

키토산 유도체를 이용한 화장품용 중공 마이크로비드의 제조에 관한 연구

하 병 조

서울보건전문대학 피부관리과

A Study on the Preparation of Hollow Microbeads Using Hydroxypropyl Chitosan

Byung-Jo Ha

Dept. of Skin Care, Seoul Health Junior College, Sungnam
Kyunggi 461-250, Korea

요 약

계 껍질로부터 얻은 키틴을 탈아세틸화하여 키토산을 얻었으며, 얻어진 키토산의 유기용매에 대한 용해성을 향상시키기 위해 알칼리 조건에서 고압반응기를 사용하여 프로필렌옥사이드와 반응시켜 치환율 3.5의 히드록시프로필 키토산을 합성하였다. 합성된 히드록시프로필 키토산은 고체상 CP/MAS ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, FT-IR을 통해 반응이 키토산의 6번 탄소의 수산기와 2번 탄소의 아민기에 주로 일어났음을 알 수 있었다. 또한 X-선 회절분석을 통해 키토산의 결정성이 프로필렌옥사이드와의 반응에 의해 크게 감소하였음을 알 수 있었고, 그 결과 유기 용매에 대한 용해성이 현저히 증가되는 현상을 나타내었다. 한편, 히드록시프로필 키토산을 수상에 녹인 후 W/O 에멀전상에서 알칼리 촉매를 사용하여 에피클로로히드린과 가교반응을 실시한 결과 내부가 비어있는 중공 마이크로비드를 얻을 수

있었다. 전자현미경을 통한 분석결과 중공 마이크로비드의 껍질의 내부에는 스킨층이 형성되어 있었으며, 외부 표면은 다공성이 높은 비대칭 막으로 되어 있음을 확인할 수 있었다.

I. 서론

키틴은 게, 새우 등의 갑각류 및 연체류의 껍질, 버섯의 세포벽에 함유되어 있으며 연간 자연계에서 생산되는 규모는 100억톤 정도로 셀룰로오즈 다음으로 풍부하게 존재하고 있어 미이용 자원으로 존재하는 최후의 생물소재라 할 수 있으며, 특히 최근에는 천연에 존재하는 다당류의 기능성 소재로서 주목받고 있다.[1,2] 키틴은 분자간의 강한 상호작용에 의해 단단히 결합되어 있어 대부분 그대로 이용되지 못하고, 주로 키틴의 2번 탄소의 아세틸기를 제거한 키토산이 사용되고 있다. 키토산은 일부 무기산이나 유기산에만 용해되며 물이나 알코올에는 잘 녹지 않으며 단백질이 존재하거나 용액의 pH가 높은 경우 응집되거나 침전을 일으키는 등 문제가 있다. 따라서 화장품 분야에서 키틴, 키토산을 폭넓게 응용하기 위해서는 해결해야될 과제가 많다.

키토산의 중요한 응용분야의 하나는 중금속 흡착제로의 이용이다.[3] 키토산의 2번 위치에 존재하는 아민기는 전자 공여체로 작용할 수 있으므로 중금속을 강하게 흡착하게 된다. 이외에도 키토산은 질병에 대한 면역성 및 저항력을 향상시켜 줄뿐만 아니라 콜레스테롤 저하능까지 알려져 있다. 또한 키토산은 생체에 무해하면서 항균성을 나타내므로 천연 식품방부제로도 이용되고 있다. 키토산은 생체 적합성이 있어 인체와의 친밀감이 뛰어나 감촉이 매우 자연스러우며 보온성이 우수하다. 또한 피부 보호작용을 동시에 얻을 수 있어 기초화장품 성분으로의 연구가 활발하다.

1979년 독일의 웰라사는 키토산을 최초로 모발화장품에 응용한 바 있다. 키토산을 모발화장품에 사용한 가장 큰 이유는 모발에 대한 흡착성에 기인한다. 즉, 음이온으로 대전된 모발에 양이온 상태로 정전기적으로 결합하여 모발을 셋팅시킬 뿐 아니라 코팅막의 형성에 의해 모발을 보호해 주는 효과를 나타낸다. 또한

일종의 염을 형성할 수 있으므로 모발에 적당한 보습효과를 주어 모발이 촉촉하게 하고 정전기의 발생을 억제시킨다. 그러나, 키토산은 자체가 아미노당이기 때문에 각종의 기능을 부여하는데 적합한 분자 구조를 하고 있다고 생각되어 기능소재로서 상당히 높은 가능성이 있는 것으로 기대되지만 일반 용매에 녹지 않는 성질로 그 잠재적 가능성을 충분히 개발시키지 못하고 있는 실정이다. 키토산의 구조 특이성에 착안하여 화학적 변형에 의한 기능화의 접근 방법에 대한 관심은 오래전부터 계속되어 왔지만 불용성이라는 성질 때문에 이용이 제한되어 왔다.

