

Chitosan계 고분자 응집제 개발에 관한 연구

정 병 옥 · 정 택 상

서울산업대학교 화학공학과
(1998년 3월 13일 접수, 1998년 4월 22일 채택)

Studies on the Development of Polymeric Flocculants of Chitosan System

Byung-Ok Jung and Tak-Sang Chung

Dept. of Chemical Engineering, Seoul National Polytechnic Univ., Seoul, 139-743, Korea
(Received March 13, 1998, Accepted April 22, 1998)

요 약 : 식품가공 공장에서 1차 가공되고 버려지는 계집질을 화학처리하여 chitin을 제조한 후, 탈아세틸화하여 chitosan (Cs)을 제조하여 이 chitosan에 acrylic acid, maleic acid, fumaric acid를 그래프트공중합시켜 CsAa, CsMa와 CsFa를 합성하였다. 제조한 Cs, CsAa, CsMa와 CsFa의 구조 확인은 FT-IR, 전자현미경, X-Ray회절분석기로 하였으며, 응집제로서의 가능성을 검토하기 위하여 제지공장 폐수를 대상으로 응집제의 투입량을 변화시켜 본 결과 투과도, COD, SS의 제거율이 투입량 40 ppm에서 제일 좋았으며, chitosan보다 그래프트중합체를 사용했을 때의 제거율이 월등히 개선되었다. pH 변화에 따라서는 투과도, COD, SS의 제거율이 pH 5에서 가장 우수한 결과를 나타내었다. Chitosan보다 그래프트공중합체인 CsAa, CsFa와 CsMa가 월등히 우수한 제거율을 나타내고 있는 것은 chitosan에 카복시기록을 가진 단량체가 공중합됨으로써 양쪽성을 띠기 때문으로 예측된다.

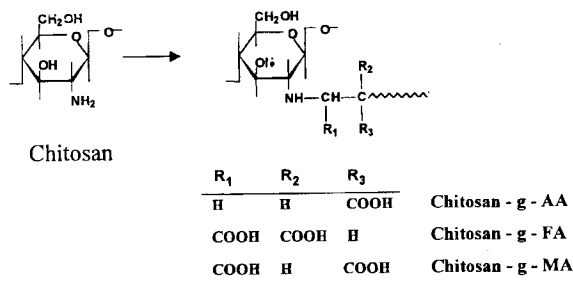
Abstract : By grafting acrylic acid, fumaric acid and maleic acid onto chitosan, graft copolymers, CsAa, CsFa and CsMa, respectively were prepared for potential uses as flocculants in waste water treatment. When 40 ppm of each grafted chitosan sample was added into the waste water, CsMa showed the best removal rate of COD and suspended solids(SS), followed by CsFa and CsAa and chitosan. The transmittance and removal rate of COD and SS were the highest at pH 5. All grafted chitosan exhibited better performance than chitosan itself, resulting from the amphiphilic property of grafted chitosan copolymer with carboxy groups.

1. 서 론

근래에 와서 자원, 에너지, 환경 등의 문제로 천연고분자의 중요성이 다시 주목되고 있다. 그 중에서도 식품가공 공장에서 1차 가공된 후 버려져 심각한 환경오염을 야기시키는 계집질 및 감각류를 화학처리하여 얻을 수 있는 chitin은 셀룰로오스 다음으로 다량생합성되고 있다고 추정되고 있다[1, 2]. Chitin은 종래에는 폐기되었으나, 최근에 와서 생체고분자로서 크게 각광을 받는 귀중한 자원으로 급성장하고 있다. 이 chitin의 탈아세틸화물인 chitosan, poly[β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose]는 생체적합성과 효소에 의한 생분해성이 뛰어나고 그 자체가 재산작용, 콜레스테롤 저하작용 및 중앙 억제작용 등의 약리작용을 나타내기 때문에 약물전달체[3], 혈액응고방지제[4], 인공피부[5] 등의 의료용재료로서 연구되고 있으며, 식품분야[6, 7], 기능성 막과 효소 및 미생물의 고정화 담체 등으로 쓰이는 biotechnology분야[8~10], 산업현장에서 발생하는 공장폐수 처리용 응집제[11~12]를 개발, 환경오염을 줄이고 2차 공해를 유발하지 않는 무해 무독한 천연고분자 응집제의 개발이 절실히 요구되고 있어 chitosan에 새로운 기능을 부여하기 위해 여러가지의 단량체를 그래프트중합시키는 고분자 응집제의 개발이 활발히 진행되고 있다[13~16].

