

폴리(비닐 알코올)과 *N*-(2-하이드록시)프로필-3-트리메틸 키토산 클로라이드 블렌드의 제조와 특성 분석

김영호[†] · 최재원 · 이은영
숭실대학교 공과대학 섬유공학부
(2003년 4월 7일 접수, 2003년 7월 30일 채택)

Preparation and Characterization of the Blends of Poly(vinyl alcohol) and *N*-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium Chitosan Chloride

Young Ho Kim[†], Jae Won Choi, and Eun Young Lee
School of Textiles, Soongsil University, 1-1 Sangdo-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-743, Korea
[†]e-mail : ssyhhkim@ssu.ac.kr
(Received April 7, 2003; accepted July 30, 2003)

초록 : 수용성 고분자인 폴리(비닐 알코올) (PVA)과 키토산에 제 4급 암모늄염을 도입하여 합성한 수용성 키토산 유도체인 *N*-(2-하이드록시)프로필-3-트리메틸 키토산 클로라이드 (HTCC)를 수용액 상태로 하여 용액 블렌딩하고 이를 캐스팅하여 PVA/HTCC 블렌드 필름을 제조한 후 두 고분자 사이의 혼화성과 블렌드 필름의 특성을 FT-IR, DSC, DMA 및 TGA를 사용하여 검토하였다. HTCC 함량을 50%까지 변화시킨 본 연구의 혼합 범위에서 블렌드 필름들은 모두 투명한 상태를 나타내었으며, T_g 와 T_m 이 하나로 나타나 두 고분자 사이에 혼화성이 있음을 확인하였다. 또, HTCC의 우수한 항미생물성 때문에 HTCC가 1%만 포함되더라도 블렌드 필름은 우수한 항미생물성을 나타내었다.

ABSTRACT : Poly(vinyl alcohol) (PVA) and *N*-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium chitosan chloride (HTCC), a water soluble chitosan derivative synthesized by the reaction of quaternary ammonium compound with chitosan, were blended using water as a solvent and the PVA/HTCC blend films with various compositions were prepared by solution casting method. The miscibility between the two polymers and the thermal properties of the blend films were investigated using FT-IR, DSC, DMA, and TGA. Single glass transition temperatures and single melting temperatures of the blend films along with the strong and clear film state for the whole composition of blending ratios suggest the miscibility between PVA and HTCC. The PVA/HTCC blend films with HTCC content of 1% and greater showed excellent antimicrobial activity.

Keywords : poly(vinyl alcohol), *N*-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium chitosan chloride, blends, miscibility, antimicrobial activity.

1. 서론

폴리(비닐 알코올) (PVA)은 폴리(비닐 아세테이트)의 비누화에 의해서 제조되는 수용성 고분자로, 우수한 내용제성과 내유성을 가지며 특히 PVA 섬유와 막은 높은 인장 강도와 인장 탄성을 및 내마모성 갖는다. 뿐만 아니라 다른 고분자와 비교하여 매우 높은 내알칼리성과 내산소 차단성, 생분해성을 보인다. PVA 섬유는 물에 비교적 잘 녹는 특성 때문에 초기에는 의류용 목적의 외과용 수술봉합사로 사용되었으며, 이후 물에 대한 저항성을 개선

시켜 의류용으로 사용되었다. 최근에는 PVA 분자쇄의 우수한 선형성과 수소결합에 의한 고결정성 때문에 고강도, 고탄성을 섬유를 제조하여 산업용 섬유로 널리 사용되고 있다.

이러한 뛰어난 특성 때문에 PVA와 다른 고분자와의 블렌드에 대해서도 많은 연구가 이루어지고 있는데, 주로 천연 고분자인 셀룰로오스, 피브로인, 키틴 또는 키토산과의 블렌드에 관한 연구가 많이 보고되고 있다. 그중에서 키토산과의 블렌드계에 대해서도 여러가지 연구 결과가 보고되어 있다.¹⁻⁷ 예를 들어 Zheng 등은¹ 키토산/PVA 블

렌드 섬유를 제조하고 두 고분자간의 분자간 상호작용을 연구하였으며, Kim 등은² 키토산/PVA 블렌드를 이용한 투과막에 대해서 연구하였다. Miya 등은³ 공용매로 아세트산을 사용하여 투명하고 균일한 키토산/PVA 블렌드 필름을 얻었으며, 블렌드 필름의 인장 강도와 같은 기계적 성질이 증가한다고 보고하였는데 이는 PVA와 키토산 분자 사이의 상호작용이 두 고분자의 혼화성을 증가시켜 주기 때문이다. 이같이 키토산/PVA 블렌드는 키토산의 단점인 단단하고 깨지기 쉬운 성질을 보완하여 기계적 성질을 향상시킬 수 있으며, 키토산의 하이드록시기나 아민기와 PVA의 하이드록시기가 수소결합을 하여 우수한 혼화성을 나타내기 때문에 블렌드 투과막이나 블렌드 섬유에 널리 응용될 수 있다.

한편 *N*-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium chitosan chloride (HTCC)는 키토산에 제4급 암모늄염을 갖는 glycidyltrimethylammonium chloride (GTMAC)를 반응시켜 합성한 키토산 유도체로 키토산의 아민기가 제 4급 암모늄염기로 치환되어 있으며 수용성이고 키토산보다 매우 우수한 항미생물성을 나타낸다.⁸ 저자들은 HTCC를 합성하여 poly(acrylonitrile) (PAN)과 블렌딩시킨 섬유를 제조하고 HTCC와 PAN 사이에 혼화성이 있음을 보고한 바 있다.⁹ 그러나 아직까지 PVA와 HTCC 사이의 혼화성에 관한 보고는 없는 실정이다. 지금까지 발표된 연구결과들을 보면 PVA와 키토산 사이에 우수한 혼화성이 존재하고 있기 때문에 키토산 유도체인 HTCC와 PVA 사이에도 혼화성이 있을 가능성이 있다. HTCC는 수용성 키토산 유도체이기 때문에 물에 녹는 고분자와 수용액 상태에서 서로 혼합하면 용액 블렌딩이 가능할 것으로 생각되어진다. PVA와 블렌딩하는데 물을 혼합용매로 사용하면 유기용매를 사용해야 하는 다른 블렌드계보다 많은 이점이 있다.

