, grafted chitosan, chitosan을 각각 0.7wt.-%-포름산 용액에 용해하여 필름으로 만들어서 Perkin Elmer 298을 사용하여 얻었으며, 표면구조는 Hitachi X-650의 scanning electron microscope를 사용하여 조사하였다.

결과 및 고찰

Chitosan 및 Grafted Chitosan의 확인

Hackman법⁹에 의해 갑오징어의 뼈로부터 분리한 chitin은 순백색 고체로서 물에 팽윤이 잘 되어 미세한 분말로 만들어서 물과 함께 교반하

여 방치하면 겔 상태가 되며, dimethyl sulfoxide (DMSO), 초산에도 약간 팽윤하며, 또한 포름산에도 잘 용해되었다. Rigby법¹⁰에 의해 chitin을 탈 아세틸화하여 얻은 chitosan은 chitin보다 물에 대한 팽윤도가 증가하였고 포름산, 초산, 프로피온산, 브티르산 등에도 잘 용해하였다.

또한 얻어진 chitin의 탈 아세틸화¹¹도는 81%였다. 필름 상태로 얻은 IR 스펙트럼을 보면 chitin의 경우는 3447cm⁻¹에서 broad한 -OH stretching, 3264cm⁻¹에서 -NH stretching, 1650cm⁻¹, 1550cm⁻¹, 1310cm⁻¹에서 아마이드 I, II, III 흡수 띠가 나타난다.

Fig. 1의 chitosan(C)의 경우는 아마이드 특성 흡수 띠가 거의 없어지고 1590cm⁻¹ 부근에서 -NH₂

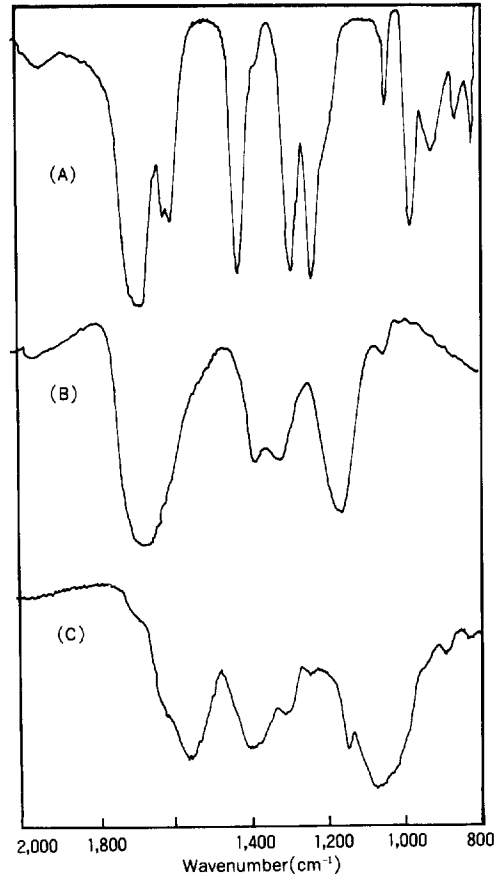


Fig. 1. IR spectra of polyacrylic acid(A), grafted chitosan(B), and chitosan(C).

흡수 띠가 나타났다. 또한 polyacrylic acid(A)의 경우 1700cm^{-1} 부근에서 $\text{C}=\text{O}$ 의 강한 흡수 띠가 나타났으며 그래프트된 chitosan(B)의 경우는 1700cm^{-1} 부근의 흡수 띠가 1590cm^{-1} 에서의 흡수 띠와의 겹침 현상이 일어나 broad한 흡수 띠로 나타난 것으로 보아 chitosan 골격에 아크릴산의 그래프트 되었음을 확인하였다.

또한 Fig. 2의 전자 현미경 사진을 보면 그래프트된 chitosan(B)은 chitosan backbone polymer(C)나 homopolyacrylic acid(A)와는 전혀 다른 표면 구조를 하고 있음을 볼 수 있는 바, 이러한 사실로 키토산 골격에 아크릴산 단량체가 그래프트 되었음을 확인하였다.