최근 다양한 화학적 변형이 꾸준히 연구됨으로써 키토산의 기능화에 새로운 전기를 맞이하고 있다. 키토산의 기능화에 대한 연구는 일본을 비롯하여 미국, 유럽 등에서 활발히 연구 개발이 진행되어 일부는 화장품산업 등에 이용되고 있다. 그러나 국내의 경우 일부 대학과 기업을 중심으로 기능화에 대한 연구가 진행되고 있으나, 아직까지는 초보적인 단계라 할 수 있으며, 높은 부가가치의 기능성 소재개발에 대한 연구는 미흡한 실정이다.[4,5]

화장품의 연구개발에 있어 가장 중요한 위치를 차지하는 것은 역시 인체에 안전성이 우수한 새로운 원료의 개발이라고 볼 수 있다. 날이 갈수록 화장품 원료가 고기능화, 우수한 사용성, 유효성을 지닌 첨단 기술의 방향으로 개발이 점점 가속화 되고 있다. 그러나 대부분은 기초원료의 개발이 이니고 이미 개발된 고분자, 무기화합물 등의 소재를 응용한 것이다. 예를들면, 과거에는 화장품을 바른 후 피부호흡을 원활하게 하기 위하여 가지가 있는 지방, 오일, 합성에스테르유, 계면활성제 등을 사용하여 통기성을 부여하였다. 그러나 이들은 산소의 흡수는 용이한데 비해 이산화탄소의 방출은 여전히 부족한 단점이 있다. 이를 해결하기 위해 W/O/W 유화시스템을 이용한 중공 다공성의 아크릴 구형입자가 개발되었고, 또한 다공성의 셀룰로오즈 등이 개발되어 피부호흡을 증가 시킴과 동시에 사용성을 개선하였다. 이외에도 중공 다공성 실리카 구형입자, 나일론 입자에 이산화탄을 피복시킨 구형입자도 개발되어 화장품 원료로 사용되고 있다. 이러한 화장품용 신소재의 개발은 일본을 비롯한 선진국이 거의 주도하고 있는 실정이다. 화장품에서 구형입자를 함유한 립스틱이 일본 시세이도에서 개발된 바 있다. 일반적으로 입술에는 신체의 다른 피부와 달리 피지선이 거의 없을 뿐만 아니라 한선

이 발달되어 있지 않다. 따라서 통상의 피부와 비교하여 피지의 분비가 적고, 땀샘도 극히 적어 건조하면 거칠어지기 쉽다. 이것을 방지하기 위해 흡습성과 수분보유력이 우수한 히아루론산을 구형 분체의 내부에 함유시켜 유분과 수분을 동시에 공급할 수 있는 립스틱을 개발한 것이다. 일반적으로 립스틱은 구성성분이 대부분 왁스와 같은 유성성분이므로 히아루론산과 같은 친수성물질을 직접 배합하는 것이 어려운데 구형 분체의 내부에 함유시킴으로써 배합이 가능하게 된 것이다. 또한, 이산화티탄이 함유된 나이론의 구형분체는 나이론의 친유성과 이산화티탄의 친수성이 밸런스를 유지하여 피부의 땀과 피지성분을 적절히 흡착할 수 있다.

1980년대 초기에 미국의 롬&하스사에서 개발된 중공 구형입자의 경우는 빛의 굴절율의 차이에 의해 일어나는 광산란을 이용하여, 은폐성을 발현하는 점을 이용한 것으로 이산화티탄의 일부 대체 원료로서 이용되고 있다. 중공 구형입자는 그 중에 공기를 내포하고, 그것을 광산란성이 우수하다는 점에서 이산화티탄을 대체한 화장품 성분으로의 사용이 기대된다. 이러한 중공 구형입자의 제조에는 에멀전을 이용한 계면중합법과 노즐법이 사용되고 있는데 각각은 모두 장단점을 가지고 있다. 계면중합법에 의해 제조된 중공 분체의 여러 특징들을 살펴보면 분체의 형태가 거의 구형이며 입자의 크기는 유화제의 함량을 변화시켜 조절할 수 있다. [6] 또한 중공 비드는 높은 비표면적을 가지며 겉보기 비중은 작고 계면중합법에 의해 제조된 중공 분체를 화장품 원료로 응용시킬 경우에 기능면이나 효능면에서 보다 더 우수하며 화장품 신소재로 각광 받을 수 있다. 또한, 성상이 구형 입자이므로 사용감이 좋고, 중공을 지니므로 통기성이 우수한 장점이 있다.

본 연구에서는 피부에 대한 친화성이 우수할 뿐만 아니라 다양한 생리활성이 예상되는 히드록시프로필 키토산을 이용하여 다공성의 중공 마이크로비드를 제조하고 이들의 특성을 살펴 보고자 한다.

II. 실험 방법

1. 기기 및 시약

FT-IR 스펙트럼은 Bio-Rad 사의 FTS-40, 열중량 분석은 Perkin Elmer사의

TGA Series-7, X-선 회절분석은 Rigaku사의 Geigerflex D/MAX IIA를 각각 사용하여 측정하였다. ^{13}C -NMR 스펙트럼은 Bruker MSL 200을 사용하여 측정하였다. 전자현미경은 Jeol사의 JSM-35 Scanning Microscope를 사용하였다. 원소 분석은 Leco사의 CHNS-932 Elemental Analyzer를 사용하였다. 고압반응기는 재질이 SUS 316인 Parr사의 Model 4561 Autoclave를 사용하였다. 키토산은 계껍질에서 얻어진 키틴을 탈아세틸화하여 얻어진 것으로 점도평균분자량 68만, 탈아세틸화도는 94%인 것을 사용하였다. 프로필렌옥사이드는 Jassen사에서 구입하였으며, 4°C 냉장고에 보관하여 사용하였다. 에피클로로히드린과 디메톡시에탄은 Aldrich에서 구입하였다. 이외의 시약들은 모두 시약급으로 사용하였으며 일반적인 방법에 따라 정제하여 사용하였다.

