

폴리스티렌誘導體系 킬레이트樹脂의 合成 및 그 吸着特性에 관한 研究(Ⅲ)

崔奎碩 · 鄭宅相* · 金用茂

漢陽大學校 工業化學科

*京畿工業開放大學 工業化學科

(1983년 10월 18일 접수, 1983년 11월 2일 심사완료)

요약 : 천연高分子킬레이트인 chitin을 deacetylation시켜 chitosan을 製造하고 이를 다시 degradation시켜 合成한 oligoglucosamine을 스티렌의 骨格에 導入시켜서 製造한 새로운 glucosamine系 킬레이트樹脂인 poly(styrene-g-oligoglucosamine)에 대한 重金屬이온들(Hg^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} 및 Cr^{6+})의 吸着特性을 檢討하여 chitin 및 chitosan의 吸着能과 比較하였다. chitin의 경우 吸着能의 順序는 pH 1.5~5.8에서 $Pb^{++} > Cd^{++} > Hg^{++} > Cr^{6+}$ 이었고, chitosan의 경우는 pH 2.5~7에서 $Hg^{++} > Pb^{++} > Cd^{++} > Cr^{6+}$ 의 順序로 吸着能이 減少하였으며 새로 合成한 poly(styrene-g-oligoglucosamine)의 경우는 pH 2.3~7에서 $Pb^{++} > Hg^{++} > Cd^{++} > Cr^{6+}$ 의 順位였다. 一般的으로 遊離 1차아민기를 가진 chitosan이 chitin보다 優秀한 吸着能을 나타내고 있으며, 폴리스티렌의 oligoglucosamine系 樹脂가 chitin程度의 吸着能을 나타낼 수 있었다.

1. 序 論

Chitin이나 chitosan과 같은 천연高分子킬레이트는 그 自體가 전혀 公害를 야기시키지 않는다는 점에서 注目할만한 價値가 있으며 Kojima와 Yoshikuni 등¹은 이들에 대한 金屬이온 吸着特性에 관한 研究結果를 發表한 바 있는데 chitin의 製造와 chitosan을 degradation시켜 얻은 oligoglucosamine의 製造에 關하여는 Horowitz와 Roseman 등²에 의해서 報告된 바 있다. Mono-saccharide glucosamine과 遷移金屬이온들과의 相互作用에 대한 研究가 1965年 Tamura와 Miyazaki³에 의해서 알려졌고 Ikeda와 Hamaguchi⁴는 1937年 Mn^{++} , Co^{++} 및 Ni^{++} 등과 N-acetylchitooligosaccharides와 lysozyme과의 相互作用을 研究했으며, Muzzarelli와 Rocchetti⁵는 窒素含量이 다른 diethylaminohydroxypropyl cellulose와 Cu^{++} 이온과의 相互作用을, 또한 Yoshinari와

Subramanian⁶은 여러가지 金屬이온들에 대한 chelation에 관한 研究結果를 報告하고 있다.

Chitin⁷, poly(N-acetyl-D-glucosamine)은 게나 새우 및 곤충껍질 등 甲殼類의 表皮層을 이루고 있는 物質로서 membrane⁸, 纖維⁹ 등으로의 利用을 위한 研究가 있으며 특히 蛋白質回收用¹⁰으로 工業적으로 利用되고 있다. 또한 傷處部位의 治療用 醫藥品, 食品工場 廢水濁度の 低下나 COD 減少에 利用되고 重金屬汚染 防止에 一役을 맡고 있으며 요즈음와서 放射能物質의 除去에 관한 用途의 研究로 活潑하다¹¹.

Chitin이나 chitosan과 같은 천연高分子 物質은 大多數의 溶媒들에 대해 難溶性이지만 重金屬이온들에 대한 吸着特性이 좋아서 킬레이트樹脂로서의 優秀한 特性을 가지고 있다.

本 研究는 chitin에서 chitosan을 만들고 여기서 다시 溶解性이 좋은 oligoglucosamine을 製造하여 이를 polystyrene의 骨格에 導入시켜 새로운 킬레

이트樹脂인 poly(styrene-g-oligoglucosamine)을 合成하였고, 이 樹脂의 Hg^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} 및 Cr^{6+} 이온 등의 重金屬이온들에 대한 吸着特性을 檢討하였다. 또한 Hackman法¹²에 의하여 crab shell로부터 製造한 天然高分子킬레이트인 chitin과 chitosan의 吸着特性和 比較 檢討하였다.