개시제 농도의 영향

Table 1과 Fig. 3은 CAN 개시제의 농도 변화

에 따른 영향을 조사하였는데 $[\text{CAN}]=3.33 \times 10^{-3} \text{M}$ 까지는 단량체의 그래프트율 ϕ 가 증가하는 경향을 보이나 그 이상에서는 거의 변화가 없음을 보였다. 이러한 현상은 CAN의 농도가 $3.33 \times 10^{-3} \text{M}$ 이상에서는 키토산 골격에 radical site 형성에 영향을 주지 않는다는 것을 암시하여 준다.

또한 CAN 개시제를 사용한 본 연구의 radical site 형성 과정을 추론하여 보면 (1) 키토산 골격 사이에 물 분자가 침입하여 분자 구조를 느슨하게 하는 과정, (2) 물 분자에 의해 chitosan과 Ce(IV) 의 착물 형성 과정, (3) 착물을 형성하였던 Ce(IV) 가 환원되면서 radical site를 형성하는 과정, (4) radical site를 가진 chitosan 분자에 단량체가 추가되는 과정등의 4단계 반응과정을 들 수가 있다.

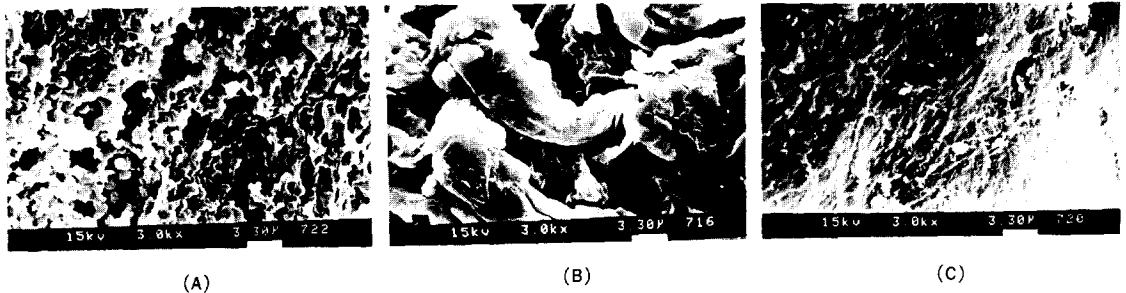


Fig. 2. The scanning electron micrographs of polyacrylic acid(A), grafted chitosan (B), and chitosan(C).

Table 1. Graft Copolymerization of Acrylic Acid Onto Chitosan at Various Ceric Ammonium Nitrate Concentration (Chitosan=2g, [Acrylic Acid]=0.370M, 15wt.%-Acetic Acid Solution=150ml, Reaction Temp.=30°C, Swelling Time=1hr, Reaction Time=3hr.)

Sample code	$[\text{CAN}] \times 10^{-3} \text{M}$	Weight of grafted acrylic acid (g)	Weight increase (Δw)	Percentage of grafting (%) (ϕ)
C ₂ -1.0	0.67	0.193	9.65	4.82
C ₂ -1.5	1.00	0.274	13.71	6.85
C ₂ -2.0	1.33	0.356	17.80	8.90
C ₂ -2.5	1.67	0.411	20.55	10.28
C ₂ -3.8	2.53	0.525	26.25	13.12
C ₂ -5.0	3.33	0.606	30.30	15.15
C ₂ -10.0	6.67	0.614	30.70	15.35

아크릴산 단량체 농도의 영향

Chitosan 2g, [CAN]= 3.33×10^{-3} M, 15wt.%-초산용액 150ml, 반응온도 30°C 등으로 반응조건을 일정하게 하고 아크릴산 단량체의 농도를 0.023M로부터 0.741M까지 변화시키면서 행한 그래프트 공중합 결과를 Table 2와 Fig. 4에 나타내었다.

아크릴산 단량체의 농도가 0.370M에 이를 때까지는 중량 증가율이 급격히 증가하다가 그 이상에서는 거의 변화가 없음을 볼 수 있으며 또한 단량체의 그래프트율(%)은 0.370M까지는 서서

히 증가하다가 그 이상에서는 감소함을 알 수 있다.

이러한 사실은 골격고분자인 chitosan의 첨가량과 개시제인 CAN의 농도가 일정하여 골격고분자인 chitosan에 생성될 수 있는 radical site가 한정된 상태인데 반하여 단량체의 농도만 증가하게 됨으로써 단량체의 농도 0.370M 이상에서는 ϕ 가 감소함을 알 수가 있다.

