

# Water-soluble chitin 유도체의 제조

- chitin과 propylene oxide와의 반응에 의한 O- hydroxypropylation

박인규, 박영환

서울대학교 천연섬유학과

## 1. 서론

Chitin은 cellulose와 같은 강직한 구조의 polysaccharide이지만 cellulose와는 달리 생체 내에서 lysozyme의 작용으로 인해 분해가 가능하다. chitin과 그 유도체는 다양한 생리활성을 보이며 생의학 분야에서 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 그러나 chitin은 결정성이 크고 강한 수소결합을 형성하고 있는 network 구조를 가지고 있고 반응 media로 사용이 가능한 chitin의 용매가 제한되어 있으며 불균일 조건에서의 chitin의 반응성은 일반적으로 낮은 값을 보이기 때문에 chitin을 유도체화하는 것은 상당히 어렵다. 따라서, 대부분의 chitin 유도체는 chitosan(N-deacetylated chitin)이나 부분적으로 탈아세틸화된 수용성 chitin에서 제조한다.

Chitin은 대부분의 유기 용매에 용해하지 않으나, 강산에서는 상당한 분자량의 감소를 수반하면서 녹는다. DMAc/LiCl 용매는 천연 polysaccharides인 chitin, dextran, amylose, amylopectin과 cellulose를 균일한 용액으로 제조가 가능하며 용액상에서 유도체를 손쉽게 합성할 수 있다. cellulose의 경우 DMAc/LiCl 용매의 극성 aprotic 특성은 전형적인 alcohol 개질 반응을 포함하여 광범위한 유기 반응을 가능하게 한다.

친수성을 부여하는 chitin과 chitosan의 hydroxylation은 Sannan 등[2]에 의해서 물에 분산시킨 chitin 분말과 propylene oxide의 반응산물인 6-O-hydroxypropyl chitin이 처음 보고된 이후 chitosan의 hydroxylation에 의한 고흡수성, 수용성과 film 형성 특성 등을 갖는 chitosan 유도체를 제조한 연구들이 보고된 바 있다[3-7].

본 연구에서는 DMAc/LiCl 계를 이용하여 chitin의 균일한 용액을 제조한 후 propylene oxide와의 반응을 통해 수용성 chitin 유도체를 제조하고 그 물성을 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 PO 반응

실험에 사용한 chitin은 1N NaOH와 1N HCl에 연속처리하여 정제한 것을 사용하였다. 정제한 chitin을 DMAc/LiCl에 용비 1:200으로 용해시키고 다공성 부직포로 걸러서 불용분을 제거하였다. Propylene oxide(PO)의 처리 조건은 cellulose의 처리조건을 응용하여 실온조건에서 chitin의 DMAc/5% LiCl 용액에 적당량의 propylene oxide를 첨가한 후 온도를 올려 24시간동안 반응시키고 다시 실온에서 방치하였다. 반응한 chitin 유도체는 물에 투석하였으며 투석중 발생하는 불용분과 수용분을 분리하고 수용분은 동결건조하여 최종산물을 얻었으며 다시 메탄올 처리를 하여 poly(propylene oxide) homopolymer를 제거하였다.

## 2.2 탈아세틸화도 측정

최종 산물인 chitin 유도체를 film으로 제조하여 FT-IR을 이용하여 측정하였다.

$$\% N\text{-Acetylation} = \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times 115 \quad (1)$$

$A_{1655}$  : absorbance of the amide I band

$A_{3450}$  : absorbance of the OH band

## 2.3 chitin의 Polymer repeating unit의 몰수 계산

Polymer repeating unit의 몰수의 계산은 다음과 같다.

