

4차 Ammonium 기를 가진 새로운 수용성 Chitosan 유도체의 제조 및 이들의 응집거동에 관한 연구

김 천 호 · 정 병 옥* · 최 규 석 · 김 재 진*

한양대학교 공과대학 공업화학과, *한국과학기술연구원 고분자 연구부
(1995년 9월 15일 접수, 1996년 1월 18일 채택)

Synthesis of Water Soluble Chitosan Derivatives with Quaternary Ammonium Salt and Their Flocculating Behavior

Chun-Ho Kim, Byung-Ok Jung*, Kyu-Suk Choi, and Jae-Jin Kim*

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Div. of Polymer Science and Engineering, KIST, Seoul, 130-650, Korea

(Received September 15, 1995, Accepted January 18, 1996)

요 약 : 양이온성 천연 고분자 전해질인 chitosan의 수용성 유도체를 제조하기 위해 chitosan에 먼저 Schiff's base를 형성시키고, 이를 다시 환원시키는 방법으로 chitosan에 N-methyl, N-butyl, N,N-dibutyl기를 각각 도입시킨 후, NMP 중에서 methyl iodide를 이용하여 4차 ammonium 기가 도입된 chitosan 유도체를 합성하였다. 이 반응에서 선택적인 N-alkyl 유도체 뿐 아니라 O-alkyl 또한 진행됨을 확인하였다. 제조한 각 4 차 ammonium기가 도입된 chitosan 유도체의 응집성능을 검토하기 위해 제지공장 폐수를 대상으로 응집실험을 행한 결과, chitosan 에서는와는 달리 거의 모든 pH 영역에서 일정하게 뛰어난 투과도와 COD 제거율을 보였으며, alkyl 기의 탄소수가 증가할수록 응집능은 증가되었고 그 중에서도 N-butyl dimethyl chitosan ammonium iodide가 가장 우수하였다. 그러나 N-dibutyl methyl chitosan ammonium iodide는 오히려 chitosan 자체보다 감소하는 경향을 나타내었다.

Abstract: N-methyl, N-butyl and N,N-dibutyl chitosan derivatives were prepared by Schiff's base formation and hydrogenation in aqueous media. Furthermore quaternization of the chitosan derivatives was performed in N-methyl-2-pyrrolidone using methyl iodide to obtain water soluble cationic polyelectrolytes. It was confirmed that O-alkylation was occurred as well as selective N-alkylation in these reactions. Chitosan and chitosan derivatives with quaternary ammonium iodide showed high flocculation power as the cationic flocculant. When tested on paper mill waste water, they showed high flocculation power, independent of pH range. The flocculation power was increased as the N-alkyl chain length was increased. Among them, N-butyl dimethyl chitosan ammonium iodide showed better flocculation power than chitosan. But, N, N-dibutyl-N-methyl chitosan ammonium iodide showed less flocculation powre than chitosan itself.

1. 서 론

천연고분자인 chitin과 이것의 탈아세틸화물인 chitosan

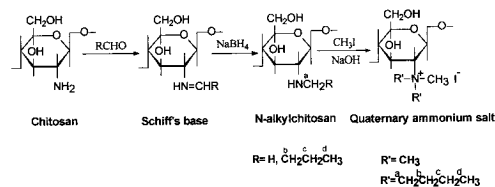
은 최근에 생물자원으로서 각종 산업에 응용이 검토되고 있으며 이들이 가지고 있는 중금속이온에 대한 우수한 선택적 흡착능으로 중금속 흡착제(1), 폐수

처리제(2), 해수 중의 우라늄 등의 유용금속 포집제(3, 4)로서 많은 연구가 진행되고 있는 유용한 자원이다.

폐수 처리제로서의 바람직한 조건은 수용성내의 현탁물을 응집 제거하기 위해 이용되기 때문에 수용성이어야 하며, 그 대상으로 하는 현탁입자에 흡착되어야 하므로 분자내에 많은 흡착성과 하전수를 가져야 하고, 또한 현탁입자에 대한 피복률을 높혀 침강효과를 증대시키기 위해서는 적정 평균분자량도 가져야 한다(5). 특히 응집제 중 고분자 응집제는 수용액 상태에서의 이온성에 의해 기능이 발휘되는 pH 범위가 다르기 때문에 양(+) 이온성 응집제는 산성 영역에서 음이온성 응집제는 알칼리성 영역에서 적용할 수 있으나 일반적으로 폐수나 사용수들은 그 환경에 따라 성질이 수시로 변하므로 보다 넓은 범위에 걸쳐 사용할 수 있는 양쪽성 응집제의 개발이 요구되고 있는 실정이다. 그러나 현재 사용되고 있는 응집제 중에는 polyacryl amide계 및 polyacrylic acid계 응집제 또는 이들의 유도체로 된 것이 대부분이다. 이들 응집제는 분자량이 대단히 커야 응집력이 있기 때문에 용해가 곤란하며 교반에 의한 용해 조작에 의해 분자 사슬이 절단되어 점도는 1/3로 감소하게 되고 응집제로서의 성능의 저하와 2차 공해를 유발하는 단점이 있다. 이러한 관점에서 볼 때 수자원의 효율적인 정화 및 보존을 위해서는 무기계 응집제 및 합성 고분자 응집제에서는 볼 수 없는 장점을 지닌 천연 고분자 응집제의 개발이 바람직하다고 할 수 있다.

한편, 천연 고분자 응집제인 chitosan은 단지 희석산에만 용해되는 단점을 가지고 있지만, chitosan의 산성용액은 여러 가지 현탁물질을 응집시키는 성질을 가지고 있으며 현탁액의 예로서는 하천탁수, 석탄폐수, 종이 펄프공장 폐수, 식품가공폐수 등이 있다. 그러나, 응집효과가 합성고분자 응집제와 비교해 동등하거나 다소 떨어지기 때문에 그다지 많이 사용되지 않고 있다. Chitosan의 분자량이 탈아세틸화도의 정도에 따라서 어느정도 차이는 있으나, 대개 50~70만 정도이고 반응 조건에 따라 그 분자량의 조절이 어느 정도 가능하며, 또한 화학적 변성이 용이하기 때문에(6) 이에 대한 검토가 필요하다고 생각된다.

