

# 키토산 섬유의 N-아실화 반응에 의한 물리-화학적 특성

최충열, 김수봉, 박병기\*, 정용식\*

한국니트산업연구원, \*전북대학교 섬유공학과

## 1. 서론

키팀[Poly-(1→4)-2-acetamido-2-deoxy-β-D-glucose]은 지구상에서 셀룰로오스 다음으로 풍부한 천연 고분자인데 주로 해양에서 서식하는 갑각류의 껍질로부터 얻는다. 셀룰로오스와 유사한 용해성 및 화학 반응성을 갖고 있는 불용성 물질로서 셀룰로오스 C-2 위치의 수산기(-OH)가 아세트 아마이드기(-CH<sub>3</sub>CONH)로 치환된 구조로 셀로비오스와 유사한 구조를 갖는 천연 다당류이다. 또한, 키팀산[Poly-(1→4)-2-amino-2-deoxy-β-D-glucose]은 키팀의 탈아세틸화물(N-deacetylated derivatives)로서 셀룰로오스 C-2 위치의 수산기(-OH)가 아민기(-NH<sub>2</sub>)로 치환된 구조이고, 분자 내에 반응성이 매우 높은 자유 아민기(-NH<sub>2</sub>)를 다량 함유하고 있기 때문에 우수한 항균성, 유기용매에 대한 높은 용해성, 무독성, 생체친화성 등과 같이 우수한 특성을 갖고 있다<sup>1)</sup>.

하지만, 키팀산의 유기용매에 대한 우수한 용해성은 그 사용 용도에 적합한 형태로의 변형을 용이하나 유기용매를 사용하는 산업용도로 특히 유기용매 사용이 많은 섬유산업에의 응용에는 커다란 제한요소로 작용한다. 이에, 많은 연구자들은 키팀산의 산업적인 응용 범위를 확대시키기 위하여 키팀산 유도체에 대한 연구가 활발히 진행되기 시작하였다. 그 연구는 주로 키팀산의 중금속 흡착성 향상 및 폐수처리 등의 산업용도로의 적용확대를 위한 유기 용매에 대한 용해성 보안을 위해 이루어졌으며, 현재는 섬유고분자 산업이나 의공학, 의약, 농·임업을 비롯한 첨단기술 분야에서 응용되기 시작했고 이에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.<sup>2)</sup>

N-아실화 키팀산 섬유의 대표적인 예는 N-아세틸화 키팀산 즉, 키팀이다. 키팀산의 N-아실화는 Fig. 1과 같이 분자쇄 내에 존재하는 다량의 1급 아민(-NH<sub>2</sub>)과 반응하여 측쇄에 탄화수소(hydro-carbon) 사슬을 부여하는 화학반응으로 키팀산의 다양한 용도 창출을 위해 많은 연구가 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 키팀산 유도체 중 N-아실화 키팀산 섬유를 무수 카르복시산 처리에 의해 제조하여, 각각의 섬유들에 대한 구조적인 변화 및 물리-화학적 특성을 분석하고 이들의 응용 가능성을 고찰하고자 한다.

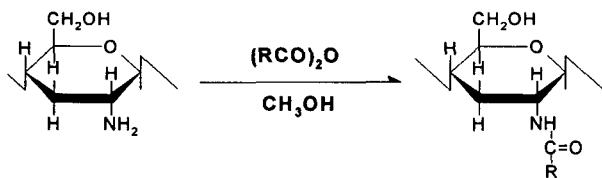


Fig. 1. Heterogeneous acylation reaction of chitosan with a series of carboxylic anhydrides in methanol.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

탈아세틸화도(DA) 92 %, 평균 분자량 100,000의 키토산((주)태훈 바이오)을 사용하였고, N-아실화에 사용된 무수 카르복시산(acetic, propionic, butyric, hexanoic anhydride)은 별도의 정제 없이 모두 시약급을 사용하였다.