고분자 응집제는 수용액 상태에서 이온성에 의해 그 기능이 발휘되는 pH 범위가 달라 양이온성 응집제는 산성용액에서, 음이온성 응집제는 알카리용액에서 양쪽성 응집제는 전 pH 영역에서 응

집의 기능을 발휘한다. 폐수처리용 응집제로 바람직한 조건은 첫째, 폐수 내의 현탁물을 응집시켜 제거하여야 하기 때문에 수용성이어야 한다. 따라서 고분자 골격사슬에 적절히 친수성기나 하전을 띤 원자단이 결합해 있어야 한다. 둘째, 현탁입자에 흡착되어야 하므로 분자 내에 많은 흡착성기를 가져야 한다. 셋째, 수중의 현탁입자의 응집효과를 높이려면 응집제가 물속에서 확산속도가 커야 하므로 분자내 동일이온이 많이 배열되어 있어야 서로의 반발력에 의해 전개성이 좋아진다. 넷째, 평균분자량이 크면 현탁입자에 대한 피복율이 커지므로 침강효과도 크게 된다. 다섯째, 폐수나 사용수 중에 현탁되어 있는 입자들은 보통 하전상태에 있으며 이들의 동일 하전입자들은 서로 반발하여 안정한 상태를 유지하므로 하전입자들에게 전기적인 중성상태를 부여하여 안정을 깨뜨려 침강시키기 위해서는 분자 내에 하전수가 많을 수록 좋은 응집제가 된다 [17, 18]. 본 연구에서는 계집질을 화학처리하여 chitin을 제조한 다음 이것을 탈아세틸화하여 chitosan을 제조하여, chitosan이 가지고 있는 양이온성에 음이온을 가진 단량체를 그래프트공중합시켜 자연분해성이 뛰어나고 탈수능력이 우수하며 수중에서 분자내 전하의 수와 밀도가 높은 양쪽성 천연고분자 응집제를 제조[Scheme 1]하여 산업현장에서 발생하는 제지폐수에 적용하여 투과도, COD, SS 제거율을 측정하여 천연고분자 응집제로서의 활용 가능성을 검토하고자 한다.



Scheme 1. Preparation route to grafted chitosan derivatives.

2. 실험

2.1. 시약 및 시료

단량체로 사용한 acrylic acid, fumaric acid, maleic acid는 Junsei Chemical Co.(일본)의 1급 시약을 사용하였으며, acrylic acid는 감압증류하여 사용하였다. 반응개시제인 ceric ammonium nitrate(CAN)은 Wako사(일본) 1급 시약을 사용하였으며 염산, 초산, 수산화나트륨은 Kanto Chemical Co.(일본)의 1급 시약을 사용하였다. COD와 탈아세틸화도 측정에 사용된 시약은 순정화학주식회사(일본) 및 Wako사(일본)의 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. SS 측정용 여과지는 Whatman GF/C(4.7 cm 100 circle)을 항량시킨 후 사용하였다.

그라프트중합에 사용된 chitosan은 홍계깍질(*Chionoecetes opilio*)에서 제조한 신영키토산 주식회사의 제품을 사용하였으며, 탈아세틸화도가 70%인 chitosan의 탈아세틸화도를 높이기 위해, Mima의 방법[19]으로 3회 반복 처리하였다. 즉, chitosan을 먼저 초산에 녹이고 G4 glass filter로 불용분을 제거한 후 다시 수산화나트륨을 가하여 재결정시켜, 석출된 결정을 증류수로 여액이 중성이 될 때까지 충분히 세척한 다음 에탄올, 디에틸에테르 순으로 세척한 다음, 60°C에서 감압건조하여 고도로 탈아세틸화된 chitosan(10,200 cps: 1 wt% chitosan in 1% 초산, 이하 Cs)을 제조하였다. 탈아세틸화도는 poly(vinyl sulfate) potassium salt(PVSK)를 이용한 콜로이드 침전법으로 구한 결과 90%였다.

2.2. 분석

시료로 제조한 천연고분자 응집체의 구조분석은 KBr pellet 법을 이용한 적외선 분광분석기(FT-IR, Nicolet Model 5-DX)를 사용하였으며, 표면구조는 전자현미경(SEM, Joel Model JSM-35CF), 결정성의 분석은 X-선 회절분석기(Rigaku Denky, Model RAD-C)를 사용하여 확인하였으며, 응집실험은 Jar Tester(Chang Shin Scientific Co. Model C-JT)를 사용하였다. 원수 및 처리수의 투과도는 분광광도계(Spectronic 20D, Milton roy)를 이용하여 측정하였다. 한편 Cs 및 그라프트 공중합체의 점성도는 1% 초산 수용액 중에 1 wt.%로 시료를 용해하여 Brookfield 점도계(Brookfield Engineering Inc. Model LVDV-II)를 이용하여 측정하였다.