본 연구실에서는 이미 chitosan 내에서 유리아민기의 함량에 따르는 응집효과(7)와 chitosan에 수용성 모노머인 dimethyl aminoethyl methacrylate(DMAEMA)(8)와 음이온계 수용성 비닐단량체인 2-acrylamido-



Scheme 1. Schematic structure of N-alkylchitosan and its Derivatives.

2-methylpropane sulfonic acid(AMPS)를 그래프트 중합(9)하여 이들이 모두 chitosan 보다 뛰어난 응집효과가 있음을 보고한 바 있다.

따라서, 본 연구에서는 천연고분자인 chitosan이 양이온성 고분자 전해질로 되어 있어 현탁물질의 응집기능, 자연 분해성, 우수한 탈수력이 있으나, 이들 chitin, chitosan은 분자 내의 견고한 수소결합으로 인해 용해성이 매우 제한받기 때문에, 새로운 수용성 chitosan 유도체를 제조하여 이들의 물성을 조사해 보았다. 즉, 먼저 chitosan의 유리아민기를 알데히드를 이용하여 Schiff's base를 형성시키고, 이를 다시 환원시키는 방법으로 N-alkyl chitosan을 제조한 후 이를 다시 과잉의 alkyl halide를 이용하여 수용성인 chitosan의 4차화 유도체를 제조(Scheme 1) 하였다. 또한, 이들의 응집효과를 조사하기 위해 양이온성 고분자 응집제로서 현상 폐수인 제지공장폐수를 대상으로 시험하여, 탈수성과 천연분해성이 뛰어나고 2차 오염의 우려가 적은 천연고분자 수처리제로서의 기능을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

Chitosan은 Tokyo Kasei사 제품을 사용하였으며, chitosan에 Schiff's base를 형성하는데 사용된 formaldehyde(함량 35%)와 n-butylaldehyde는 Koku-san Chemical사 제품을 각각 감압증류하여 사용하였다. NaBH₄는 Wako Pure Chem.사의 시약 1급을 사용하였고, CH₃I, NaI, alkyl halide 등은 Janssen Chemical의 시약 1급을 그대로 사용하였다. N-Methyl-2-pyrrolidone(NMP)은 Aldrich사의 1급 시약을 감압증류한 후 Molecular Sieve(4Å)에 넣어 보관하여 사용하였고, 그 외 시약은 특급시약을 그대로 사용하였으며 유기용매는 감압증류하여 사용하였다.

2.2. 4차화 유도체의 제조

2.2.1. 활성화된 chitosan의 제조

탈아세틸화도가 76%인 chitosan의 탈아세틸화율을 높이기 위해, Mima의 방법(10)으로 3회 반복 처리하였다. 이렇게 제조한 chitosan을 먼저 acetic acid에 녹이고 G4 glass filter로 불용분을 제거한 후 다시 NaOH를 가하여 재결정시켰다. 석출된 결정을 증류수로 여액이 중성이 될때까지 충분히 세척한 다음 에탄올, 에테르 순으로 세척한 후 60°C에서 감압건조하여 고도로 탈아세틸화 시킨 chitosan을 활성화시켜 이를 출발물질로 하였다.

2.2.2. N,N,N-Trimethyl chitosan iodide 제조

Chitosan 7g을 1% acetic acid 수용액 700ml에 녹여 1%의 chitosan 용액을 제조(이하 1% w/v chitosan 용액)하고 실온에서 5.22ml의 formaldehyde를 가하여 30분 후, NaOH 수용액으로 pH를 4.5로 조절하였다. 이 용액에 17.5ml의 10% NaBH₄ 수용액을 1시간 동안 천천히 적가하고, 1시간 경과 후 NaOH 수용액 중에서 결정을 석출시킨 다음 증류수로 여액이 중성이 될때까지 충분히 세척한 다음, ethanol과 diethyl ether로 2일간 Soxhlet 처리하여 미반응 aldehyde와 NaBH₄를 제거한 다음 60°C에서 진공건조하여 N-methyl chitosan을 제조(11)하였다.

제조한 N-methyl chitosan 1g을 NMP에 50ml에 12시간 팽윤시킨 다음 4.2ml의 1.4M NaOH를 가하고 36°C로 온도를 고정시켰다. 질소기류하에 6.4g의 methyl iodide를 가하고 NaI가 0.2M이 되도록 부가하여 6시간 반응시킨 후 acetone으로 석출시킨 다음, 여액이 중성이 될때까지 acetone으로 충분히 세척하고 40°C에서 진공건조하여 N,N,N-trimethyl chitosan Iodide를 제조하였다.

2.2.3. N-Butyl-N,N-dimethyl chitosan iodide 제조

1% w/v Chitosan 용액(chitosan으로 8g)을 제조하여 실온에서 6.8ml의 n-butyraldehyde를 가하고 30분 후, NaOH 수용액을 이용하여 pH를 4.5까지 상승시키고, 이 용액에 20ml의 10% NaBH₄ 수용액을 1시간동안 천천히 적가하여 1시간 후, NaOH로 pH를 10.0으로 조정하여 결정을 석출시킨 다음, 증류수로 여액이 중성이 될때까지 충분히 세척하고 ethanol과 diethyl ether로 4일간 Soxhlet 처리하여 미반응 aldehyde와 NaBH₄를 제거한 다음 40°C에서

진공건조하여 N-butyl chitosan을 제조하였다.

제조한 N-butyl chitosan 1.5g을 상온에서 18시간 동안 NMP 100ml에 분산 시킨 다음, 4.28ml의 1.4M NaOH를 가하고, 1.87ml의 CH₃I와 3.18g의 NaI를 첨가하였다. 일정시간이 경과 후 acetone에 침적시켜 여과하고 40°C에서 진공으로 건조하여 N-butyl-N,N-dimethyl chitosan Iodide를 제조하였다.