### 2.2 N-아실화 키토산 섬유의 제조

키토산 섬유의 N-아실화는 Hirano에 의해 고안된 무수 카르복시산(carboxylic anhydride)을 사용한 화학적 개질 방식(post chemical treatments method)<sup>3,4)</sup>을 사용하여 다음의 방식으로 제조하였다. 각각 5 mol/GlcN의 무수 카르복시산(acetic, propionic, butyric, hexanoic anhydride)이 첨가된 300 ml의 메탄올(CH<sub>3</sub>OH)에 습식방법으로 미리 제조한 키토산 섬유 일정량을 넣고, 섬유 표면에 존재하는 기포를 제거하기 위해 수 분간 유리막대로 저은 후 40℃의 Water bath 안에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 완전히 끝난 N-아실화 키토산 섬유에 생성된 히드록시기(-OH)와 반응된 O-아실기(O-acylation)를 제거하기 위하여 2 wt.%의 NaOH 수용액에서 6시간 처리 후 메탄올로 수차례 수세하여, 실온에서 건조하였다.

### 2.3 분석

상기 방식으로 제조된 N-아실화 키토산 섬유의 N-아실화 유무를 확인하기 위하여 KBr법을 이용하여 FT-IR(AVATAR 370, Thermo Nicolet) 분석을 하였으며, 제조된 N-아실화 키토산 섬유의 결정성을 알아보기 위하여 XRD(PW 1700, Philips, X-ray diffractometer)를 사용하여 scan speed 4°/min으로 CuK $\alpha$  5° ~ 60°까지 측정하였다. 또한, 제조된 시료의 열적 특성을 알아보기 위한 DSC(Q 100, TA Instruments, Differential Scanning Calorimeter) 분석 및 SEM(scanning electron microscope, JSM-6300, JEOL)을 통한 N-아실화 키토산 섬유의 표면 상태를 관찰하였으며, 각 시료의 인장 강·신도를 측정하기 위하여 한 가닥 filament를 채취한 후 자동단사강도 시험기(TSM-02-CRE, SEARCH Co., LTD)를 사용하여 grip distance 20 mm, cross-head speed 2 mm/min로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 FT-IR 및 XRD 분석

Fig. 2는 무수 카르복시산(carboxylic anhydrides) 처리에 의해 N-아실화 된 키토산 섬유의 FT-IR 그래프로 탄화수소(C-H)의 흡수 피크인 2900 cm<sup>-1</sup> 부근에서 신축(stretching)과 진동(vibration)에 의한 흡수 밴드가 발견됨을 알 수 있으며, 치환된 아실기의 탄화수소 사슬의 길이와 길이집에 따라서 흡수 밴드가 점점 커지는 것을 뚜렷이 확인할 수 있었다. 또한, C6과 C3의 수산기(-OH)에서 발생될 수 있는 O-아실화는 ~700 cm<sup>-1</sup>에서 흡수 밴드가 발견되지 않

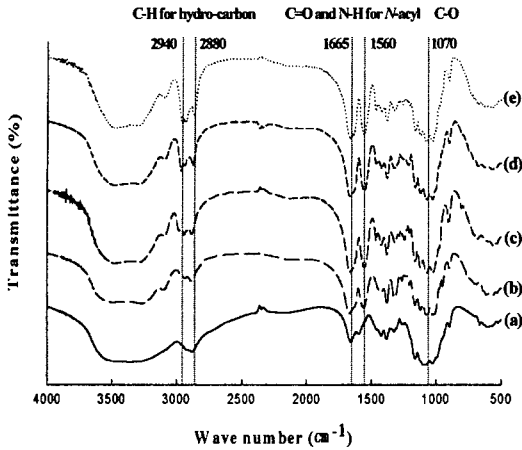


Fig. 2. FT-IR spectra of (a)Chitosan, (b)N-acetyl, (c)N-propionyl, (d)N-butyryl (e)N-hexanoyl chitosan fibers.

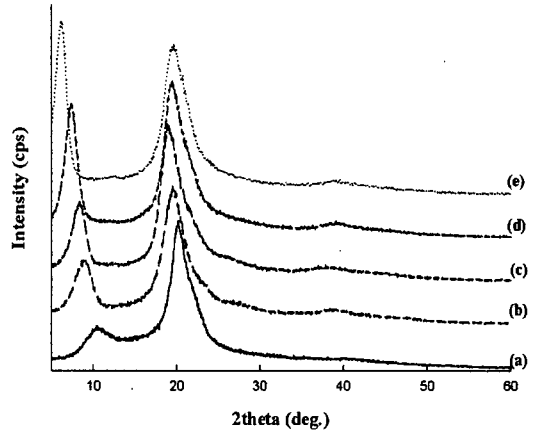


Fig. 3. XRD patterns of (a)Chitosan, (b)N-acetyl, (c)N-propionyl, (d)N-butyryl (e)N-hexanoyl chitosan fibers.

