

산화그래핀/카르복시메틸키토잔나노복합재료의 제조

손혁일, 리순영

탄소에 기초한 새 재료분야를 개척하는데서 탄소나노구조는 중요한 역할을 놓고 있는데 접지반응에 의한 탄소나노구조의 화학적수식화는 용매속에서 나노구조를 형성하는 생체분자와 고분자들과의 분산성과 적합성을 개선하기 위한 합리적인 방법으로 되고있다.

그래핀유도체의 하나인 산화그래핀은 최근에 중성pH에서 물풀림성이 좋은 생체적합성 고분자물질인 카르복시메틸키토잔과 접지시켜 량친매성을 보장할수 있는 약물담체로 리용하고있다.[1-3]

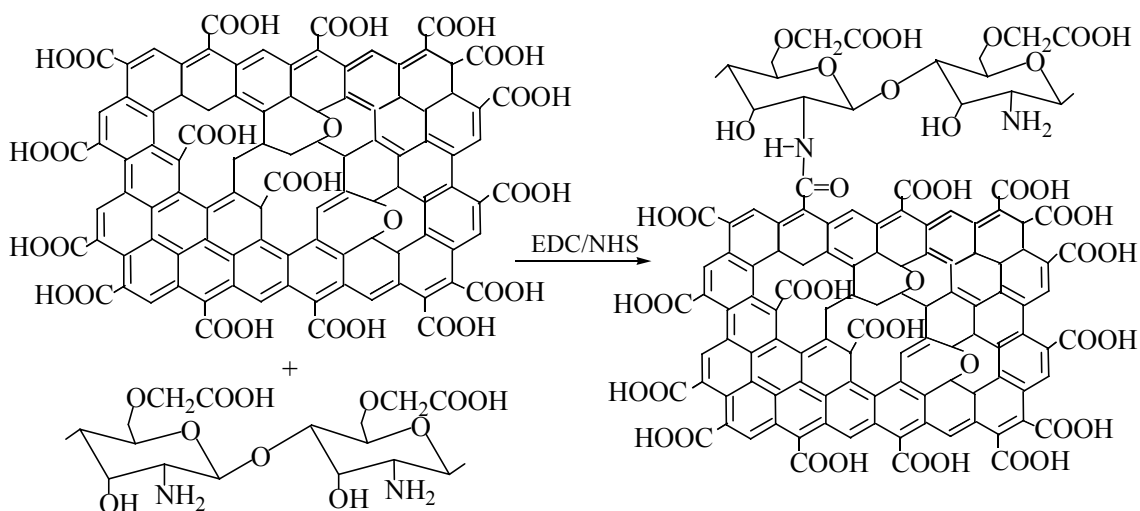
우리는 우리 나라에서 생산되고있는 산화그래핀과 카르복시메틸키토잔을 리용하여 산화그래핀/카르복시메틸키토잔나노복합재료를 제조하고 그것에 미치는 몇가지 반응인자들의 영향을 고찰하였다.

실험 방법

산화그래핀(GO, 립도 300nm) 50mg을 40mL의 증류수에 풀고 카르복시메틸키토잔(CM-키토잔, 분자량 46 000) 50mg을 50mL의 증류수에 풀었다. 그리고 10mL의 증류수에 1-(2-디메틸아미노프로필)-3-에틸카르보디이미드염산염(EDC) 50mg, N-히드록시숙신이미드(NHS) 25mg을 풀어 축합제용액을 만들었다.

GO용액에 축합제용액을 적하하고 25°C에서 1h동안 교반하여 GO의 카르복실기를 활성화시켰다. 다음 여기에 CM-키토잔용액을 적하하고 방온도에서 24h 반응시킨 후 생성된 침전물을 려과하고 증류수로 세척하여 50°C에서 건조시켰다.

합성반응식을 보면 다음과 같다.



실험결과 및 해석

CM-키토산:GO질량비의 영향 카르복시메틸키토산과 산화그라펜의 질량비에 따르는 거름률변화를 보면 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 CM-키토산:GO의 질량비가 1.0까지 증가할 때에는 거름률이 급격히 증가하였으나 그 이상에서는 거의 변화가 없었다. 이것은 CM-키토산:GO 질량비가 1.0이상일 때에는 EDC와 NHS에 의하여 활성화된 GO의 카르복실기들이 모두 CM-키토산과의 공유결합에 참가하여 더 이상 반응이 진행되지 않기때문이다. 따라서 CM-키토산:GO의 가장 합리적인 질량비는 1:1이라는것을 알수 있다.

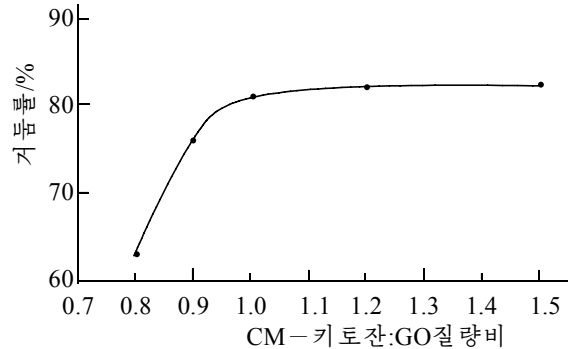


그림 1. 반응물들의 질량비에 따르는 거름률변화
반응온도 25°C, EDC 50mg, NHS 25mg

반응시간의 영향 반응시간에 따르는 거름률변화는 그림 2와 같다.