키토산은 생분해성과 우수한 생체적합성을 나타내는데 HTCC는 이러한 특성뿐만 아니라 매우 우수한 항미생물성을 나타내기 때문에⁸ PVA/HTCC 블렌드물에서도 이런 특성이 나타날 것으로 기대된다. 이러한 사실들을 확인하기 위하여 본 연구에서는 PVA와 HTCC를 물을 공용매로 하여 용액상태에서 블렌딩하고, 이들 용액을 사용하여 PVA/HTCC 필름을 제조한 후 여러 가지 분석을 통하여 두 고분자간의 혼화성을 연구하였다. 또 HTCC의 함량이 변함에 따라 PVA/HTCC 블렌드 필름의 항미생물성이 어떻게 변하는가에 대해서도 검토하였다.

2. 실험

시료 및 시약. PVA는 분자량 89000~98000의 99% 가

수분해된 것 (Aldrich사)을 사용하였다. HTCC 합성에 사용한 GTMAC는 특급시약 (Fluka사)을, 촉매로는 $Zn(BF_4)_2$ 수용액 (Aldrich사)을 사용하였으며, 분석용 및 기타 시약은 모두 1급 이상의 시약을 사용하였다.

키토산의 정제. 키토산은 금호화성(주)에서 제조된 것을 다음과 같이 정제하여 사용하였다. 키토산을 5% 아세트산 수용액에 2% (w/w) 농도로 하여 용해시킨 후 불순물이나 수불용성 젤상 성분을 여과하여 제거하고, 이 용액을 4% 수산화나트륨 수용액으로 중화하면서 침전시켰다. 침전물을 여과한 후 증류수로 중성이 될 때까지 수회 수세하고, 다시 메탄올로 3회 세정한 후 진공 건조시켰다. 이렇게 정제한 키토산은 염산을 사용한 습식법에¹⁰ 의해서 탈아세틸화도를 구하여 정확한 아민 함량을 계산하는데 사용하였는데, 본 연구에서 정제한 키토산의 탈아세틸화도는 87%였다. 0.2 M CH_3COOH /0.1 M CH_3COONa 혼합 용매계에서 측정된 키토산의 고유점도는 4.54 dL/g이었으며, Wang 등에¹¹ 의하여 제시된 값을 사용하여 Mark-Houwink 식에 의해 점도평균 분자량을 계산한 결과 약 29만이었다.

HTCC 합성. 물 400 mL에 정제된 키토산 10 g을 넣고 교반하면서 촉매로 $Zn(BF_4)_2$ 를 0.1% (w/v) 농도로 첨가한 뒤 GTMAC를 키토산 아민 당량의 8배로 투입하여 반응 온도 100 °C의 질소기류 하에서 20시간 동안 기계식 교반기로 교반하면서 반응을 진행하여 옅은 갈색의 투명하고 점성이 있는 반응물을 얻었다. 이 반응물을 아세톤/에탄올 혼합액 (v/v, 1/1)에 침전시켜 분말상의 침전물을 얻은 뒤 하루 이상 교반시켰다. 이후 이 침전물을 여과하여 다시 아세톤/에탄올 혼합액 (v/v, 1/1)에 부어 수회 수세하여 미반응 GTMAC를 제거하였고, 이를 여과하여 얻은 생성물을 soxhlet 장치에서 아세톤을 용매로 24시간 이상 동안 처리하여 미반응물을 완전히 제거시키고, 진공건조하여 분말상의 HTCC를 얻었다. 얻어진 HTCC에 대해서 개량 연소 플라스크법을¹² 사용하여 염소함량을 구하고 이들로부터 제 4급 암모늄염의 치환도를 구하였다.

PVA/HTCC 블렌드 필름의 제조. 물을 용매로 하여 각각 0.5% (w/v)의 HTCC와 PVA 수용액을 준비하고, PVA와 HTCC에 대하여 혼합비율을 각각 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5로 변화시켜 섞은 용액을 유리판 위에 캐스팅 하였다. 상온에서 4일 이상 건조한 뒤 다시 진공 건조하여 두께가 약 20 μm 정도인 필름을 얻었고, 이는 IR 측정용 시료로 사용하였다. 한편 HTCC와 PVA 수용액의 농도를 각각 5% (w/v)가 되도록 한 뒤 유리판 위에 캐스팅하여 두께가 약 200 μm 정도인 필름을 얻었고 이는 DMA 측정용 시료로 사용하였다. 블렌드물의 항미생물성을 평가하기 위한 시료는 5% (w/v) 용액을 사용하여 HTCC 함량

이 1%, 2%, 5%, 10%가 되도록 한 뒤 캐스팅하여 얻은 두께가 100 μm 정도인 필름을 사용하였다.

각종 분석. FT-IR 스펙트럼은 Bio-Red사 FTS3000를 사용하여 scan수 64, resolution 2 cm^{-1} 로 하여 얻었고, Seiko사 TG/DTA 6200을 사용하여 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 질소 기류하에서 열중량분석 (TGA)을 하였으며, Perkin-Elmer DSC-7을 사용하여 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 질소 기류하에서 DSC 분석을 하였다. 시료의 동적 기계적 특성을 분석하기 위하여 DMA (DMS 210, Seiko사)를 사용하여 tension mode로 시료길이 10 mm, 폭 5 mm, 길이 진폭 10 μm , 진동수 10 Hz의 측정 조건으로 20~230 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 측정하였다.

