

저분자키토잔나노유탕액의 제조

최철훈, 심청룡, 장경혜

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《현대과학과 기술은 소비품생산분야에서도 새로운 발전과 질적변화를 가져오게 하고 있습니다.》(《김정일선집》 증보판 제13권 300페이지)

유탕액송달체계에 처음으로 응용되기 시작한 키토잔나노재료는 식료품재료, 화장품 재료를 비롯한 경공업부문, 의료용재료, 생물공학재료 등에 광범히 응용되고있다.[1]

우리는 키토잔의 항균성과 흡수성을 높이기 위하여 산화분해법으로 저분자화하고 유화석출법[1-4]을 리용하여 저분자키토잔나노유탕액을 제조하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

저분자키토잔의 제조방법은 다음과 같다. 1g의 키토잔을 0.5% 초산용액 100mL에 넣고 자석교반기로 방온도에서 12h동안 교반시켰다. 여기에 1% 가성소다용액을 첨가하여 pH 8~9로 조절하고 60°C의 온도를 유지하면서 35% 과산화수소용액을 방울방울 2h동안 첨가하였다. 용액이 균일상으로 될 때까지 반응시킨 다음 려과하여 얻은 려액을 초기용액의 1/3로 될 때까지 농축시키고 95% 에틸알콜용액을 넣어 응결, 려과 및 세척을 진행하였다.

저분자키토잔나노유탕액의 제조방법은 다음과 같다. 저분자키토잔, 0.5% 초산용액, 클로르헥시딘글루콘산염(5%)을 물상으로 하고 류동파라핀유, 폴리에틸렌글리콜-4000, 소르비탄모노스테아라트를 기름상으로 하여 자석교반기로 교반혼합하여 제조하였다.

모세관점도계를 리용하여 점도법[3]으로 분자량을, 유탕액이 분충되는데 걸리는 시간으로 겔보기안정성을, 회전원통점도계(《RHEOTEST-2》)를 리용하여 자름속도를 변화시키면서 유탕액의 점도를 측정하였다. 제조한 유탕액의 분산특성은 주사전자현미경(《JSM 6610A》)으로, 적외선스펙트르는 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》)를 리용하여 측정하였다.

실험결과 및 고찰

과산화수소의 첨가량에 따르는 키토잔의 분자량변화는 표 1과 같다.

표 1. 과산화수소의 첨가량에 따르는 키토잔의 분자량변화

과산화수소의 첨가량/mL	0	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	2
$M_n/10^4$	110.5	90.5	53.2	27.3	15.0	12.0	12.0

표 1에서 보는바와 같이 과산화수소의 첨가량이 증가함에 따라 초기 키토잔의 분자량은 급격히 감소하며 1.5mL이상에서는 분자량변화가 거의 없다. 이로부터 과산화수소의 첨가량을 변화시키는 방법으로 키토잔의 분자량을 임의로 조절할수 있다는것을 확인하였다.

기름상과 물상의 질량비의 영향 실험에서는 류동파라핀유를 기본매질로 하는 기름상에 물을 기본매질로 하는 물상을 혼합하여 유탁액을 만드는데 기름상/물상의 질량비변화에 따르는 겔보기안정성을 평가하는 방법으로 합리적인 조성을 결정하였다.(표 2)

표 2. 기름상/물상의 질량비에 따르는 겔보기안정성

기름상/물상의 질량비	1.43	1.11	0.83	0.66	0.15
겔보기안정성/h	24	7 200	20	12	168

표 2에서 보는바와 같이 기름상과 물상의 질량비 1.11일 때 유탁액의 겔보기안정성이 가장 좋았다. 따라서 합리적인 기름상/물상의 질량비는 1.11이다.

키토잔의 분자량의 영향 기름상/물상의 질량비 1.11인 조건에서 분자량이 서로 다른 키토잔을 리용하여 안정한 유탁액을 제조하는데 필요한 키토잔의 최대농도를 결정하였다.(표 3)

표 3. 키토잔의 농도에 따르는 분자량의 영향

$M_n/10^4$	110.5	90.5	53.2	27.3	15.0
키토잔농도/%	1.0	1.0	1.7	3.3	3.8

실험결과로부터 분자량이 작을수록 키토잔의 농도가 높은 유탁액을 제조할수 있다는 것을 알수 있다.