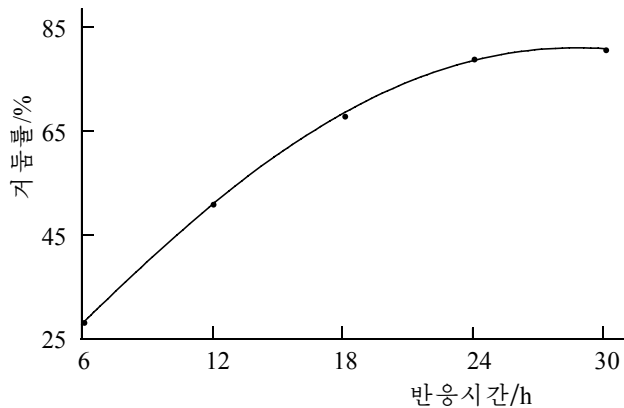


그림 2. 반응시간에 따르는 거름률변화
반응온도 25°C, EDC 50mg, NHS 25mg, GO:CM-키토산=1:1

그림 2에서 보는바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 거름률이 증가하였으며 24h이후 부터는 거름률에서 거의나 변화가 없었다. 그러므로 반응시간은 24h로 하는것이 적합하다.

축합제의 영향 GO함량에 대한 축합제함량을 변화시키면서 거름률변화를 고찰한 결과는 표와 같다.

표. 축합제함량에 따르는 거름률변화

축합제함량(GO:EDC)	2.5:1	2:1	1.5:1	1:1	0.5:1
거름률/%	40	60	75	80	82

반응온도 25°C, 반응시간 24h, GO:CM-키토산=1:1, EDC:NHS=2:1

표에서 보는바와 같이 축합제의 함량이 증가함에 따라 거름률도 증가한다. 특히 산화그라펜에 대한 축합제의 질량비가 2.5:1로부터 1:1까지는 거름률이 크게 증가하지만 1:1이상

에서는 큰 변화가 없었다. 그것은 산화그라펜의 카르복실기함량이 제한되어있는것으로 하여 EDC와의 반응중간체생성물형성이 제한되기때문이다. 그러므로 적당한 축합제량은 반응물에 대하여 1:1이라고 볼수 있다.

적외선흡수스펙트르분석에 의한 생성물의 구조확인 합성한 생성물의 적외선흡수스펙트르는 그림 3과 같다.

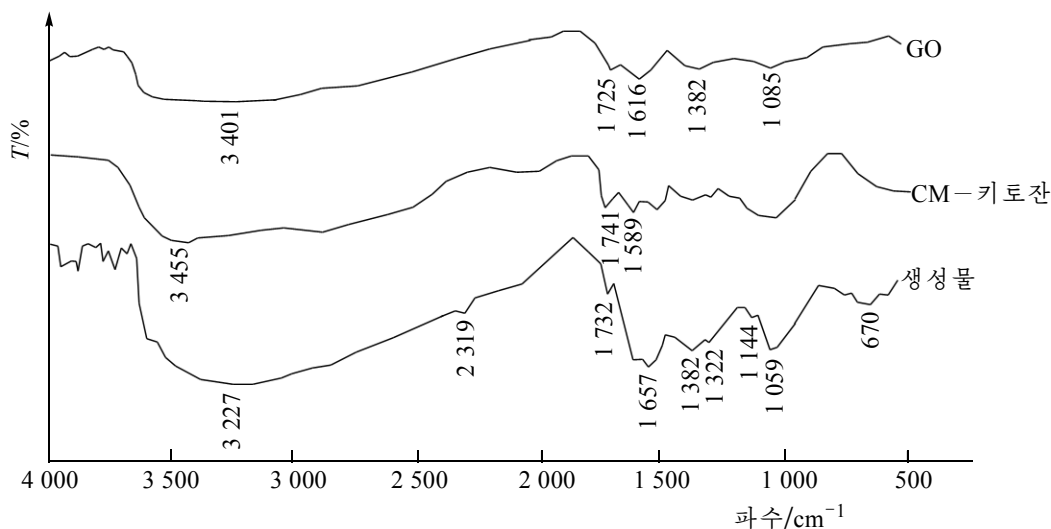


그림 3. 생성물의 적외선흡수스펙트르

그림 3에서 보는바와 같이 합성한 생성물에서 C=O 기의 신축진동흡수띠가 1732cm^{-1} 에서 관측되었으며 산화그라펜과 카르복시메틸키토잔에서는 나타나지 않았던 산아미드결합의 NH -에 해당하는 신축진동흡수띠가 1657cm^{-1} 에서 관측되었다. 이로부터 카르복시메틸키토잔이 산화그라펜에 공유결합되었다는것을 알수 있다.

맺는 말

새로운 약물담체의 기초물질로서 GO/CM-키토잔나노복합재료를 합성하고 합리적인 합성조건을 검토하였다. 결과 반응온도 25°C , GO:CM-키토잔=1:1, GO:EDC=1:1일 때 카르복시메틸키토잔은 산화그라펜의 카르복실기에 82%의 높은 거둢률로 공유결합된다.

참고 문헌

- [1] Zonghua Wang et al.; Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 106, 60, 2015.
- [2] Huihui Yang et al.; Carbohydrate Polymers, 135, 72, 2016.
- [3] Rumei Cheng et al.; Polym. Chem., 6, 2401, 2015.

Preparation of Graphene Oxide/Carboxymethyl Chitosan Nanocomposite

Son Hyok Il, Ri Sun Yong

We prepared the graphene oxide/carboxymethyl chitosan nanocomposite as the base material of new drug carrier and determined the reasonable reaction conditions.

Carboxymethyl chitosan is attached covalently to the carboxyl group of graphene oxide with the yield of 82% when the reaction temperature is 25°C, the weight ratio of GO to CM-chitosan is 1 : 1 and the weight ratio of GO to EDC is 1 : 1.

Key words: carboxymethyl chitosan, graphene oxide, drug carrier