2.2.4. N,N-Dibutyl-N-methyl chitosan iodide 제조

미리 제조한 80ml의 35% n-butyraldehyde 수용액을 격렬히 교반하면서 여기에 1% w/v chitosan 용액(chitosan으로 8g)을 가하고 12시간 후, NaOH 수용액을 이용하여 pH를 4.0으로 상승시켰다. 상온에서 이 용액에 20ml의 10% NaBH₄ 수용액을 8시간동안 천천히 적가하였다. 완전히 적가하여 1시간 후, NaOH로 pH를 약 9.0으로 조정하여 결정을 석출시킨 다음, 증류수로 여액이 중성이 될때까지 충분히 세척하고 ethanol과 diethyl ether로 5일간 충분히 Soxhlet 처리하여 미반응 aldehyde와 NaBH₄를 제거한 다음 40°C에서 진공건조하여 N,N-dibutyl chitosan을 제조한 다음, N-butyl-N,N-dimethyl chitosan Iodide와 같은 방법으로 N,N-dibutyl-N-methyl chitosan Iodide를 제조하였다.

2.3. 기기 및 분석

2.3.1. 분석

반응의 확인은 적외선분광분석기(FT-IR, Nicolet Model 5-DX)를 이용하여 KBr 법으로 합성된 고분자들을 확인하였고, 13C-NMR spectrometer(Varian Unity 300, 600MHz)를 이용해 합성한 시료를 D₂O에 녹여 측정하였으며, DEPT 법은 문헌(19)에 따랐다. 결정성의 분석에 사용된 X-선 회절분석기(Rigaku Denky Model RAD-C)는 측정조건 50kV, 180mA에서 Ni 필터, CuK α 를 사용하여 원료로 사용한 chitosan과 4차화 유도체들간의 상대적인 결정성 정도를 비교하였다. 또한 TGA(Du Pont Model 951)를 이용하여 N₂하에서 10°C/min의 속도로 승온하여 합성한 시료들의 열적 안정성을 측정하였다. 또한 4차화도(12)는 Silver nitrate titration (Silver electrode/SCE electrode)로 유리되는 요오드를 적정하여 구하였고, 각 시료들의 원소분석은 Elemental Analysis(Foss Heraeus Analysentechnik GmbH)를 이용하여 구하였다.

2.3.2. 응집시험(8, 9)

내경 15mm, 길이 300mm의 침강관에 0.5wt%의 정부 소재의 제지공장폐수 300ml 취하고, 이에 소정량의 응집제를 가하여 침강관을 20회 강하게 흔들었다. 그 후, 침강관을 수직으로 세워 20분간 정치하고 상등액을 채취하여 아래의 투과도와 COD를 각각 측정하였다.

2.3.3. 응집성능의 측정방법

투과도는 UV 흡광분석기(Perkin-Elmer Lamda 5)를 이용하여 응집실험 상등액으로 550nm에서 증류수의 투과도를 100으로 하여 측정하였다.

COD의 측정은 시료를 산성으로하여 과망간산칼륨 일정과량을 넣고 일정시간 가열반응시킨 다음 소비된 과망간산칼륨으로부터 산소의 양을 측정하는 방법으로 행하였다. COD와 COD 제거율은 다음식으로 계산하였다.

$$COD(mg/l) = (b-a) \times f \times \frac{100}{v} \times 0.2$$

- a : 바탕시험 적정에 소비된 0.025 N-과망간산칼륨액(ml)
- b : 본 시험 적정에 소비된 0.025 N-과망간산칼륨액(ml)
- f : 0.025 N-과망간산칼륨액 역가(factor)
- v : 시료의 양(ml)

$$COD \text{ 제거율}(\%) = \frac{\text{원폐수의 COD} - \text{응집 처리수의 COD}}{\text{원폐수의 COD}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1.1. 활성화된 chitosan의 제조

Mima의 방법(10)으로 3회 반복 처리하여 제조된 chitosan의 탈아세틸화도와 이들의 점도평균분자량은 Table 1에 나타내었다. 여기서 볼 수 있듯이 탈아세틸화도는 중화적정법(96.3%)과 원소분석치(99.1%)를 이용하여 구하였으며 이로써 탈아세틸화도가 약 96% 이상임을 알 수 있었고, 탈아세틸화된 chitosan의 분자량을 측정하기 위해 Ubbelohde 점도계를 이용하여 용매로서 0.1M Acetic acid/0.2M NaCl를 이용하여 Roberts법(13)에 준하여 측정한 결과 점도평균 분자량은 상당히 저하되었음을 알 수 있다.

Table 1. Properties of Activated Chitosan

Sample	Deacetylation Degree		[η] ²⁾ (cm ³ /g)	\overline{Mv} ³⁾
	Elemental Analysis	Titration Method ¹⁾		
Chitosan-76	0.77 ⁴⁾	0.76	1082	1,630,000
Chitosan-96	0.99 ⁵⁾	0.96	510	725,000

- 1) Titration with 0.1M NaOH, on solution of polymer (0.5g) in 0.3M HCl
- 2) Solvent 0.1M Acetic acid/0.2M NaCl; Temp. 25°C (ref. 13)
- 3) According to the relation [η] = 1.81 · 10⁻³ · \overline{Mv} ^{0.93}
- 4) From (C₆H₁₁NO₄)_{0.77}(C₈H₁₃NO₅)_{0.23} · 0.70 H₂O
- 5) From (C₆H₁₁NO₄)_{0.99}(C₈H₁₃NO₅)_{0.01} · 0.57 H₂O

Table 2. Solubility Test for N-Alkylchitosan in Various Solvents

Solvent	N-butylchitosan	N,N-dibutylchitosan
Acetic Acid	◎	◎
Boric acid	◎	×
Formic Acid	◎	◎
Hydrochloric Acid	◎	◎
Nitric Acid	◎	◎
Phosphoric Acid	◎	◎
Sulphoric Acid	◎	◎
n-Butyl Alcohol	◎	◎
DMSO-2% TCA	◎	◎
Citic Acid	◎	◎
Oxalic Acid	◎	◎
DMAc	◎	○
DMAc-5% LiCl	○	○
2-Butanol	○	○
DMF	×	×
NMP	×	×

◎ : soluble ○ : slightly soluble × : insoluble

3.1.2. 4차화유도체의 제조

Table 2에는 제조한 각 N-alkyl 유도체의 용해성을 나타낸 결과로 0.3N의 희석산 용매 뿐아니라 일부 유기용매에도 용해되는 성질을 가짐을 알 수 있다. 특히 chitin의 용매인 5% LiCl-DMAc에 chitosan은 용해되지 않으나(14), N-alkyl 유도체는 용해가 됨을 확인할 수 있었다. 이는 유리아민에 bulk한 alkyl기가 도입되므로써 나타나는 현상으로 생각하였다. 또한 N-alkyl 유도체를 4차화시킴으로서 모두 물에 용해되는 성질을 확인할 수 있었다.