2. 實 驗

2-1. 試藥

鹽酸, 水酸化나트륨, 클로로포름, 이소프로필알코올, DMF 및 dithizone은 日本 Kanto Chemical Co.製의 試藥 1級을, 옥살酸과 과망간산칼륨은 Kishida Chemical Co.製의 試藥 1級을, 그 밖에 金屬鹽類와 溶媒類는 Kanto Chemical Co.製의 試藥 1級을 그대로 사용하였다.

2-2. Chitin의 製造

Crab shell을 물로 씻어 100°C에서 完全히 乾燥하여 ball mill로 100/150 mesh로 粉碎하고 탄산칼슘과 不純物을 除去하기 위해서 5~6%의 鹽酸溶液中에서 교반하여 24時間 室溫에서 放置한 후에 여과 洗滌한 다음 80~90°C에서 乾燥하여 다시 粉碎하였다. 0.5% 과망간산칼륨溶液으로 60°C에서 約 20分간 처리하여 씻은 후 1% 옥살산水溶液中에서 色素를 15分程度 加熱 除去하여 淡黃色的 含蛋白質 chitin을 얻었고 이것을 3~4%의 水酸化나트륨 溶液中에 넣어 끓이면서 4時間 처리하여 蛋白質을 除去하고 脫色處理하여 純粹한 白色 chitin을 製造하였다(收率 90%).

2-3. Chitosan의 製造

위에서 얻은 chitin 10 g을 Rigby와 Wolform法¹³에 의해 窒素氣流下에서 40% 水酸化나트륨溶液 480 ml를 가하고 115°C에서 6時間 反應시켜 deacetylation시켰으며 여과한 다음 中性이 될 때까지 물로 씻고 眞空乾燥하여 淡黃色的 chitosan을 얻었다. 이렇게 얻은 chitosan 8 g을 0.1N 鹽酸溶液에 50°C에서 녹인 후 진한 鹽酸을 가하여 얻은 沈澱을 여과한 다음에 에탄올과 에테르로 씻어 50°C에서 眞空乾燥하여 淡黃色的 chitosan 鹽酸鹽의 結晶을 얻었다(收率 92.8%).

2-4. Oligoglucosamine의 製造

Chitosan鹽酸鹽 9.5 g을 물 645 ml에 녹인 후

100°C로 加熱하면서 280 ml의 진한 鹽酸을 가해서 100°C에서 33時間 反應시킨 다음 減壓蒸溜로 물과 鹽酸을 증발시키면 oligoglucosamine의 鹽酸鹽이 析出된다. 不純物을 除去하기 위해서 물에 녹인 후 活性炭으로 처리하고 減壓蒸溜하여 眞空乾燥시켜서 oligoglucosamine의 鹽酸鹽을 얻었고 이를 다시 물에 녹여 水酸化나트륨 水溶液으로 처리 후 減壓蒸溜하여 黃褐色粉末의 oligoglucosamine을 얻었다(收率 76%).

2-5. Poly(styrene-g-oligoglucosamine)系 高分子킬레이트의 製造

클로로메틸화한 styrene-divinylbenzene共重合體(DVB 3wt.%) (Pst-CH₂Cl) 10g에 DMF 190 ml를 가하여 2時間 膨潤시켜 KI 13 g을 넣고 교반하면서 窒素氣流中에서 물-이소프로필알코올(30:70) 溶液에 녹인 oligoglucosamine을 滴加하여 50°C에서 48時間 反應시켰다. 生成物을 여과하고 2N鹽酸으로 充分히 씻은 후 0.1N水酸化나트륨 溶液과 2N鹽酸溶液으로 번갈아 3回程度 씻은 다음에 2N鹽化나트륨溶液으로 3回 씻고 마지막으로 鹽素화이온이 없을 때까지 물로 씻어서 70~80°C에서 眞空乾燥시켰다(以下 이 生成物을 Pst-g-OGA로 略記함).

2-6. 金屬이온들의 吸着 및 分析

前報¹⁸에서와 같은 方法으로 행하였다.

3. 結果 및 考察

Chitin의 構造에 대하여는 Blackwell¹⁴, Rudall¹⁵ Dweltz¹⁶ 등에 의해서 詳細히 報告되어 있다. 즉 chitin에는 α -型和 β -型이 있으며 提示된 構造를 보면 parallel chitin 사슬이 amide基를 통해 $-NH\cdots O=C$ 와 같이 水素結合에 의해서 連結된 pile이나 sheet로 結合하여 配列되어 있으며 α -Chitin은 交代로 antiparallel이고, β -chitin은 parallel의 사슬 pile이라는 점에서 다르다. 또한 Beran¹⁷의 X-ray 回折에 관한 研究에 의하면 버섯이나 균류 등을 化學處理하여 얻어지는 것이 α -型이고 海洋動物로부터 얻어지는 것을 β -型이라고 報告했으며 α -chitin은 swelling 되지 않으나 β -chitin은 swelling되는 것으로 區別하고 있다¹⁸.

