

폴리(비닐 알코올)/키토산 블렌드 필름의 제조 및 특성

Preparation and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Chitosan Blend Films

강병열, 손태원, 김병규, 최용혁, 권오경*

영남대학교 섬유패션학부, (주) 신풍섬유*

1. 서 론

고분자 블렌드는 새로운 고분자 재료의 용도 확대와 다양화라는 측면에서 매우 중요한 수단이며, 두 가지 이상의 재료의 장점을 모두 갖는 새로운 재료를 개발할 수 있는 방법으로 상용성은 고분자 블렌드의 물리적 특성들의 결과에 따라 많은 영향을 받는다¹⁻³.

폴리(비닐 알코올)(Polyvinyl alcohol, PVA)은 유연한 분자사슬을 가지는 선형 결정성 고분자로서, 독성이 없고, 생체적합성과 생분해성을 가지며 역학적 성질 및 내화학성이 우수하여 그 응용범위가 매우 광범위하며, 석면대체용 고탄성률 유기섬유, 편광필름, 콘크리트 및 시멘트 보강제, 그리고 해양 수산물 양식용 어망 등의 고기능성 산업용 자재나 수술용 봉합사, 약물전달시스템, 항암제, 지혈제, 인체 장기 대체용 하이드로겔, 색전재료 등의 의료용 고분자 재료로 광범위하게 적용되는 기능성 합성 고분자 물질이다⁴⁻⁷. 이러한 PVA는 표면활성도 및 용해도가 높고, 분자구조내 수산기(Hydroxyl group)을 함유하고 있어 타 고분자와 블렌드시 혼화성(Miscibility)이 비교적 우수하다.

키토산(chitosan)은 게, 새우, 가재 등의 갑각류의 껍질에 함유되어 있는 키틴(Chitin)을 고온, 강알칼리의 조건 하에서 탈아세틸화 함으로써 얻어지는 다수의 아미노기를 가지는 다당계열의 천연고분자이다⁸. $[\beta\text{-(1}\rightarrow\text{4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose}]_n$ 를 주성분으로 조성된 천연고분자인 키토산은 분자구조 중에 아민기(NH₂)를 포함하고 있기 때문에 쉽게 양이온화(NH₃⁺)하며 미생물 세포벽을 구성하는 시알산, 인지질 등의 음이온을 끌어당겨 미생물의 자유도를 구속하여 증식을 억제하기 때문에 항균특성을 나타내며⁹, 화학잔기 단위당 전하, 극성기 밀도가 크기 때문에 비교적 높은 수분율과 흡수율을 가지고, 또한 분자구조 내에 수소결합을 일으킬 수 있는 다량의 수산기와 아민기를 동시에 가지고 있으므로 비교적 타 고분자와의 상용성(Compatibility)도 큰 것으로 알려져 있다¹⁰.

Miya등의 선행된 연구결과에 따르면, PVA는 유연한 분자사슬을 갖는 결정성 고분자이므로 키토산과 블렌드 할 경우 키토산 분자사슬이 강직하여 일어나는 brittle한 역학적 성질의 단점을 보완할 수 있으며, PVA의 OH와 키토산의 OH 또는 NH₂ 사이의 수소결합에 의한 분자간 상호

작용으로 혼화성이 비교적 우수한 것으로 보고 하였다¹¹. 따라서, PVA와 키토산을 다양한 농도로 용액을 블렌드하여 필름을 제조하고, 두 고분자간의 혼화성 및 열적거동(Thermal behavior), 역학적 특성등을 조사하여 보았다.

2. 실험

2.1 재료

PVA는 동양제철화학에서 구입한 무게평균중합도가 1,700이고, 비누화도가 99%인 것을 정제 없이 그대로 사용하였으며, 키토산은 (주) 태훈 바이오에서 생산하는 점도가 36 cps이고 탈아세틸화도(Degree of deacetylation)가 92%인 것을 사용하였다. 그 외의 시약들인 아세트산(CH₃-COOH), 수산화나트륨(NaOH) 등은 Aldrich Chemical Co.에서 구입한 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2 PVA/키토산 블렌드 필름의 제조

PVA를 90 °C에서 12시간동안 용해하여 PVA 수용액과 키토산과 2 wt%의 아세트산을 첨가한 키토산 수용액을 제조하여 PVA/키토산 블렌드 용액을 제조하였다. 제조된 PVA/키토산 블렌드 용액은 필름형태로 casting 하여 50 °C에서 24시간동안 진공하에서 건조하고 1 wt% 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 이용하여 중화처리하고, 증류수로 수세하여 필름을 제조하였다. 제조된 PVA/키토산 블렌드 필름의 두께는 30~50 μm이었으며, 90 °C 이상의 열수내에서 용해되지 않는 불용성의 블렌드 필름을 제조하였다. PVA와 키토산의 블렌드 비는 83.3/16.7 로 하였고 고형분은 8, 10.3, 12, 13.3, 14.4 wt%의 5개의 수용액으로 정하였다.

