

Na₂SO₄ 수용액에 응고 된 폴리비닐알코올/키토산 블렌드 필름의 제조 및 그 특성

강병열, 손태원, 정효진, 심재형, 권오경*

영남대학교 섬유패션학부, (주) 신풍섬유*

1. 서론

키토산(chitosan)은 게, 새우, 가재 등의 갑각류의 껍질에 함유되어 있는 키틴(Chitin)을 고온, 강알칼리의 조건 하에서 탈아세틸화 함으로써 얻어지는 다수의 아미노기를 가지는 다당계 열의 천연고분자이다¹⁾. [β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose]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 나타내며²⁾, 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 있다³⁾.

키토산은 생체적합성과 생분해성이 우수하며, 항균성, 무독성, 지혈작용 등의 생체학적 특징이 있는 것으로 알려져 있고⁴⁾, 상처치료용 붕대, 수술용 봉합사, 지혈제, 인공피부, 인공혈관 등의 의료용 및 섬유와 제지산업, 생명공학, 농업, 식품, 화장품, 폐수처리제, 복합재료 등의 산업용으로 널리 사용되는 기능성 천연고분자 물질이다⁵⁻⁷⁾.

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 고탄성을 유기섬유, 편광필름, 포장지, 분리용 필터, 접착제, 호제, 코팅제, 유화제, 현탁안정제, 콘크리트 및 시멘트 보강제, 그리고 해양 수산물 양식용 어망 등의 고기능성 산업용 자재나 수술용 봉합사, 약물전달시스템(Drug Delivery System), 항암제, 지혈제, 인체 장기 대체용 하이드로겔, 생체반응기, 색전재료 등의 의료용 고분자 재료로 광범위하게 적용되는 기능성 합성 고분자 물질이다⁸⁻¹¹⁾. 이러한 PVA는 표면활성도 및 용해도가 높고, 분자구조내 수산기(Hydroxyl group)을 함유하고 있어 타 고분자와 블렌드시 혼화성(Miscibility)이 비교적 우수하다.

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 상호작용으로 혼화성이 비교적 우수

한 것으로 보고 하였다¹²⁾. 선행된 연구결과로 미루어 볼 때 PVA/키토산 블렌드 필름은 비교적 혼화성이 우수한 고분자 재료 이므로, 의료용 생체재료로 사용 시 키토산의 항균작용에 의해 그 효과가 더 우수할 것으로 생각된다. 따라서, 본 연구에서는 독성이 없고, 생분해성과 생체적 합성을 가지는 PVA와 키토산의 블렌드 용액을 제조한 후 다양한 농도의 황산나트륨 용액에 응고한 필름을 제조하고, 황산나트륨이 블렌드 필름에 미치는 특성을 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 재료

PVA는 동양제철화학에서 구입한 무게평균중합도가 1700이고, 비누화도가 99%인 것을 정제 없이 그대로 사용하였으며, 키토산은 (주) 태훈 바이오에서 생산하는 점도가 36 cps이고 탈아세틸화도(Degree of deacetylation)가 92%인 것을 구입하여 사용하였고, 그 외의 시약들인 아세트산(CH_3COOH), 황산나트륨(Na_2SO_4) 등은 DUCK SAN CHEMICAL CO., LTD.에서 구입한 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2 PVA/키토산 블렌드 필름의 제조

PVA를 90 °C에서 12시간동안 용해하여 PVA 수용액을 제조한 후 키토산과 2 wt%의 아세트산을 첨가하여 PVA/키토산 블렌드 용액을 제조하였다. 제조된 PVA/키토산 블렌드 용액은 필름형태로 casting한 후 10, 15, 20, 25, 30wt%의 황산나트륨(Na_2SO_4)수용액을 이용하여 고화시키고 증류수로 수세 처리한 후 50 °C에서 5시간 동안 진공하에서 건조하여 습식 필름을 제조하였다. 제조된 PVA/키토산 블렌드 필름의 두께는 30~70 μm 이었다. PVA와 키토산의 블렌드 비는 83.3/16.7 로 하였고 고형분은 11wt%의 수용액으로 정하였다.

