

천연 염료에 의한 폴리(비닐 알코올)의 가교 특성

김관훈 · 김효갑 · 강호종[†]

광에너지 소재연구센터, 단국대학교 고분자시스템공학과
(2010년 9월 20일 접수, 2010년 10월 18일 수정, 2010년 10월 19일 채택)

The Crosslinking Characteristic of Poly(vinyl alcohol) by Natural Dye

Gwanhoon Kim, Hyogap Kim, and Ho-Jong Kang[†]

Center for Photofunctional Energy Materials, Department of Polymer Science and Engineering,
Dankook University, #126 Jukjeon-dong Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received September 20, 2010; Revised October 18, 2010; Accepted October 19, 2010)

초록: 폴리(비닐 알코올) (PVA)의 수분 팽윤성 조절을 위하여 천연 색소 가교제로 PVA를 가교한 후, 이들의 물성을 화학 가교된 PVA와 함께 비교하였다. 천연 가교제로 사용된 안토시아닌 그리고 크로신에 함유된 하이드록시기는 NaCl 촉매 하에서 PVA의 하이드록시기와 수소 결합하여 PVA를 물리적으로 가교시킴을 알 수 있었다. 화학 가교제인 Polycup 172에 의하여 가교된 PVA와 비교하여 수분 팽윤성이 현저히 감소하며 또한 가교에 의한 결정화도가 감소함을 확인하였다. 천연 가교제로 가교된 PVA는 화학 가교된 PVA에 비하여 상대적으로 열안정성이 떨어지나 함유된 다당류에도 불구하고 순수 PVA보다는 높은 열안정성을 가짐을 알 수 있었다.

Abstract: The physical properties of crosslinked poly (vinyl alcohol) (PVA) by natural dyes as crosslinking agents were investigated and a comparison was made with chemically crosslinked PVA by Polycup 172. It was found that natural anthocyanin and crocin made possible to crosslink PVA physically through the hydrogen bonding of OH in both PVA and natural dyes in the present with NaCl as a catalyst. The water swellability dramatically decreased and the physical crosslinking led to decreasing of crystallinity of PVA. The lowering of thermal stability was noticed in the physically crosslinked PVA compared to chemically crosslinked PVA due to its lower crosslink density. However even natural dyes have polysaccharides in their chain, their thermal stability was higher than uncrosslinked PVA.

Keywords: poly (vinyl alcohol), natural crosslinking agent, anthocyanin, crocin, swellability.

서 론

폴리(비닐 알코올) (PVA)은 무독성 고분자로서 다양한 바이오^{1,2} 그리고 멤브레인^{3,4} 소재로 그 응용성이 매우 다양하다. 이러한 응용성은 PVA가 갖고 있는 하이드록시기에 기인되며 이들은 PVA 수용해성, 열적특성, 결정화도와 같은 물성에⁵ 커다란 영향을 미친다.

PVA의 수용성은 PVA의 비누화 정도와 가교에 의하여 영향을 받는다.^{6,7} 일반적으로 비누화 정도가 높은 PVA 경우 수용해성이 떨어지는 반면 비누화 정도가 낮은 PVA는 수용해성이 증가되는 특성을 갖는다. PVA의 수용해성을 조절하는 또 다른 방법으로 다양한 방법에 의하여 PVA를 가교시키는 것이다. PVA의 가교는 감마 레이 혹은 UV에 의한 광가교, boric acid, dialdehydes, glutaraldehyde, thermosetting resin, salts of multi-valent anions, Polycup 172, epichlorohydrin 등에 의한 화학적 가교⁸⁻¹² 등에 의하여 이루어질 수 있다. 하지만 이

러한 화학가교에 사용되는 가교제 대부분이 화학물질이고 화학반응에 의하여 가교가 진행됨에 따라 무독성 고분자로서의 바이오, 식품 포장재 그리고 멤브레인 소재 등에 사용되는 PVA의 우수한 고유 특성인 무독성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

안토시아닌(anthocyanin), 프로보놀(flavonol) 그리고 크로신(crocin) 등은 식물에서 추출되는 천연 색소로서 식품용 첨가제로 많이 사용된다.¹³⁻¹⁶ 특히 안토시아닌은 pH에 의하여 그 구조가 변하는 특성을 가지고 있어 pH를 감지하는 천연 pH 인지제로서¹⁷ 사용되기도 한다. 이러한 천연색소는 인체에 무해하며 아울러 PVA와 같이 다량의 하이드록시기를 가지고 있어 적절한 반응 조건에 의하여 PVA와 수소 결합하여 물리적 가교가 가능함에 따라 무독성 가교제로서 사용 가능성이 있다.