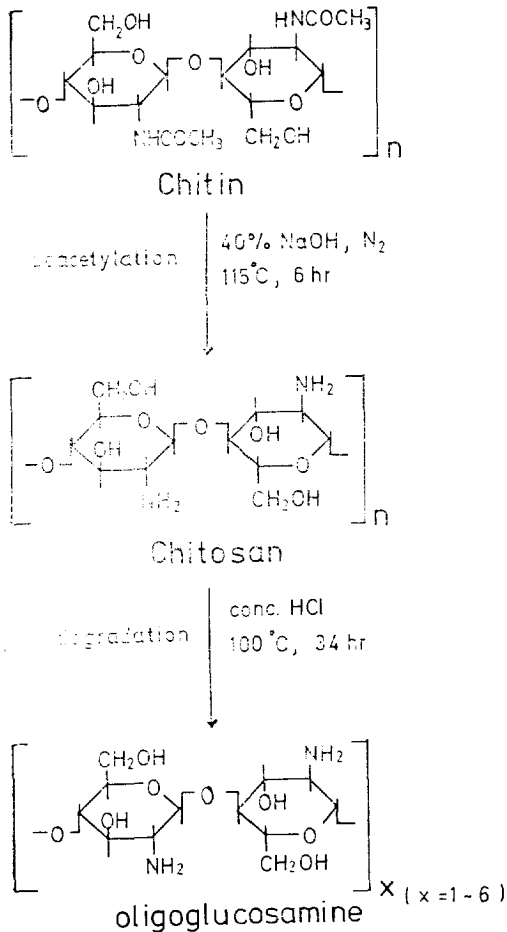


Fig. 1에는 Chloromethylated polystyrene의 赤外線스펙트럼(a)과 함께 oligoglucosamine(b) 및 poly(styrene-g-oligoglucosamine)(c)의 赤外線스펙트럼을 나타내었는데, 스펙트럼에서 보면 chloromethylated polystyrene은 $1,260\text{cm}^{-1}$ 에서 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 에 歸屬되는 強한 吸收가 觀測되고 Pst-g-OGA의 경우는 $3,400\text{cm}^{-1}$ 에서 N-H의 stretching vibration에 歸屬되는 吸收가 $1,150\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O의 stretching vibration 및 C-O-C의 stretching vibration에 해당되는 吸收들이 觀測되고 있으며 $1,350\text{cm}^{-1}$ 에서 OH의 bending과 $1,610\text{cm}^{-1}$ 에서 $-\text{NH}_2$ 의 deformation으로 因한 吸收 등이 觀測되고 있고 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 에 歸屬되는 吸收가 크게 弱화된 것을 알 수 있다.

또한 本實驗에서 사용한 chitin은 β -chitin이

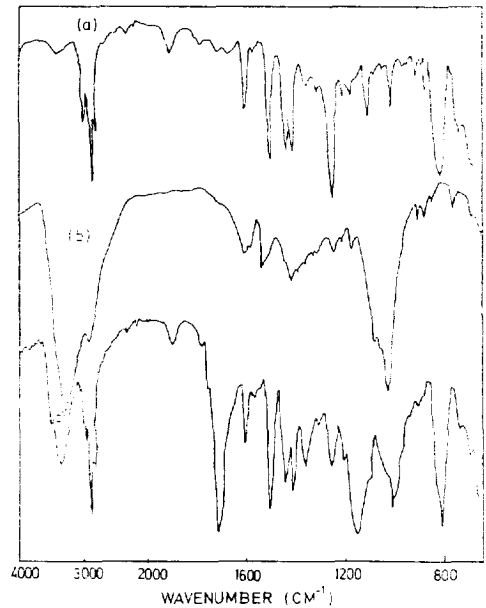


Fig. 1. IR spectra of polymers:
(a) Pst- CH_2Cl (b) Oligoglucosamine
(c) Pst-g-OGA

