

N-Trimethyl Chitosan Ammonium Iodide/Chloride의 합성과 응용

최재원, 임채근, 김영호

승실대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서 론

키토산은 분자쇄 사이에 강한 수소결합이 존재하여 물에 녹지 않으며, 묽은 산 수용액에서는 녹게 되나 알칼리 조건하에서는 물에 녹지 않는다. 그러나, 키토산을 제4급 암모늄화시키면 분자쇄 내에 도입된 암모늄염기에 의해 치환도가 어느 정도 이상으로 커지는 경우 액의 pH와 관계없이 물에 용해하게 된다.[1,2] 많은 항미생물성 가공제의 구조가 제4급 암모늄염 구조를 이루는 것을 고려할 때 키토산 제4급 암모늄 유도체는 새로운 수용성 항미생물 가공제로 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

키토산을 제4급 암모늄화시키는 방법에는 키토산과 제4급 암모늄염 화합물을 반응시키는 방법과 키토산의 아민기를 알킬화제로 직접 치환시키는 방법이 있다. 본 연구에서는 직접 메틸화법에 의해서 키토산 제4급 암모늄 유도체를 합성하기 위하여 메틸화제로 주로 쓰이는 methyl iodide를 키토산의 아민기와 반응시켜 N-Trimethyl Chitosan Ammonium Iodide (TMCI)를 합성한 뒤 이를 보다 안정한 형태의 염소염인 N-Trimethyl Chitosan Ammonium Chloride (TMCC)로 전환하였다. 이들 얻어진 유도체들을 IR, NMR 등을 사용하여 분석하였고, 실제 이 키토산 제4급 암모늄염 화합물인 TMCI와 TMCC가 항미생물성을 나타내는지 알아보기 위해 면직물에 처리하고 그 처리 직물의 항미생물성을 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

methyl iodide는 특급시약(Junsei사)을 사용하였고, 분석용 및 기타 시약은 모두 1급 이상의 시약을 사용하였다. 키토산은 금호화성(주)에서 제조된 것을 재침전법[3]에 따라 정제하여 사용하였다. 이 키토산의 탈아세틸화도는 87%였고, 점도 평균분자량은 약 29만 이었다. 항미생물성 시험용 시약으로는 시판되는 Nutrient Broth(DIFCO Laboratories제)와 Tryptone Glucose Extract Agar(DIFCO Laboratories제)를 사용하였다.

2.2 TMCI의 합성

키토산을 2.5%(w/v)가 되도록 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)에 분산시킨 뒤 CH_3I , NaI, NaOH 수용액을 넣은 후 반응 온도를 60°C로 고정하고 반응 시간을 여러 가지로 변화하면서 반응시켰다. 이 반응물을 glass filter로 여과하여 NMP에 녹아 있는 성분과 녹지 않는 성분으로 분리한 뒤 각각 에탄올에 침전시켜 분말상의 생성물을 얻었다. 이들 침전물을 여과한 뒤에 에탄올로 24시간 soxhlet 추출한 후 진공 건조시켜 분말상의 TMCI를 얻었다. 시료 중에서 NMP에 녹아있던 성분으로부터 얻은 시료는 물에 아주 잘 용해되었으며, NMP에 녹지 않고 남아 있던 성분은 물에 불용이었다.

2.3 TMCC로의 전환

얻어진 수용성 TMCI를 물에 용해한 후 에탄올에 염산을 첨가한 용액에 서서히 적하하여 TMCC를 형성시켰다. 이를 glass filter로 여과한 후 다시 물에 용해시켰다. 이 과정을 2~3회 반복 후 glass filter로 여과하고 에탄올로 24시간 soxhlet 추출한 후 진공 건조시켜 분말상의 TMCC를 얻었다.

2.4 TMCI, TMCC의 치환도

TMCI는 수용성분과 불용성분으로 나누어 각각 개량 연소플라스크법[4]에 의해 요오드 함량을 구하였고, TMCC 또한 동일한 방법으로 염소 함량을 구하였다. 이들 요오드와 염소 함량으로 부터 각 시료의 치환도를 계산하였다.

2.5 TMCI, TMCC의 분석

시료를 필름이나 KBr 펠렛으로 만들어 적외선 분광분석기(Spectrum 2000, Perkin Elmer사)를 사용하여 scan수 32로 하여 IR 스펙트럼을 얻었고, TMCI와 TMCC를 D₂O에 용해한 뒤 Gemini 2000(200 MHz, Varian사)을 사용하여 H¹-NMR 스펙트럼을 얻었다. 시료의 열분해 거동을 알아보기 위하여 TGA(TG/DTA 6200, Seiko사)를 사용하여 질소 기류하에서 10°C/min의 승온 속도로 열중량 분석을 하였다.

