

키토산과 콘드로이친 황산염 고분자 전해질 복합체의 특성

김민정, 이종기, 김광*
 동아대학교 화학공학과
 (kkim@mail.donga.ac.kr*)

Properties of chitosan-chondroitin sulfate poly electrolyte complexes

Min jung Kim, Jong ki Lee, Kwang Kim*
 Dept. of Chemical Engineering, Dong-A University
 (kkim@mail.donga.ac.kr*)

서론

최근 들어서 자원의 효율적인 이용 뿐 만 아니라 환경 문제 차원에서 천연 고분자의 중요성이 대두되고 있다. 키토산은 게, 새우, 곤충 등의 갑각류, 절족동물의 외골격과 균류나 조류 같은 고등식물의 세포벽 등에 다량 함유되어 셀룰로오스 다음으로 자원이 풍부하지만 거의 이용되지 못하고 폐기되었으나 최근엔 천연고분자로서 크게 각광을 받고 있다[1].

키토산은 키틴의 N-아세틸 그룹을 탈아세틸화하여 아미노그룹으로 치환된 키틴유도체이다[2]. 키틴의 탈아세틸화 화합물로 갑각류의 외골격에 존재하며 뮤코 다당류(mucopolysaccharide)로써 당단백류와 유사한 구조를 가지고 있다[3].

키토산은 독성이 없고 생흡수력이 좋으며 생체 친화적 물질로 알려져 있고 체내 항상성 유지와 정균작용이 있는 것으로 보고되고 있다. 또한 골, 연골 세포의 활성 조절 및 치유에 관여하며 그 유도체들은 관절 연골의 기질이 되는 여러 물질들(콘드로이친, 황산테르마탄, 황산케라탄과 히알루론산)의 생성에도 영향을 주는 것으로 보고되어 있다[4]. 키틴의 탈 아세틸화물인 키토산은 반응성이 뛰어난 유리 1차 아민기를 가지고 있기 때문에 묽은 산에 용해가 가능하여 화학적 변성이 용이하여 특히 약산성 고분자 전해질로서 특정 영역에 부합하는 기능성 재료 뿐 만 아니라, 유전자 전달체, DDS 전달체, 세포배양 담체 및 인공장기용 지지체 등 최근 조직공학의 발전과 함께 그 용도가 크게 발전하고 있다.

음이온기인 carboxy기를 가진 키토산유도체의 특성은 키토산 자체의 양이온적인 성격에 음이온기가 도입됨으로써 양쪽성 물질이라는 특성을 지니게 된다[5]. 천연 고분자인 키토산은 양이온성 고분자 전해질로 되어 있어 현탁 물질의 응집 가능, 자연 분해성, 우수한 탈수력이 있으나 분자내의 수소 결합에 의해 용해성이 매우 제한 받기 때문에 음이온기인 carboxy기를 도입함으로써 용해성이 개선된다[6].

양이온적 성질을 가진 키토산에 음이온인 carboxyl기를 도입하면 양쪽 이온성 성격을 가지게 되는 인체에서 더 좋은 영향을 끼치게 될 것이다.

본 실험에서는 키토산에 콘드로이친 황산염을 복합시켜 고분자 전해질 복합체를 형성하고 pH, 전기 전도도 측정을 통해 이들 복합체의 물리 화학적 측면을 연구하였다.

재료 및 방법

1. 점도측정

점성도 평균분자량 측정을 위해 키토산 1.5g, 초산 1.5ml를 증류수 297ml에 교반 분사시켰다. 2h 교반하여 용해하고 24h 방치 및 다시 30min 교반 후 시료 용액의 온도를 항온조에서 10, 20, 30, 40, 50°C 로 하여 Brook field형 No.1, 30rpm에서 측정하였다. 그리고 점성도 평균 분자량을 식을 이용하여 계산하였다.

Table 1. Experimental data of Viscosity value

탈 아세틸화 (%)	고유점도()	분자량(M.W.)
70 이하	1500	2500000
80	1000	500000
96	700	304000
98	450	163000
100	375	130000
Carboxy-methyl 키토산	1200	1200000
Carboxy-methyl 키틴	910	410000

2. pH 및 전기전도도 측정

키토산 용액 (2.5×10^{-2} eguiv/L)은 0.1M HCl 용액에 용해시키고, 콘드로이친 4황산염 (2.5×10^{-4} eguiv/L), NaCl (2.5×10^{-4} eguiv/L)용액, 그리고 히알루론산염 (1.3×10^{-4} M) 용액, NaCl (1.3×10^{-4} M)용액을 제조한다. 그리고 물 비율을 달리하여 각각 pH 와 전기전도도를 측정한다.