은 것으로 보아 무수 카르복시산 처리 후 알칼리(2 wt.% NaOH sol.) 수세를 통하여 생성된 *O*-아실기가 완전히 제거된 것으로 판단된다.

Fig. 3은 XRD 그래프로서 각 시료의 결정피크가 유사한 패턴을 보이고 있으며, 치환된 *N*-아실기의 탄화수소 사슬의 길이가 길어질수록 키토산의 배향도 및 결정성이 점차적으로 증가함을 확인할 수 있었다.

### 3.2 열분석 및 강·신도 측정

Fig. 4은 시차주사열분석(DSC)을 통한 각 시료의 정성적인 열적거동을 나타낸 것으로서 순수 키토산 섬유와 *N*-아실화 키토산 섬유들이 서로 다른 열적거동을 보이고 있음을 확인할 수 있다. 키토산 섬유의 경우 280°C ~ 320°C 범위에서 강한 발열피크(exo-thermal peak)가 나타났으나, *N*-아실화 키토산 섬유들의 경우는 320°C ~ 400°C 범위에서 열가소성 고분자의 용융시 형성되는 흡열피크와 유사한 형태의 흡열피크가 형성되었다. 키토산 섬유에서의 강한 발열피크 형성은 탄화(carbonization)에 의한 것으로 판단되며, *N*-아실화 키토산 섬유들의 흡열피크는 키토산 섬유의 *N*-아실화 반응 중 형성된 결정영역이 분해에 따른 것으로 판단된다.

Fig. 5의 단사 강·신도 측정 결과 키토산 단사는 2.0 ± 0.2 g/d의 강도 및 6.2 ± 0.3%의 신도를 가지고 있으며, 치환된 측쇄의 탄화수소 사슬(hydro-carbon chain)의 길이가 길어질수록 강도는 감소하고, 신도는 증가하는 경향을 보이나 *N*-hexanoylchitosan 섬유의 경우는 강도가 증가하고, 신도는 감소하는 결과를 나타내고 있다. 이와 같은 강신도의 변화는 수소결합 및 물분자와의 가교를 통해 안정화 되어있는 키토산 섬유의 탈수(dehydration) 및 수소결합 파괴에 의한 것이며, 탄화수소사슬의 길이가 acetyl, propionyl, butyryl로 길어짐에 따라 파괴되는 수소결합의 수는 증가하고 안정된 사슬의 배향 구조에서 새로운 수소결합이 형성될 확률이 적어지기 때문인 것으로 생각된다. 그러나, 치환된 측쇄의 탄화수소 사슬의 길이가 *N*-hexanoyl chitosan 섬유 정도로 길어질 경우에는 극 친수성(hydrophilic)을 보이는 키토산이 전체적으로 소수화(hydrophobic) 됨으로서 치환된 측쇄끼리의 hydrophobic interaction이 작용하기 때문인

것으로 판단되며, 이와 비슷한 연구결과가 Canh Le Tien 등의 연구논문<sup>19)</sup>에 의해서도 제시되었다.

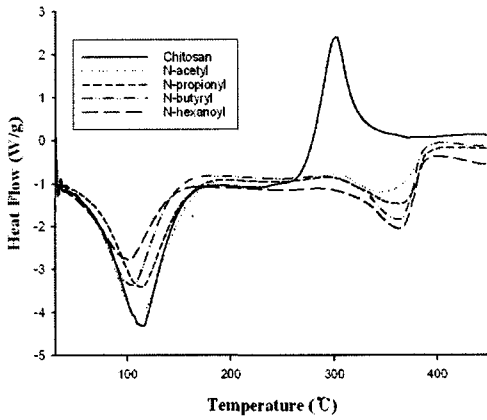


Fig. 4. DSC thermograms of chitosan and N-acylchitosan fibers.