항미생물성 측정. PVA/HTCC 시료의 항미생물성을 알아보기 위하여 필름 밀착법을¹³ 이용하여 균감소율을 측정하였다. 이때 공시균은 *Staphylococcus aureus* (A.T.C.C. No. 6538)를 사용하였으며, 각 시료별로 5회 이상 측정하여 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 토론

HTCC의 합성 및 특성. 키토산에 제4급 암모늄 화합물인 GTMAC를 반응시켜 제 4급 암모늄기를 갖는 수용성 키토산 유도체인 HTCC를 합성하였다. 키토산은 물에 녹지 않기 때문에 HTCC를 합성하는 과정에서 키토산을 물에 넣은 뒤 수용성인 GTMAC와 반응시키면 불균일계 반응이 되어 반응이 매우 느리게 진행되며 높은 치환도를 얻기 위해서는 과량의 GTMAC가 필요하게 된다. HTCC를 합성한 선행 연구의⁸ 결과를 보면 반응온도가 높고 반응시간이 길어질수록 치환도가 증가하지만, 높은 온도에서 장시간 반응시키면 분자량이 저하된다. 얻어진 HTCC의 치환도가 0.67 이상이 되면 수용성으로 된다.

본 연구에서는 PVA와 블렌딩하기 위한 HTCC를 합성하였는데, 탈아세틸화도가 87%, 분자량이 29만인 정제된 키토산을 이용하여 GTMAC의 몰비를 키토산 아민당량의 8배로 하고 촉매로 $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ 를 0.1% (w/v) 사용하여 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 반응온도에서 20시간 동안 반응시켜 불용성분이 없고 물에 완전히 용해되는 충분히 높은 치환도를 갖는 HTCC를 합성하였다. 이 같은 반응 조건에서 얻은 HTCC는 개량 연소 플라스크법에 의하여 염소함량을 구하고 치환도를 계산한 결과 치환도가 1.03이었다. 따라서 이후에 사용한 HTCC는 키토산의 아민기가 모두 반응한 것이라고 할 수 있다.

본 연구에서 HTCC가 제대로 합성되었는지를 확인하기 위하여 출발 물질인 키토산 (탈아세틸화도 87%)과

HTCC (치환도 1.03)에 대해서 FT-IR 스펙트럼을 측정하여 Figure 1에 나타내었다. 키토산에서 나타나는 1597 cm^{-1} 부근의 1급 아민기에 의한 NH_2 scissoring에 의한 피크는 HTCC에서는 전혀 나타나지 않고 그 대신 1645 cm^{-1} 위치에서 2급 아민에 의한 피크 만이 나타나고 있다. 또 4급 암모늄염의 메틸기에 의한 1490 cm^{-1} 에서의 피크가 새로 생긴 것으로 보아 HTCC가 제대로 합성되었음을 알 수 있었다. 또한 키토산에 있는 아민기와 하이드록시기 중 GTMAC가 하이드록시기 보다는 아민기에 반응하였다는 것은 1급 아민기에 의한 피크 (1597 cm^{-1})가 HTCC에서는 전혀 나타나지 않고 있는 사실에서 확인할 수 있었다. 한편, 키토산에서도 나타나는 1650 cm^{-1} 위치의 2급 아민기 피크는 출발 물질인 키토산의 탈아세틸화도가 87%이기 때문에 완전히 탈아세틸화 되지 않고 존재하는 2급 아민기에 의한 것이다.

PVA/HTCC 블렌드 필름의 제조 및 IR 분석. PVA와 HTCC를 각각 수용액으로 만든 뒤 서로 다른 비율로 혼합한 용액은 어떤 침전도 생성하지 않았고, 육안으로 관찰하였을 때 맑고 투명한 상태를 나타내었다. 이들 혼합 용액을 한달 이상 동안 상온에서 밀봉된 상태로 방치한 경우에도 상분리 현상 없이 투명한 상태를 유지하였으며 걸로 볼 때 점성도의 변화도 거의 나타나지 않았다. 혼합용액을 유리판 위에 캐스팅하고 건조하여 얻은 PVA/HTCC 블렌드 필름 또한 육안으로 확인하였을 때 투명하였으며 상당한 강도를 나타내었다. 이러한 현상으로 보아 PVA와 HTCC의 경우 용액 상태에서 블렌딩이 가능하며, 고체 상태에서도 일단 혼합성이 있을 가능성이 있다는 것을 알 수 있었다.

Figure 2는 서로 다른 조성 비율을 갖는 PVA/HTCC 블렌드 필름들의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. PVA 필름에서는 2941, 1424, 1329, 1237, 1142, 1093, 850 cm^{-1} 에

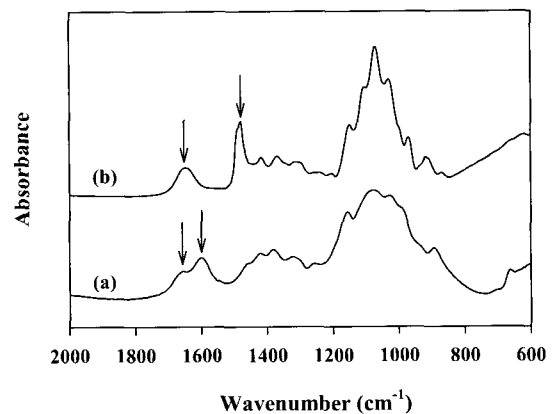


Figure 1. FT-IR spectra of (a) chitosan and (b) HTCC.