결과 및 고찰

키토산과 GAG's(glycosaminoglycans) 간의 상호작용은 conductometry 와 pH-metry를 사용하여 연구 하였다. 위에서 관계를 가정하였기 때문에 상반된 값의 고분자 전해질 간의 최대의 정전기적 상호작용은 그것들이 완전히 이온화된 형태로써 획득된다. 결과에서 우리는 키토산의 염산염과 키토산의 염화나트륨(sodium salt) 형태의 GAG's 를 사용했다. 또 다른 실험 종류에서 우리는 GAG's 의 carboxylic sites 에서 양성자를 얻는 것과 키토산의 ammonium sites 에서 carboxylic sites 의 복잡함과의 경쟁 연구가 흥미로웠다.

그림1.은 탄소4변가의 콘드로이친 황산염(CHOS) 용액에 키토산 염산염의 용액을 첨 했을 때 관찰 되는 전기전도도의 다양성을 보여준다. CHOS 의 어떤 구조든지 이 커브들은 유사하고 glucosamine residues 와 the total number of sulfate, 그리고 현재 용액에 CHOS 의 carboxylate sites 간의 비 p=1 에 대한 반응의 변화를 보여준다. p=1 보다 작은 부분에서는 전기전도도가 선형으로 증가한다. 이런 움직임은 평형상태에 따른 화학량론이 1/1인 PEC 의 구성을 설명해준다. 그러므로 위의 키토산 염화물 용액의 이론은 $-\text{OSO}_3^-$ 와 Cl^-

로 화학 양론적으로 대체된 $-\text{COO}^-$ 음이온의 제거를 유발한다. 만약 각각의 키토산의 첨가가 모든 키토산의 NH_3^+ 작용기들의 반응과, 반의 $-\text{OSO}_3^-$ 그룹과 또 다른 반의 $-\text{COO}^-$ 작용기를 포함한다면, $p=1$ 에서 관찰된 전기전도도는 매체에서 소개된 NH_3^+ 작용기들의 모두에 일치하는 농도를 가진 NaCl 용액의 전기전도도가 정확해야 한다. 이 예측은 NaCl ($2.5 \times 10^{-4} \text{M}$) 의 용액에 전기전도도를 비교함으로써 아주 실험적으로 잘 증명된다.

그림 2.에선 같은 조건하에서 pH 값을 달리 했을 경우를 나타내보았다.

고분자의 모든 이온을 포함하고 있는 순수한 고분자 전해질 형성은 순수한 $p=1$ 일때 잘 형성된다.

그러므로 $p=1$ 에서 용액의 pH 를 NaCl 용액의 pH 라 간단히 말할 수 있다.

이 실험에서 매우 강한 PECs 는 완전히 탈 아세틸화된 키토산과 GAG's 가 산의 형태나 염의 형태이든지 형성 될 수 있다. 산의 형태에서는 GAG's 의 카르복실기에서 pK 값에 따라 탈수소화 반응이 일어난다.

이러한 경향은 pK 값이 4.3-4.6을 나타내어지는 보통의 경우보다 높은 값을 가지게 된다. 그러므로 복합체 일 때 탈수소화 반응이 잘 일어나게 된다.