2.3. 그라프트공중합체의 제조

그라프트공중합은 분리형 500 ml 3구 반응기에 0.5% 초산용액(v/v) 200 ml를 넣고 여기에 Cs 2g과 일정량의 단량체를 넣은 다음 질소 기류 하에서 1시간 동안 교반하면서 팽윤시킨 후 반응하고자 하는 온도까지 승온시킨다. 그 다음 반응개시제인 CAN을 넣고 4시간 동안 반응시켜 중합한 후, 3 l의 아세톤으로 재결정하여, 이를 여과하여 진공건조기에서 60°C로 항량이 될 때까지 감압건조하였다. 그리고 난 후 건조된 중합체를 메탄올로 24시간 동안 속

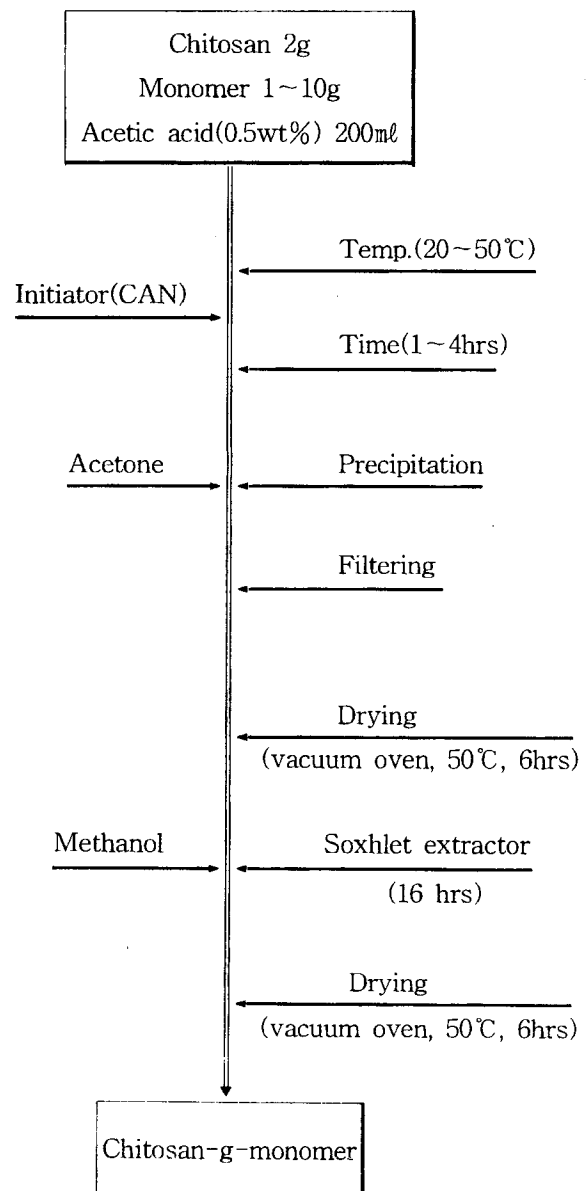


Fig. 1. Preparation of chitosan-g-monomer.

싯 추출하여 호모폴리머를 제거한 후 감압건조기에서 60°C로 항량이 될 때까지 건조하여 제조하였다[Fig. 1]. 이상의 방법으로 천연고분자 응집체의 제조를 위하여 사용한 chitosan의 그라프트공중합체인 chitosan-g-acrylic acid, chitosan-g-fumaric acid, chitosan-g-maleic acid를 각각 CsAa, CsFa 및 CsMa라 칭하고, 이들 그라프트 공중합체의 그라프트율은 다음 식(1)으로 계산하였다[20, 21].

$$\text{Grafting (\%)} = \frac{\text{weight of poly (monomer) grafted}}{\text{weight of chitosan charged}} \times 100 \quad (1)$$

2.4. 응집체의 제조

계깍질을 화학처리하여 제조한 Cs에 단량체를 그라프트공중합한 공중합체 CsAa, CsFa, CsMa를 0.2% 초산용액(v/v)에 4,000 ppm이 되도록 용해하여 제지공장에서 발생하는 폐수처리용 응집제로 사용하였다.