Fig. 5는 아크릴산 단량체의 농도 변화에 따른 점도 평균 분자량을 나타낸 것이다. Fig. 5에서

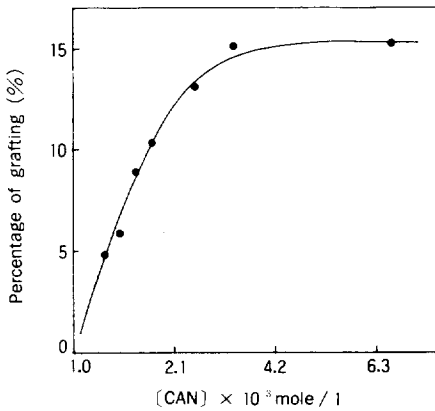


Fig. 3. Relationship between percentage of grafting and ceric ammonium nitrate concentration at 30°C (chitosan=2g, [acrylic acid]=0.370M, 15wt.%-acetic acid solution 150ml, swelling time=1hr, reaction time=3hr).

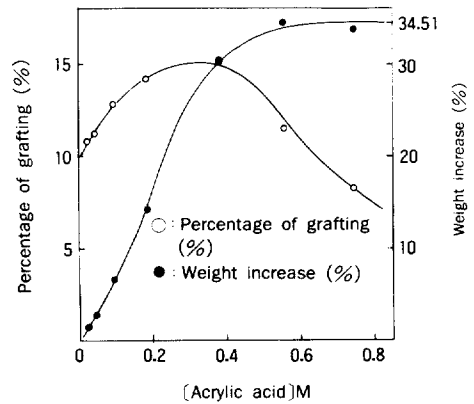


Fig. 4. Relationship between percentage of grafting and weight increase at various acrylic acid concentration at 30°C (chitosan=2g, [CAN]= 3.33×10^{-3} M, 15wt.%-acetic acid solution=150ml, swelling time=1hr, reaction time=3hr).

Table 2. Graft Copolymerization of Acrylic Acid Onto Chitosan at Various Acrylic Acid Concentration (Chitosan=2g, [CAN]= 3.33×10^{-3} M, 15wt.%-Acetic Acid Solution=150ml, Reaction Temp.=30°C, Swelling Time=1hr, Reaction Time=3hr.).

Sample code	[Acrylic acid]M	Weight of grafted acrylic acid (g)	Weight increase (%) (Δw)	Percentage of grafting (%) (ϕ)	$\bar{M}_v \times 10^{-5}$
A ₂ -0.25	0.023	0.027	1.35	10.80	2.34
A ₂ -0.5	0.046	0.056	2.80	11.20	2.58
A ₂ -1.0	0.093	0.126	6.30	12.60	3.17
A ₂ -2.0	0.185	0.281	14.05	14.05	3.52
A ₂ -4.0	0.370	0.606	30.30	15.15	4.35
A ₂ -6.0	0.555	0.690	34.51	11.5	4.35
A ₂ -8.0	0.741	0.671	33.60	8.21	4.42

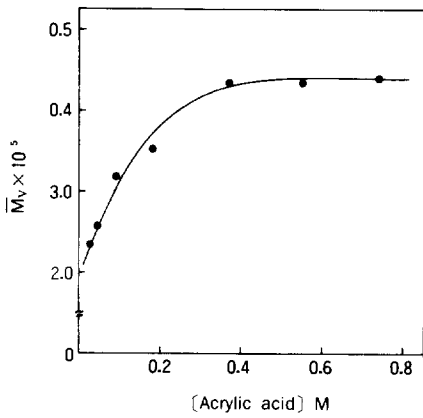


Fig. 5. Effect of the acrylic acid concentration on the average molecular weight of grafted chitosan at 30°C (chitosan=2g, [CAN]= 3.33×10^{-3} M, 15wt.%-acetic acid solution=150ml, swelling time=1hr, reaction time=3hr).

보면 아크릴산 단량체의 농도가 0.370M까지는 그래프트된 공중합체의 점도 평균 분자량이 직선적으로 증가하다가 그 이상에서는 거의 변화가 없음을 볼 수가 있다.

