

균일계 탈아세틸화된 키틴의 전기방사성에 관한 연구

장진호, Xinying Geng, 민병길

금오공과대학교 신소재시스템공학부 섬유패션공학전공

Study on Electrospinning Behavior of Homogeneously Deacetylated Chitins

Jinho Jang, Xinying Geng and Byung-Ghyl Min

Department of Textile & Fashion Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Kumi, Korea

1. 서론

키틴은 셀룰로오스와 더불어 자연계에 가장 많이 존재하는 천연고분자(선형다당)로서 $\beta(1\rightarrow 4)$ -2-deoxy-2-acetamido-D-glucopyranose를 기본단위로 하고, 키토산(chitosan)은 천연적으로는 몇몇 미생물에서 발견되며, 키틴의 탈아세틸화반응(deacetylation)에 의해 생성되는 유도체로서 $\beta(1\rightarrow 4)$ -2-deoxy-2-amino-D-glucopyranose를 기본단위로 한다는 점에서 상이하다. 하지만 키틴과 키토산은 각 기본단위가 반복된 homopolymer가 아니고 서로 일정 정도의 상대 기본단위를 함유하므로 일종의 공중합체 또는 heteropolymer라고 할 수 있으며, 그 조성비 즉 탈아세틸화도(degree of deacetylation, 이하 DD)에 따라 키틴과 키토산으로 나누어진다.[1] 산수용액에 의해 쉽게 용해되는 키토산과는 달리 키틴은 적당한 수용성 용매가 부족하다는 단점을 가지고 있다[2,3]. 기존 키틴 섬유 제조는 습식방사법을 이용하여 적당한 용매에 녹인 키틴을 비용매 용액을 통과하여 고화시킴으로써 제조하였는데 이 경우 섬유의 직경은 용액내 고분자의 농도, 방사액의 토출속도, spinneret의 직경, 용고속의 조성, 권취/연신 롤러의 회전속도 등 다수의 변수에 좌우되고 극세사 수준의 섬유도 제조하기 어렵다. 본 연구는 균일계 탈아세틸화반응을 이용하여 탈아세틸화도를 조절함으로써 키틴의 용해성과 분자량을 변화시켜 새로운 용매에 용해시키고, 전기방사법을 이용하여 키틴 나노섬유를 방사하는 것이며 탈아세틸화도가 조절된 키틴 섬유의 직경을 나노단위까지 작게 할 수 있다면 키틴의 생체 재료로서의 이용성을 극대화시킬 수 있다.

2. 실험

2.1. 키틴의 균일계 탈아세틸화반응

키틴의 탈아세틸화반응은 이전에 보고된 바[1]와 같이 키틴을 강한 교반조건하에서 40% NaOH 수용액에 녹여 원심분리한 후, NaCl을 첨가하지 않은 용액과 첨가한 용액을 25°C에서 교반시간을 달리하여 DD를 조절하였다. 탈아세틸화가 조절된 키틴은 아세톤과 물 혼합액으로 석출시킨 후 40°C에서 진공 건조하였다. 탈아세틸화도의 측정은 FT-IR spectroscopy법을 이용하였으며, 농도에 따른 점도와 표면장력의 변화는 각각 Brookfield Viscometer와 Du Nouy ring법을 이용한 정적 표면장력 측정기를 이용하여 측정하였다.

2.2. 키틴과 키토산 수용액의 전기방사 거동 연구

국내에서 제작된 전기방사기를 이용하여 나노 크기의 직경을 갖는 섬유를 방사하였으며, 방사 실험을 통해 키틴/키토산 나노 섬유를 제조하기 위해 적당한 점도, 표면장력 등 용액 변수와 전기장의 세기, 팁과 컬렉터 간 거리 등 방사조건 변수를 고찰하였다.

3. 결론 및 고찰

구입한 키틴과 키토산 분말의 탈아세틸화도(DD)는 각각 8%와 65%이었다. 두 시료의 분자량 측정

에는 각각 5 % (w/w) DMAc/LiCl과 0.2M acetic acid/0.1M NaCl/4M urea 수용액을 용매로 사용하여 고유점도를 측정하고, MHS식을 이용하여 분자량을 계산하였다. 키틴과 키토산의 분자량은 각각 660,000과 390,000이었다. 균일계로 탈아세틸화된 키틴의 탈아세틸화도와 용해성을 정리하면 Table 1과 같다. 용해도시험은 1% 농도로 키틴시료를 10% 초산 수용액으로 녹였을 때의 용해성을 육안으로 평가한 결과로서, DD가 15% 이상인 키틴은 우수한 용해성을 가지고 있었으며 초산의 농도가 2%로 낮아지면 20% 이하의 DD를 가진 키틴은 약간의 용해성을 가지며, 탈아세틸화반응 시 염을 첨가한 키틴은 첨가하지 않은 시료에 비해 낮은 탈아세틸화속도를 가짐을 알 수 있다. 탈아세틸화된 키틴 농도에 따른 각각 점도와 표면장력의 변화를 살펴 보면, DD가 높을수록 같은 고분자 농도에서 더 높은 점도를 가진다는 것을 알 수 있다. 하지만 표면장력의 경우에는 DD에 따른 변화가 미미하였다. Figure 1과 2는 3.5 wt.% 키토산을 진한 초산 수용액에 녹인 후 전기방사하여 약 85nm 정도의 폭을 갖는 나노섬유를 방사한 것이다. 그림에서 마이크론 크기의 droplet을 나노 섬유가 방사상으로 연결된 형태를 보이고 있는 데, 여기서 보인 섬유직경분포는 연결섬유의 직경의 출현빈도를 나타낸다.

4. 참고문헌

- [1] Y.W. Cho, J. Jang, C.R. Park, and S.W. Ko; *Biomacromolecules*, **1**, pp. 609-614 (2000).
- [2] R. Minke and J. Blackwell, *J. Mol. Biol.*, **120**, pp.167-181 (1978).
- [3] A.M. Striegel and J.D. Timpa, *Carbohydrate Res.*, **267**, pp.271-290 (1995).

Table 1. Relationship between DD and solubility in aqueous acetic acid solution.

| code | DD (%) | solubility in acetic acid | |
|--------|--------|---------------------------|-----|
| | | 2% | 10% |
| chitin | 7.7 | n.s | n.s |
| ATC45 | 38.9 | s | s |
| ATC60 | 44.4 | s | s |
| ATC70 | 52.3 | s | s |
| ATCs45 | 19.9 | p.s | s |
| ATCs60 | 25.5 | s | s |
| ATCs70 | 29.8 | s | s |

s: soluble. n.s: not soluble. p.s: partially soluble.

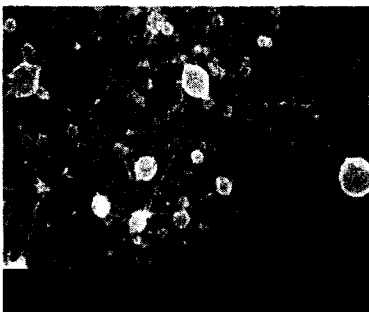


Figure 1. SEM of chitosan nanofibers.

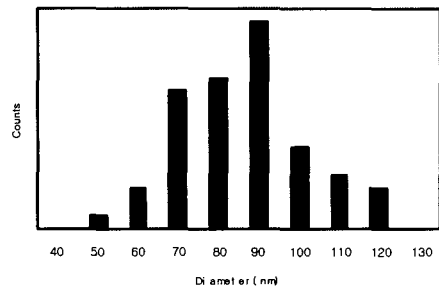


Figure 2. Diameter distribution of chitosan nanofibers.