2. 히드록시프로필 키토산(HPCH)의 합성

고압반응기에 키토산 1.1g과 0.25N 수산화나트륨 20ml을 넣고 디메톡시에탄 20ml와 프로필렌옥사이드 54g을 가했다. 반응기를 90°C까지 가온하고 24시간 동안 교반한 후 실온으로 냉각하고 2N HCl로 중화한 후 10배 부피의 아세톤에 가해 침전을 형성시킨 후 여과하였다. 아세톤으로 세척한 후, 최종적으로 85-90°C의 뜨거운 증류수로 세척한 후 냉동 건조하여 3.3g의 히드록시프로필 키토산을 얻었다.

3. 히드록시프로필 키토산의 용해성 및 운점 측정

키토산과 히드록시프로필 키토산 0.1g을 각각 용매 10ml와 함께 시험관에 넣고 잘 밀봉한 후 25°C 인큐베이터에 24시간 둔 후 흔들어 용해 여부를 관찰하여 용해성을 비교 판정하였다. 히드록시프로필 키토산의 운점은 1% 히드록시프로필 키토산 용액 30ml를 시험관에 넣고, 온도계를 삽입한 후 시험관의 온도를 서서히 승온시키면서 용액이 뿌옇게 현탁하기 시작할 때의 온도를 측정하여 구하였다.

4. 중공 마이크로비드의 제조

히드록시프로필 키토산 10g을 증류수에 녹여 최종 농도가 3%가 되도록 한 후

4°C 냉장고에 24시간 방치하였다. 히드록시프로필 키토산 용액에 함유된 기포를 진공으로 제거한 후 약 50g을 취해 솔비탄 모노올레이트 0.3g과 톨루엔 50g으로 이루어진 용액에 혼합하였다. 형성된 W/O에멀전을 안정화 시키기 위해 1시간 동안 400 rpm으로 테프론이 코팅된 기계식 교반기를 사용하여 교반해 주었다. 여기에 40% 수산화나트륨 1.25ml를 서서히 적가해 주었다. 20분간 에멀전을 교반한 후 에피클로로히드린 7ml를 서서히 적가해 주었다. 반응온도를 60°C로 승온하고 8시간 동안 반응을 진행시켰다. 이때 비드가 생성된 것을 확인할 수 있었으며 반응을 종결시켰다. 용액을 여과한 후 얻어진 비드를 1% Triton X-100으로 세척하고 증류수, 에탄올로 세척하였다. 최종적으로 아세톤으로 세척한 후 P₂O₅상에서 진공건조하여 백색의 중공 마이크로비드를 얻을 수 있었다.

III. 결과 및 고찰

1. 히드록시프로필 키토산의 합성

히드록시프로필 키토산은 고압반응기를 사용하여 알칼리 조건하에서 프로필렌옥사이드를 키토산과 반응시켜 합성하였다. 이때 프로필렌옥사이드는 키토산의 수산기 혹은 아민기와 친핵성 개환반응을 하며, 이때 반응의 위치와 치환도는 반응조건에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다.[7] 한편, 합성된 히드록시프로필 키토산은 키토산과 달리 수용액상에서 68°C의 운점(cloud point)을 나타내었다. 즉, 히드록시프로필 키토산이 녹아 있는 용액의 온도가 운점 이상으로 높아지면 고분자 사슬과 물분자 사이에 형성된 수소결합이 파괴되어 고분자 사슬사이에 소수성 상호작용이 증가하게 되므로 수용액에 대한 용해도가 감소되어 상전이가 일어난 것으로 볼 수 있다. 즉, 히드록시프로필 키토산은 낮은 온도에서 수용성(팽윤)이지만 68°C 이상에서는 히드록시프로필 키토산 사슬사이의 소수성 상호작용에 의한 인력이 증가하여 고분자 사슬들이 folding되어 침전을 형성한 것으로 볼 수 있다.[8] 따라서 반응 후 뜨거운 증류수를 사용하여 수회 세척해줌으로써 생성물에 함유된 염을 효과적으로 제거할 수 있었다.