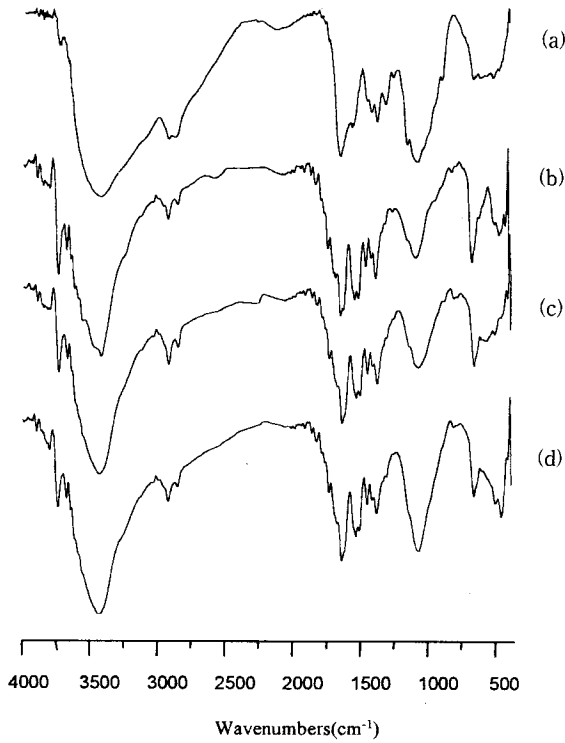


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) chitosan, (b) chitosan-g-acrylic acid, (c) chitosan-g-fumalic acid and (d) chitosan-g-maleic acid.

2.5. 응집효과

제지공장에서 발생하는 폐수를 실험폐수로 하여 Jar Tester를 사용하여 급속교반과 완속교반을 병행하면서 폐수의 pH 변화와 응집제 투입량 변화에 따라 응집시킨 후 일정시간이 지난 후 상등액을 취하여 CODcr과, SS, 투과도를 측정하여 응집제로서의 성능을 시험하였다.

2.5.1. 투과도 측정

폐수를 응집시킨 후 일정시간 방치 후 상등액을 취하여 분광광도계를 사용하여 550 nm에서 증류수의 투과도를 100으로 하여 처리수의 투과도를 구하였다.

2.5.2. CODcr 측정

원수와 처리수의 화학적 산소요구량은 중크롬산칼륨법을 이용하였다.

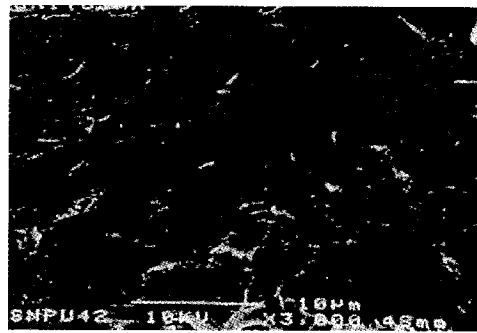
2.5.3. SS 측정

폐수를 응집시킨 후 일정시간 방치 후 상등액을 취하여 수질오염공정시험법에 따라 SS 여과장치를 이용하여 측정하였다.

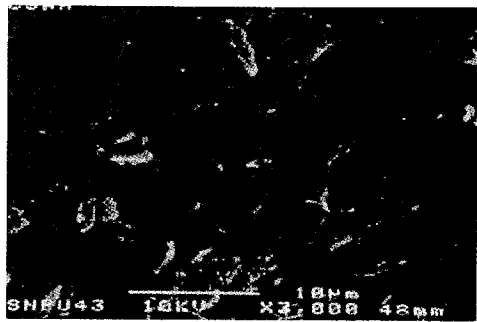
3. 결과 및 고찰

3.1. 그래프트 중합체의 확인

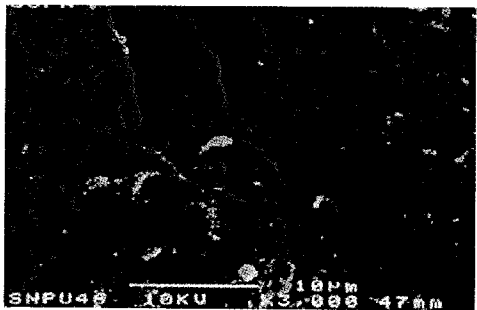
Cs의 그래프트공중합체인 CsAa, CsFa 및 CsMa의 그래프트율을 식 (1)로 구한 결과 각각 15.15%, 81.16%, 그리고 87.62%임을 확인할 수 있었으며, 이들 그래프트 공중합체의 점성도를 측정한 결과 CsAa의 경우 23,420 cps, CsFa 및 CsMa는 각각 11,550 cps, 13,150 cps의 점성도를 나타내었다.



