

Chitosan에 2-Hydroxyethyl Methacrylate의 그래프트 공중합

조 석 형 · 김 공 수* · 김 경 호** · 신 재 섭***

충북대학교 화공과 · *충북대학교 공업화학과 · **삼영전자(주) 삼성연구소 · ***충북대학교 화학과
(1989년 7월 11일 접수)

Graft Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate onto Chitosan

Suk-Hyeong Cho, Kong-Soo Kim,* Kyung-Ho Kim,** and Jae-Sup Shin***

Dep. of Chem. Eng., Chungbuk National Univ., Cheongju, Chungbuk 360-763, Korea

*Dept. of Industrial Chem., Chungbuk National Univ., Cheongju, Chungbuk 360-763, Korea

**Sam Song Research Institute, Samsung Electronics Co. Seongnam, Kyonggi, 461-162, Korea

***Dept. of Chemistry, Chungbuk National Univ., Cheongju, Chungbuk 360-763, Korea.

(Received July 11, 1989)

요 약 : Chitosan에 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 ceric ammonium nitrate (CAN)를 개시제로 사용하여 10% 아세트산 수용액 중에서 그래프트 공중합하였다. 공중합체의 총 전환율, 그래프트율 및 그래프트 효율 등에 대한 개시제의 농도, 단량체의 농도, 반응온도, 반응 시간 등의 영향을 검토하여 최적 그래프트 공중합 반응 조건을 규명하였다. 또한, 그래프트 공중합체를 70% 황산 용액 중에서 가수분해시켜 얻은 그래프트된 p(HEMA)의 평균 분자량을 점도법으로 구하여 그래프트 공중합체의 분자량을 추정하였다.

Abstract : The grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA) onto chitosan initiated by ceric ammonium nitrate(CAN) redox system was investigated in 10% acetic acid solution. The total conversion, the percentage and the efficiency of grafting were observed in various reaction conditions such as initiator concentration, monomer concentration, reaction temperature, and reaction time. The molecular weight of grafted p(HEMA) was determined after the hydrolysis of graft copolymer in 70% aqueous sulfuric acid solution and it was found that the molecular weight of grafted p(HEMA) decreased with increasing the percentage of grafting.

서 론

Chitin은 β -2-acetamido-2-deoxy-D-glucose의 반복단위를 하고 있는 N-acetyl-D-glucosamine이 β -(1 $\rightarrow$ 4) 결합한 다당류로서 균류, 갑각류 등의 하등 동물에 광범위하게 분포되어 있고, 다당류로서는 셀룰로오스 다음으로 많은 양이 존재하

고 있지만 이 모두가 이용되지 못하고 폐기되고 있다.

그러나 그 분자 구조가 각각 다른 형태의 화학 결합이 가능한 다관능 물질인 것을 고려하면 광범위한 이용 가치가 있을 것으로 기대된다.

특히, chitin을 탈아세틸화하여 chitosan¹, poly(β -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose)이 얻

여지며, 이것은 화학 반응, 성형 가공이 곤란한 chitin 에 비해서 묽은 산에 잘 용해되기 때문에 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다.

Chitin 및 chitosan은 생체 적합성과 효소에 의한 생분해성이 좋기 때문에 최근에는 약물 전달체,^{1,2} 혈액 응고 방지제,^{4~7} 인공 피부의 재료⁸로서 이용하려는 연구 뿐만 아니라 효소의 정제,⁹ 식품 첨가제¹⁰로서의 연구도 한창이다.

또한, chitin이나 chitosan에 vinyl계 단량체를 그라프트 공중합시키는 연구가 많이 이루어지고 있으며,^{11~13} redox intiation system에서의 chitosan에 methacrylic acid 및 methyl methacrylate의 그라프트 공중합에 관한 연구가 보고된 바 있다. 저자 등^{14, 15}은 ceric ammonium nitrate(CAN)를 개시제로 사용하여 chitosan에 acrylic acid, acryl amide 의 그라프트 공중합에 관한 연구 결과를 보고 한 바 있다.