본 연구에서는 천연색소인 방향족 구조를 갖는 안토시아닌과 지방족 구조를 갖는 크로신을 이용하여 가교 PVA를 제조하고 이들의 수분 팽윤 특성, 열적 특성, 열안정성, 기계적 특성 및 광학 특성을 확인하고 이를 가장 일반적인 화학가교제인 Polycup 172으로 가교시킨

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dku.edu

PVA와 비교하여 천연색소의 무독성 가교제로서의 적용 가능성을 확인하고자 하였다.

실 험

재료. 본 실험에서는 분자량이 1700인 DC Chemical Co.의 폴리(비닐 알코올)을 사용하였으며 천연색소인 안토시아닌은 A-one Caf.에서 크로신은 이든타운에서 공급받아 사용하였으며 이들의 분자량은 각각 255와 998이었다.

가교 PVA 제조. 가교 PVA의 제조는 반응기에 PVA 16.8 g과 증류수 50 mL를 90 °C에서 10분 동안 교반한 후 NaCl을 0.01 mol 첨가하여 10분 동안 계속해서 교반을 하였다. 안토시아닌 혹은 크로신을 30 wt% 첨가한 후 반응기 온도를 80 °C에서 6시간 동안 교반하였다.

PVA에 30 wt%의 안토시아닌과 크로신을 각각 첨가하는 경우 이들에 포함된 하이드록시기의 비는 1:1.2였다. 얻어진 PVA 혼합용액을 PVA에 poor solvent인 과량의 acetone에 precipitation시켜 감압 하에 유리 필터로 걸러낸 후 증류수 300 mL에 다시 걸러내어 안토시아닌으로 가교된 PVA(X-PVA/A) 혹은 크로신으로 가교된 PVA(X-PVA /C)를 얻고 이를 70 °C에서 증류수에 녹여 같은 방법으로 필터링을 2회 반복하여 미반응 천연색소를 완전히 제거하였다. 얻어진 가교 PVA 수용액을 용액 캐스팅하여 각각 7개의 두께가 0.1 mm인 필름을 제조하여 분석용 시편으로 사용하였다.

천연가교 PVA와 물성을 상대 비교하기 위하여 화학 가교제인 Hercules사의 Polycup 172을 사용하여 화학 가교 PVA(Polycup-PVA)을 제조하였다. 반응 방법은 천연고분자와 동일하며 단, 가교제의 함량을 PVA의 10 wt%로 하여 가교 필름을 제조하였다.

물성 분석. 얻어진 가교 PVA의 분석을 위하여 200 MHz Varian Gemini 2000 ¹H NMR을 사용하여 PVA, 안토시아닌, 크로신의 H의 chemical shift의 변화를 확인하였다. 가교 PVA의 수분 팽윤정도를 확인하기 위하여 상온의 증류수에 30×30×0.1 mm의 필름 시편을 담가, 시간에 따른 water uptake를 측정하였다. 이때 다공성 부직포를 사용하여 필름 표면의 잔유 수분을 완전히 제거하였다. 가교된 PVA의 열적특성을 살펴보기 위하여 Mettler사의 시차주사열량계(Model : DSC 822^o)를 이용하여 질소기류 하에서 PVA 시료 5~10 mg을 10 °C/min으로 승온하여 용융 온도와 용융 엔탈피의 변화를 측정하였다. 가교된 PVA 열안정성을 확인하기 위하여 Mettler사 TGA TG-50을 사용하여 onset 분해온도를 측정하였다. 기계적 특성은 Lloyd사의 만능재료시험기(UTM model : LR-10 K)를 사용하여 1 cm×5 cm 필름을 게이지 길이 3 cm로 하여 20 mm/min의 속도로 상온에서 측정하여 최대강도, 인장강도, 신율을 측정하였다. 가교 PVA의 광투과 특성을 측정하기 위하여 Shimadzu사 UV-Vis spectrometer(UV-2501PC)를 사용하여 transmittance를 측정하고 550 nm에서 필름의 광투과 특성을 확인하였다. 이때 필름의 두께는 40 μm이었다.