유탁액의 보관안정성에 미치는 점도의 영향 폴리에틸렌글리콜-4000을 리용하여 유탁액의 점도를 변화시키면서 보관안정성을 측정한 결과는 표 4와 같다.

표 4. 저분자키토잔나노유탁액의 보관안정성측정결과

유탁액의 점도/(mPa·s)	1 619.0	3 700.0	5 973.9	8 595.0	12 043.0
보관안정성/개월	18.7	24.7	39	39	12.3

표 4로부터 점도가 높을수록 보관안정성이 좋아지지만 점도가 지나치게 높아지는 경우 오히려 보관안정성이 낮아진다는것을 알수 있다.

유탁액에서 키토잔의 분산특성연구 유탁액의 주사전자현미경분석결과는 그림 1과 같다.

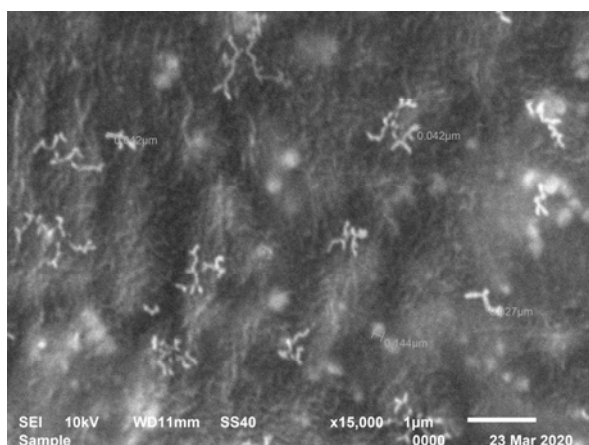


그림 1. 유탁액의 주사전자현미경분석결과

그림 1에서 보는바와 같이 키토잔립자는 평균 45~650nm범위의 크기를 가지고 균일하게 분포되어있다는것을 알수 있다. SEM화상에서 키토잔립자의 형태는 선행문헌[2]자료와도 일치하였다.

저분자키토잔과 클로르헥시딘글루콘산염의 호상작용은 적외선스펙트르분석으로 진행하였다.

저분자키토잔의 적외선스펙트르분석 유탁액에서 약물분자의 방출조절작용은 바탕물질의 교감효과와 함께 약물분자와 담체의 물리적 및 화학적호상작용에 의하여 나타나게 된다. 생성물들의 적외선스펙트

르분석결과는 그림 2와 같다.