히드록시프로필 키토산의 합성 여부를 확인하기 위해 고체상 CP/MAS

^{13}C -NMR 스펙트럼을 키토산과 비교해 보았다(Fig. 1). 고체상 CP/MAS ^{13}C -NMR 스펙트럼을 비교한 결과, 키토산의 경우 아세틸기에 의한 173 ppm과 23 ppm에서의 피이크가 거의 사라짐을 확인할 수 있었다. 한편 히드록시프로필 키토산의 경우 19 ppm에서 메틸 피이크가 새롭게 생성되는 것이 관찰되었다. 또한 60 ppm의 6번 탄소의 피이크가 크게 감소하고 69 ppm의 피이크가 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 글루코오스의 6번 탄소의 수산기에 메틸기가 결합하였을 때 60 ppm 부근에서 8~10 ppm 정도 down field로 이동한다는 결과와 거의 일치하고 있다.[9] 또한 57 ppm에서의 2번 탄소의 피이크도 히드록시프로필의 치환에 의해 크게 감소한 것을 볼 수 있다. 반면 75 ppm의 3번 탄소의 피이크 위치는 크게 변하지 않은 것으로 볼 때 프로필렌옥사이드의 부가반응이 6번 탄소의 수산기와 2번 탄소의 아민기에서 주로 일어났다고 생각할 수 있다.

Fig. 2에는 히드록시프로필 키토산의 ^1H -NMR 스펙트럼을 나타내었다. 3.3~4.4 ppm의 broad한 피이크는 pyranose ring에 결합된 수소 피이크이며, 특히 3.3 ppm의 single 피이크는 3번 탄소의 수산기 피이크인 것으로 여겨진다. 5~5.5 ppm에서 나타날 키토산의 6번 탄소의 수산기 피이크는 히드록시프로필기의 치환에 의해 사라졌음을 볼 수 있다. 히드록시프로필 키토산의 메틸 피이크가 0.9~1.1 ppm 부근에서 서로 겹쳐져 나타나 있는 것을 볼 수 있는데 이는 히드록시프로필 치환체가 2번 위치의 아민기와 6번 위치의 수산기에 치환됨으로써 생긴 화학적 환경의 차이에 기인한 것으로 보여진다. 용액상에서 히드록시프로필 키토산이 높은 점도를 나타내어 ^1H -NMR의 분해능은 낮게 나타났으며 그 결과 정확한 비율의 계산은 불가능 하였다. 한편, 2번 위치의 아민기에 4급화 반응이 일어났다고 가정할 경우 4급 아민기에 인접한 $-\text{CH}_2-$ 의 피이크는 3.1 ppm 부근에 나타날 것이나 ^1H -NMR 에서 관찰할 수 없었으므로 4급화 반응은 거의 일어나지 않았다고 볼 수 있다.

Fig. 3에는 키토산과 히드록시프로필 키토산의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 키토산과 히드록시프로필 키토산의 FT-IR 스펙트럼을 비교한 결과, 히드록시프로필 키토산의 FT-IR 스펙트럼은 1375 cm^{-1} 에서 강한 흡수 피이크를

나타내고 있음을 알 수 있다. 1375 cm^{-1} 에서 피이크 intensity의 증가는 $-\text{CH}_3$ symmetrical deformation mode에 기인한 것이다. 즉, 히드록시프로필의 치환에 의해 생성된 메틸기로 인해 피이크 intensity가 크게 증가한 것으로 볼 수 있다. 또한 1100 cm^{-1} 의 피이크는 C-O stretching에 기인한 것으로 키토산에 비해 상대적으로 sharp하게 나타나고 있음을 볼 수 있는데, 이는 6번 탄소의 히드록시기에 프로필렌옥사이드가 치환됨으로써 에테르 결합이 생성되었기 때문이다.

히드록시프로필의 치환도는 Table 1에서 보듯이 원소분석에 의해 약 3.5로 나타났다.

Table 1. Elemental Analyses of Chitosan and HPCH

Sample	C(%)	H(%)	N(%)	DS
Chitosan	44.88	7.20	8.26	0
HPCH	53.46	8.88	3.80	3.5

(DS : Degree of substtution)

2. 히드록시프로필 키토산의 물성

대부분의 polyhydroxylated linear polymer와 같이 폴리사카라이드는 높은 온도에서도 녹는점을 나타내지 않고 분해하는 성질을 가진다.[11,12] 키토산과 히드록시프로필 키토산의 경우 열적 성질이 어떻게 나타나는지 알아보기 위해 TGA 분석을 실시하였다. 질소 기류하에서 키토산과 히드록시프로필 키토산의 무게 감소를 측정된 결과 60°C 부근에서의 무게 감소가 나타나기 시작하였으며, 이는 흡착된 수분이 증발하기 때문으로 볼 수 있다. 히드록시프로필 키토산은 270°C 에서 분해가 시작되다가 390°C 에서 거의 무게의 80%가 손실되어진다. 반면 키토산은 $360\sim 420^\circ\text{C}$ 에서 급격한 무게 감소를 나타내고 있다. 특히 히드록시프로필 키토산의 50% 무게 감소의 온도는 348°C 인데 비해 키토산의 경우 456°C 로 상대적으로 낮게 나타났으며, 결국 히드록시프로필 키토산이

키토산에 비해 열적으로 덜 안정한 것으로 나타났다. 키토산과 히드록시프로필 키토산의 용해도 실험 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Solubilities of Chitosan and HPCH

Solvent	Chitosan	HPCH
Water	×	○
1N NaOH	×	○
DMF	×	○
DMSO	×	○
NMP	×	○
Ethanol	×	△
Acetone	×	×
<i>i</i> -PrOH	×	×