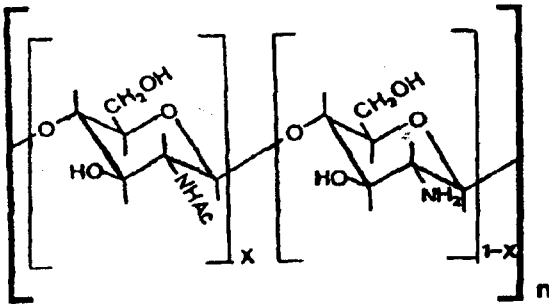
$$\text{Polymer repeating unit(mol)} = M/m_0 \quad (2)$$

M : chitin 고분자의 무게

$m_0$  : monomeric unit mass

$$\text{Monomeric unit mass}(m_0) \text{ (under } -\text{NH}_2 \text{ form)} = 161 + 42X \quad (3)$$

X = degree of acetylation ( $0 < X < 1$ )



## 2.4 Chitin-O-substitution 계산

치환도는 Maresch 등[3]이 제안한 방법으로서 <sup>1</sup>H-NMR을 이용하여 계산하였다(Figure 1). 또한 Poly(propylene oxide)의 <sup>1</sup>H-NMR과 비교하여 homopolymer의 존재를 확인하였다. (Figure 2)

## 2.5 Chitin-PO 유도체의 TGA 분석

Chitin-PO 유도체의 열적 안정성을 알아보기 위해 TGA를 측정하였다.

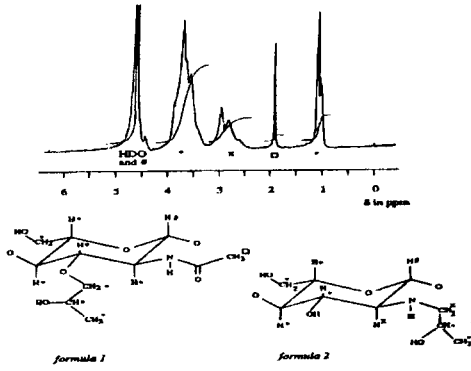


Figure 1.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of O/N-hydroxypropyl chitin.

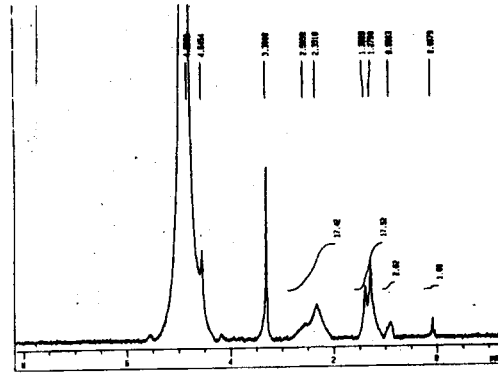


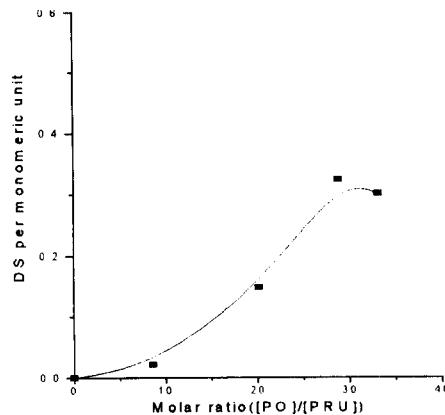
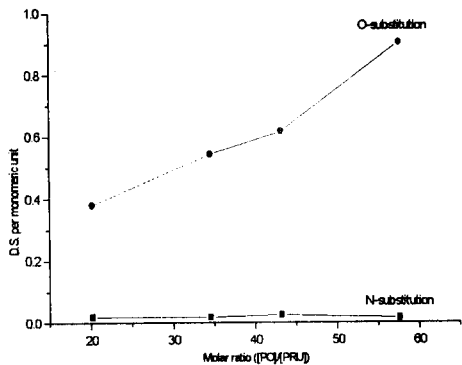
Figure 2.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of Poly(propylene oxide) homopolymer.

### 3. 결과 및 고찰

Polymeric repeating unit([PRU])에 대한 propylene oxide([PO])의 몰비가 증가함에 따라 수용분과 불용분의 비율을 관찰한 결과 몰비가 증가할수록 점차 수용분의 비율이 증가하는 경향을 보였으며 몰비 44이상에서는 완전한 수용분을 얻을 수 있었다.