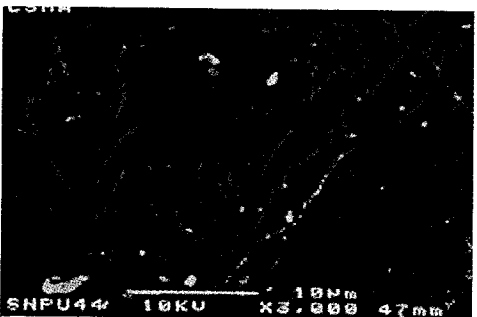
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3. Scanning electron micrograph of (a) Cs, (b) CsAa, (c) CsFa and (d) CsMa.

Cs와 그래프트공중합체의 구조 확인은 적외선스펙트럼, 전자현미경, X-선 회절분석기를 이용하였다. Fig. 2에 나타난 적외선스펙트럼을 보면 (a)는 chitin의 특성 피크인 아미드의 피크가 거

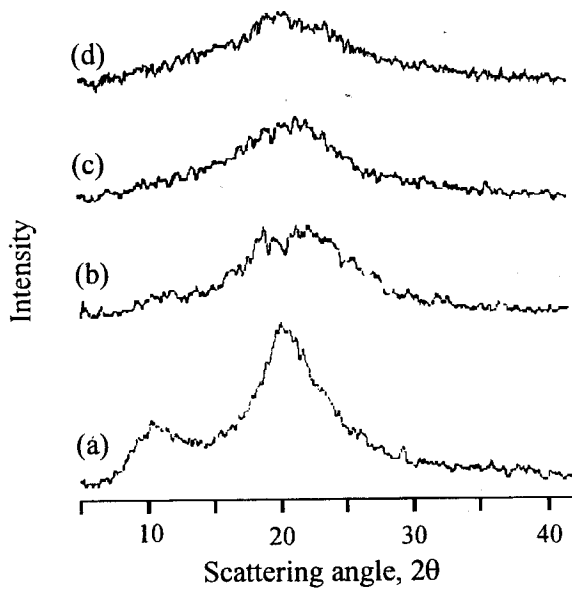


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) Cs, (b) CsAa, (c) CsFa and (d) CsMa.

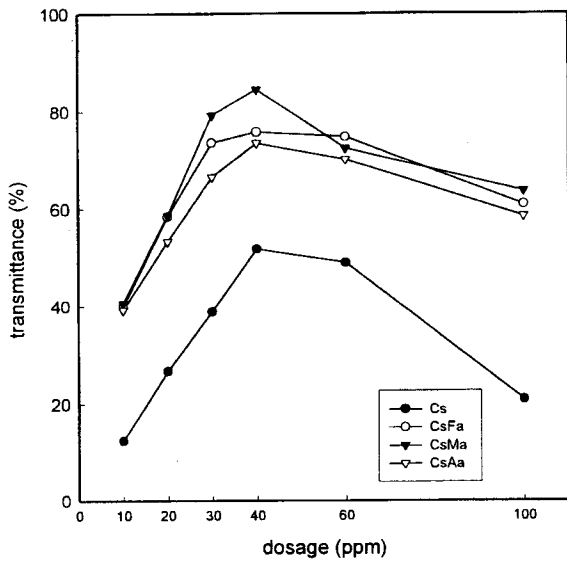


Fig. 5. Rate of transmittance of paper mill waste water with various flocculant concentration at pH 5.

의 없어지고 1590 cm^{-1} 부근에서 $-\text{NH}_2$ 의 흡수띠가 나타난 것으로 미루어 Cs가 제조되었음을 확인할 수 있었으며, (B)의 경우는 1700 cm^{-1} 부근에 카르복시기에 기인한 피크가 나타난 것으로 보아 acrylic acid가 그래프트공중합되었음을 알 수 있었다. 또 fumaric acid와 maleic acid가 그래프트 공중합된 (C)와 (D)의 경우는 1700 cm^{-1} 에서 카르복시기에 기인한 피크가 1580 cm^{-1} 에서는 카르복시 음이온에 의한 피크가 나타난 것으로 미루어 그래프트공중합 되었음을 확인할 수 있었다.

Cs와 표면 그래프트공중합체의 전자현미경 사진을 Fig. 3에 나타내었다. Cs에 비해 그래프트공중합체인 CsAa, CsFa, CsMa가 rough한 표면구조를 나타내는 것으로 보아 chitosan의 골격에 단량체가 그래프트공중합되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 X-선 회절분석의 결과로 Cs의 경우 chitosan의 결정성