(○ : Soluble, △ : Swelling, × : Insoluble)

Table 2에서 볼 수 있듯이 히드록시프로필 키토산은 물, 아세트산, DMF, NMP, 1N NaOH에 잘 용해되었다. 반면 키토산은 물, 1N NaOH 및 에탄올, *iso*-PrOH 등의 유기용매에 불용성을 나타내었다. 즉, 히드록시프로필 키토산은 키토산에 비해 유기용매에 대한 용해성이 좋으며, 특히 DMF, DMSO, NMP와 같은 극성 용매에 잘 용해하는 것을 볼 수 있었다. 키토산의 일차 아민기와 6번 탄소의 수산기를 변환시킴으로써 넓은 영역의 pH에서 용해성을 나타내었으며, 유기용매에 대한 용해성이 증가되는 것을 볼 수 있었다. 이것은 히드록시프로필의 도입에 의해 키토산의 결정 격자 내의 분자 packing이 어려워진 때문으로 생각할 수 있다.

히드록시프로필 키토산의 결정성을 키토산과 비교하기 위해 X-선 회절분석 실험을 하였다. X-선 회절분석 결과 히드록시프로필 키토산의 피이크 intensity는 키토산에 비해 상대적으로 broad하게 나타났다. 이것은 히드록시프로필 키토산이 키토산에 비해 낮은 결정성과 분자의 배열이 보다 무질서하다

는 것을 나타낸다. 즉, 히드록시프로필기의 도입에 의해 결정성이 현저히 감소하고 있으며, 그 결과 유기용매에 대해 용해성이 증가한 것으로 추측된다. 즉, 치환된 히드록시프로필에 의해 고분자 사슬사이의 수소결합력이 감소하게 되고 이것이 결정성의 저하에 영향을 미친 것으로 보여진다.

3. W/O 에멀전상에서 히드록시프로필 키토산의 가교화 반응

한편, 고분자 재료들을 마이크로캡슐 또는 마이크로비드의 형태로 제조하는데 있어 에멀전이 한 수단으로 이용되고 있다. 히드록시프로필 키토산 중공 마이크로비드는 알칼리 조건하에서 W/O 에멀전상의 히드록시프로필 키토산을 에피클로로히드린과 가교 반응시켜 제조하였다. 가교반응은 Scheme 1과 같이 진행될 것으로 생각된다. 먼저, 수산화나트륨에 의해 히드록시프로필 키토산의 1차 수산기가 알콕시 음이온의 형태로 바뀌게 된다. 둘째, 알콕시 음이온은 친핵체로 작용하여 에피클로로히드린의 에폭사이드 고리의 바깥쪽 탄소원자를 공격하게 된다. 이때 에폭사이드의 고리열림에 의해 2차 수산기가 생겨나게 되고 이는 알칼리 조건에서 알콕시 형태로 변하게 된다. 인접한 탄소에 위치한 염소 원자는 좋은 이탈기로 작용할 수 있으므로 이 알콕시 음이온에 의해 다시 새로운 에폭사이드 고리가 생겨나게 된다. 셋째, 새로 생성된 에폭사이드 고리에 또 다른 히드록시프로필의 수산기가 알칼리 조건에서 반응하여 최종적으로 가교반응을 일으키게 된다. 즉, 알칼리 조건하에서 에피클로로히드린은 bifunctional 가교제로 작용하여 히드록시기와 각각 반응하게 된다[13,14]

4. 중공 마이크로비드의 구조적 형태

히드록시프로필 키토산 중공 마이크로비드의 외부 및 내부 모폴로지를 전자현미경에 의해 관찰하였다. Fig. 4 는 에피클로로히드린으로 가교된 히드록시프로필 키토산 중공 마이크로비드의 모양을 보여주고 있다. Fig. 4 에서 볼 수 있듯이 히드록시프로필 키토산 중공 마이크로비드는 비대칭적인 껍질층을 형성하고 있었다. 일반적인 중공 마이크로비드와는 반대로 마이크로비드의 껍질의 안쪽은 매끈한 스킨층이 형성되어 있다. 즉, 껍질의 바깥쪽은 매우 거칠며 다공성인 구

조를 나타내고 있는 반면 내부는 매끈한 모습을 보이고 있다. 이것은 가교반응이 주로 에멀전 액적의 바깥 부분에서 일어났음을 암시한다. W/O 에멀전에 에피클로로히드린의 적가는 에멀전 액적의 표면에서 주로 일어나게 되는데, 이는 에피클로로히드린의 소수적 성질에 의한 것으로 볼 수 있다.[15] 가교제로 사용한 에피클로로히드린은 보통 사용되는 글루타르알데히드와 같은 가교제에 비해 소수성이 크기 때문에 주로 오일상에 녹아 있게 되어, 그 결과 겹질의 내부에 스킨층이 있고 바깥쪽에 다공성인 구조를 갖는 비대칭인 중공 마이크로비드가 생성된 것으로 보여진다. 얻어진 중공 마이크로비드의 평균 지름은 180 μm 였으며, 겹질의 두께는 1.5 μm 이었다. 또한 중공 마이크로비드의 겉보기 밀도는 81 mg/ml이었다.