이러한 경향은 키토산 골격에 생성된 active radical의 수가 일정하므로 이 active site에서 성장하고 있는 분자종이 0.370M 이상의 농도에서는 성장반응 보다 정지반응이 우세함을 의미한다. 반응시간에 따른 영향

Table 3과 Fig. 6은 chitosan 2g, 아크릴산의 농도 0.370M, CAN의 농도 3.33×10^{-3} M로 각각 일정하게 하고 반응온도를 30, 40, 50°C로 바꾸면서 이들 각 온도에 대한 반응시간 변화에 따른 영향을 조사한 결과이다.

30, 40, 50°C 등 각각의 반응온도에서는 반응시간 3시간 까지는 직선적인 증가를 보이다가 그 이상에서는 거의 변화가 없음을 볼 수가 있다.

Table 3. Graft Copolymerization of Acrylic Acid Onto Chitosan at Various Reaction Time (Chitosan=2g, [Acrylic Acid]=0.370M, [CAN]= 3.33×10^{-3} M, Reaction Temp.= 30-50°C, Swelling Time=1hr.).

Reaction temp. (°C)	Sample code	Reaction time (hr.)	Weight of grafted acrylic acid (g)	Weight increase (%) (Δw)	Percentage of grafting (%) (ϕ)
30	T ₂ -30-0.17	0.17	0.039	1.95	0.98
	T ₂ -30-0.5	0.5	0.112	5.60	2.80
	T ₂ -30-1.0	1.0	0.224	11.20	5.60
	T ₂ -30-2.0	2.0	0.435	21.75	10.88
	T ₂ -30-3.0	3.0	0.606	30.30	15.15
	T ₂ -30-4.0	4.0	0.623	31.15	15.58
	T ₂ -30-6.0	6.0	0.643	32.15	16.08
40	T ₂ -40-0.17	0.17	0.040	2.00	0.99
	T ₂ -40-0.5	0.5	0.127	6.35	3.18
	T ₂ -40-1.0	1.0	0.257	12.85	6.43
	T ₂ -40-2.0	2.0	0.494	24.70	12.35
	T ₂ -40-3.0	3.0	0.683	34.15	17.08
	T ₂ -40-4.0	4.0	0.707	35.35	17.68
	T ₂ -40-6.0	6.0	0.731	36.55	18.28
50	T ₂ -50-0.17	0.17	0.041	2.05	1.03
	T ₂ -50-0.5	0.5	0.150	7.50	3.75
	T ₂ -50-1.0	1.0	0.299	14.95	7.48
	T ₂ -50-2.0	2.0	0.553	27.65	13.83
	T ₂ -50-3.0	3.0	0.761	38.05	19.03
	T ₂ -50-4.0	4.0	0.812	40.60	20.30
	T ₂ -50-6.0	6.0	0.784	39.20	19.60

이러한 경향은 반응시간 3시간 까지는 반응 분자종이 정지반응 보다는 개시나 성장반응이 우세하고 3시간 이상에서는 정지반응이 우세하기 때문인 것으로 사료된다.

또한 Fig. 7은 각 중합온도에서 반응시간과 비례관계가 있는 초기중합 시간내에서 그래프트율(%)을 반응시간으로 나누어서 그래프트속도(R_G)

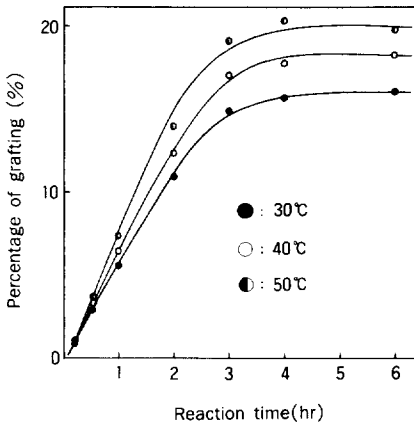


Fig. 6. Graft copolymerization of acrylic acid onto chitosan at various reaction time (chitosan=2g, [acrylic acid]=0.370M, [CAN]= 3.33×10^{-3} M, reaction temp.=30-50°C, swelling time=1hr).