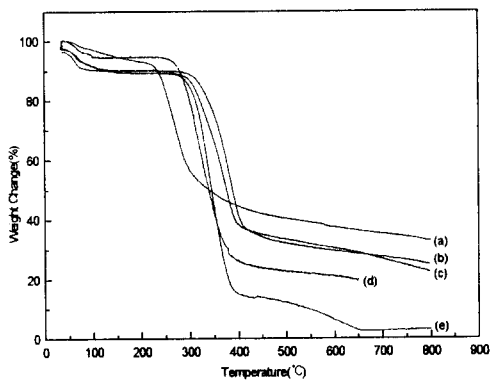
NMR 분석 결과에서 볼 때 PO 치환 반응은 주로 chitin에 존재하는 OH 기에서 일어나며 아민기에서의 반응은 거의 일어나지 않는다. 불용분의 O-substitution는 [PO]/[PRU]의 몰비가 증가함에 따라 서서히 증가하다가 0.32 부근에서 일정해지는 것을 볼 수 있고 수용분은 몰비가 증가할수록 O-substitution는 0.38 이상에서부터 직선적으로 증가하였다.(Figure 3, 4)

Chitin과 chitin 유도체의 열안정성을 분석한 TGA 곡선을 미분하여 최대열분해온도를 계산하였다(Figure 5). DMAc로 정제한 chitin에 비해서는 수용분(DS=0.73, DS=0.91)과 불용분(DS=0.15, DS=0.19) 모두 최대열분해온도가 높은 값을 가지며 불용분이 수용분에 비해서 좀 더 높은 값을 가진다. 수용분과 불용분 각각에서는 서로 다른 치환도에 따라 최대열분해온도의 변화는 나타나지 않으며 거의 일정한 값을 가졌다. 수용분은 300°C~400°C의 온도범위에서 급격한 분해가 일어나는데 이는 chitin에 대한 PO의 치환반응이 균일하게 발생하여 chitin의 사슬간 거리가 넓어짐에 따라 사슬사이의 수소 결합이 약화되는 결과때문으로 생각된다.



**Figure 3.** Degree of substitution of the soluble fraction ; [PRU]:molar concentration of polymeric repeating unit, [PO]:molar concentration of propylene oxide.

**Figure 4.** Degree of substitution of the insoluble fraction.



**Figure 5.** TGA curves of chitin and chitin derivatives. ;(a) chitin; (b) DS=0.15, (c) DS=0.19; (d) DS=0.73, (e) DS=0.91

#### 4. 결 론

Chitin과 propylene oxide를 균일 DMAc/LiCl상에서 반응한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Chitin과 propylene oxide와의 치환반응은 chitin의 아민기가 아닌 OH 기에서 일어났다.
2. 수용성과 불용성 chitin 유도체가 분리되는 임계치환도는 32~38% 값을 나타냈다.
3. 열안정성은 불용분이 우수한 것으로 나타났으며 불용분과 수용분 각각에서는 치환도가 변화해도 큰 차이는 나타나지 않았다.

#### 5. 참고문헌

- 1) K. Kurida, "Chitin in Nature and Technology", p287, Plenum, New York, 1986.
- 2) Sannan, T. and Sobue, H., *Repts.-Progr.Polym.Phys.Japan X VIII*, 701(1974).
- 3) G. Maresch, T. Clausen and G. Lang, "Chitin and Chitosan", pp.389-398, 1988.
- 4) G. Lang, E. Eonrad and H. Wendel, "Chitin in Nature and Technology", p303, Plenum, New York, 1988.
- 5) S. Grant, H.S. Blair and G. Mckay, *Polym. Comm.* **29**, 342(1988).
- 6) S. Nishimura, O. Kongo, K. Kurita, *Chem. Lett.* 243(1990).
- 7) K. Kurida, S. Nishimura and T. Takeda, *Polymer Journal*, **22**(5), 429(1990).