IV. 결 론

키토산의 유기용매에 대한 용해성을 향상시키기 위하여 알칼리 조건에서 키토산에 프로필렌옥사이드를 반응시켜 치환율 3.5의 히드록시프로필 키토산을 합성하였다. 고체 CP/MAS ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, FT-IR 을 통해 반응은 6번 탄소의 수산기와 2번 탄소의 아민기에서 주로 일어났음을 알 수 있었다. 또한 X-선 회절분석을 통해 키토산의 결정성이 프로필렌옥사이드와의 반응에 의해 감소되었음을 알 수 있었고, 그 결과 유기용매에 대한 용해성이 증가된 것으로 판단되었다. W/O 에멀전상에서 에피클로로히드린을 사용하여 히드록시프로필 키토산을 가교시킨 결과 중공 마이크로비드를 얻을 수 있었다. 전자현미경 사진 분석결과 비드 겹질의 내부에 매끈한 스킨층이, 겹질의 바깥부분은 다공성인 비대칭막으로 되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 특성을 화장품 원료로 이용할 경우 사용감이 개선되며, 다공성에 의한 통기성이 좋고 가벼운 분체 입자를 얻을 수 있으며 많은 수산기들에 의한 수분 흡착으로 보습효과를 가져올 수 있을 것으로 보여진다. 또한 히드록시프로필 키토산을 사용하여 다공성 중공 마이크로비드를 만들 경우, 기초화장품용 스크럽제, 메이크업용 소재와 같은 화장품의 원료나 효소 고정화제 및 생리활성 물질의 운반체 등으로 사용될 수 있

을 것이다. 또한 아민에 의한 킬레이트 형성작용에 의해 중금속을 흡착하여 체외로 배출할 뿐만 아니라 독성성분의 제거 등의 부가적 효과도 기대된다.

V. 참고 문헌

1. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", Pergamon Press, New York(1977).
2. C. J. Brine, P. A. Sandford, and J. P. Zikakis, "Advances in Chitin and Chitosan", Elsevier Applied Science, New York(1992).
3. R. A. A. Muzzarelli, "Natural Chelating Polymer", Pergamon Press, New York(1973).
4. 하병조, "키토산의 化學的 變形 및 應用에 관한 研究", 工學博士學位論文, 서울大學校 (1996).
5. Ok-Sub Lee, Byung-Jo Ha, Soo-Nam Park, and Yoon-Sik Lee, *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 2971 (1997).
6. 하병조, 이옥섭, 이윤식, *공업화학*, 7, 59(1996).
7. S-B. Gudmund, A. Thorleif, and S. Paul, "Chitin and Chitosan", Elsevier Science Publishers, New York, 389(1989).
8. K. Sasahara, *Colloid Polym. Sci.*, 273, 782(1995).
9. D. E. Dorman and J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1355(1970).
10. T. Usui, N. Yamanaka, K. Mutsuda, K. Tsujimura, H. Sugiyama, and S.Seto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1, 2425(1973).
11. I. G. Alonso, C. Peniche-Covas, and J. M. Nieto, *J. Thermal Anal.*, 28, 189(1983).
12. S. Han, C. Kim, D. Kwon, *Polym. Degradation and Stability*, 47, 203(1995).
13. Y. Jiugao and L. Jie, *Starch*, 7, 252(1994).
14. U.S. Patent No. 3649616(1972).

15. B. J. Ha, O. S. Lee, Y. S. Lee, *Macromolecular Reports*, **A33**
(SUPPLS. 5&6), 198, 2971(1997)

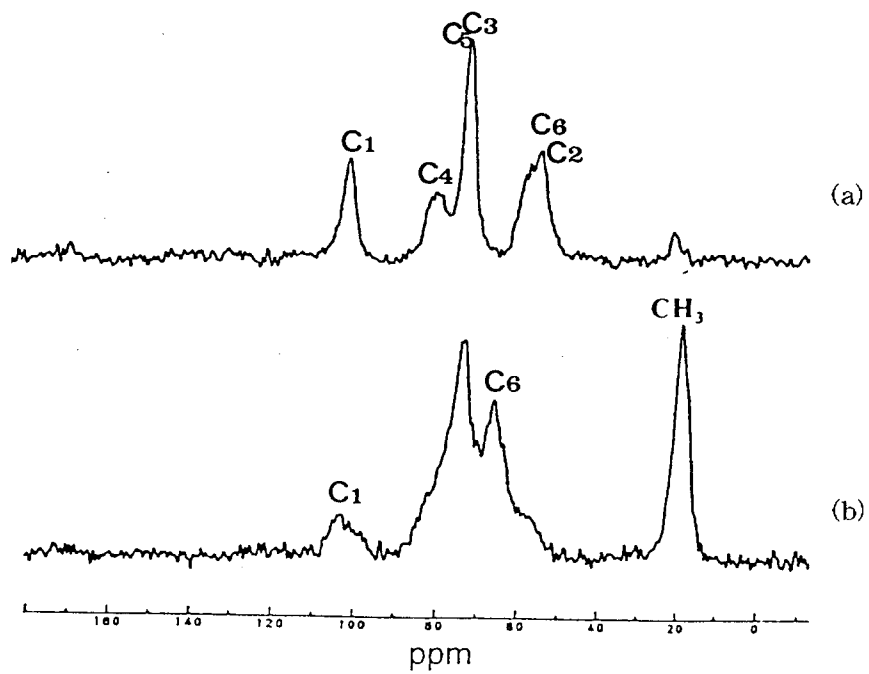


Fig. 1. Solid state CP/MAS ^{13}C -NMR spectra of (a) chitosan and (b) hydroxypropyl chitosan.