서 특성 피크들이 나타나는데, 2941 cm^{-1} 의 피크는 CH_2 의 비대칭 신축 운동, 1424 cm^{-1} 와 1329 cm^{-1} 의 피크는 CH-OH 의 scissoring 운동, 1237 cm^{-1} 은 C-H wagging 운동에 의한 피크이며, 1093 cm^{-1} 은 C-O 대칭 신축 운동에 기인한 피크이고, 마지막으로 850 cm^{-1} 의 피크는 C-C 대칭 신축 운동에 의한 피크이다.¹⁴ 또한 앞에서 설명한 것과 같이 HTCC에서는 키토산이 가지는 1급 아민기에 GTMAC가 치환되면서 나타난 2급 아민기에 의한 1645 cm^{-1} 부근의 피크와 제4급 암모늄염의 메틸기에 의한 1478 cm^{-1} 의 피크가 나타나고 있다.

PVA/HTCC 블렌드 필름의 피크를 보면 전체적으로 PVA와 HTCC의 특성 피크와 거의 같은 위치에서 크기만 다른 피크들이 나타나고 있지만, HTCC 함량이 작은 경우 2941 cm^{-1} 부근과 1424~850 cm^{-1} 사이에서 HTCC의 특성 피크가 잘 보여지지 않고 있다. 다만 2급 아민기에 의한 1645 cm^{-1} 부근의 피크가 HTCC의 함량이 증가하면서 점점 커지는 것을 볼 수 있으며, 1478 cm^{-1} 의 메틸기에 의한 피크는 PVA/HTCC의 조성 비율이 8/2부터 미세하게 나타나기 시작하고 있다. 또한 HTCC에 존재하던 1069 cm^{-1} 의 피크가 PVA와 블렌드 시 HTCC의 함량이 증가함에 따라 조성비율 7/3부터 조금씩 생겨나기 시작하여 5/5에서는 PVA의 특성 피크보다 오히려 더 큰 피크로 나타나고 있다.

이러한 현상은 단순히 블렌드물에 HTCC의 함량이 증가함에 따라 HTCC의 피크가 나타나는 것일 뿐, PVA와 HTCC 사이의 어떠한 상호작용을 나타내는 피크의 이동 또는 새로 생겨난 피크는 관찰할 수 없었다. 피크의 이동이나 생성이 두 고분자 사이의 상호작용을 나타내는 결과이기 때문에 이들을 자세히 확인하기 위하여 PVA의 스펙트럼과 HTCC의 스펙트럼을 합하여 블렌드

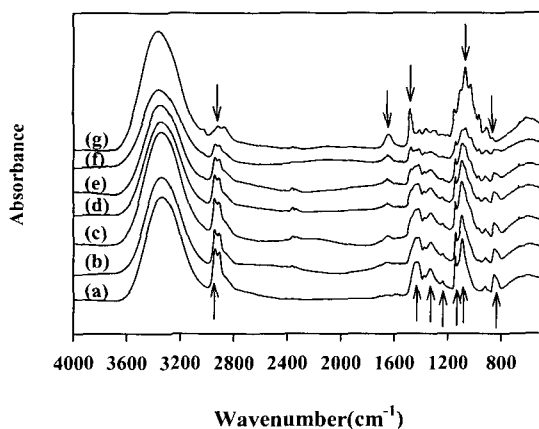


Figure 2. FT-IR spectra of PVA/HTCC blend films; (a) PVA, (b) 9/1, (c) 8/2, (d) 7/3, (e) 6/4, (f) 5/5, and (g) HTCC.

물의 스펙트럼과 비교하였으나 특별히 달라진 피크가 없었으며, 블렌드물의 스펙트럼에서 한 성분의 스펙트럼을 빼 차감 스펙트럼도 구하여 보았으나 나머지 성분의 스펙트럼과 차이를 구별할 수 없었다. 한편, Miya 등의³ 연구 결과에 의하면 키토산과 PVA의 블렌드 시 PVA의 함량이 증가함에 따라 키토산의 특성 피크가 사라지는데 이는 두 고분자의 블렌드 상태에서 PVA와 키토산 사이에 존재하는 분자간 상호작용이 키토산의 결정화를 방해하기 때문이며, PVA의 하이드록시기와 키토산의 아민기 간에 강한 수소결합이 존재하고 있어 우수한 혼화성을 보이며 이 수소결합으로 인하여 블렌드 고분자의 물리적인 성질도 증가된다. 그러나 본 연구에서는 위에 설명한 것과 같이 PVA와 HTCC 두 고분자 사이의 상호작용을 IR 분석으로 직접 확인할 수는 없었다.

열적 특성. 일반적으로 서로 다른 구조를 가지는 두 고분자의 블렌드계에서 두 고분자 사이에 혼화성이 없으면 서로 섞이지 않고 상분리가 일어나며, 혼화성이 있으면 상분리가 일어나지 않는다. 이러한 혼화성을 평가하는 몇 가지 방법이 있는데, 첫째는 두 고분자의 혼합필름을 만들어 그 필름의 투명도를 관찰하는 방법으로 제조된 필름이 투명하면 혼화성이 있을 것으로 판단할 수 있다. 두번째는 두 고분자의 유리 전이 온도 (T_g)를 측정하는 것으로 2개의 T_g 가 나타나면 혼화성이 없다는 것을 말해준다.

본 연구에서 얻은 PVA/HTCC 블렌드 필름은 조성에 관계없이 투명하였기 때문에 일단 두 고분자 사이에 혼화성이 있을 가능성이 있다. 따라서 T_g 를 측정함으로써 두 고분자 사이의 혼화성을 좀더 자세히 평가하기 위하여 블렌드물에 대해 DSC 분석을 실시하였다. 그러나 측정된 DSC 곡선에서 유리전이에 해당하는 피크를 관찰 수가 없었다. PVA의 T_g 는 잔류 수분 및 열처리 조건에 따라 영향을 받는데 본 연구에서 PVA/HTCC 블렌드 필름의 제조과정에서 이미 어느 정도의 결정이 생성되어 DSC로 측정시 T_g 가 나타나지 않은 것으로 생각되었다. PVA 만을 시료로 하여 제조한 필름을 DSC에서 용융시킨 후 급랭하고, 다시 승온시키면서 얻은 PVA의 T_g 는 73 $^{\circ}\text{C}$ 였다. 그런데 HTCC는 용융되기 전에 분해가 먼저 일어나기 때문에 HTCC가 포함된 블렌드 시료를 용융시킨 후 급랭시킬 수 없어서 비결정성 시료를 얻기가 곤란하였고, DSC에서 블렌드물의 T_g 를 구할 수 없었다.

