

## 수용성키토잔의 제조

윤춘호, 허충성

카르복시메틸키토잔은 키토잔유도체로서 수용성, 분산안정성, 금속결합성, 막형성, 보습성이 좋은것[3-5]으로 하여 응용전망이 매우 크다. 카르복시메틸키토잔의 합성에 관한 연구[1, 2, 6]는 많이 진행되었지만 키토잔원료의 조성과 키토잔제조방법, 키토잔자체의 구조적특성으로 하여 합성에서는 일련의 문제점들이 제기되고있다.

우리는 키토잔을 활성화하여 카르복시메틸키토잔을 합성하기 위한 연구를 하였다.

### 실험 방법

시약으로는 키토잔(탈아세틸화도 85%, 분자량 450 000), 빙초산, 가성소다(화학순), 모노클로로초산(화학순)을, 기구로는 3구플라스크, 구관랭각기, 가열기, 온도계, 비커, 적외선분광기(《FTIR-8101》)를 리용하였다.

키토잔의 활성화 10g의 판상키토잔(립도 평균 4mm)을 1% 초산용액 1L에 용해시킨 다음 교반하면서 150mL의 5% NaOH용액을 천천히 적하하였다. 침전물을 하루밤동안 랭동시키고 다시 녹여 려과하였다. 침전물을 증류수와 에타놀로 여러번 세척한 다음 건조시켜 분쇄하였다.

카르복시메틸키토잔의 합성 구관랭각기가 달린 3구플라스크에 활성화키토잔 5g과 50% NaOH 용액 35mL를 넣고 방온도에서 5h동안 반응시킨 다음 25g의 모노클로로초산을 넣고 60℃에서 4h동안 반응시켰다.

반응이 끝나면 염산으로 pH를 중성으로 맞추고 려과한 다음 다시 증류수에 풀어 잔여물을 제거하고 에타놀로 침전시켜 카르복시메틸키토잔을 얻었다.

카르복시메틸키토잔의 거동률은 합성한 카르복시메틸키토잔에 대한 키토잔원료의 질량%로 계산하였다.

### 실험결과 및 해석

카르복시메틸화반응의 거동률 판상키토잔과 분말키토잔, 활성화키토잔의 카르복시메틸화반응거동률은 표 1과 같다.

표 1. 카르복시메틸화반응거동률(%)

반응온도/℃	반응시간/h	판상키토잔	분말키토잔	활성키토잔
60	4	46.1	64.2	92.1

표 1에서 보는바와 같이 활성화키토잔의 거동률이 제일 높다. 그것은 활성화과정에 분자내수소결합이 파괴되어 결정화도가 떨어지고 비표면적이 커져 카르복시메틸화반응활성점들이 많아지기때문이라고 볼수 있다.

반응온도의 영향 카르복시메틸화반응에 미치는 반응온도의 영향은 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 온도가 높아짐에 따라 반응거듭률은 높아지다가 60℃에서 최대로 되고 그 이상에서는 다시 낮아진다. 그것은 60℃이상에서는 모노클로로초산의 부반응이 일어나는것과 함께 용매의 증발 및 분자사슬의 분해가 일어나기때문이라고 볼수 있다.

표 2. 반응온도의 영향

온도/℃	30	50	60	65	70	75
거듭률/%	53.4	79.2	92.1	91.4	81.1	67.6

모노클로로초산의 영향 카르복시메틸화반응에 미치는 모노클로로초산의 영향은 표 3과 같다.

표 3. 모노클로로초산의 영향

모노클로로초산 : 키토잔(질량비)	2 : 1	3 : 1	4 : 1	5 : 1	6 : 1	7 : 1
거듭률/%	44.2	61.1	78.4	92.1	58.7	34.8

표 3에서 보는바와 같이 모노클로로초산의 량이 많아짐에 따라 거듭률은 높아지다가 질량비 5 : 1에서 최대로 되고 그 이상에서는 다시 낮아진다. 그것은 모노클로로초산의 량 5 : 1(질량비)이상에서는 반응계의 pH가 중성 또는 산성으로 되어 카르복시메틸화반응이 거의 일어나지 않기때문이라고 볼수 있다.

가성소다의 영향 카르복시메틸화반응에 미치는 가성소다의 영향은 표 4와 같다.

표 4. 카르복시메틸화반응에 미치는 가성소다의 영향

가성소다 : 키토잔(질량비)	3.5 : 1	4.0 : 1	4.5 : 1	5.0 : 1	5.5 : 1	6.0 : 1
거듭률/%	35.8	56.4	65.7	78.2	92.1	86.6

표 4에서 보는바와 같이 가성소다함량이 많아짐에 따라 거듭률은 높아지다가 질량비 5.5 : 1에서 최대로 되고 그 이상에서는 다시 낮아진다. 한편 질량비 6.0 : 1이상에서는 용액의 점성이 떨어지고 색도가 변한다. 그것은 가성소다함량이 지나치게 높으면 키토잔분자사슬의 분해가 일어나기때문이라고 볼수 있다.

반응시간의 영향 카르복시메틸화반응에 미치는 반응시간의 영향은 표 5와 같다.

표 5. 반응시간의 영향

반응시간/h	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
거듭률/%	35.3	65.4	76.9	89.7	92.1	92.4

표 5에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 거듭률은 증가하다가 4.0h이상에서는 변화가 거의 없다. 따라서 카르복시메틸화반응시간을 4.0h로 하였다.