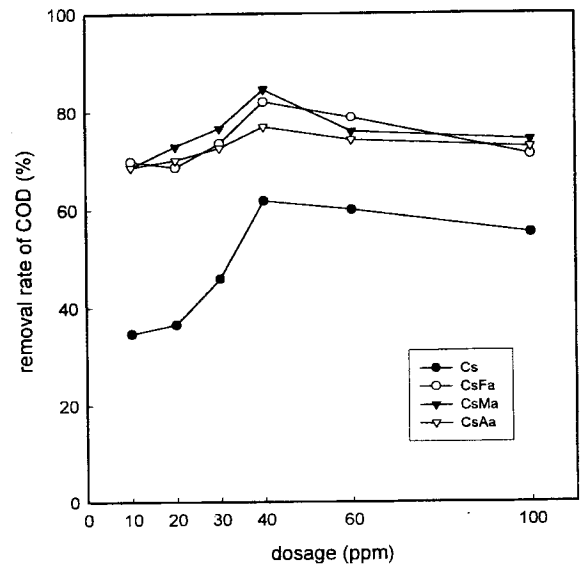


Fig. 6. Removal rate of COD of paper mill waste water with various flocculant concentration at pH 5.

피크인 (001)과 (002)면에 의한 $2\theta=10^\circ$ 의 피크와 (101)과 (002)면의 혼성에 의한 $2\theta=20^\circ$ 의 피크가 보이지만, 단량체가 그래프트공중합되면서 이들 피크가 약해지는 것을 볼 수 있는데, 이는 단량체가 그래프트공중합됨에 따라 Cs의 결정구조가 파괴되었기 때문으로 생각된다.

3.2. 응집제 투입량에 따른 효과

제조한 Cs와 그래프트된 공중합체인 CsAa, CsFa, CsMa의 투입량을 변화시키면서 제지폐수에 대하여 투과도, COD, SS를 측정된 결과를 Fig. 5~7에 나타내었다.

Fig. 5에서는 모든 응집제가 투입농도가 증가할수록 투과도가 급격히 증가하다가 40 ppm 이상에서는 투과율이 떨어지는 경향을 나타내는 것은, 응집제의 과량 투입으로 인한 하전수가 늘어나기 때문에 Z 값을[22] 높이는 결과가 되어 현탁입자의 안정도를 높이는 데 기여하기 때문인 것으로 사료된다. 투입농도가 40 ppm에서 Cs는 50% 정도의 투과율을 보인 반면 공중합체인 카르복시기가 한 개인 CsAa는 투과율이 75%, 카르복시기가 두 개로 트랜스 구조인 CsFa와시스 구조인 CsMa는 각각 77%와 85%로 더 높은 투과율을 나타낸 것으로 미루어 응집제에서의 활성부라고 할 수 있는 그래프트된 단량체의 작용기의 양에 따른 영향보다 입체적인 영향이 더 큰 것으로 사료된다.

Fig. 6는 COD제거율을 나타낸 것으로 Cs는 투입량이 40 ppm까지는 COD 제거율이 급격히 증가한 반면 CsAa, CsFa와 CsMa는 투입량의 증가에 따라 거의 완만하게 COD증가율이 증가하고 있으며 Fig. 5의 투과도와 같은 경향을 보였다. Fig. 7은 SS제거율을 나타낸 것으로, 여기에서도 모든 응집제가 투입농도가 40 ppm에서 Cs는 65%의 SS제거율을 CsAa, CsFa, CsMa는 85% 이상의 좋은 SS 제거율을 나타내었다.

3.3. pH 변화에 따른 효과

응집제 투입량 변화를 시켜본 결과 최적투입량인 40 ppm으로 투입량을 고정시키고 pH 변화에 따른 투과도, COD, SS제거율을 Fig. 8~10에 나타내었다.

Fig. 8의 투과도에서는 모든 응집제가 pH 5에서 제일 좋은 투과도를 나타내었으나, Cs는 50%의 투과율에서 알칼리성이 되면

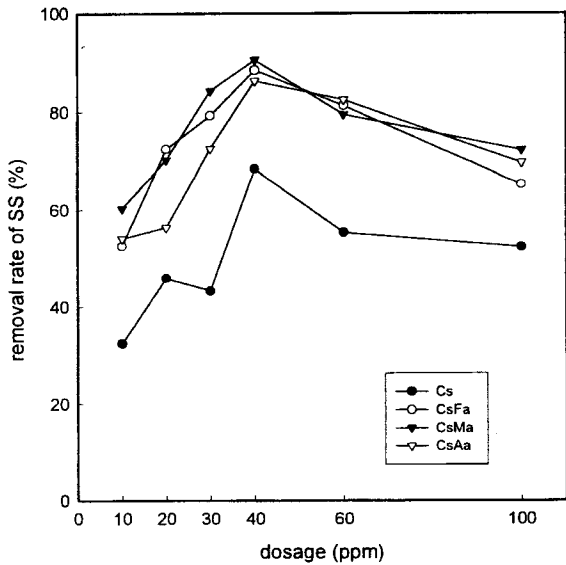


Fig. 7. Removal rate of SS of paper mill waste water with various flocculant concentration at pH 5.