2.3 측정

Brookfield Viscometer : PVA와 키토산 블렌드 수용액의 고형분량에 의한 점도의 변화를 알아보기 위해 Brookfield viscometer(DV-1, Brookfield Engineering Laboratories, INC., U.S.A.)를 사용하여 수용액의 점도변화를 측정하였다.

화학구조 분석 : PVA와 키토산 블렌드의 화학구조를 분석하기 위하여 적외선 분광분석기(Infrared spectroscopy)(IFS-66V/S, Bruker Co., Germany)를 사용하였으며, 그 파장 범위는 4000~600 cm⁻¹이며, 투과법(ATR method)에 의해 측정하였다.

열적특성 측정 : 블렌드 필름의 열적 성질을 측정하기 위하여 시차주사열량계(Differential scanning calorimetry)(TA Instrument 2010, DuPont, U.S.A.)를 사용하여 측정하였다.

X-선 회절분석 : 블렌드 필름의 결정구조를 확인하기 위하여 광각 X-선 회절분석기(Wide-angle X-ray diffractometer, WAXD)(D/MAX-2200H, Rigaku Co. Japan)를 이용하여 결정구조를 분석하였다.

역학적 특성 측정 : 키토산 함량의 변화에 따른 블렌드 필름의 역학적 특성을 측정하기 위하여 25 kgf의 Load cell이 장착된 인장시험기(Micro-350, Testometric Co., England)를 사용하여

측정하였다.

미세구조 분석 : 블렌드 필름의 단면형태 및 상분리 거동을 관찰하기 위하여 고체상태의 필름시료를 액체질소에 침지한 후 과단한 후 주사전자현미경(S-4200, Hitachi Co., Japan)을 사용하여 2000배의 배율로 20 kV의 가속전압을 가하면서 필름의 과단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Brookfield Viscometer

Table 1. Brookfield Viscometer of PVA/Chitosan blend solution with solid contents

Solid contents (wt%)	Spindle No.	RPM	Toque (%)	cP
8	3	30	38.1	1,524
10.3	4	30	21.8	4,360
12	4	30	57.2	11,440
13.3	4	6	45.6	45,600
14.4	4	1.5	17.5	70,000

3.2 화학 구조적 특성

Figure 1.은 블렌드 비에 따른 PVA/키토산 블렌드 필름의 적외선 분광분석 결과를 나타낸 것이다.

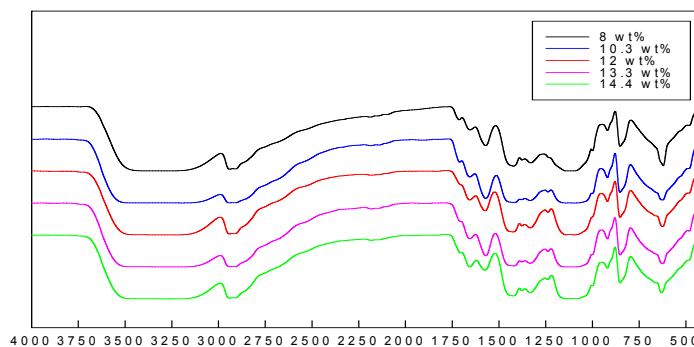


Figure 1. Infrared spectra of PVA/Chitosan blend films.

3.3 열적특성

Figure 2.는 PVA/키토산 블렌드 필름의 DSC thermogram으로 second heating scan에 의한 용융거동을 나타낸 것이고 Figure 3.은 PVA/키토산 블렌드 필름의 TGA thermogram에 의한 열분해거동을 나타낸 것이다.

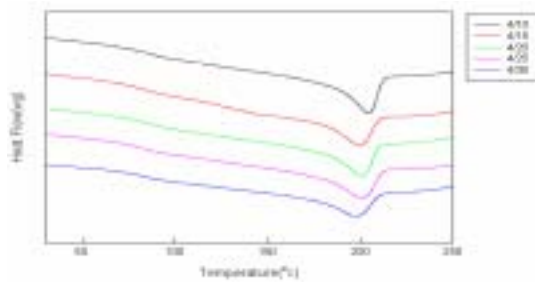


Figure 2. DSC thermograms of PVA/chitosan blend films.

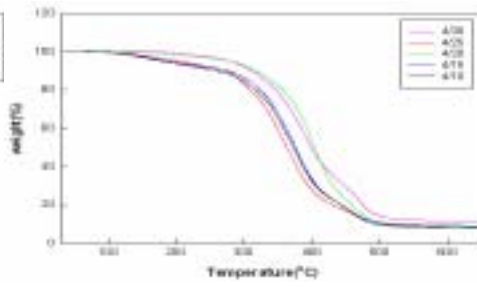


Figure 3. TGA thermograms of PVA/chitosan blend films.