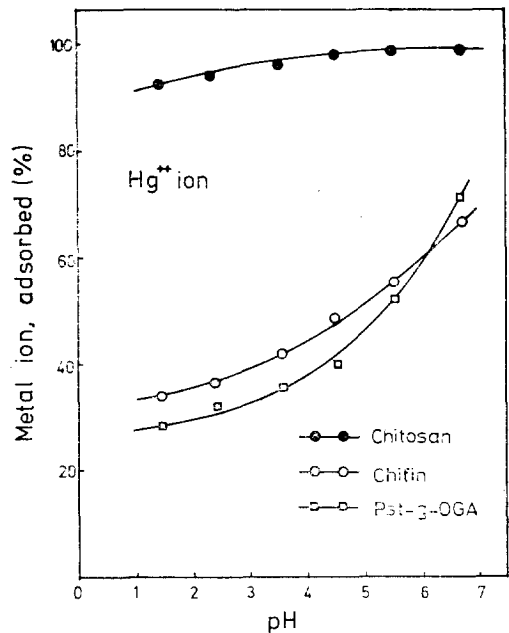
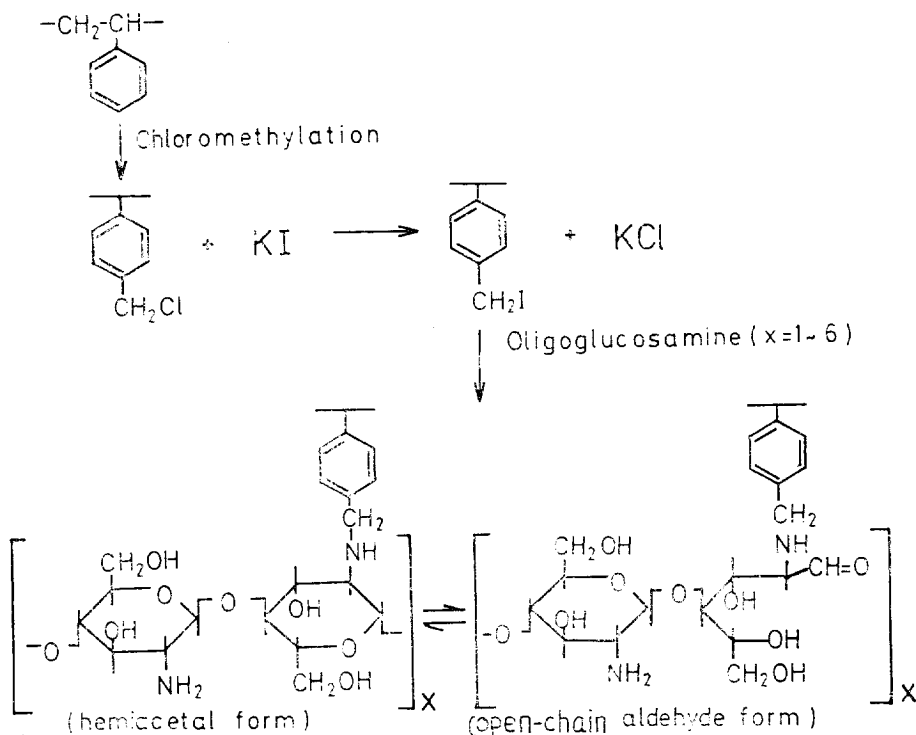


Fig. 2. The adsorption ratio of Hg^{++} ion (100 ppm); with the variation of pH to chitin, chitosan and poly(styrene-g-oligoglucosamine).



라는 것을 알 수 있으며^{17,18}, 이 β -chitin으로부터 製造된 oligoglucosamine은 水溶液中에서 hemiacetal form과 open-chain의 aldehyde form이 平衡을 이루게 되며 開環 aldehyde form이 Pst-CH₂Cl에 結合함으로서 아래와 같은 化合物이 되리라고 믿어진다. 이 事實은 Fig. 1(c)의 1,700cm⁻¹에서 강한 吸收가 觀測되는 事實로부터 確認할 수 있다.

이렇게 製造한 Pst-g-OGA과 chitin 및 chitosan과의 pH變化에 따른 重金屬이온들 즉 Hg⁺⁺, Pb⁺⁺, Cd⁺⁺ 및 Cr⁶⁺이온들에 대한 吸着特性을 檢討하였다.