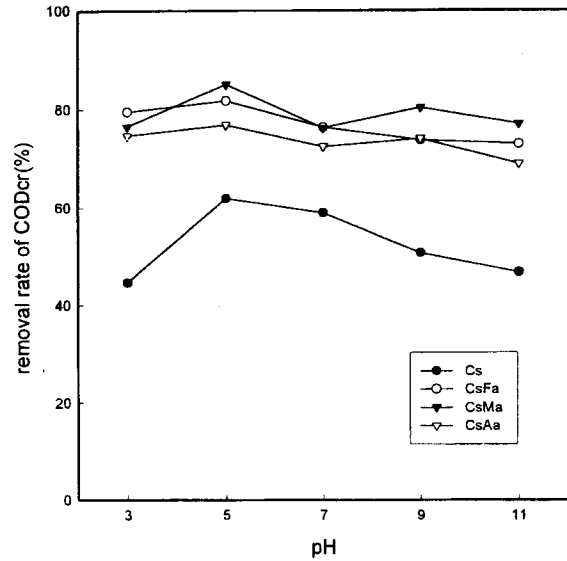


Fig. 9. Removal rate of COD of paper mill waste water with various pH at flocculant concentration of 40 ppm.

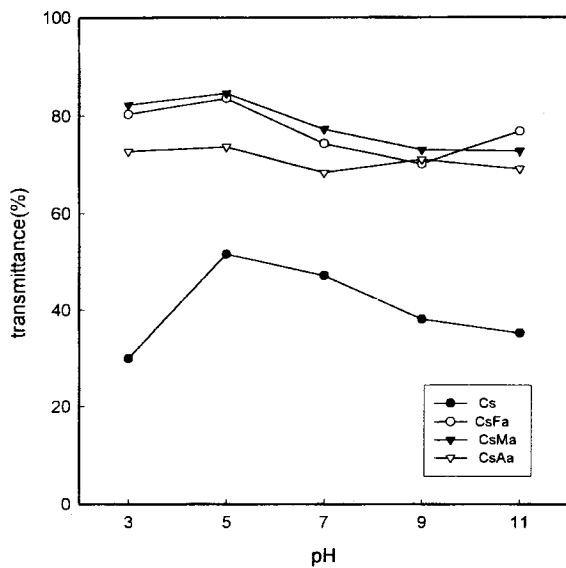


Fig. 8. Rate of transmittance of paper mill waste water with various pH at flocculant concentration of 40 ppm.

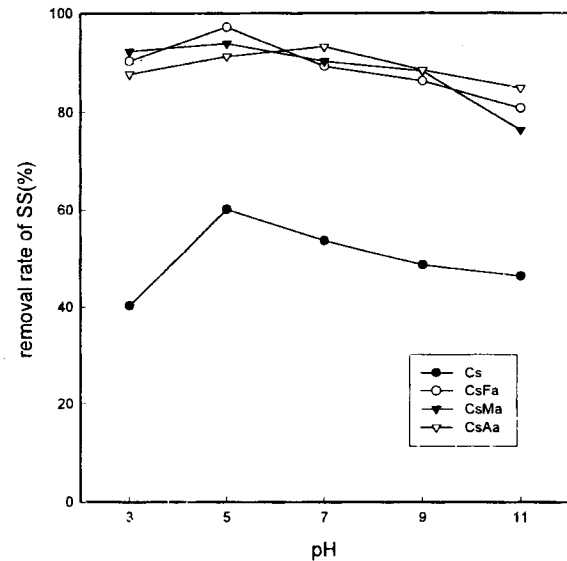


Fig. 10. Removal rate of SS of paper mill waste water with various pH at flocculant concentration of 40 ppm.

갑자기 투과도가 감소한다. 그러나 중합체인 CsAa, CsFa, CsMa는 알칼리성이 되어도 Cs보다는 현저히 적게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 Cs에 음이온인 카르복시기이 중합되어 있어 양쪽성을 띠고 있기 때문인 것으로 사료된다.