2.3 측정

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

화학구조 분석 : 황산나트륨이 PVA와 키토산 블렌드의 화학구조에 미치는 영향을 분석하기 위하여 적외선 분광분석기(Infrared spectroscopy)(IFS-66V/S, Bruker Co., Germany)를 사용하였으며, 그 파장 범위는 $4000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 이며, 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 : 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 파단한 후 주사전자현미경(S-4200, Hitachi Co., Japan)을 사용하여 2000배의 배율로 20 kV의 가속전압을 가하면서 필름의 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Brookfield Viscometer

Table 1. Brookfield Viscometer of PVA/Chitosan blend solution

Solid contents (wt%)	Spindle No.	RPM	Toque (%)	cP
11	4	30	34.8	6,960

3.2 미세 구조적 특성

Figure 1은 PVA/키토산 블렌드 필름의 SEM photograph이다.

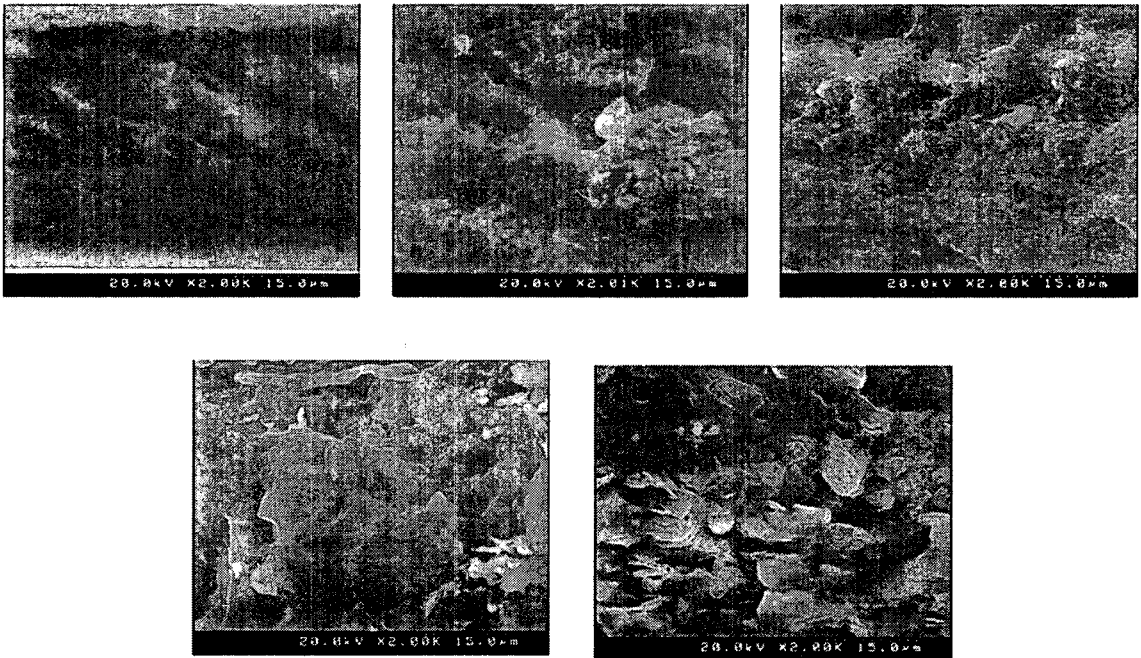


Fig. 1. SEM photographs of cross-sections of PVA/chitosan blend films.

4. 감사의 글

본 연구는 2003년도부터 한국산업기술재단(KOTEF)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사드립니다.

참고문헌

1. R. A. A. Muzzarelli, Chitin, Pergamon Press, Oxford, 1977.
2. J. Rhoades, and S. Roller, *Appl. and Envir. Microbiology*, **66**, 80 (2000).
3. S. Salmon, and S. M. Hudson, *Rew. Macromol. Chem. Phys.*, **37**, 199 (1997).
4. R. A. A. Muzzarelli, C. Jeuniaux, and G. W. Gooday, Chitin in Nature and Technology Plenum Press, New York, 1986.
5. C. Peniche, C. Elvira, and J. S. Roman, *Polymer*, **39**, 6549 (1998).
6. J. Xu, S. P. McCarthy, and R. A. Gross, *Macromolecules*, **29**, 3436 (1996).
7. K. S. Dinesh, and R. R. Alok, *Macromol. Chem. Phys.*, **40**, 69 (2000).
8. I. Sakurada, Polyvinyl Alcohol Fibers, Marcel Dekker, New York, 1985.
9. C. A. Finch, Polyvinyl Alcohol : Development, John Wiley & Sons, New York, 1992.
10. C. M. Hassan, and N. A. Peppas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 2075 (2000).
11. Y. Azuma, N. Yoshie, M. Sakurai, and Y. Inoue, *Polymer*, **33**, 4763 (1992).
12. M. Miya, S. Yoshikawa, R. Iwamoto, and S. Mima, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 645 (1983)