본 연구에서는 CAN을 개시제로 사용하여 10% 초산 용액에서 chitosan에 poly (2-hydroxyethyl methacrylate), [p(HEMA)]를 그라프트 공중합 반응함에 있어서 개시제의 농도, 모노머 농도, 반응 온도, 반응 시간등의 그라프트 공중합 조건에 대하여 검토하였다.

실 험

시료 및 시약

Chitosan은 Sigma사 제품(분자량: 7.46×10^5 , 아세틸화도: 78%)을 그대로 사용하였으며 HEMA는 온도 80-85℃에서 질소 기류 하에 감압 증류하여 사용하였다. CAN은 일본 Wako사제 일급시약 5.78 g을 1N-HNO₃ 100ml에 용해하여 개시제로 사용하였고 사용한 모든 유기 용매는 증류하여 사용하였으며 기타 다른 시약은 일급시약을 그대로 사용하였다.

그라프트 공중합

Chitosan 0.4 g를 100 ml 3구 플라스크에 취하고 10% 초산 용액 50 ml를 가하여 녹인 다음 질소를 통하면서 1시간 동안 교반하여 팽윤시켰다.

여기에 CAN 용액과 HEMA를 가한 후 반응 조건을 달리하면서 반응시켰다. 반응 혼합물을 약 300ml 의 아세톤-물 (7:3) 혼합 용액에 부어 생성된 침전물을 여과하여 60℃에서 감압 건조하였다. 건조된 중합체 중에 p(HEMA) 호모폴리머를 제거하기 위하여 Soxhlet 장치를 사용하여 메탄올로 48시간 추출하고 아세톤에 침전시켜 회수하였으며 아래 식을 사용하여 그라프트율을 산출하였다.

Total conversion(%) =

$$\frac{\text{weight of p(HEMA) grafted and homo-p(HEMA)}}{\text{weight of HEMA charged}}$$

Percentage of grafting(%) =

$$\frac{\text{weight of p(HEMA) grafted}}{\text{weight of chitosan charged}}$$

Efficiency of grafting(%) =

$$\frac{\text{weight of p(HEMA) grafted}}{\text{weight of p(HEMA) grafted and homo-p(HEMA)}}$$

IR Spectra 및 전자현미경 조사

공중합된 중합체의 IR spectra는 KBr pellet을 만들어 IR 분광광도계(Perkin Elmer, 780 형)를 사용하여 조사하였으며 또한, 표면 구조 형태는 시료를 금으로 진공 증착하여 전자현미경(Hitachi, S-570형)으로 관찰하였다.

점도 측정

그라프트 공중합체의 분자량을 추정하기 위하여 공중합체를 70% 황산 용액 속에서 12시간 동안 상온에서 chitosan을 가수분해시킨 후 아세톤에 침전시켜 여과하여 p(HEMA)를 얻었으며 이를 60℃에서 24시간 동안 감압 건조하였다.

그라프트된 p(HEMA)를 N, N - dimethylformamide (DMF)에 녹이고 Ostwald 점도계로 25℃에서 극한점도 $[\eta]$ 를 측정하여 다음식¹⁶에 의하여 그라프트된 p(HEMA)의 분자량을 추정하였다.

$$[\eta] = 8.90 \times 10^{-5} M^{0.72}$$

결과 및 고찰

Chitosan에 p(HEMA)가 그라프트 공중합 되었는지를 확인하기 위하여 공중합체(그라프트율 :120%)의 IR spectra를 조사한 결과를 Fig. 1에 보였다.