Hydroxypropylchitosan / 1H

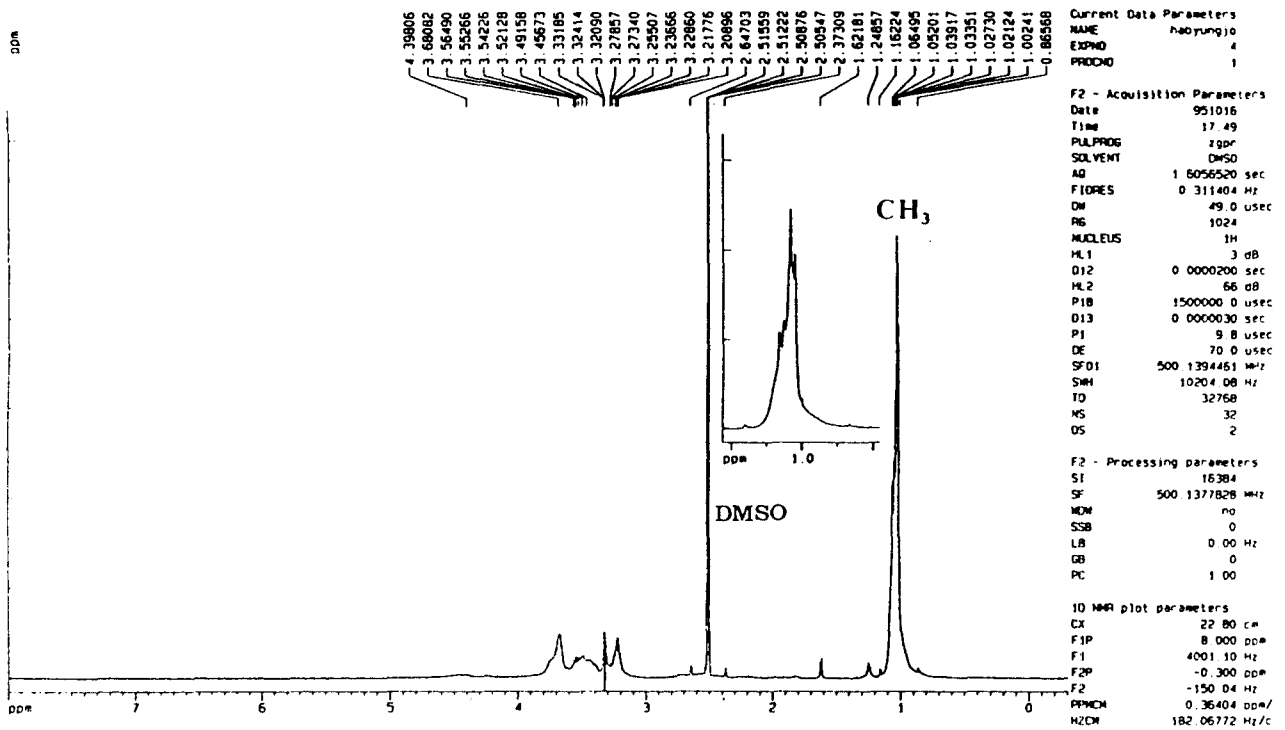


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of HPCH (solvent: DMSO-d₆).