2.6 면직물 시료 및 처리 기계

경사 40's, 위사 40's, 경사밀도 136올/2.54cm, 위사밀도 72올/2.54cm의 평직을 정련, 표백, 머서화 시킨 100% 면직물을 항미생물성 측정용 시료로 사용하였다. 가공제의 패딩은 Mathis (스위스) Lab Padder를 사용하였고, 건조는 열풍건조기(DK-1M, Daiei Kagakuseiki)에서 행했다.

2.7 TMCI, TMCC의 직물 처리

TMCI와 TMCC를 0.01%, 0.025%, 0.05%, 0.1%의 수용액으로 하여 각각 면직물에 wet pick-up 70±1%로 2 dip, 2 nip으로 padding 처리한 후 70°C에서 15분간 건조하였다.

2.8 항미생물성 실험

처리한 직물 시료에 대한 항미생물성 평가는 각각 그람 음성균인 *Klebsiella pneumoniae* (A.T.C.C No. 4352)와 그람 양성균인 *Staphylococcus aureus* (A.T.C.C. No. 6538)를 공시균으로 하여 Dow Corning사에서 개발한 Shake Flask method에 의해 시험한 후 균감소율을 계산하였다.[5]

3. 실험 결과 및 고찰

일반적으로 아민기의 메틸화제로 주로 사용하는 CH₃I는 물에 불용이므로 이를 용해시키는 용매가 필요한데 본 실험에서는 NMP를 사용하였다. 또한 반응 도중 HI염이 생성될 수 있으므로 이를 제거하고, 미반응된 아민기의 수소화를 방지하기 위해 알칼리를 계 내에 첨가하여야 한다.[6] 또한 분자쇄의 제4급 암모늄염화로 인해 분자쇄 내 전하밀도가 증가하기 때문에 제4급 암모늄염화되는 속도가 분자쇄 내의 정전기적 장애에 의해 영향을 받을 수 있으므로 무기염을 첨가하여 전하를 차단시켜주어야 한다. 따라서 본 실험에서는 키토산과 CH₃I

와의 반응에서 NaOH 수용액과 NaI 등을 첨가시켜 주었으며, 합성 후 이들 물질을 제거하기 위해 에탄올에 침전시킨 후 수회 반복 수세하였고, 다시 soxhlet 추출을 통해 남아 있는 미반응물과 첨가제를 제거하였다.

Table 1은 합성시의 반응 조건과 조건의 변화에 따른 치환도 및 고유점도의 변화를 나타낸 것이다. 반응 온도를 60°C로 고정된 경우 얻어진 TMCI의 고유점도는 반응시간에 따라 1.60dl/g에서 1.49dl/g으로 약간씩 감소하여 분자쇄의 절단에 의한 분자량의 저하가 일어남을 예측할 수 있으나 큰 차이는 아님을 알 수 있었다.

Fig. 1은 반응시간에 따른 TMCI의 치환도와 그때의 수율을 수용성분과 불용성분으로 나누어 나타낸 것이다. 반응 시간이 길어질수록 수용성분과 불용성분 모두 치환도가 증가하였다. 얻어진 생성물의 수율을 보면 반응 시간이 길어질수록 불용성분의 양은 점차 감소하나 수용성분의 양은 증가하였고, 치환도가 0.55 이상인 경우 TMCI가 수용성으로 되었다. 주생성물인 수용성분에 대해서 보면 반응시간 1시간 까지는 치환도가 별로 증가하지 않으나 3시간이 지나면서 치환도가 크게 증가하고 6시간 이후에는 거의 일정한 치환도에 도달하였다.