Fig. 1과 Fig. 2는 제조한 N-monobutyl chitosan

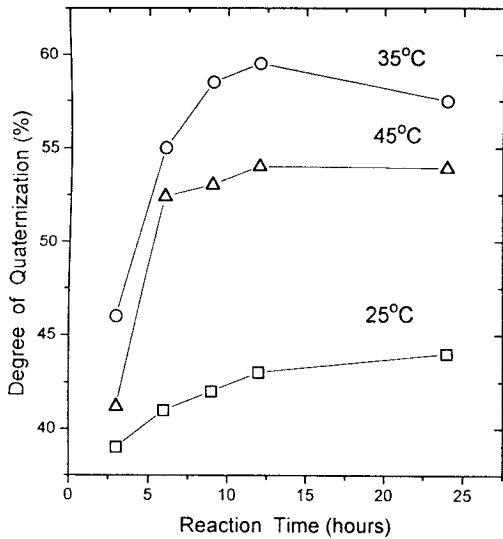


Fig. 1. The degree of quaternization of N-butyl-N,N-dimethyl chitosan salt under various temperature and time.

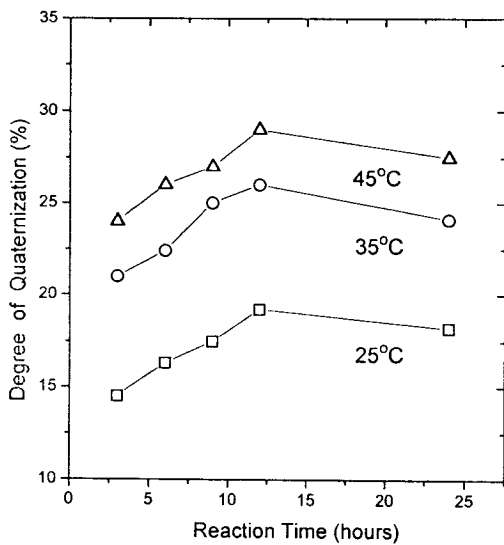


Fig. 2. The degree of quaternization of N,N-dibutyl-N-methyl chitosan salt under various temperature and time.

과 N,N-dibutyl chitosan의 반응온도와 시간에 따라 4차화 반응성을 silver nitrate 적정으로 구한 결과로서 온도가 상승할수록, 시간이 지남에 따라 급격히 증가하다가 12시간 이후는 큰 변화가 없이 거의 일

Table 3. Elemental Analysis of chitosan derivatives

Samples	C(%)	H(%)	N(%)	D.S.
N,N,N-Trimethyl chitosan	26.71	6.98	4.72	0.63 ¹⁾
N-butyl chitosan	48.00	8.15	6.90	0.71 ²⁾
N,N-dibutyl chitosan	44.67	7.68	7.50	0.41 ²⁾

- 1) The degree of quaternization : $(C_8H_{13}NO_5)_{0.23} [(C_6H_9O_4)(C_3H_9N^+I)_{0.63}(C_3H_{10}N_2)_{0.37}]_{0.77} \cdot 1.47 H_2O$
- 2) The degree of N-alkylation(The ratio of N/C)

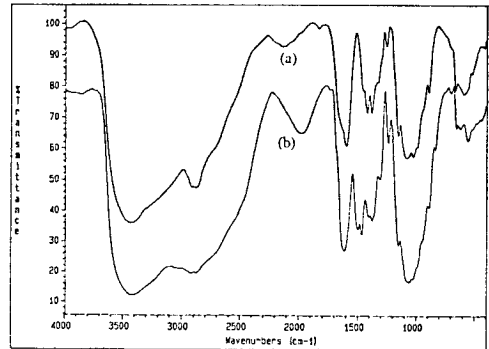


Fig. 3. IR spectra of (a) chitosan, (b) N,N,N-trimethyl chitosan salt.

정하거나 다소 감소하는 경향을 나타내었다. N,N-dibutyl chitosan의 경우 N-monobutyl chitosan의 반응성과 비교해 볼때 4차화도는 다소 낮음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 butyl기에 의한 입체적인 장애에 기인하였다고 추측된다.

응집실험에 사용된 4차화 chitosan 유도체는 N,N-dibutyl chitosan의 경우 45°C에서 N-monobutyl chitosan의 경우는 35°C에서 각각 12시간 반응시켜 실험하였고, chitosan 및 4차화 유도체들의 원소분석치를 Table 1과 Table 3에 각각 나타내었다.

Fig. 3은 chitosan 및 trimethyl ammonium iodide의 IR 스펙트럼으로 ammonium기가 도입됨에 따라서 2900cm⁻¹에서 methyl기에 기인하는 흡수 peak가 증가하였고, 1630, 1470cm⁻¹에서 각각 N-H deformation vibration에 의한 흡수와 ammonium 염의 methyl기에 기인하는 흡수 peak가 관측되는 것으로 반응이 진행되었음을 확인하였다. 또한 N-monobutyl 유도체의 IR 스펙트럼(Fig. 4)에서도 유사한 경향을 보였으며, 특히 1450cm⁻¹에서 도입된 butyl기의 CH₂ bending에 기인하는 흡수가 반응이 진행됨에 따라 점차 커짐을 확인할 수 있었다.

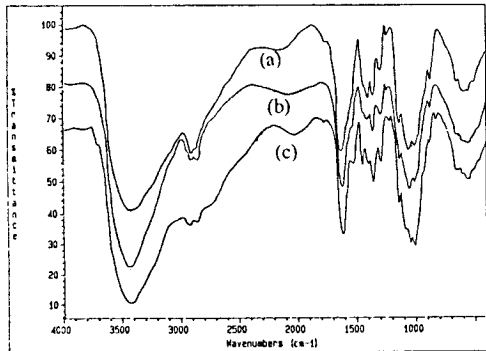


Fig. 4. IR spectra of (a) chitosan, (b) N-butyl chitosan and (c) N-butyl-N,N-dimethyl chitosan salt.