실험결과의 수값적해석 위의 실험은 단인자실험으로서 실험점들에서 인자값들과 결과들만 주어져있으므로 실험값들중에서 최량값들은 찾아낼수 있지만 보다 좋은 최량점들을 예측할수 없다.

실험인자수  $n$ , 실험회수  $p$ 일 때  $k$ 째 실험점을  $X^{(k)} = (x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_n^{(k)})$ ,  $k = \overline{1, p}$ 로 표시할수 있으며 실험목적수  $m$ 일 때  $k$ 째 실험결과값을  $Y^{(k)} = (y_1^{(k)}, y_2^{(k)}, \dots, y_m^{(k)})^T$ ,  $k = \overline{1, p}$ 로 표시할수 있다. 다음 원활도를 조종하는 변무계함수법을 적용하여  $n$ 차원실험곡면을 구성하고 실험곡면우에서 실험값의 최량화를 진행한다.[5]

원활도를 조종하는 변무계함수는 식

$$d(X, X^{(k)}) = \|X - X^{(k)}\| = \left( \sum_{j=1}^n (x_j - x_j^{(k)})^2 \right)^{1/2}, \quad k = \overline{1, p} \quad (1)$$

$$l(X, X^{(k)}) = 1/d^2(X, X^{(k)}), \quad k = \overline{1, p} \quad (2)$$

$$\alpha(X, X^{(k)}) = \frac{(l(X, X^{(i)}))^{\lambda}}{\sum_{i=1}^p (l(X, X^{(i)}))^{\lambda}}, \quad k = \overline{1, p}, \quad 0 \leq \lambda \leq 1 \quad (3)$$

에 의하여 계산되며 실험곡면은 실험점의 위치에 따라 무게값이 변하는  $\alpha(X, X^{(k)}), k = \overline{1, p}$ 를 무게결수로 가지는 함수

$$y_i(X) = \sum_{k=1}^p \alpha(X, X^{(k)}) y_i^{(k)}, \quad i = \overline{1, m} \quad (4)$$

로 주어진다.

최량화방법으로는 우연탐색법을 리용하였다.

A는 가성소다의 량, B는 모노클로로초산의 량, C는 반응온도, D는 반응시간으로 하였을 때의 실험자료는 표 6과 같다.

계산결과  $n=4, m=1, p=9, \lambda=0.955$ 일 때 실험곡면을 구성하고  $5 \times 10^4$ 개의 우연탐색점을 리용하여 우연탐색법으로 최량점을 계산한 결과는 다음과 같다.

최량점  $x_1=5.666 \ 92, x_2=4.877 \ 35, x_3=65.011 \ 19, x_4=2.987 \ 09$ .

최량값  $f_{\max}=92.915 \ 75$ .

최량점에서 실험하였을 때 거둠률은 92.6%로서 추정값과 거의 일치하였다.

적외선흡수스펙트르분석 우의 방법으로 합성한 카르복시메틸키토산의 적외선흡수스펙트르는 그림과 같다.

그림에서 보는바와 같이  $1 \ 736\text{cm}^{-1}$ 에서 카르복실기에 해당하는 흡수띠가 나타났다. 따라서 합성한 생성물이 카르복시메틸키토산이라는것을 알수 있다.

## 맺 는 말

키토산용액을 가성소다로 처리한 후 냉동-해동의 방법으로 활성키토산을 얻었다. 활성키토산의 카르복시메틸화반응의 최적 조건은 키토산 : 가성소다 : 모노클로로초산의 질량비 1 : 5.6 : 4.8, 반응시간 3h, 반응 온도  $65^{\circ}\text{C}$ 이다.

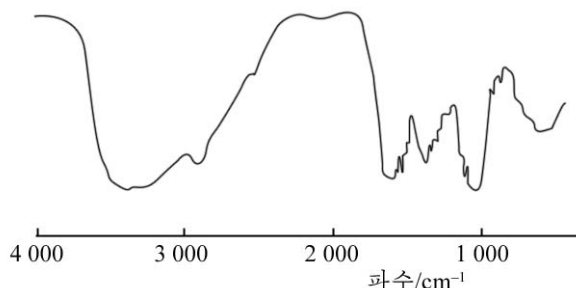


그림. 카르복시메틸키토산의 적외선흡수스펙트르

## 참 고 문 헌

- [1] R. K. Farag; *Molecules*, **18**, 190, 2013.
- [2] V. K. Mourya et al.; *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 2, 1, 2006.
- [3] 纪淑娟 等; *食品工业*, **6**, 8, 2007.
- [4] 吴勇; *香料香精化妆品*, **2**, 263, 2001.
- [5] 场红梅; *华夏医学*, **18**, 6, 854, 2005.
- [6] 吴刚 等; *化学物理学报*, **16**, 6, 567, 2003.

주체104(2015)년 5월 5일 원고접수

## **Preparation of Water-Soluble Chitosan**

*Yun Chun Ho, Ho Chung Song*

The activated chitosan was obtained by the method of freezing-defrosting after processing the chitosan solution with sodium hydroxide. The optimal reaction conditions were as follows: the ratio of chitosan, sodium hydroxide and monochloroacetic acid is 1 : 5.6 : 4.8, time 3h, reaction temperature 65°C.

Key words: water-soluble chitosan, carboxymethyl-chitosan