Fig. 2는 TMCI를 TMCC로 전환시킨 후 TMCC의 치환도를 나타낸 것이다. Fig. 2를 보면 TMCC의 치환도는 TMCC로 전환시키기 전인 TMCI의 치환도와 관계없이 거의 모든 시료의 치환도가 1에 가깝게 나타났다. 일단 TMCI로 만들어진 시료가 다시 추가로 메틸화 전환 반응이 될 수는 없기 때문에 이는 남아있던 아민기에 염산이 결합하여 염산염의 형태로 존재하여 염소 함량이 증가되어 치환도가 높은 것처럼 나타난 것으로 추측되며, 이는 IR 분석을 통해서 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 본 실험에서 사용한 키토산과 CH_3I 및 수용성 TMCI(치환도 0.81)와 TMCC의 IR 스펙트럼들을 나타낸 것이다. TMCI, TMCC와 키토산의 스펙트럼을 비교하면, 키토산에서 나타나던 1급 아민에 의한 NH_2 신축진동의 3360cm^{-1} , 3300cm^{-1} 피크와 1602cm^{-1} 의 NH_2 deformation에 의한 피크가 TMCI와 TMCC에서는 나타나지 않고 있다. 또한, TMCI와 TMCC에서 메틸기에 의한 $1350\sim 1375\text{cm}^{-1}$, 1470cm^{-1} 피크가 나타났다. Fig. 4는 TMCI의 수용성분과 불용성분의 IR 스펙트럼을 비교한 것으로 큰 차이 없이 비슷하나, 불용성분에서 나타나는 3300cm^{-1} 부근의 아민기에 의한 피크가 수용성 TMCI에서는 나타나지 않았다.

Fig. 5는 TMCI(치환도 0.81)와 TMCC의 열중량 분석 결과를 나타낸 것이다. 키토산의 경우 약 150°C에서부터 초기 분해가 시작되어 290°C 부근에서 최대속도로 분해가 일어난다. 그러나 TMCI와 TMCC 모두 약 200°C 부근에서 초기 분해가 시작되며 최대속도 분해 온도는 TMCI는 250°C 정도, TMCC는 220°C로 최대속도로 분해되는 온도는 키토산에 비해 낮아졌으나, 200°C 이내의 온도 범위에서는 TMCI, TMCC 모두 분해가 거의 일어나지 않아 실용상 큰 문제가 없음을 알 수 있다.

Fig. 6과 7은 TMCI와 TMCC를 0.01~0.1% 사이의 농도로 하여 면직물에 패딩, 건조하여 처리한 직물의 균감소율을 나타낸 것이다. TMCI를 0.01%의 농도로 하여 면직물에 처리했을 때 황색 포도상구균의 경우 약 55%, 폐렴균의 경우 40% 정도의 항미생물성이 나타났고, 0.025% 이상의 농도에서부터는 거의 두 종류의 균 모두 100%에 가까운 균감소율을 나타내었다. TMCC의 경우도 TMCI와 비슷한 경향을 보여주고 있으며, 여기에서 수용성 제4급 암모늄 키토산 유도체인 TMCI와 TMCC는 아주 희박한 농도로 처리하여도 균감소율 100%에 가까운 우수한 항미생물성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. S. Grant, H.S. Blair, and G. McKay, *Makromol Chem.*, **190**, 2279 (1989).
2. R.A.A. Muzzareli and F. Tanfani, *Carbohydrate Polymers*, **5**, 297 (1985).
3. H.Fukuda and Y.Kikuchi, *Bull. Chem. Soc.*, **51**, 1142(1978).
4. G.J.Shugar and J.T.Ballinger, "Chemical Technicians' Ready Reference Handbook", p.299, McGraw-Hill, Inc., 1990.
5. Y.Washino, "Functional Fibers: Trends in Technology and Product Development in Japan", p.189, Toray Research Center, 1994.
6. A. Domard, M. Rinaudo and C. Terrassin, *Int. J. Biol. Macromol*, **8**, 105 (1986).

Table 1. Conditions for quaternization, DS, and intrinsic viscosity of TMCI

Mole ratio (NH ₂ in chitosan / CH ₃ I)	Reaction time (hrs)	Reaction temperature (°C)	Degree of substitution (soluble product)	[η] in 0.1N NaCl (dl/g)
1/15	0.5	60	0.564	1.60
1/15	1	60	0.573	1.59
1/15	3	60	0.615	1.50
1/15	6	60	0.796	1.49
1/15	9	60	0.808	1.49
1/15	48	36	0.992	-

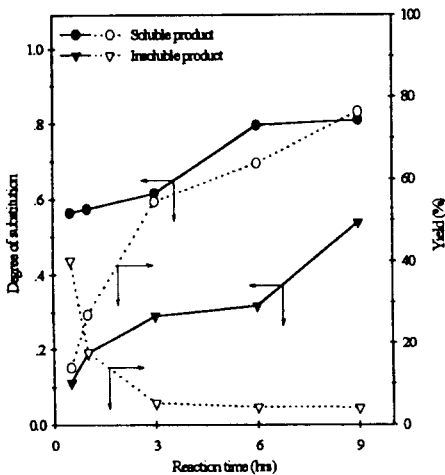


Fig. 1. Changes of the degree of substitution and yield of TMCI with the reaction time (reaction temperature; 60°C).