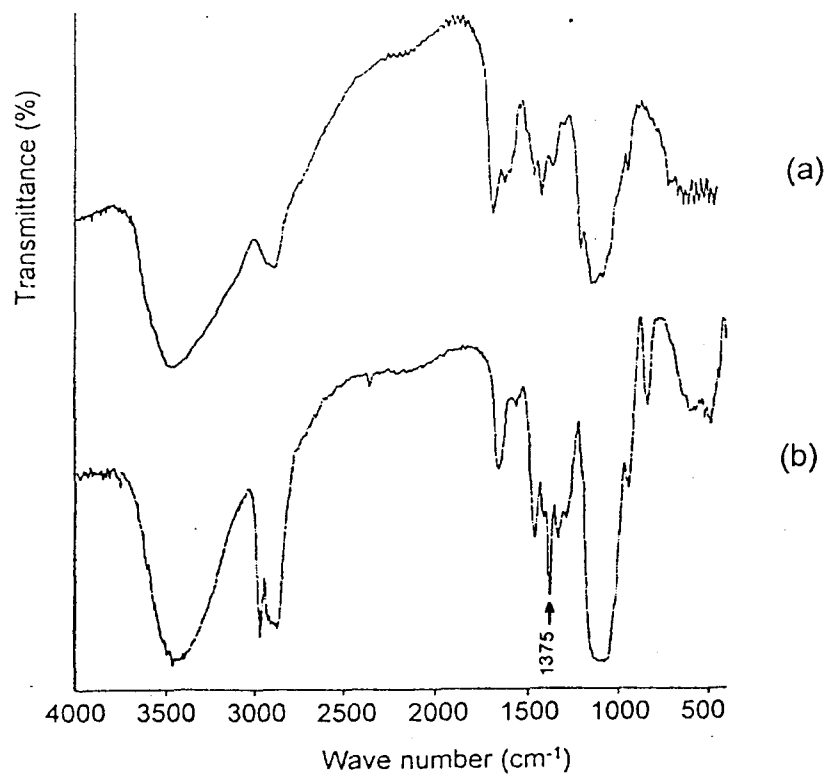
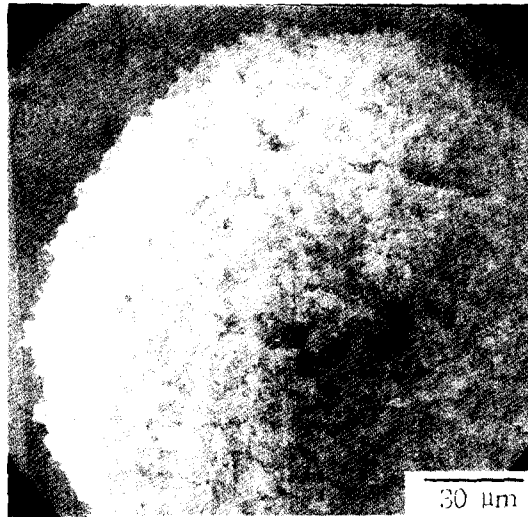


Fig. 3. FT-IR spectra of (a) chitosan and (b) HPCH.

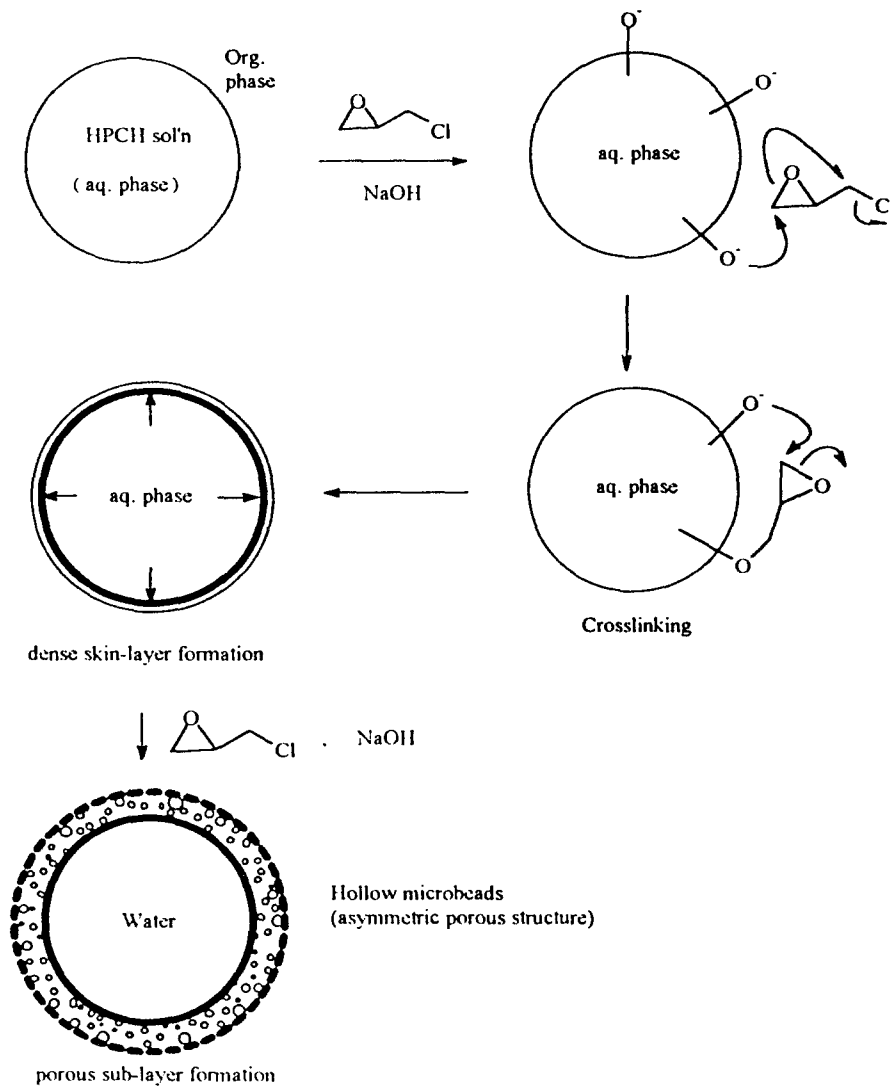


(a)



(b)

Fig. 4. SEM photographs of HPCH hollow microbeads; (a) surface and (b) fractured view.



Scheme 1. Proposed mechanism of HPCCH crosslinking reaction with epichlorohydrin in W/O emulsion.