Hg⁺⁺이온의 경우 Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 -NHCOCH₃基를 가진 chitin의 경우보다 -NH₂基를 가진 chitosan의 경우가 훨씬 좋은 吸着能을 보이고 있으며 pH 1~7의 범위에서 檢討한 結果는 pH 5~6에서 95% 이상의 좋은 吸着能을 나타내고 있다. Chitin과 Pst-g-OGA는 거의 같은 吸着能을 보이고 있으나 pH의 依存性이 크며 Pst-g-OGA의 경우 pH 1.5에서 26% 이던 것이 pH 7 근처에서는 70%까지 上昇하고 있

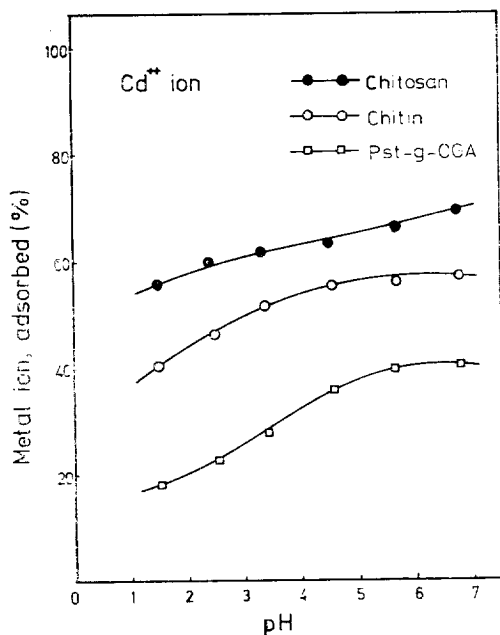


Fig. 3. The adsorption ratio of Cd⁺⁺ ion (100 ppm) with the variation of pH to chitin, chitosan and poly(styrene-g-oilglucosamine).

고 pH 7에서는 chitin보다도 多少 더 좋은 吸着能을 나타내고 있다.

Cd^{++} 이온의 경우는 Fig. 3에서 알 수 있는 바와같이 pH 1~7의 범위에서 $\text{chitosan} > \text{chitin} > \text{Pst-g-OGA}$ 의 順이고 中性領域에 가까와 질수록 吸着能이 上昇하고 있으며 이들의 最高吸着量은 chitosan이 68%程度 chitin이 54%, Pst-g-OGA가 40%程度를 나타내고 있다.

Pb^{++} 이온에 대해서는 (Fig. 4) 特異한 傾向을 나타내고 있다. 즉 chitosan보다 chitin이 더 좋은 吸着能을 나타내며 Pst-g-OGA는 이들 두 天然高分子의 chelate 形成能보다 약간 떨어지는 傾向을 나타내고 있다. Chitin의 경우는 pH依存性이 현저하며 pH 2에서 50%의 吸着能을 보이던 것이 pH 6에서는 100%의 좋은 吸着能을 보이고 있고 chitosan의 85%(pH 6.5), Pst-g-OGA의 72%(pH 6.5)보다 훨씬 앞서고 있다. 이와같이 좋은 吸着能은 $-\text{NHCOCH}_3$ 基과 Pb^{++} 이온간에 形成되는 킬레이트의 安定性和 關聯지어지는 것으로 考察된다.

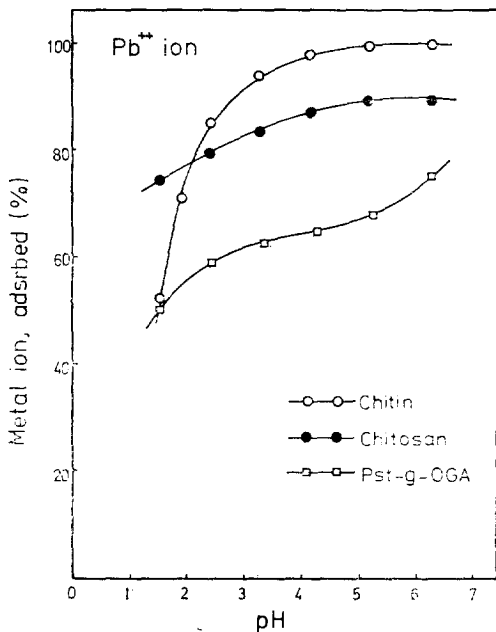


Fig. 4. The adsorption ratio of Pb^{++} ion (100 ppm) with the variation of pH to chitin, chitosan and poly(styrene-g-oligoglucosamine).

그러나 Cr^{6+} 이온에 대한 이들 樹脂들의 吸着能은 다른 重金屬이온들에 대한 거동과는 相異한 傾向을 나타내고 있는데 chitosan의 경우 pH 1.8에서 97%의 높은 吸着能을 보이나 pH의 增加에 따라 急激히 減少하여 pH 6.5에서 20%程度의 낮은 吸着能을 나타내고 있으며 chitin은 pH 1~7의 범위에서 30%程度의 吸着能을 보이고 있고 Pst-g-OGA는 pH 1.5에서 35%程度의 吸着能을 pH 3~7에서 20%程度로 減少하고 있다(Fig. 5). 이와같은 Cr^{6+} 이온의 吸着舉動이 特異한 傾向은 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ 이온 및 CrO_4^{--} 이온과 같은 陰이온 形態로 配位하고 또한 立體的인 因子까지 關여되기 때문에 實驗한 다른 重金屬이온들의 pH 依存性과는 相異한 pattern을 나타내는 것으로 생각된다.