3. 1. 3. 4차화 유도체의 ¹³C NMR

Fig. 5는 합성한 chitosan 유도체들의 ¹³C NMR 스펙트럼으로 반응에 의해 먼저 trimethyl ammonium iodide의 경우 50ppm 근처에서 4차화된 methyl기의 chemical shift가 크게 관측되었지만 선택적인 N-alkyl화 뿐 아니라 pyranose ring의 6번과 3번 수산기에서도 반응에 관여한 것으로 추측하였다(Scheme 1 참조). 또한, N-monobutyl, dibutyl chitosan의 4차화 유도체(Fig. 6)에서는 51ppm에서의 chemical

shift를 4차화된 ammonium salt에 붙어있는 methyl기에 기인한 chemical shift로 생각하였고, 52ppm의 chemical shift는 chitosan 자체의 2번 탄소에 기인한 것으로 추측하였다. 따라서 61ppm 근처의 chemical shift가 N-monobutyl 및 dibutyl에서의 첫 번째 methyl기(N-Ca : Scheme 1 참조)에 기인한 것임을 확인하기 위해, DEPT법(135°) (19)으로 N-dibutyl 유도체를 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. ¹³C NMR 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 61, 68, 72ppm에서 각각 N-CH₂, ⁶O-CH₂, 그리고 chitosan의 6번 탄소에 기인한 chemical shift들임을 확인할 수 있었다. 특히 42ppm 이하의 chemical shift는 chitosan의 유리 아민에 도입된 butyl기의 탄소에 기인한 것으로 Saito 등의 문헌(15)과도 일치하는 경향을 보였다. 이상의 결과로서 4차화 반응이 진행되었음을 확인하였고, methyl iodide에 의한 4차화 반응에서 선택적인 N-alkyl화 뿐 아니라 trimethyl ammonium 및 N-monobutyl 그리고 dibutyl chitosan의 4차화 반응에서 pyranose ring의 6번과 3번 수산기에서도 methylene기가 반응에 관여한 것으로 확인하였다.

특히 40ppm 근처의 chemical shift는 S. Nishimura 등의 문헌(16)과 비교해 볼때, pyranose ring의 분

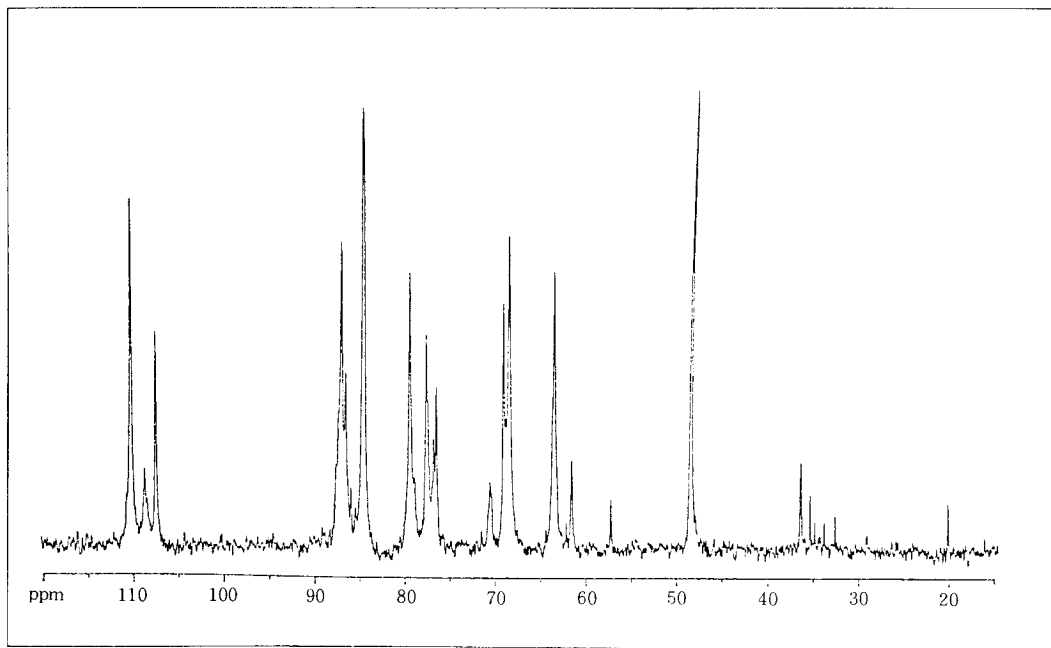


Fig. 5. ¹³C-NMR spectrum of N,N,N-trimethyl chitosan salt.

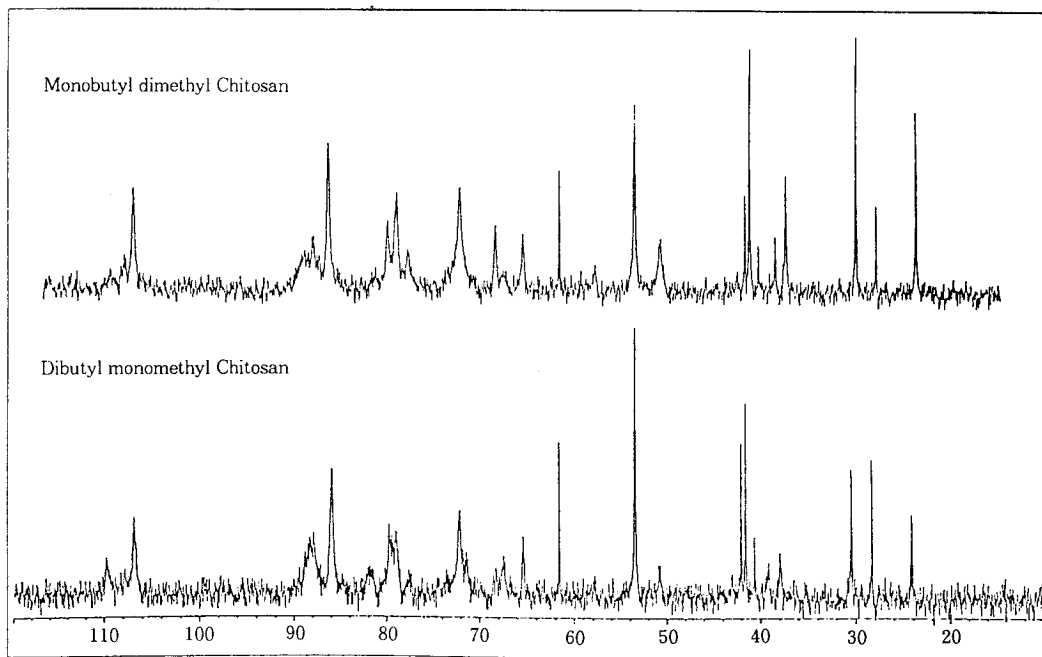


Fig. 6. ^{13}C -NMR spectra of (a) N-butyl-N,N-dimethyl chitosan salt, and (b) N,N-dibutyl-N-methyl chitosan salt.