결과 및 토론

Figure 1에 본 연구에서 사용된 적색 배추에서 추출된 천연색소인 안토시아닌과 크로신의 화학적 구조를 나타내었다. Figure 1(a)의 안

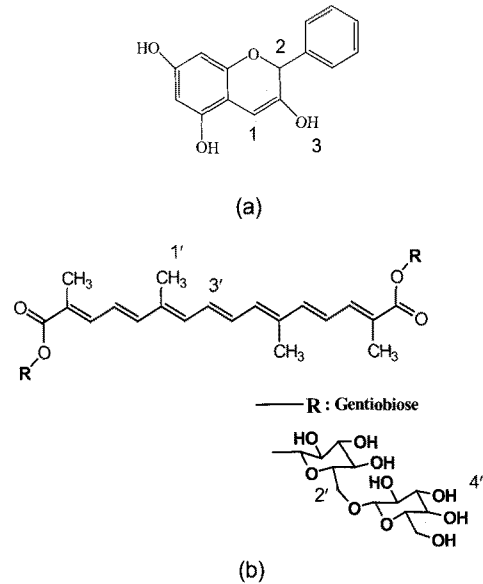


Figure 1. Chemical structure of natural crosslinking agents: (a) anthocyanin; (b) crocin.

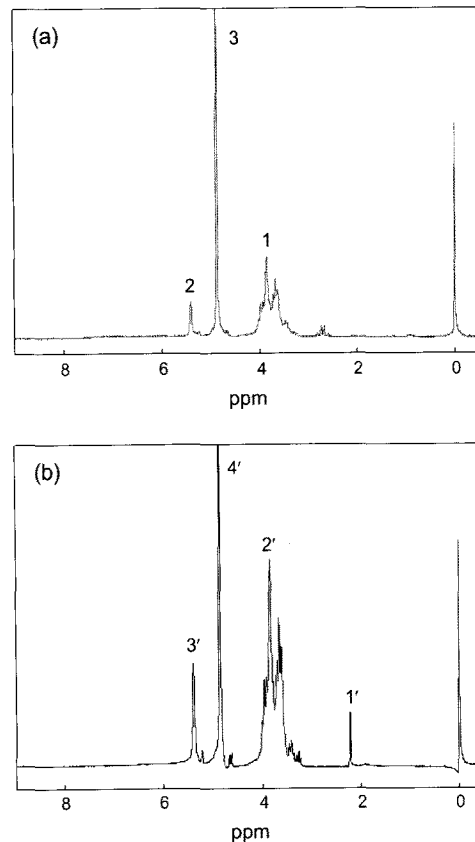


Figure 2. ¹H NMR spectra of natural crosslinking agents: (a) anthocyanin; (b) crocin.

토시아닌은 3개의 하이드록시기를 갖는 aromatic 구조를 가지고 있으며 용액상으로 존재할 때 pH에 따라 이들 이중결합과 하이드록시기 수가 변화되어 pH에 따라 변색되는 pH는 인지제로 사용이 가능하다. Figure 2(a)에 안토시아닌의 ¹H NMR spectra를 나타내었다. 그림에

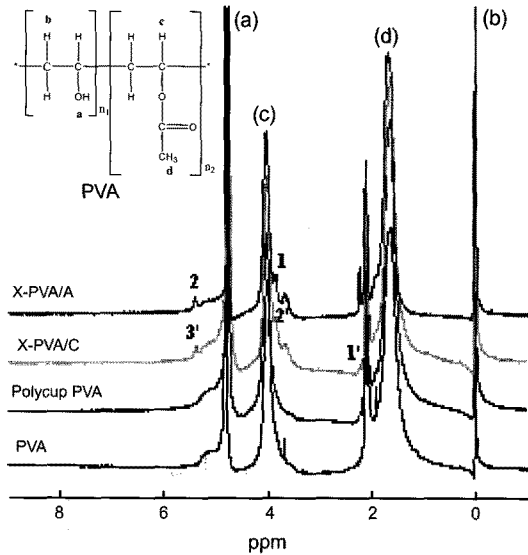


Figure 3. ¹H NMR spectra of PVA and crosslinked PVA.

서 보는 바와 같이 3~4 ppm(1)과 5.5 ppm(2)에서 aromatic의 H moiety에 기인하는 피크와 4.8 ppm(3)에 하이드록시의 H moiety에 기인하는 피크를 확인할 수 있었다. Figure 1(b)에 치자열매에서 추출된 크로신의 화학적 구조를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 안토시아닌과는 달리 conjugation bonding을 갖는 aliphatic 구조를 가지고 있으며 사슬 양 말단에 각각 7개의 하이드록시기를 포함한 다당류인 gentiobiose가 존재하는 구조를 가지고 있다. Figure 2(b)에 크로신의 ¹H NMR spectra를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 각각 2.2 ppm(1')과 5.4 ppm(3')에 주사슬의 CH₃, -C=CH-의 H moiety 그리고 3.6~4.0 ppm(2') 그리고 4.8 ppm(4')에 gentiobiose의 CH₂, CH, OH의 H moiety를 확인할 수 있다.