重金屬이온들에 대한 吸着能을 킬레이트高分子別로 綜合해 보면 chitin의 吸着能은 pH 4.5 以下에서는 $\text{Pb}^{++} > \text{Cd}^{++} > \text{Hg}^{++} > \text{Cr}^{6+}$ 의 順이던 것이 pH 6.5에서는 $\text{Pb}^{++} > \text{Hg}^{++} > \text{Cd}^{++} > \text{Cr}^{6+}$ 의 順으로 되고 모두 pH依存性이 커서 Pb^{++} , Cd^{++}

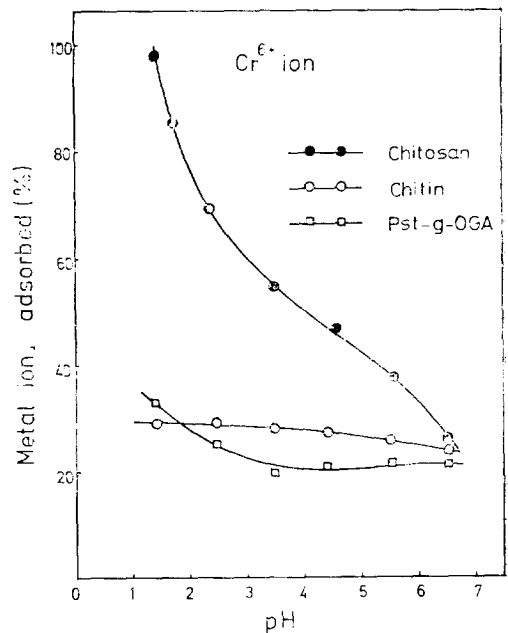


Fig. 5. The adsorption ratio of Cr^{6+} ion (100 ppm) with the variation of pH to chitin, chitosan and polystyrene-g-oligoglucosamine.

및 Hg^{++} 이온 등은 pH增加와 더불어 吸着能이 增大되지만 Cr^{6+} 이온의 경우는 pH增加와 더불어 減少하는 反對現象을 나타내고 있다(Fig. 6).

Chitosan의 경우는 pH 1.5에서는 $Cr^{6+} > Hg^{++} > Pb^{++} > Cd^{++}$ 이던 것이 pH 2이상에서 Cr^{6+} 이온에 대한 吸着能이 급격히 減少하여 pH 6.5에서는 $Hg^{++} > Pb^{++} > Cd^{++} > Cr^{6+}$ 의 順으로 Cr^{6+} 이온에 대한 吸着能이 가장 낮은 값을 나타내고 있다(Fig. 7).

Pst-g-OGA의 경우는 大體的인 傾向이 天然 킬레이트性 高分子인 chitin과 類似한 傾向을 나타내고 있으나 chitin보다는 中性領域에 가까와질수록 Hg^{++} 이온에 대한 吸着能이 다소 增大되고 있으며, pH 1.5에서의 吸着能順位는 $Pb^{++} > Cr^{6+} > Hg^{++} > Cd^{++}$ 이던 것이 pH 3~7의 領域에서는 $Pb^{++} > Hg^{++} > Cd^{++} > Cr^{6+}$ 의 順으로 바뀌고 있다(Fig. 8).

이상에서 알 수 있는 바와같이 chitosan이 chitin보다 대체적으로 큰 吸着能을 나타내는 主要原因은 chitin이 갖는 acetylamino group, $-NHCOCH_3$ 보다는 1차아민인 $-NH_2$ group이 있

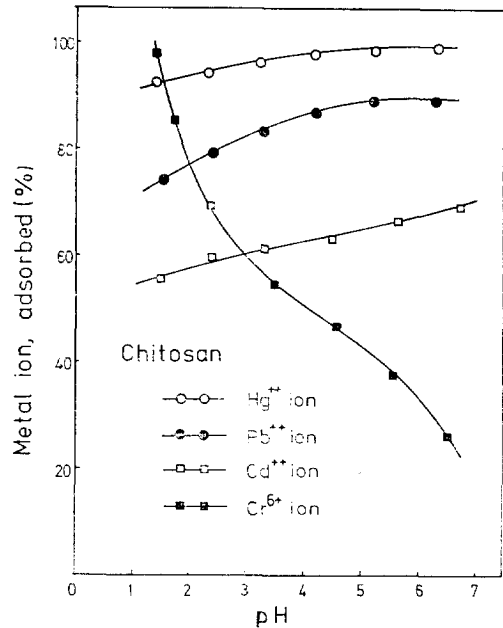


Fig. 7. The adsorptivity of heavy metal ions with the variation of pH to chitosan.