그림에서 보면 $1,630\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 chitosan의 N-H결합에 의한 흡수띠와 $1,100\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 ether 결합에 의한 흡수가 나타났으며, 또한 $1,700\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 p(HEMA)의 C=O 결합에 의한 강한 흡수를 볼 수 있는 것으로 보아 chitosan에 p(HEMA)가 그라프트 되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2의 전자현미경 사진을 보면, 그라프트된

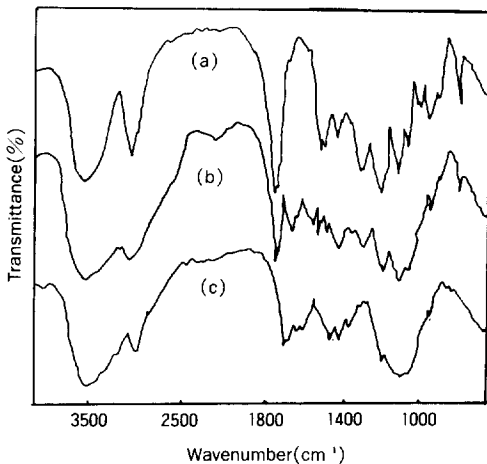
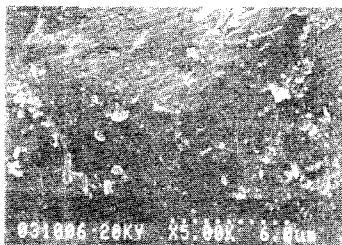
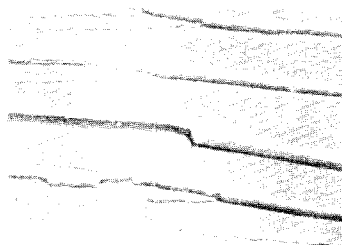


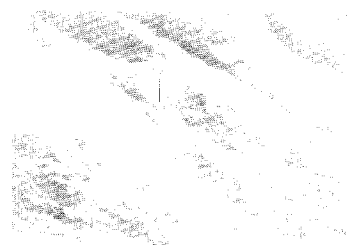
Fig. 1. IR spectra of p(HEMA) (a), chitosan-g-p(HEMA) with 120 % graft (b), and chitosan(c).



Chitosan



p(HEMA)



Chitosan-g-p(HEMA)

Fig. 2. The scanning electron microgram of chitosan, p(HEMA), and chitosan-g-p(HEMA) with 120 % graft.

chitosan (그라프트율: 120%)은 chitosan 과 p(HEMA)와는 달리 chitosan 표면에 벌크 상태의 층이 덮혀 있는 표면 구조 형태를 하고 있음을 볼 수 있다.

CAN 개시제의 농도에 따라서 그라프트율을 조사한 바는 Fig. 3에서와 같이 CAN의 농도가 $4 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 범위에서 증가하다가 그 이상에서는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이것은 Ikada¹⁷ 등의 보고에서와 같이 CAN에 의해 chitosan 위에 형성된 중합체 라디칼의 산화 속도가 중합개시 속도 보다 CAN의 농도가 증가함에 따라 커지기 때문이라고 설명할 수 있다.

그라프트 충전환율과 그라프트 효율은 CAN의 농도가 증가함에 따라 증가하다가 감소하고 있으며 이것은 CAN의 농도가 증가함에 따라 p(HEMA)의 단일중합체가 많이 생기는 반면 그라프트율이 감소하기 때문이다.

그라프트율에 대한 단량체의 농도의 영향을 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 그라프트율은 모노머 농도가 증가함에 따라 직선적으로 급격히 증가하고 있으나 충전환율은 감소하고 그라프트 효율은 농도가 0.5 mol/l 까지 증가하다가 그 이후는 감소하는 경향을 보였다. 이것은 모노머의 농도가 증가함에 따라 chitosan과 충돌 빈도가 증가하며 모노머 속에서 p(HEMA)의 용해성 감소에 의한 gel 효과 때문이라고 생각된다.

그라프트율의 온도에 대한 영향을 보면 Fig. 5에서 보는 바와 같이 40°C 까지는 직선적으로 증가

하다가 그 이상에서는 거의 변화가 없음을 볼 수 있으며 그래프트 효율도 40℃에서 가장 큰값을 보여 주고 있다.

시간에 따른 그래프트율은 Fig. 6에서 나타낸 바와 같이 그래프트율은 약 3시간 까지 증가하다

가 그 이상에서는 일정한 값을 유지하였으며 총전 환율과 그래프트 효율은 3시간 반응 후 각각 22%, 74%로 가장 좋은 값을 보여주고 있다.