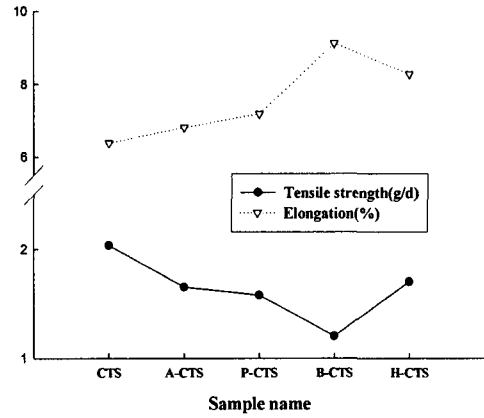


Fig. 5. Tensile strength and elongation of chitosan and N-acylchitosan fibers.

### 3.3 표면관찰

Fig. 6의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 키토산 섬유는 원통형의 표면이 매우 매끄러운 형태를 띄고 있으나 N-아실화 키토산 섬유들의 표면은 매우 거칠고 섬유 축 방향으로 피브릴화(fibrillation) 되어있는 형상을 나타내고 있다. 물론 무수 카르복시산 처리에 의한 N-아실화 반응이 끝난 후 O-아실기 제거를 위해 처리한 알칼리(aq. 2% NaOH)에 의한 영향도 생각할 수 있으나 키토산 자체가 알칼리에 강하다는 점을 고려할 때 탈수(dehydration)현상에 의한 섬유 표면의 변화라고 판단된다.

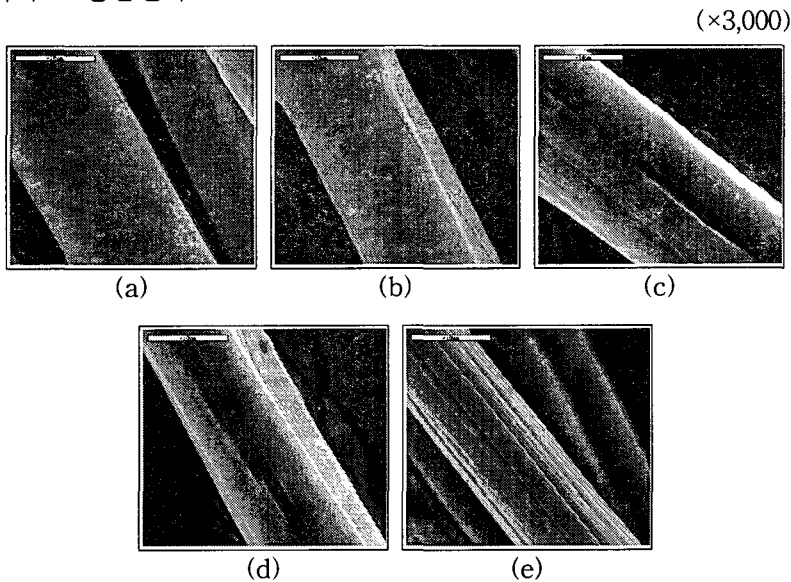


Fig. 6. SEM photographs of (a)chitosan, (b)N-acetyl, (c)N-propionyl, (d)N-butyryl, (e)N-hexanoyl chitosan fiber.

#### 4. 결론

무수 카르복시산 처리에 의해 제조된 N-아실화 키토산 섬유를 FT-IR 분석을 통하여 확인할 수 있었으며, XRD, 열분석, 물성분석을 통하여 분자 내 O(3')H...O(5)와 분자 간 NH...O(6) 수소결합 및 분자 간 가교 역할을 하는 물분자와의 수소결합을 통하여 주쇄가 랜덤하게 배열되어 있는 hydrated 형태의 키토산이 N-아실화 반응에 의한 탈수(dehydrate) 및 수소결합의 파괴로 주쇄의 밀집(packing)도가 높은 키토산의 또 다른 결정형태인 anhydrated 형태로의 전환이 이루어졌음을 확인하였다.

#### 참고문헌

1. K. Kurita, *Polymer Degradation and Stability*, p. 117-120, (1998).
2. S. Hirano, *Applications of Chitin and Chitosan : Applications of Chitin and Chitosan in the Ecological and Enviromental Fields.*, chapter 2.
3. S. Hirano, *Macromol. Symp.*, Vol. 168, p. 21-30. (2001)
4. S. Hirano, M. Zhang, B. G. Chung, S. K. Kim, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 41, p.175-179. (2000)