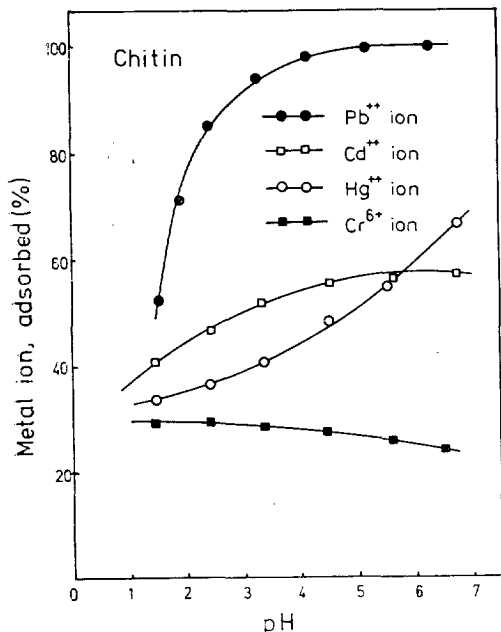


Fig. 6. The adsorptivity of heavy metal ions with the variation of pH to chitin.

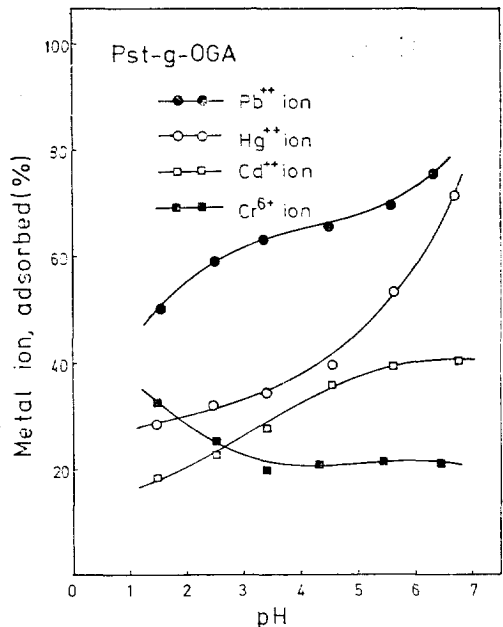


Fig. 8. The adsorptivity of heavy metal ions with the variation of pH to Pst-g-OGA.

는 chitosan의 경우가 一般의인 重金屬이온들과 보다 강한 結合을 나타내어 形成되는 킬레이트의 安定性이 chitin보다 더 강한 것으로 생각된다. 그러나 Pb^{++} 이온에 대한 경우만은 $-NHCOCH_3$ group쪽이 $-NH_2$ group보다 더 강한 配位結合이 形成되는 것으로 나타나고 있다.

本 研究에서 合成한 새로운 Pst-g-OGA系 킬레이트高分子가 天然킬레이트高分子인 chitin 및 chitosan과 類似한 吸着傾向을 나타내며, 킬레이트樹脂로서의 利用可能性을 提示하는 興味있는 結果를 나타내고 있으나 이 Pst-g-OGA가 chitosan이나 chitin보다 多少 낮은 吸着能을 나타내는 큰 原因의 하나는 grafting된 oligoglucosamine의 分子量($n=1\sim6$)과 關聯되는 것으로 생각된다. 그러나 chitin과 거의 같은 吸着舉動을 보이면서도 chitin보다는 어떤 重金屬이온에 대해서 월등히 큰 吸着能을 나타내는 現象(pH 6.5에서의 Hg^{++}) 등은 새롭고 興味있는 結果라 생각된다.

4. 結 論

Chitin을 deacetylation시켜 chitosan을 製造하고 이를 다시 degradation시켜 oligoglucosamine을 만들었다. 이 oligoglucosamine을 polystyrene의 骨格에 導入시켜 Pst-g-OGA樹脂를 製造하여 Hg^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} 및 Cr^{6+} 이온과 같은 重金屬이온들과의 吸着特性을 chitin과 chitosan의 吸着特性和 比較檢討하여 다음과 같은 結果를 얻었다

1) 純粹한 chitin의 경우 吸着能은 $Pb^{++} > Cd^{++} > Hg^{++} > Cr^{6+}$ 이온의 順序이며 Pb^{++} 이온의 吸着能은 pH 4.5이상에서 100%이었다.