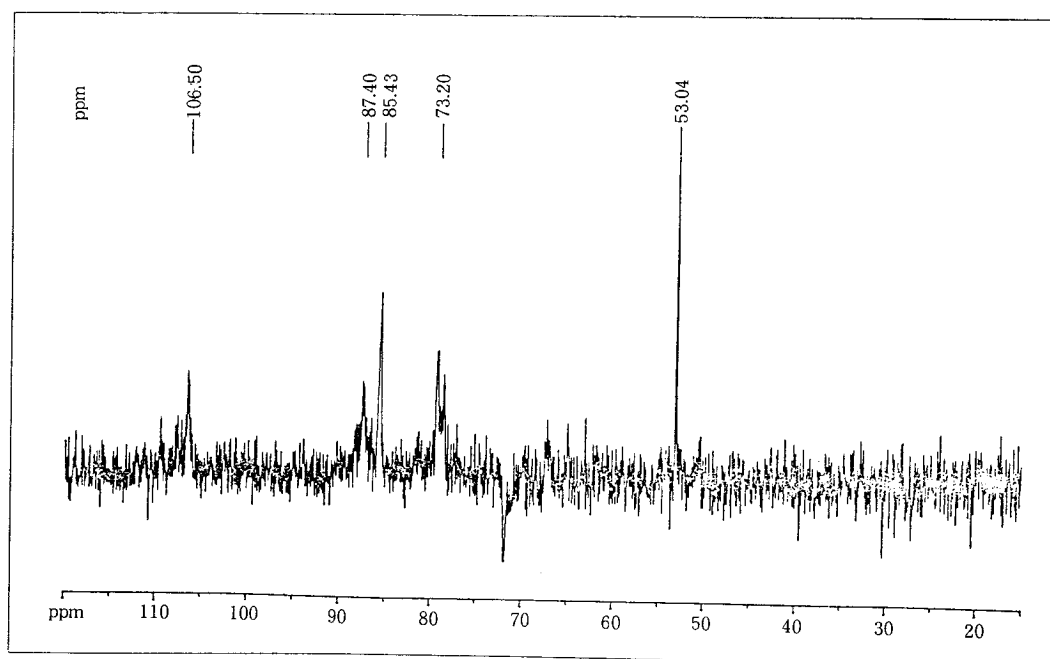


Fig. 7. ^{13}C -NMR anti-phase spectrum of N,N-dibutyl-N-methyl chitosan salt.

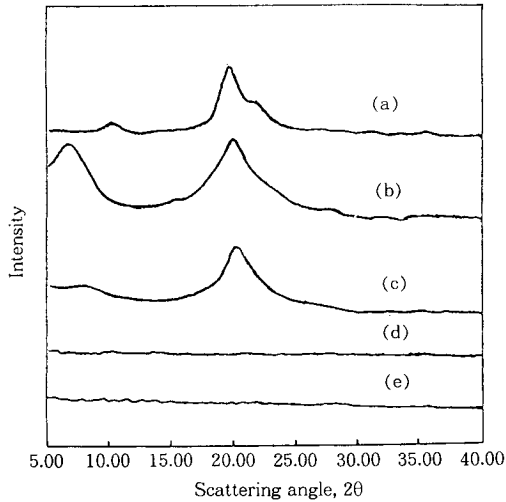


Fig. 8. X-ray diffraction patterns for (a) chitosan, (b) N-butyl chitosan, (c) N,N-dibutyl chitosan, (d) N-butyl-N,N-dimethyl chitosan salt and (e) N,N-dibutyl -N-methyl chitosan salt.

해에 의해 생긴 환원당에서의 O-alkylation에 의해 생긴 것으로 추정하였다. 이로써 이상과 같은 반응조건에서는 chitosan 자체의 분자량 감소도 추측할 수 있었다.

3.2. 4차화 유도체의 X-ray 분석

활성화시킨 chitosan에서 (001)과 (100)면을 나타내는 $2\theta=20^\circ$ 부근의 특성피크와 (101) (002) 면을 나타내는 $2\theta=10^\circ$ 부근의 특성피크를 나타내었다 (Fig. 8). 그러나 alkyl기가 도입됨에 따라 $2\theta=10^\circ$ 부근의 특성피크가 줄고 4차화가 됨으로서 결정성이 크게 감소하였다. 이와 같은 결정성의 감소는 chitosan 내에 강한 수소결합을 하고 있는 아미노기가 알킬화 및 4차화 됨으로서 수소 결합력이 약화되기 때문으로 생각된다. 또한 N-butyl chitosan의 경우에 있어서는 $2\theta=8^\circ$ 부근에서 새로운 결정성의 증가가 보이는데 이는 N-alkylation에 의한 것으로 Muzzarelli 등(17)과 일치하는 경향을 나타내었다. 그러나 4차화 유도체에서의 결정성은 완전히 사라졌음을 볼 수 있다.

3.3. 열적성질

Fig. 9에 chitosan과 그 유도체들의 TGA 결과를

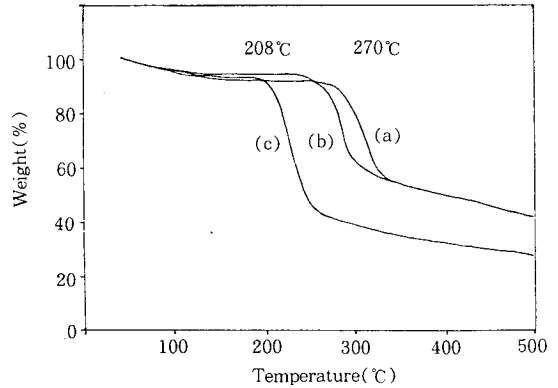


Fig. 9. TGA thermogram of (a) chitosan, (b) N,N-dibutyl chitosan, and (c) N,N-dibutyl -N-methyl chitosan salt.