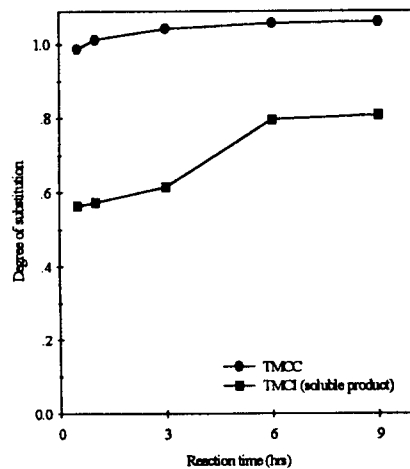


Fig. 2. Changes in the degree of substitution of TMCC and TMCI.

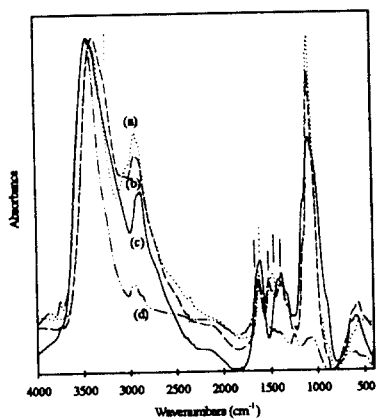


Fig. 3. IR Spectra of (a) TMCI, (b) TMCC, (c) chitosan, and (d) CH_3I .

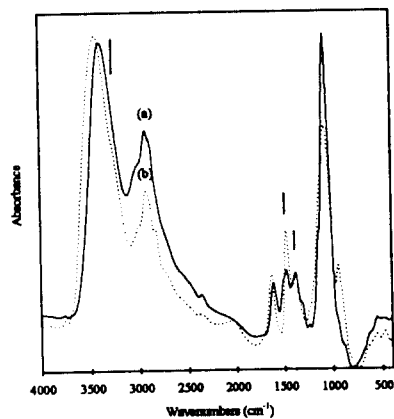


Fig. 4. IR Spectra of TMCI; (a) soluble product, and (b) insoluble product.

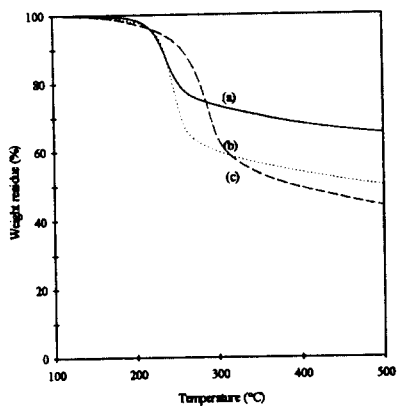


Fig. 5. TGA curves of (a) TMCC, (b) TMCI, and (c) chitosan.

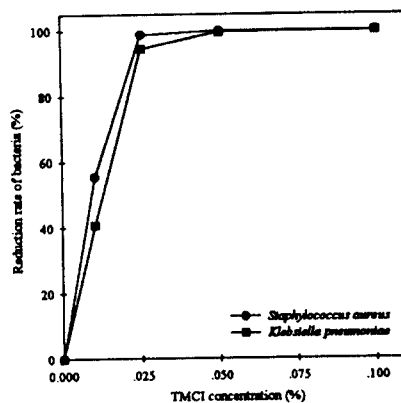


Fig. 6. Effect of TMCI concentration on the antimicrobial activity of the TMCI treated cotton fabric.

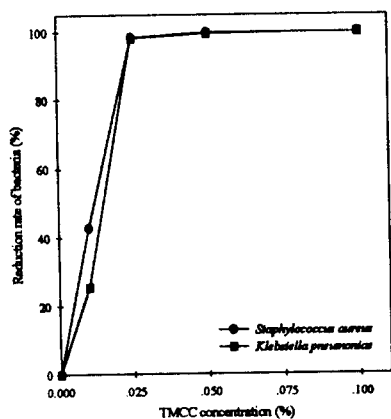


Fig. 7. Effect of TMCC concentration on the antimicrobial activity of the TMCC treated cotton fabric.