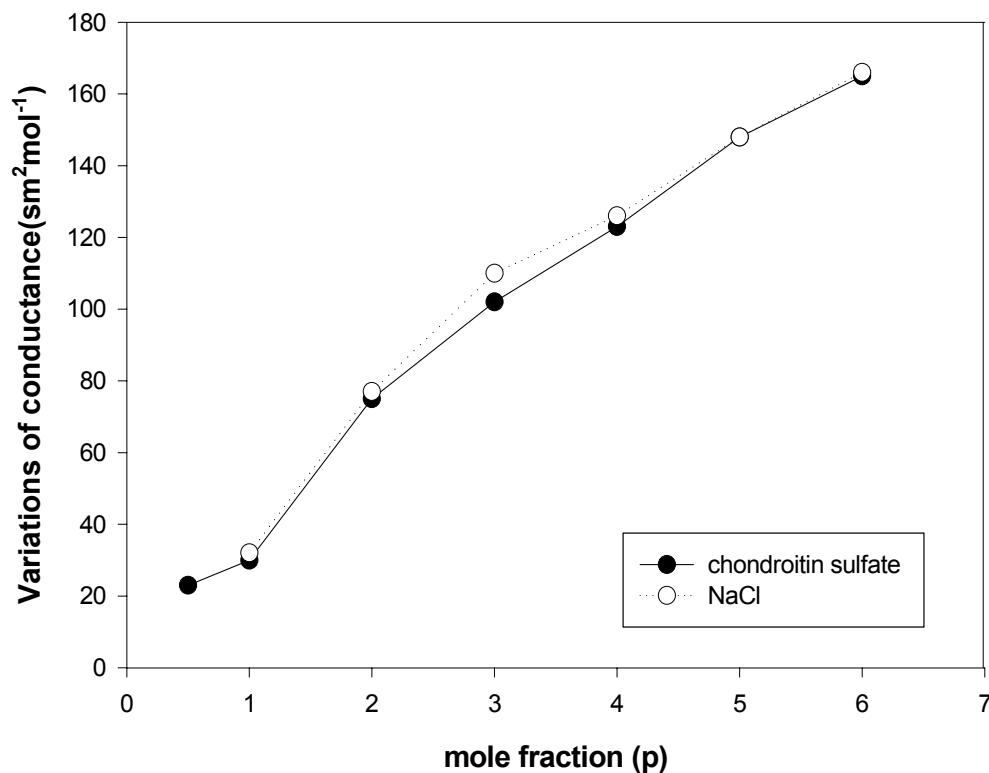


Fig. 1. Variation of conductance, as a function of p , when chitosan hydrochloride 2.5×10^{-2} equiv/L is added to 2.5×10^{-4} equiv/L chondroitin 4 sulfate sodium, to 2.5×10^{-4} equiv / L NaCl.

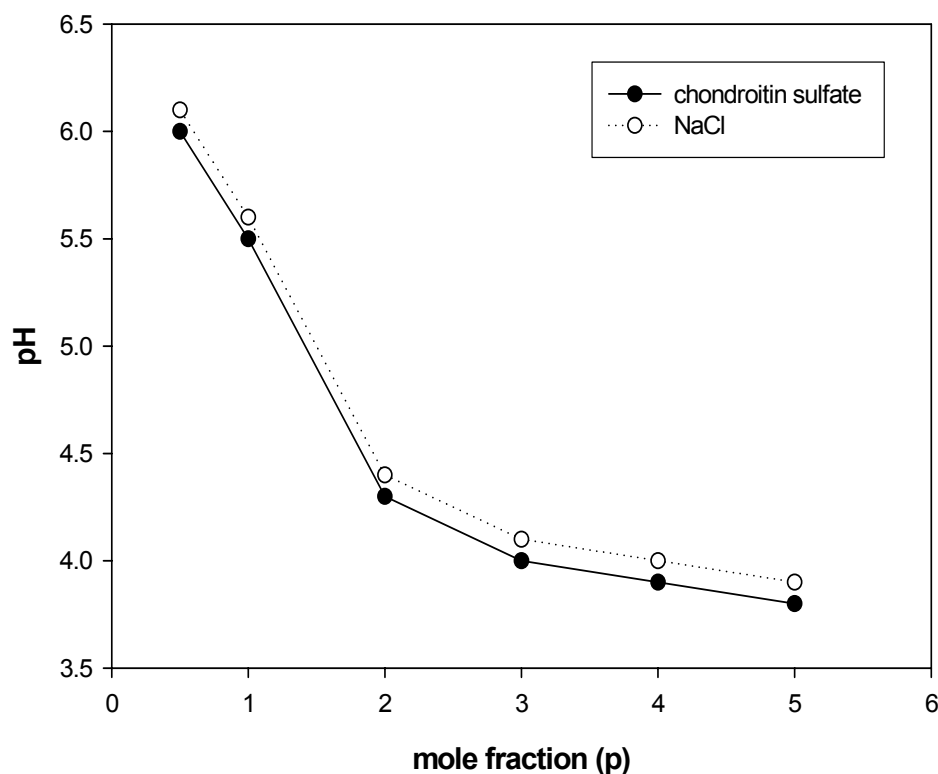


Fig. 2. Variations of pH, as a function of p, when chitosan hydrochloride 2.5×10^{-2} equiv/L is added to 2.5×10^{-4} equiv/L chondroitin 4 sulfate sodium salt, to 2.5×10^{-4} equiv/L NaCl.

참고문헌

1. Tae Il Son, Young Gi Lee, Tae Hyuk Jung, Hahk Soo Kang, Eui Chan Chang, and Ho Joong Jung : Effect and Applicability of Carboxy Methyl-chitosan on Repair of Osteoarthritis
2. KENSUKE SAKURAI, *SEN-I GAKKAISHI*. Vol. 46, No. 12, 553-557(1990).
3. C. Jeuniaux, *Arch Intern. Phys. Biochem.* 72(2), 329(1964).
김광, "Action patterns of chitinase and Separations of Chitooligosaccharides Produced by Chitinolytic Hydrolysis", *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* Vol. 17, NO. 1, 100-105(2002).
4. Soon Keun Lee, Kyoung Ran Park, Young Chang Nho and Tae Il Son :Preparation and Characterization of Antibacterial Cotton Fabrics by Irradiated Chitosan
5. Travel, M.N. ; Domard,A. : Realation between the physicochemical characteristics of collagen and its inter author
Seon Jeong Kim , Seoung Gil Yoon , Kyu Back Lee , Yong Doo Park , Sun I. Kim : Electrical sensitive behavior of a polyelectrolyte complex composed of chitosan/hyaluronic acid
6. John J. cael , David H. Jsaa , John blackwell , And Jack L. koenig : Polarized infrared spectra of crystalline glycosaminoglycans