나타내었다. 활성화된 chitosan의 초기 분해온도가 270°C 인데 반해 dibutyl 유도체의 경우 4차화가 진행됨으로서 그 온도는 208°C 로 크게 저하됨을 확인하였다. 반응이 진행됨에 따라서 초기 분해온도가 점점 낮아지는 이러한 경향은 고분자 내에서 인접한 고분자 사슬사이에 형성된 수소원자가 치환되므로써 분자내 수소결합력의 감소로 인해 분해온도가 감소하게 된다는 것으로 설명될 수 있다(18). 따라서 반응이 진행됨에 따라서 수소결합이 약화되어 초기 분해온도가 감소하는 것으로 생각하였으며, 이와 같은 결과는 X-ray 측정을 통하여 얻어진 분자내 수소결합력의 변화에 따른 결정성의 감소 경향과 일치하였다.

3.4. 응집실험

3.4.1. 투과도

폐수의 선택은 chitosan의 우수한 염료 흡착 성능이 이미 알려져 있기 때문에, 4차화 유도체와 chitosan과의 성능 비교를 위해 제지 폐수에 대하여 실험하였다.

Fig. 10~11에 chitosan 및 새로이 합성한 각 4차화 유도체의 응집성능의 결과를 나타내었으며, 먼저 Fig. 10은 현장폐수인 제지공장 폐수를 대상으로 응집제의 농도를 10ppm으로 하여 pH에 따르는 투과도를 살펴본 결과이다. 기대한 바와 같이 거의 모든 pH 영역에서 고르게 90% 이상의 높은 투과도를 보였고, dibutyl기가 도입된 chitosan의 4차화 유도체는 pH 8 이상이 되면 오히려 저하되는 경향을 나타내었

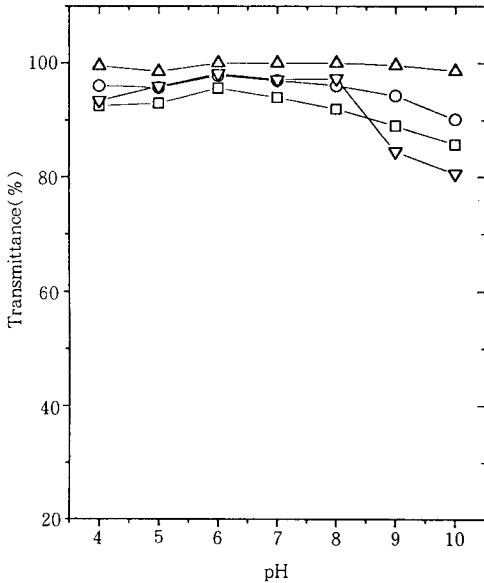


Fig. 10. Rate of transmittance of paper mill waste water at various pH (flocculant conc. : 10ppm) by chitosan (-□-), trimethyl (-○-), butyl dimethyl (-△-), and dibutyl methyl chitosan derivatives (-▽-).

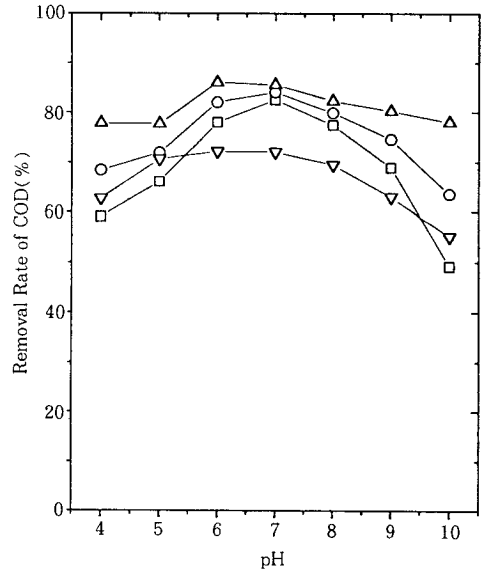


Fig. 12. Removal rate of COD at various pH of paper mill waste water (flocculant conc. : 10ppm) by chitosan (-□-), trimethyl (-○-), butyl dimethyl (-△-), and dibutyl methyl chitosan derivatives (-▽-).

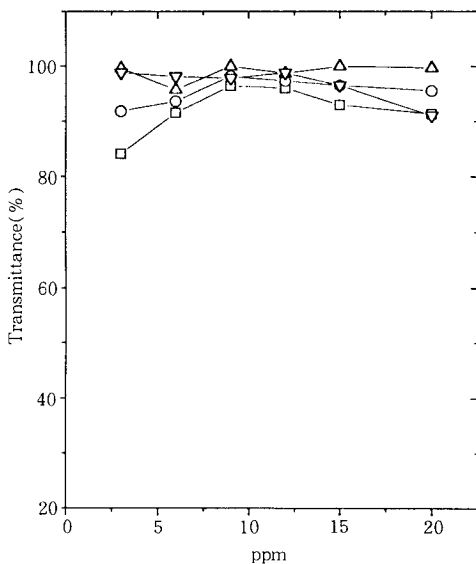


Fig. 11. Rate of transmittance in various concentration of paper mill waste water at pH 6.5 by chitosan (-□-), trimethyl (-○-), butyl dimethyl (-△-), and dibutyl methyl chitosan derivatives (-▽-).

으나 monobutyl의 경우에는 98% 이상의 투과도를 나타내므로써 우수한 응집성능을 확인할 수 있었다. Fig. 11은 chitosan의 응집능이 가장 높은 pH 6.5에서 응집제의 농도에 따른 투과도를 알아본 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 낮은 농도에서도 우수한 응집능을 나타냄을 알 수 있었고, chitosan에 비해 새로이 합성한 각 chitosan 유도체들의 농도에 대해서는 큰 변화를 관측할 수 없었다.