Figure 3에 본 연구에서 사용한 PVA와 천연 가교제인 안토시아닌 그리고 크로신에 의하여 가교된 PVA 그리고 화학 가교제인 Polycup 172에 의하여 가교된 PVA의 ¹H NMR spectra를 PVA의 구조와 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PVA의 비누화가 일어나지 않은 주사슬(n₁)의 CH₂와 CH 그리고 OH의 H moiety가 각각 1.7, 4.0 그리고 4.8 ppm에서 확인할 수 있었으며 비누화가 일어난 주사슬(n₂)의 CH₂와 CH₃ 그리고 CH의 H moiety가 각각 1.9, 2.1 그리고 5.1 ppm에서 확인할 수 있어 이들 피크 크기로부터 본 연구에서 사용한 PVA의 가수화도는 88%임을 확인할 수 있었다. 그림에서 보는 바와 같이 안토시아닌에 의하여 가교된 PVA는 3~4 ppm과 5.5 ppm 안토시아닌의 aromatic의 H 피크를 확인하여 PVA와 안토시아닌이 결합되어 있음을 알 수 있으며 크로신의 경우, 3.6~4.0 ppm과 5.4 ppm의 크로신에 기인된 피크가 확인되어 가교 결합이 진행되었음을 알 수 있다. 하지만 Polycup 172에 의하여 화학 가교 결합이 일어난 경우 피크의 변화가 없음을 알 수 있다. 천연 가교제에 의한 이러한 결합은 PVA와 천연 염료의 그 화학적 구조로 보아 합성 시 촉매로 사용한 NaCl에 의하여 PVA의 OH가 ONa⁺로 변형되며 이들이 안토시아닌과 크로신의 OH와 수소 결합에 의하여 회합(association)하여 물리적인 가교 결합이 일어났음을 알 수 있다.

Figure 4에 PVA와 가교된 PVA의 수분 팽윤(water swellability)

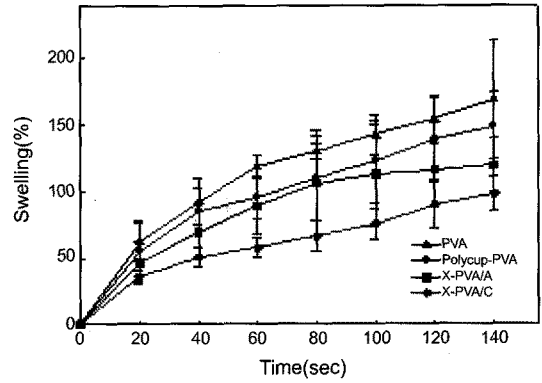


Figure 4. Water swellability of PVA and crosslinked PVA.

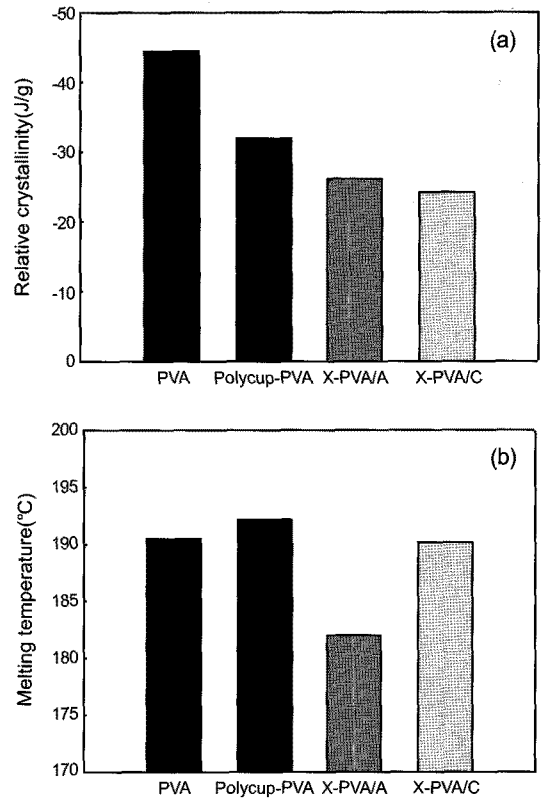


Figure 5. Thermal properties of PVA and crosslinked PVA: (a) relative crystallinity; (b) melting temperature.