한편, 서로 다른 조성을 갖는 PVA/HTCC 블렌드 필름의 용융 온도 (T_m)를 알아보기 위하여 측정한 DSC 승온 곡선을 나타낸 것이 Figure 3이다. 먼저 순수 PVA 필름의 T_m 은 227 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 상대적으로 크고 날카로운 흡열 피크로 나타나고 있다. 그러나 블렌드물에서 HTCC

함량이 증가함에 따라 점차 흡열 피이크의 모양이 넓어지면서 T_m 이 감소하는 현상을 볼 수 있다. HTCC는 용융되지 못하기 때문에 이 피이크는 PVA의 용융에 해당한다. Figure 3으로부터 블렌드물의 T_m 을 구하여 조성비에 대해서 나타낸 Figure 4를 보면 HTCC의 함량 증가에 따라서 PVA의 용융 온도가 거의 직선적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 혼화성이 있는 고분자계에서 다른 고분자가 혼합되어짐에 따라 결정이 생성되기 어려워지고, 또 상대적으로 해당 고분자의 양이 작아짐에 따라 나타나는 일반적인 현상이라고 볼 수 있으며, PVA와 HTCC가 서로 혼합 가능하다는 간접적인 증거로 볼 수 있다.

Figure 5는 DSC 곡선에서 구한 용융열의 변화를 HTCC 혼합 비율에 대해 플롯한 결과이다. HTCC의 함량이 증

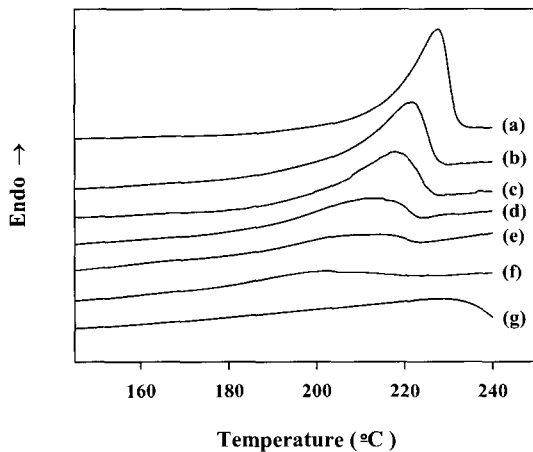


Figure 3. DSC thermograms of PVA/HTCC blend films; (a) PVA, (b) 9/1, (c) 8/2, (d) 7/3, (e) 6/4, (f) 5/5, and (g) HTCC.

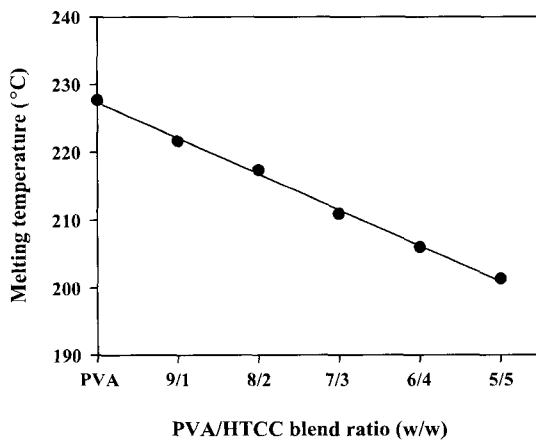


Figure 4. Melting temperature depression of PVA/HTCC blend films as a function of blend ratio.

가함에 따라 PVA/HTCC 블렌드물에 있는 PVA 결정의 용융열이 감소하는 현상을 나타내고 있다. 그런데 DSC에서 나타나는 용융 피이크는 전체 시료 1 g에 대한 것이기 때문에 PVA/HTCC 블렌드물에서 HTCC 함량이 많아짐에 따라 PVA의 양이 작아져서 피이크가 작게 나타날 수도 있다. 이러한 점을 고려하여 각 시료에 대한 용융열을 PVA의 함량으로 나누어 PVA 1 g에 대해서 보정한 용융열을 Figure 5에 같이 나타내었다. 이를 보면 보정한 용융열인 경우에도 HTCC 함량이 증가함에 따라 감소하며 특히 HTCC가 20% 이상 포함된 시료부터 급격히 감소하고 있다. 이러한 감소 현상은 HTCC가 PVA의 결정 생성에 큰 영향을 미쳤다는 것을 의미하며, 두 고분자 사이에 혼화성이 있음을 보여주는 또다른 간접적인 증거이다. 만일 PVA와 HTCC가 혼화성이 전혀 없는 계라고 하면 PVA는 HTCC에 관계없이 결정을 형성하면서 단지 결정의 양이 작아지기 때문에 용융 피이크의 크기가 작아질 뿐 거의 일정한 T_m 를 나타내야 하며, 블렌드물에 있는 PVA 양을 고려하여 보정한 T_m HTCC 함량과 관계없이 비슷한 값을 나타내야 하기 때문이다.