3. 4. 2. COD 제거율

Fig. 12는 현장폐수인 제지공장 폐수를 대상으로한 pH에 따르는 COD 제거율의 변화를 살펴본 결과로서 모든 유도체가 chitosan과 비교해 볼때 pH에 따라서 큰 변화없이 고른 COD 제거율을 나타내었고, 투과도 실험에서와 같은 경향을 가짐을 확인할 수 있었다. 특히 dibutyl기가 도입된 chitosan의 4차화 유도체는 pH 8 이상이 되면 다소 저하되는 경향을 나타내었지만 chitosan과 비교해 볼때 그 감소폭은 적음을 알 수 있다. 이러한 경향은 trimethyl 유도체에서도 미약하게나마 나타나는데 이는 응집 site라고

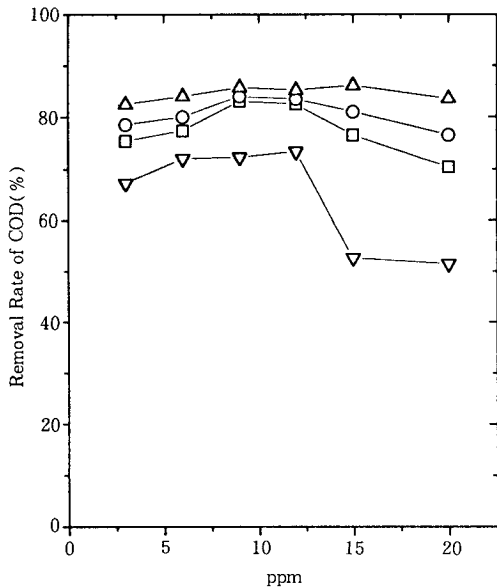


Fig. 13. Removal rate of COD in various concentration of paper mill waste water at pH 6.5 by chitosan (—□—), trimethyl (—○—), butyl dimethyl (—△—), and dibutyl methyl chitosan derivatives (—▽—).

할 수 있는 유리아민기의 응집능이 bulk한 butyl기가 도입됨으로써 장애를 받기 때문으로 추측하였으나 monobutyl의 경우에는 이러한 경향은 볼 수 없었고 거의 모든 pH 영역에서 80% 이상의 COD 제거율을 보였다. 이상과 같이 도입된 알킬기의 길이가 길어짐에 따라 응집능이 증가하는 것은 견고한 수소결합을 분자구조내에 가지고 있는 chitosan의 사슬사이에 상대적으로 많은 탄소수를 가진 알킬기가 도입되므로 인하여 수소결합이 파괴되고, 사슬간의 거리가 멀어지게 되므로써 응집작용을 할 수 있는 효율이 증대되기 때문으로 생각하였다. 또한, 이들 고분자 응집제의 농도에 따르는 영향을 조사한 결과를 Fig. 13에 나타내었는데, trimethyl 그리고 monobutyl 유도체의 경우 chitosan 보다 모든 농도에서 우수하였으나, dibutyl기가 도입된 유도체에서는 농도가 증가함에 따라서 감소하는 경향을 보였다.

이상의 결과로서 chitosan에 4차 ammonium기가 도입됨으로써 chitosan 보다 우수하고, 모든 pH 영역에서 고른 응집능을 나타냄으로써 chitosan 응집제의 장점이라고 할 수 있는 2차 오염이 없는 우수한

고분자 응집제임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Chitosan의 4차 ammonium salt 유도체의 제조에 있어서 선택적인 N-alkylation 뿐만 아니라 pyranose ring의 6번과 3번 탄소의 수산기에서도 alkylation이 진행됨을 ^{13}C NMR을 통해서 확인할 수 있었고, 새로이 합성한 4차 ammonium기가 도입된 수용성 chitosan 유도체의 제지폐수에 대한 실험에서 모두 넓은 pH 영역에서 우수한 응집력을 나타내었으며, 도입된 알킬기의 탄소수가 증가함에 따라서 증가되는 경향을 나타내었고, 특히 이 중 chitosan의 유리 아민기에 하나의 butyl기가 도입된 N-butyl dimethyl chitosan 유도체가 가장 우수한 응집능을 가짐을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 기능성 고분자 신소재 연구센터(ERC)의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. K. S. Choi and Y. M. Kim, *Polymer (Korea)*, **9**, 435 (1985).
2. 橋本正憲, “キチン,キトサンの開發と應用”, 工業技術會, 288-299, 東京, 日本 (1988).
3. K. S. Choi and H. S. An, *Polymer (Korea)*, **12**, 86 (1988).
4. K. S. Choi, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **33**, 55 (1990).
5. H. Unno, *Chem. Ind.*, **74**, 178 (1984).
6. R. A. A. Muzzarelli, C. Jeuniaux, and G. W. Gooday (eds.), in “Chitin in Nature and Technology”, Plenum Press, New York, NY (1986).
7. S. K. Jo, S. J. Kim, B. O. Jung, J. J. Kim, K. S. Choi, Y. M. Lee, *Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **5**, 899 (1994).
8. C. H. Kim, J. W. Lee, B. O. Jung, B. K. Chang, K. S. Choi, and J. J. Kim, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **6**, 130 (1995).

9. C. H. Kim, S. K. Jo, B. O. Jung, B. K. Chang, K. S. Choi, and J. J. Kim, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **6**, 267 (1995).
10. S. Mima, M. Miya, R. Iwamoto and S. Yoshikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1909 (1983).
11. Dormard M. Rinaudo and C. Terracin, *Int. J. Biol. Macromol.*, **8**, 105 (1986).
12. R. A. A. Muzarelli and F. Tafani, *Carbohydr. Polymer*, **5**, 297 (1985).
13. G. A. F. Roberts and J. G. Domszy, *Int. J. Biol. Macromol.*, **4**, 374 (1982).
14. S. L. Williamson and C. L. McCormick, *Polym. Prepr.*, **34**, 572 (1994).
15. H. Saito, R. Tabeta and S. Hirano, in "Chitin and Chitosan", S. Hirano and S. Tokura (eds), 71-76, The Japanese Society of Chitin and Chitosan, Tottori, (1982).
16. S. Nishimura, K. Matsuoka, T. Furuike, and K. Kurita, in "Chitin Derivatives in Life Science", S. Tokura and I. Azuma (eds.), 131-138, Sapporo, Japan (1992).
17. R. A. A. Muzarelli, F. Tanfani, M. Emanuelli, and S. Mariotti, *J. Membrane Sci.*, **16**, 295 (1983).
18. R. D. Deanin, "Polymer Structure, Properties and Application", 311, Cahnners Press, U. S. A. (1972).
19. D. M. Doddrell, D. T. Pegg and M. R. Bendall, *J. Magn. Res.*, **48**, 323 (1982).