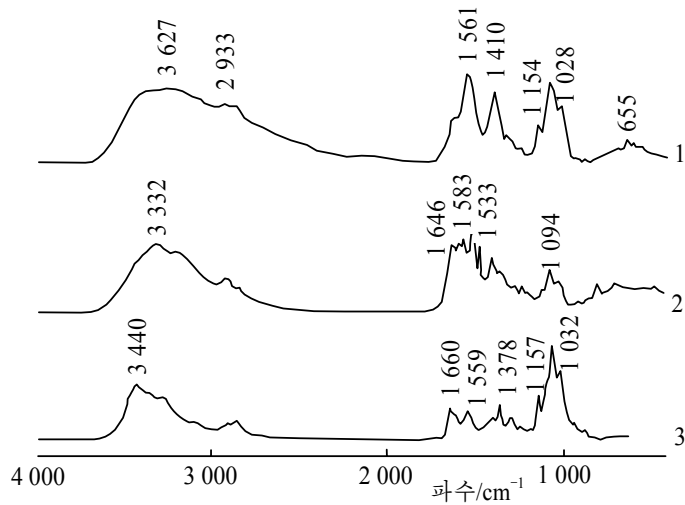


그림 2. 키토잔-클로르헥시딘글루콘산염혼합물의 적외선스펙트르

1-키토잔-클로르헥시딘글루콘산염혼합물,

2-클로르헥시딘글루콘산염, 3-키토잔

그림 2에서 보는바와 같이 키토잔의 카르보닐기의 신축진동흡수띠(1617cm^{-1})와 클로르헥시딘글루콘산염의 아미드기의 N-H에 해당한 변각진동흡수띠(1559cm^{-1})는 나타나지 않고 1627cm^{-1} 에서 합쳐진 넓은 봉우리로 나타났다. 이로부터 C=O기와 NH기의 수소결합을 이루었다는것을 알수 있다.

클로르헥시딘글루콘산염의 적외선스펙트르분석 키토잔, 클로르헥시딘글루콘산염, 키토잔-클로르헥시딘글루콘산염-폴리에틸렌글리콜-4000의 적외선스펙트르는 그림 3과 같다.

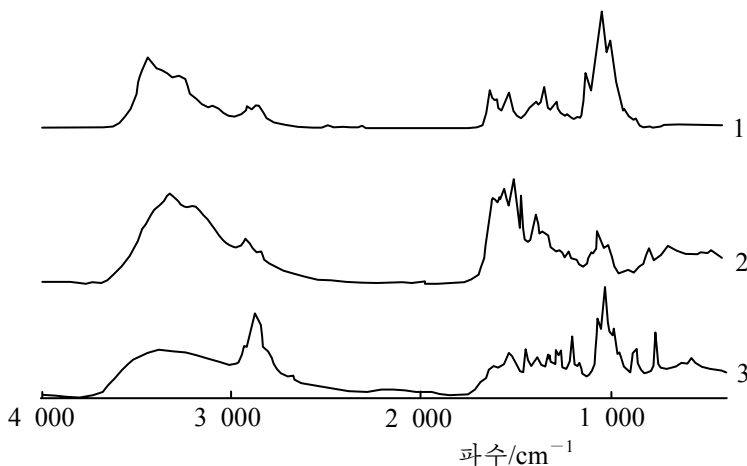


그림 3. 키토잔-클로르헥시딘글루콘산염-폴리에틸렌글리콜-4000의 적외선스펙트르

1-3은 키토잔, 클로르헥시딘글루콘산염, 3성분혼합물인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 키토잔-클로르헥시딘글루콘산염-폴리에틸렌글리콜-4000의 3성분혼합물의 적외선스펙트르를 보면 폴리에틸렌글리콜은 키토잔 및 클로르헥시딘글루콘산염과 어떠한 결합을 형성하지 않는다는것을 알수 있다.

맺 는 말

저분자키토잔수용액과 류동과라핀유, 폴리에틸렌글리콜-4000, 소르비탄모노스테아라트를 각각 물상과 기름상으로 하고 W/O유탁액분산법으로 키토잔나노립자를 제조하였다. 이때 얻어진 키토잔나노립자는 불규칙적인 형태이며 그 립자크기는 45~650nm이다.

참 고 문 헌

- [1] 최사봉; 키토잔나노재료, 공업출판사, 54, 주체105(2016).
- [2] Stephanie Lam et al.; Current Opinion in Colloid & Interface Science, 19, 490, 2014.
- [3] S. M. Hudson et al.; Carbohydrate Research, 339, 313, 2004.
- [4] T. Phromsopha et al.; Biotechnology, 9, 1, 61, 2010.

주체110(2021)년 4월 5일 원고접수

Preparation of the Nanoemulsion Containing the low Molecular-Weight Chitosan

Choe Chol Hun, Sim Chong Ryong and Jang Kyong Hye

We prepared the chitosan nanoparticles by water-in-oil(W/O) emulsification-diffusion method. The aqueous solution of low molecular-weight chitosan, liquid paraffin and polyethylene glycol-4000 were used as water and oil phases, respectively. Chitosan nanoparticles are irregular in shape and the particle size is 45~650nm.

Keywords: low molecular-weight chitosan, nanoemulsion, oxidative degradation