폐수의 COD 제거율을 Fig. 9에 나타내었다. 여기에서도 투과율과 같은 결과로 Cs 응집제는 pH 5에서 COD 제거율이 가장 좋게 나타나다가 알칼리성으로 갈수록 감소하는데, 이는 아미노기의 흡착능이 떨어질 뿐만 아니라 분기상 구조를 하고 있어 피복율 θ 값 [18]이 작고, zeta 전위 값의 상승으로 제지폐수 현탁입자의 안정성이 높아졌기 때문으로 생각된다. 반면 CsAa, CsFa와 CsMa는 pH 전 영역에서 거의 비슷한 수준의 제거율을 나타냈다. 이는 Cs의 양이온과 그래프트공중합체의 카르복시기의 음이온의 영향으로 전

하를 중화시켜 zeta 전위가 입자 사이의 반발력이 인력보다 작아져서 응집이 Cs보다 더 좋아지는 것으로 생각된다.

Fig. 10는 SS 제거율을 나타낸 그림으로, Cs의 SS 제거율은 pH 5에서 가장 좋은 제거율을 나타내며 그 이상에서는 감소하는 경향을 나타낸다. CsAa, CsFa와 CsMa는 전 pH 영역에서 거의 비슷한 제거율을 나타내었다. 이상의 결과로 미루어 보아 본 연구에서 제조한 천연고분자 응집제인 CsAa, CsFa와 CsMa는 선별적인 산업 현장 폐수에 적용 가능성이 주목할만하다 하겠다.

4. 결 론

계검질로부터 화학처리하여 제조한 chitosan에 단량체인 acrylic

acid, fumaric acid와 maleic acid를 각각 그래프트공중합한 CsAa, CsFa와 CsMa를 제조하였다. 제조한 CsAa, CsFa와 CsMa의 구조 확인과 응집제로서의 가능성을 제지폐수에 적용하여 검토한 결과 그래프트공중합체인 CsAa, CsFa, CsMa의 구조확인을 FT-IR, 전자현미경, X-선 회절분석기를 통하여 그래프트공중합되었음을 확인할 수 있었으며, 그래프트공중합체의 투입량에 따른 투과율, COD, SS 제거율은 투입량이 40 ppm일 때 거의 모든 응집제에서 우수한 결과를 나타냈다. pH 변화에 따른 투과도, COD 및 SS 제거율은 chitosan의 경우에는 pH 5에서 가장 뛰어난 제거율을 나타냈으나, 그래프트 중합체인 CsAa, CsFa와 CsMa의 경우는 전 pH 영역에서 거의 비슷한 경향을 나타냈으며, 모두 chitosan보다는 월등하였다.

감 사

이 논문은 서울산업대학교 교내 학술연구비로 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 平野茂博, 化學と生物, **21**, 635(1984).
2. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", Pergamon Press, Oxford(1977).
3. W. M. Hou, S. Miyazari, and M. Takoda, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 3986(1985).
4. S. Hirano, and Y. Noisiki, *J. Biomed. Mat. Res.*, **19**, 413(1985).
5. K. Kojima, M. Yoshikuni, and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1587(1979).
6. M. A. Bough, *Food Product Development*, **11**, 90(1977).
7. T. Keisuke, 食品工業, **52**(1993).
8. K. Keisuke, T. Koji, and T. Tomoyoshi, *Polymer Bulletin*, **30**, 429(1993).
9. M. M. Bonvin, and M. M. Bertorello, *Polymer Bulletin*, **31**, 375(1993).
10. K. R. Deeleep, K. P. Satish, and A. G. Richard, *Macromolecules*, **26**, 5999(1993).
11. D. G. Rao, *J. Food Sci. Technol.*, **30**, 66(1993).
12. C. Peniche-Covas, L. W. Alavarez, and W. Argüelles-Monal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1147(1992).
13. G. Yuji, Y. Akiko, M. Kazuo, and T. Keisuke, *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **67**, 677(1993).
14. J. E. Chung, et al, *J. of Korea Ind. & Eng. Chemistry*, **5**, 524(1994).
15. C. H. Kim, et al, *J. of Korea Ind. & Eng. Chemistry*, **6**, 130(1995).
16. C. H. Kim, et al, *J. of Korea Ind. & Eng. Chemistry*, **8**, 237(1997).
17. H. Unno, *Chem. Ind.*, **74**, 178(1984).
18. 高分子凝集劑の安定性資料(クリフロック, クリフィックス), 日本栗田工業株式會社(1974).
19. S. Mima, M. Miya, R. Iwamoto, and S. Yoshikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1909 (1983).
20. I. Goni, M. Gurruchaga, M. Valeru, and G. M. Guzman, *J. Polym. Sci.*, **21**, 2573(1983).
21. Y. B. Kim, B. O. Jung, K. S. Kim, Y. S. Kang and K. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **12**, 678(1988).
22. E. D. Schroeder, Water and Wastewater Treatment, International Student Edition McGraw-Hill, 136(1977).