Chitosan은 강산에 의하여 쉽게 가수분해 되어 지므로 그래프트된 p(HEMA)을 얻기 위하여 그 라프트 공중합체를 70% 황산 용액 속에서 12시간

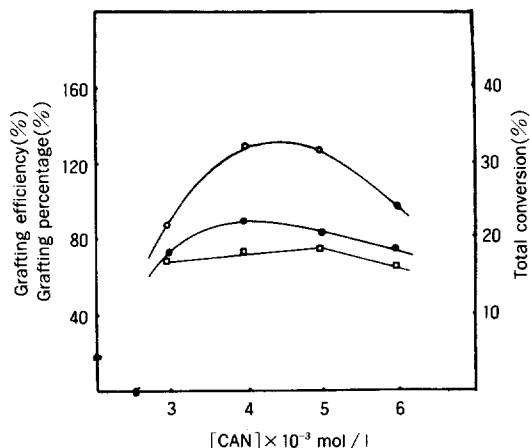


Fig. 3. Relation between percentage of grafting and ceric ammonium nitrate concentration at 30°C. (chitosan = 0.4 g, [HEMA] = 0.5M, swelling time = 1hr, total volume = 50ml). ●, total conversion; ○, Grafting percentage; □, grafting efficiency.

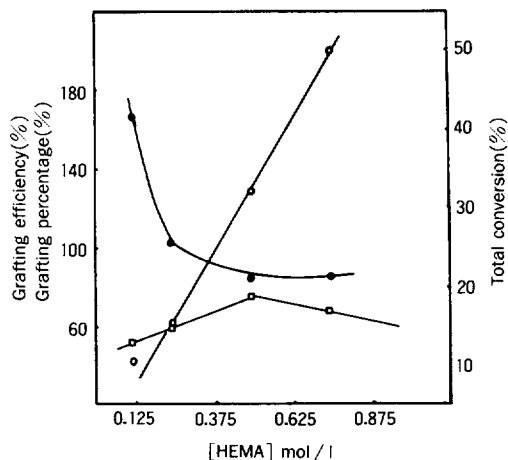


Fig. 4. Relation between percentage of grafting and HEMA concentration at 40°C (chitosan = 0.4 g, [CAN] = 5 × 10⁻³M, Total volume = 50ml). ●, total conversion; ○, grafting percentage; □, grafting efficiency.

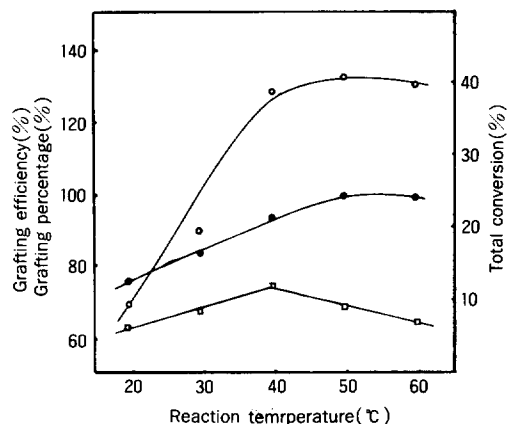


Fig. 5. Temperature dependence of the grafting and total conversion. (chitosan = 0.4 g, [HEMA] = 0.5M, reaction time = 3hrs, total volume = 50ml). ●, total conversion; ○, grafting percentage; □, grafting efficiency.

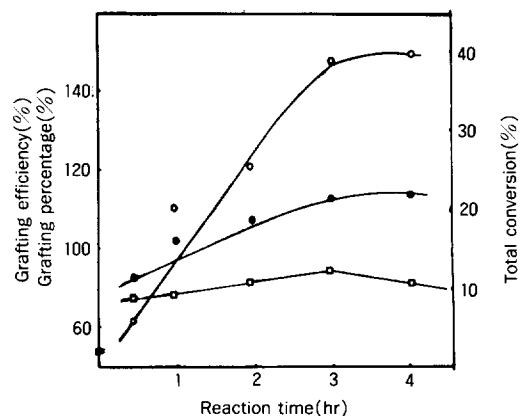


Fig. 6. Time-conversion curves of grafting and total conversion. (chitosan = 0.4 g, [HEMA] = 0.5M [CAN] = 5 × 10⁻³M, reaction temp. = 40°C, total volume = 50ml). ●, total conversion; ○, grafting percentage; □, grafting efficiency.