2) Chitosan의 경우 $Hg^{++} > Pb^{++} > Cd^{++} > Cr^{6+}$ 이온의 順序로 吸着能이 減少하며 Hg^{++} 이온에 있어서는 pH에 상관없이 95%이상이었다.

3) Pst-g-OGA系 樹脂의 경우 $Pb^{++} > Hg^{++} > Cd^{++} > Cr^{6+}$ 이온의 順序이며 Pb^{++} 이온의 경우 pH 6에서 70%程度の 吸着能을 보였다.

4) Pst-g-OGA系 樹脂의 吸着能이 chitin程度의 吸着能을 나타내는 結果는 興味로운 現象이며 oligoglucosamine의 重合度를 높이면 상당히 向上되리라 期待된다.

“本研究는 1982年度 韓國科學財團의 研究費로 研究된 것 중의 일부이며 나머지는 IV, V 報로 發表할 예정임”.

References

1. K. Kojima, M. Yoshikuni, T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1587 (1979).
2. S.T. Horowitz, S. Roseman, H.T. Blumenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5046(1957).
3. Z. Tamura, M. Miyazaki, T. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.*, **13**, 345 (1965).
4. K. Ikeda, K. Hamaguchi, *J. Bioch.*, **13**, 307 (1973).
5. Muzzarelli, R. A. A., Rocchetti, R. *Anal. Chim. Acta.*, **69**(1), 35 (1974).
6. T. Yoshinari, V. Subramanian, Adsorption of Metals by Chitin in Environmental Biogeochemistry, Vol 2, Metal Transfer and Ecological Mass Balance (Ann Arbor Science Publ. (1976).
7. K. Kurits, T. Sannan, T. Iwakura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 511 (1977).
8. 片岡清一, 安東忠直, 高分子論文集, Vol.36, No.3, 175 (1977).
9. 野口順藏, 西則雄, 纖維と工業, Vol.33, No. 2, 39 (1977).
10. 戸倉清一, 西則雄, 化學と生物, Vol.15, No. 12, 766 (1977).
11. Muzzarelli, R.A.A., Natural Chelating Polymer, Pergamon Press, N.Y., 177-277 (1973).
12. R. H. Hackmen, *Australian J. Biol. Sci.*, **7**, 168 (1954).
13. Muzzarelli, R.A.A., Natural Chelating Polymer, Pergamon Press, N.Y., 145(1973).
14. J. Blackwell, *Biopolymers*, **7**, 281 (1969).
15. K. M. Rudall, *J. Polym. Sci.*, **28-C**, 83 (1969).
16. N.F. Dweltz, *Biochem., Biophys. Acta*, **44**, 378 (1973).

- 416 (1960). 167 (1978).
 17. K. Beran, et. al. Proc. 2nd Int. Symp. 19. 崔奎碩, 鄭宅相, 朴基東, 韓勝旭 폴리머,
 Yeast Protoplasts, Brno (1968). Vol. 7, No. 1, 39 (1983).
 18. R. Minke, J. Blackwell, *J. Mel. Biol.*, **120**,

Synthesis and Metal Ion-Adsorption Characteristics of Polystyrene-Based Chelating Resins(III)

K.S. Choi, T.S. Chung* and Y.M. Kim

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University.

**Department of Industrial Chemistry, Gyeonggi Technical Open College.*

(Received October 18, 1983 ; Accepted November 2, 1983)

Abstract: Chitosan was prepared by deacetylation of natural chelate polymer, chitin, and oligoglucosamine was prepared by degradation of chitosan. New glucosamine series chelate resin, poly(styrene-g-oligoglucosamine) was synthesized by the reaction of chloromethylated copolymer with oligoglucosamine. The adsorptivity of the heavy metal ions such as Hg^{++} , Cd^{++} , Pb^{++} and Cr^{6+} to chitin, chitosan and Pst-g-OGA were investigated with the variation of pH. In the case of chitin, the adsorptivities of the metal ions at pH range of 1.5-5.8 were in the following order : $Pb^{++} > Cd^{++} > Hg^{++} > Cr^{6+}$; and adsorptivities of the metal ions at pH range 2.5-7.0 to chitosan were in the following order : $Hg^{++} > Pb^{++} > Cd^{++} > Cr^{6+}$. However the order to Pst-g-OGA was altered as follows : $Pb^{++} > Hg^{++} > Cd^{++} > Cr^{6+}$. Generally, the adsorptivity of chitosan containing the ligand of primary amine group in its structure showed better adsorptivity than that of chitin. It was noteworthy that the adsorptivity of Pst-g-OGA was almost the same as that of chitin.