동적 점탄성 거동. DSC로 구하지 못한 시료들의 T_g 를 측정하고 또 열기계적 특성을 알아보기 위하여 동적 점탄성 거동을 측정하였다. 조성비가 다른 PVA/HTCC 블렌드 필름과 PVA 및 HTCC를 DMA로 분석하여 얻은 $\tan \delta$ 의 결과를 Figure 6에 나타내었다. 일반적으로 순수 PVA인 경우 DMA에서의 전이 피이크는 낮은 온도 순으로 부터 $\beta_a, \alpha_a, \beta_c$ 그리고 α_c 의 4개가 나타난다고 보고되고 있다. β_a 와 α_a 는 비결정 영역에 기인한 피이크인데, β_a 는 얼어붙은 유리 영역에서의 국부적인 미세한 진동에 의하여 생겨나는 피이크이며, α_a 는 비결정 영역에서 주 사

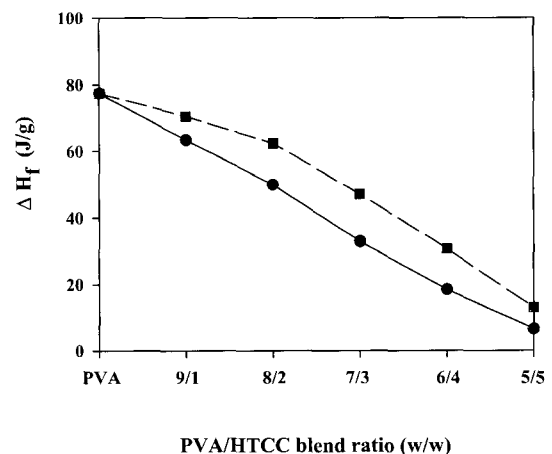


Figure 5. Changes in the heat of fusion of PVA/HTCC blend films as a function of blend ratio. Dashed line indicates the adjusted heat of fusion of PVA part in the blends.

슬의 micro-Brownian 운동에 의하여 나타나며 일반적으로 이 영역의 피이크를 T_g 라고 부른다. 그리고 β_c 는 PVA의 결정 영역에서의 완화 피이크이며, 마지막으로 α_c 는 결정 영역의 용융에 기인하여 나타나는 피이크이다.^{15,16}

Figure 6을 보면 PVA의 경우 75 °C와 120 °C 및 190 °C 부근에서 피이크가 나타나고 있다. 이중에서 75 °C에서 나타나는 피이크가 유리전이인 α_a 에 해당하는 피이크이고 120 °C의 피이크가 β_c , 190 °C 부근의 피이크가 α_c 로 판단된다. 본 연구에서는 20 °C부터 측정하였기 때문에 보통 -50 °C 부근에서 나타나는 β_a 는 보이지 않았다. 한편, HTCC인 경우 46 °C에서 T_g 피이크가 나타나고 있다. PVA와 HTCC 블렌드 시료인 경우 모두 PVA의 α_a 와 HTCC의 피이크 중간 위치에 하나의 피이크가 나타나고 있으며, 이 피이크는 HTCC 함량이 증가함에 따라 낮은 온도로 이동하면서 피이크의 폭 모양이 넓어지고 크기가 감소하고 있다. PVA에 비해 HTCC의 피이크 온도가 낮기 때문에 블렌드의 피이크는 낮은 온도로 이동하고 있는데, 이 피이크 온도를 T_g 라고 할 수 있다. 이같이 블렌드 필름의 $\tan \delta$ 곡선에서 T_g 에 해당하는 피이크가 단일 피이크로 나타나는 것은 PVA와 HTCC 사이에 혼화성이 존재한다는 것을 증명하는 것이라고 할 수 있다. 한편, PVA의 경우 120 °C 부근에서 나타났던 결정 영역의 완화에 의한 β_c 피이크는 HTCC가 블렌딩됨에 따라 점차 고온으로 이동하고 있다. 또한 동시에 이 보다 높은 온도에서 HTCC에 기인된 것으로 보이는 새로운 피이크가 나타나고 있으나 이러한 거동을 나타내는 원인에 대해서는 앞으로 좀더 자세한 연구가 필요하다고 생각된다.

DMA 분석에서 T_g 는 $\tan \delta$ 곡선의 피이크 값으로 나타내기도 하지만 E'' 곡선의 피이크 온도로 나타낼 수도 있

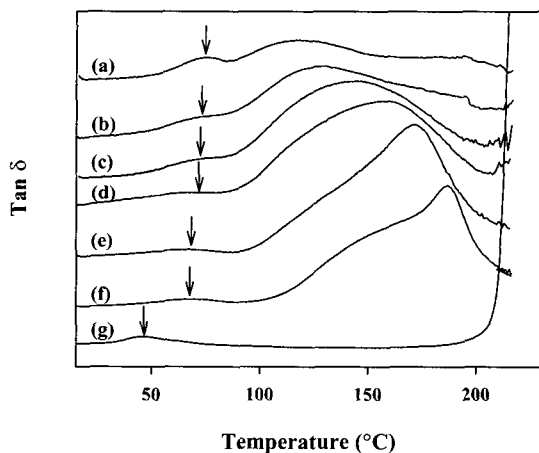


Figure 6. Temperature dependence of $\tan \delta$ for PVA/HTCC blend films; (a) PVA, (b) 9/1, (c) 8/2, (d) 7/3, (e) 6/4, (f) 5/5, and (g) HTCC.

다. Figure 7은 블렌드 시료들의 E'' 곡선의 변화를 나타낸 것들이다. HTCC 함량이 많아짐에 따라 E'' 곡선의 피이크가 점차 넓어지기는 하지만 값이 가장 큰 온도를 찾을 수 있으며 이 온도가 점차 감소함을 볼 수 있다. HTCC인 경우 E'' 곡선에서 정확한 피이크 위치를 찾기 힘들었다. 이들 Figure 6과 7의 곡선들에서 구한 T_g 의 변화를 HTCC 함량에 대해서 나타낸 것이 Figure 8이다. E'' 피이크 온도로 구한 T_g 와 $\tan \delta$ 피이크 온도로 구한 T_g 사이에 차이가 있기는 하지만, 전체적으로 HTCC 함량에 따라 T_g 가 일정한 경향으로 감소하고 있음을 알 수 있다.