Table 1. Viscosity and Average Molecular Weight of Grafted p(HEMA) after Hydrolysis of Chitosan Backbone Polymer

Polymer	$[\eta]$	M_v
Chitosan	12.3	7.46×10^5
CGH-60	5.4(1.2) ^{a)}	1.15×10^4 ^{b)}
CGH-120	1.4(2.2) ^{a)}	2.20×10^4 ^{b)}

CGH-60: [p(HEMA) / chitosan]=60 %

CGH-120: [p(HEMA) / chitosan]=120 %

* $[\eta]$ was determined in the solution of 0.15g / dl (HCOOH, 25°C)a) $[\eta]$ of grafted p(HEMA), it was determined in solution of 0.15g / dl (DMF, 25°C)b) M_v of grafted p(HEMA)

동안 가수분해 시키고 acetone에 침전시켜 여과하고 60°C에서 진공건조하였다.

Chitosan 및 그라프트 공중합체(그라프트율: 각 60%, 120%)를 포름산에 녹인 용액의 극한점도를 측정하고, 그라프트 공중합체로 부터 가수분해 반응으로 얻어진 p(HEMA)는 DMF 용액에 녹여 극한점도를 측정하여 그라프트 공중합체의 분자량을 추정된 결과는 Table 1에 나타내었다.

여기에서 보는 바와 같이 그라프트율이 증가할수록 극한점도가 감소하는 현상은 그라프트 공중합체의 분자량이 감소하기 때문이 아니고 희박 용액에서 고분자의 사슬의 회전반경이 작아지는 용액 특성 때문이라고 볼 수 있으며¹⁸ 그라프트율 60~120% 인 그라프트 공중합체의 그라프트된 p(HEMA) 분자량은 $2.20 \times 10^4 - 1.15 \times 10^4$ 범위로 추정된다.

참 고 문 헌

1. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", Pergamon Press Ltd., 1977, pp. 94~100.
2. W. M. Hou, S. Miyazari, and M. Takoda, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 3986(1985).
3. Y. Sauayanag, N. Nambu, and Nagai, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 2014 (1983).
4. A. A. Muzarelli, F. Tanfani, and M. Zmanuell, *Cabohyd. Res.*, **126**, 225 (1984).
5. D. Horton and E. K. Just, *Cabohyd. Res.*, **29**, 173(1973).
6. S. Hirano and Y. Noisiki, *J. Biomed. Mat. Res.*, **19**, 413 (1985).
7. K. Kaifu and Tomai., *J. Biomed. Mat. Res.*, **16**, 157 (1982).
8. K. Kojima, S. Iguchi, Y. Kajima, and M. Yoshikumi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 87 (1983).
9. R. Bloch and M. M. Burger, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **58**, 13(1974).
10. M. A. Bough, *Food Product Development*, **11**, 90 (1977).
11. S. Kataoka and T. Ando, *Kobunshi Ronbunshi*, **41**, 511(1984).
12. S. Kataoka and T. Ando, *Polym. Commun.*, **25**, 24(1984).
13. A. Lagos and J. Reyes, *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Part A*, **26**, 985(1988).
14. K. H. Kim, K. S. Kim, and J. S. Shin, *Polymer (Korea)*, **15**, 133(1987).
15. Y. B. Kim, K. S. Kim, Y. S. Kang, and K. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **12**, 78(1988).
16. M. Boclanecky, Z. Tuzar, H. Stoll, and R. Chromeck, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **33**, 4104(1968).
17. Y. Ikada, Y. Nishizaki, H. Iwata, and I. Sakurada, *J. Polym. Sci.*, **15**, 451 (1977).
18. 神原 周 等 "高分子 溶液" p 494, 1979.