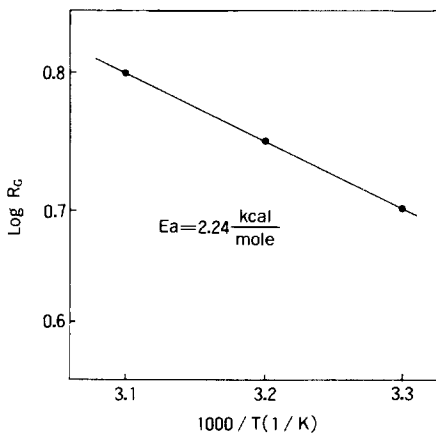


Fig. 7. Relationship between the rate of grafting and polymerization temperature (chitosan=2g, [acrylic acid]=0.370M, [CAN]= 3.33×10^{-3} M).

로 나타내고, 이를 절대온도의 역수에 대해 plot 하여 본 반응에서의 활성화 에너지를 구한 것이다.

중합온도가 높을수록 그래프트 속도가 증가하는 것을 알 수 있으며 초기 중합단계에서의 본 반응의 활성화 에너지는 2.24kcal/mol로 산출되었다.

결 론

천연 polysaccharide인 chitin으로부터 제조한 chitosan에 ceric ammonium nitrate(CAN) 개시제를 사용하여 공중합 시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 2g의 chitosan을 녹인 15wt.%-초산 용액에 일정농도(0.370M)의 아크릴산을 가하고 CAN의 농도를 바꾸었을때 CAN의 농도가 3.33×10^{-3} M에 이를때 까지는 단량체의 그래프트율(ϕ)이 증가하였으나 그 이상에서는 변화가 없었다.

2) 2g의 chitosan을 녹인 15wt.%-초산용액에 CAN의 농도를 일정(3.33×10^{-3} M)하게 유지하고 단량체의 초기농도를 0.023M로 부터 높여 갔을때 단량체의 농도가 0.370M이 될때 까지는 중량 증가율(Δw)이 급격히 상승하였으나 그 이상에서는 평형을 이루었다.

3) 2g의 chitosan을 녹인 15wt.%-초산용액에 CAN의 농도를 일정(3.33×10^{-3} M)하게 유지하고 단량체의 농도를 바꾸어 갔을때 단량체의 농도가 0.370M이 될때 까지는 \bar{M}_v 값이 직선적으로 증가하였으나 그 이상에서는 변화가 거의 없었다.

4) 반응온도를 30, 40, 50°C로 각각 변화시키면서 2g의 chitosan을 녹인 15wt.%-초산용액에 단량체의 농도(0.370M)와 CAN의 농도(3.33×10^{-3} M)를 일정하게 유지하고 반응시간에 대한 그래프트율(ϕ)을 조사한 결과 반응온도가 높을수록 그래프트율(ϕ)은 높았으나 반응시간 3시간 까지는 온도차와는 관계없이 모두 직선적으로 증가하였

으며 3시간 이후부터는 평형을 유지하였다.

5) 본 그래프트 공중합에서는 초기 반응시간 ($\approx 2.5\text{hr}$)까지의 활성화 에너지 E_a 는 2.24kcal/mol 로 나타나 반응이 극히 용이하게 진행될 수 있음을 보여주고 있다.

참 고 문 헌

1. N. Nishi, J. Nogachi, S. Tokura, and H. Shiota, *Polymer J.*, **11**, 27(1979).
2. R. L. Whistler and M. Kosik, *Archives of Biochem. and Biophys.*, **142**, 106(1971).
3. K. Kaifu and T. Komai, *J. of Biomedical Materials Research.*, **16**, 757(1982).
4. S. Tokura, J. Yoshida, N. Nishi, and T. Hiraoki, *Polymer J.*, **14**, 572(1982).
5. R. C. Capozza, *Germany Patent*, **2**, 505, 305, (1975).
6. D. Horton and E. K. Just, *Carbohydrate Research*, **29**, 173(1973).
7. 平野 徹, 長谷川 俊勝, *工業化學雜誌*, **74**, 91 (1981).
8. Charles L. McCormick and Lee Soon Park, *J. of Polymer Science ; Polymer Chemistry Edition*, **19**, 2229(1981).
9. R. H. Hackman, Aust, *J. Biol. Sci.*, **7**, 168 (1954).
10. G. W. Rigby, *U. S. Patent*, 2,072, 771(1936).
11. G. K. Moore and G. A. F. Roberts, *Int. J. Biol. Macromol.* **2**, 115(1980).
12. Lee, V. F. P. *Thesis Univ. Michigan Xerox Univ. Microfilms Ann, Arbor*(1974).