한편, Figure 6의 PVA $\tan \delta$ 곡선에서 120 °C 부근에서 나타났던 β_c 피이크는 블렌드물에서 HTCC 함량이 증가함에 따라 점차 고온으로 이동하면서 피이크의 모양이 날카로워지고 $\tan \delta$ 의 값도 커지고 있으며, 이 피이크는 HTCC에서는 전혀 나타나지 않는다. 이 피이크가 PVA 결정 영역의 완화에 기인한다고 볼 때 블렌드물에서 PVA의

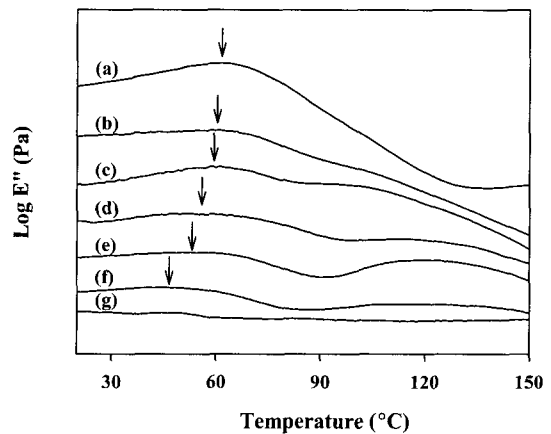


Figure 7. Loss modulus curves of PVA/HTCC blend films; (a) PVA, (b) 9/1, (c) 8/2, (d) 7/3, (e) 6/4, (f) 5/5, and (g) HTCC.

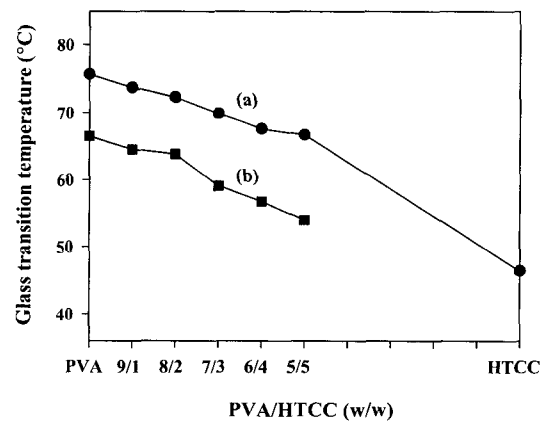


Figure 8. Changes in the glass transition temperature of PVA/HTCC blend films obtained from (a) $\tan \delta$ and (b) E'' curves.

결정 영역이 완화되는 온도가 HTCC에 영향을 받아 점차 높아지면서 완화시 소모되는 에너지가 커져 $\tan \delta$ 피크가 커지는 것으로 생각할 수 있다. DSC 결과 (Figure 3)에 의하면 HTCC의 함량이 증가함에 따라 PVA의 T_m 이 점차 감소하여 5/5인 경우 T_m 이 200 °C 정도로 낮아지면서 피크의 크기도 감소하였다. 따라서 HTCC가 많이 존재함에 따라 PVA는 불완전한 결정을 생성한다고 볼 수 있는데, DMA 분석 결과에 의하면 결정의 완화 온도는 오히려 증가하고 있다. HTCC가 존재하여 PVA의 결정 생성은 억제하지만 만들어진 결정은 HTCC의 영향으로 움직임이 둔화되었으리라 추측되지만 정확한 사실은 현재로서는 알 수 없다. 또 5/5 시료인 경우 140~150 °C 부근에 shoulder 모양의 새로운 피크가 나타났으나 이 피크가 무엇에 기인하는지도 알 수 없다. 키토산과 같은 천연 고분자인 경우 일반 합성고분자와는 동적 점탄성 거동이 상이하고, 필름으로 제조할 때 사용한 용매에 따라 $\tan \delta$ 곡선이 완전히 달라진다는 점 등을 고려할 때 PVA/HTCC 블렌드물에서 HTCC가 PVA의 결정 형성과 결정의 완화에 미치는 영향 등에 대해서 앞으로 좀더 자세한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

열분해 거동. PVA/HTCC 블렌드 필름의 열안정성을 알아보기 위하여 열중량분석 곡선을 구하여 Figure 9에 나타내었다. 이를 보면 HTCC는 240 °C 부근에서 초기 분해를 시작하여 260 °C 부근에서 최대 분해속도를 보이고 있는 반면, PVA는 260 °C 부근에서 초기분해를 시작하여 280 °C 부근에서 최대 분해속도를 보인 후 약간의 다단 분해 현상을 보이고 있다. PVA/HTCC 블렌드 필름의 경우 HTCC의 열적 안정성이 PVA에 비하여 낮기 때문에 HTCC의 조성비율이 증가할수록 블렌드 필름의 최대 분해온도가 점차 낮은 온도로 이동한다. 다만 HTCC 함량이 10%인 경우 초기 분해온도가 PVA보다 약간 높게 나타났다. 이러한 현상은 PVA와 다른 고분자와의 블렌드계에서도 나타나는 것이다. 즉, Aoi 등은⁴ PVA와 polysarcosine (PSA)의 블렌드에서 두 고분자의 상호작용에 의하여 PSA가 10% 블렌드된 경우 순수 PVA보다 열안정성이 증가한다고 보고하고 있다. 따라서 PVA/HTCC 블렌드인 경우 비록 IR 분석에서는 특별한 상호작용을 발견하지는 못하였지만 이들 두 고분자 사이에 어떤 상호작용이 있는 것으로 추측할 수 있다.