3.4 X-선 회절 특성

Figure 4.는 PVA/키토산 블렌드 필름의 X-선 회절패턴을 나타낸 것이다.

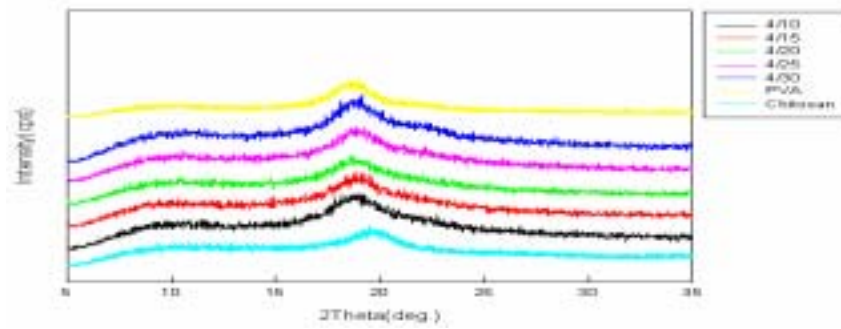


Figure 4. Wide-angle X-ray diffraction patterns of PVA/chitosan blend films.

3.5 미세 구조적 특성

Figure 5.는 PVA/키토산 블렌드 필름의 SEM photograph이다.

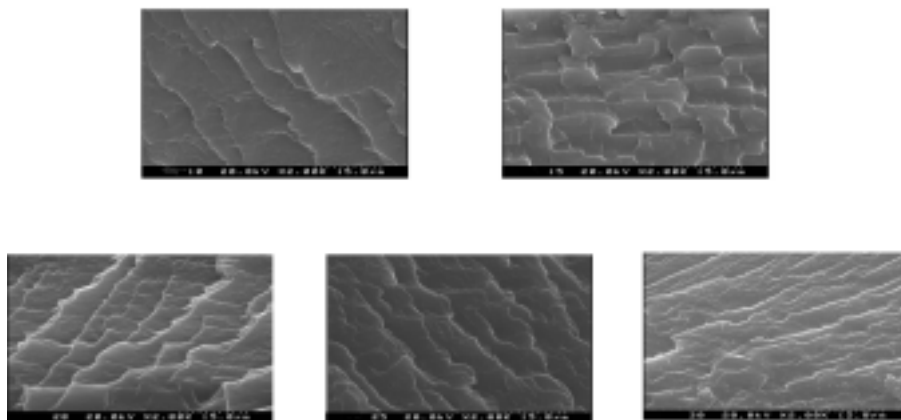


Figure 5. SEM photographs of cross-sections of PVA/chitosan blend films.

4. 결 론

본 연구에서, Brookfield viscometer로 점도 값을 측정된 결과 고형분량이 증가할수록 점도가 증가함을 보였으며, 화학구조 분석에서 PVA의 결정성 피크인 1141 cm^{-1} 가 블렌드 내에서 주파수 변화 없이 관찰되는 것으로 미루어 보아 순수 PVA와 비슷한 결정체를 가지는 것으로 생각되었다. 열적특성에서 고형분량이 가장 작은 8wt%에서 용융온도가 최대였으며, 고형분량이 증가할수록 용융온도가 감소하였다. 제조된 PVA/키토산 블렌드 필름은 상분리 없이 혼화성이 우수하고, 열적 특성 및 역학적 특성 또한 순수 PVA에 비해 우수하게 나타나므로 의료용 생체 재료 및 산업용재료 등의 다양한 분야에 적용 가능성이 기대된다.

참고문헌

1. M. J. Folkes, and P. S. Hope, *Polymer Blends and Alloys*, Chapman & Hall, New York, 1985.
2. N. Koyama, and Y. Doi, *Polymer*, **38**, 1589(1997).
3. C. Prahsarn, and A. M. Jamieson, *Polymer*, **38**, 1273(1997).
4. I. Sakurada, *Polyvinyl Alcohol Fibers*, Marcel Dekker, New York, 1985.
5. C. A. Finch, *Polyvinyl Alcohol : Development*, John Wiley & Sons, New York, 1992.
6. C. M. Hassan, and N. A. Peppas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 2075(2000).
7. Y. Azuma, N. Yoshie, M. Sakurai, and Y. Inoue, *Polymer*, **33**, 4763(1992).
8. R. A. A. Muzzarelli, *Chitin*, Pergamon Press, Oxford, 1977.
9. J. Rhoades, and S. Roller, *Appl. and Envir. Microbiology*, **66**, 80(2000).
10. S. Salmon, and S. M. Hudson, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **37**, 199(1997).
11. M. Miya, S. Yoshikawa, R. Iwamoto, and S. Mima, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 645 (1983).