항미생물성. 일반적으로 제 4급 암모늄염을 가지는 화합물은 항미생물성을 나타내는 경우가 많은데, HTCC도 제4급 암모늄염을 갖는 키토산 유도체로 키토산보다 훨씬 우수한 항미생물성을 나타낸다. 이러한 우수한 항미생물성은 키토산 자체가 가지고 있는 항미생물성과 제 4급 암모늄염에 의한 항미생물성의 상승 효과에 의한

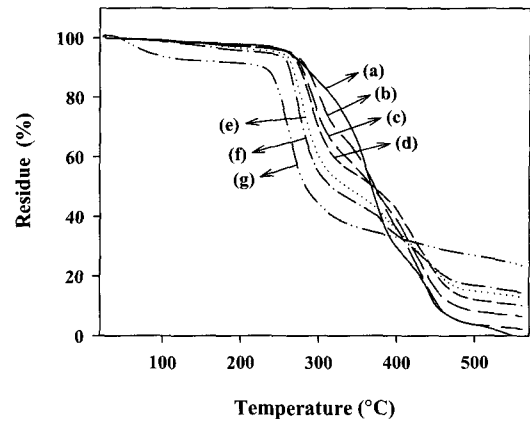


Figure 9. TGA thermograms of PVA/HTCC blend films; (a) PVA, (b) 9/1, (c) 8/2, (d) 7/3, (e) 6/4, (f) 5/5, and (g) HTCC.

Table 1. Effect of HTCC Content on Antimicrobial Activity of PVA/HTCC Blend Films

HTCC content in the blend film (%)	0 (PVA)	1	2	5	10
bacteria reduction (%)	<10	>99.99	>99.99	>99.99	>99.99

것이라고 보고되고 있다.⁸ HTCC가 갖는 우수한 항미생물성을 고려할 때 소량의 HTCC를 혼합하더라도 충분히 항미생물성이 있을 것으로 예상되었기 때문에 본 연구에서는 PVA에 대하여 HTCC의 함량을 1%, 2%, 5%, 10%로 소량 첨가한 블렌드 필름에 대해서 항미생물성을 평가하고, HTCC 함량에 따른 균감소를 변화를 Table 1에 나타내었다. 이를 보면 HTCC가 1% 이상 포함된 모든 시료에서 거의 100%의 균감소를 나타내 우수한 항미생물성을 갖는다는 것을 알 수 있다. PVA에 소량의 HTCC를 블렌딩하더라도 우수한 항미생물성을 부여할 수 있기 때문에 PVA의 섬유 제조시 이를 이용하면 항미생물성 PVA 섬유를 제조할 수 있을 것으로 기대된다. 특히 이러한 블렌딩에 의한 방법은 PVA 고분자에 항미생물성을 가지는 물질을 직접 혼합하는 방법이기 때문에 후처리가 아니라 섬유제조 단계에서 항미생물성을 부여할 수 있다는 장점이 있다.

4. 결론

대표적 수용성 고분자인 PVA와 수용성 키토산 유도체이면서 우수한 항미생물성을 갖는 HTCC를 여러가지 비율로 용액 블렌딩하여 필름으로 제조한 후 여러가지 특성을 분석하여 다음과 같은 결론들을 얻었다.

PVA/HTCC 블렌드 필름은 강도가 있는 투명한 상태를 나타내었으나, FT-IR 스펙트럼 분석에서 두 고분자의

특별한 분자간 상호작용을 나타내는 피이크의 이동이나 변화된 피이크는 찾아볼 수 없었다. HTCC의 함량이 증가함에 따라 블렌드에 있는 PVA의 T_m 이 감소하였다. DMA 분석결과 실험에 사용한 전 조성 범위에서 하나의 T_g 가 나타났으며, HTCC의 함량이 증가함에 따라 T_g 가 감소하는 경향을 나타내어 PVA와 HTCC 두 고분자 사이에 혼화성이 있음을 알 수 있었다. HTCC의 함량이 증가할수록 블렌드 필름의 열분해 온도는 감소하였으며, 블렌드 필름에 HTCC가 1%만 포함되어도 매우 우수한 항미생물성을 나타내었다.

References

1. H. Zheng, Y. Du, J. Yu, R. Huang, and L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2558 (2001).
2. J. H. Kim, J. Y. Kim, Y. M. Lee, and K. Y. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1711 (1992).
3. M. Miya, R. Iwamoto, and S. Mima, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1149 (1984).
4. K. Aoi, R. Nakamura, and M. Okada, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1059 (2000).
5. M. Tsukada, G. Freddi, and J. S. Crighton, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **32**, 243 (1994).
6. B. Schartel, J. Wendling, and J. H. Wendorff, *Macromolecules*, **29**, 1521 (1996).
7. K. R. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **26**, 792 (2002).
8. Y. H. Kim, H. M. Choi, and J. H. Yoon, *Textile Res. J.*, **68**, 428 (1998).
9. C. W. Nam, Y. H. Kim, and S. W. Ko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1620 (2001).
10. A. H. Kawade and H. Y. Kihune, Japanese Patent 2-307915 (1990).
11. W. Wang, S. Bo, S. Li, and W. Qin, *Int. J. Biol. Macromol.*, **13**, 281 (1991).
12. G. J. Shugar and J. T. Ballinger, "Chemical Technicians' Ready Reference Handbook", McGraw-Hill Inc., p 299, 1990.
13. FITI Testing and Research Institute, "Film-sticking Method (FC-TM-20)", FITI, Korea, 2001.
14. R. Tubbs and T. K. Wu, "Polyvinyl Alcohol, Properties and Applications", C. A. Finch, Editor, Wiley, London, 1973.
15. R. Fukae, T. Yamamoto, H. Masago, N. Kawatsuki, O. Sangen, and M. Kamachi, *Sen-i Gakkaishi*, **53**, 195 (1997).
16. O. A. C. Monteiro Jr. and C. Airoidi, *Int. J. Biol. Macromol.*, **26**, 119 (1999).