을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 천연 가교제에 의하여 가교된 PVA가 순수 PVA와 화학 가교된 PVA에 비하여 상대적으로 필름의 형태를 유지할 수 있는 조건(140 sec)까지의 수분 팽윤 정도가 낮음을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 PVA는 가수화도가 88%로 물에 매우 쉽게 용해된다. 그림에서 보는 바와 같이 2분 이내의 물에 150% 정도 흡수하나 안토시아닌과 크로신에 의하여 물리적 가교 결합이 일어난 PVA는 각각 110%와 80% 정도 흡수하는 것으로 보아 PVA의 비누화 정도의 조절 없이도 PVA의 수분 팽윤성을 상당히 개선할 수 있음을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 크로신이 상대적으로 팽윤정도가 낮은 이유는 안토시아닌에 비하여 aliphatic 구조를 가짐에 따라 물리적인 가교 시 PVA 주사슬과 주사슬의 거리를 벌릴 수 있고 따라서 더 많은 수의

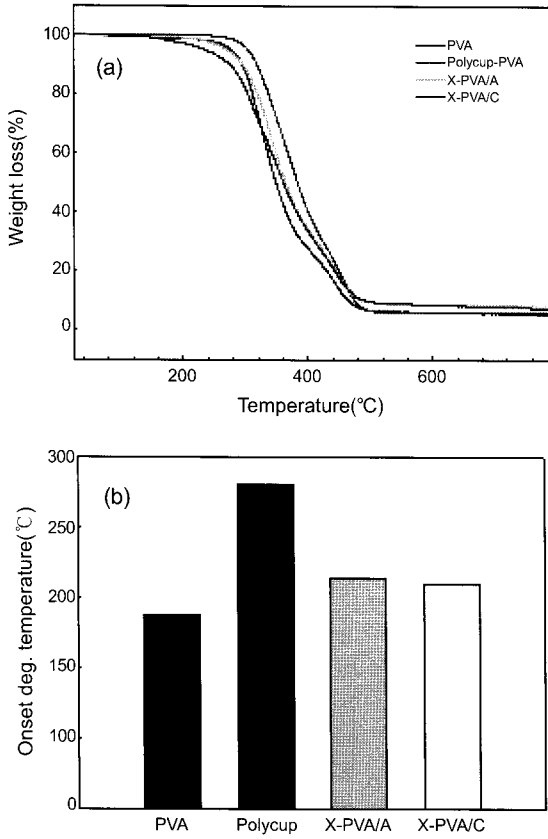


Figure 6. Thermal stability of PVA and crosslinked PVA: (a) TGA thermogram; (b) onset degradation temperature.

PVA의 ONa+가 크로신의 OH와의 회합이 가능하여 물리적 가교결합이 더 잘 일어날 것으로 예측된다. 화학 가교에 의하여 가교된 PVA는 다소 팽윤성이 개선되나 천연 가교제보다 그 개선 정도(130%)가 작음을 알 수 있다.

Figure 5에 PVA와 가교 PVA 필름의 열적특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 가교 방법에 상관없이 순수 PVA와 비교하여 모든 가교 PVA의 용융엔탈피 즉 결정화도가 현저히 감소됨을 알 수 있다. 특히 천연 가교제에 의한 물리적 가교의 경우, 화학 가교에 비하여 이러한 현상이 두드러짐을 알 수 있다. 이는 회합에 의한 물리적 가교 결합이 PVA의 결정화를 방해함에 기인된다. 용융온도의 경우 안토시아닌에 의하여 가교된 PVA 경우 감소되고 크로신에 의해 가교된 PVA는 유사하나 화학 가교에 의한 화학적인 결합의 경우 크지는 않지만 PVA의 용융온도가 다소 증가함을 알 수 있다. 이는 앞에서 언급된 바와 같이 안토시아닌에 의하여 PVA의 가교도가 상대적으로 낮음에 기인한다.

Figure 6에 PVA와 가교 PVA 필름의 열안정성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 화학적으로 가교된 PVA의 열안정성이 월등히 높음을 알 수 있다. 이는 천연 가교제의 가교가 수소결합에 의한 회합에 따른 물리적 가교인 반면 화학 결합에 의하여 결합력이 상대적으로 높음에 따른 결과이다. 안토시아닌과 크로신으로 가교된 PVA는 순수 PVA와 비교하여 다소 높은 열안정성을 가지나 그 정도가 크지 않음을 알 수 있다. 이는 화학 가교와는 달리 천연 가교제에 의한 가교가 물리적인 가교임에 따라 주시슬의 bonding의 절단에서 기인되는 분

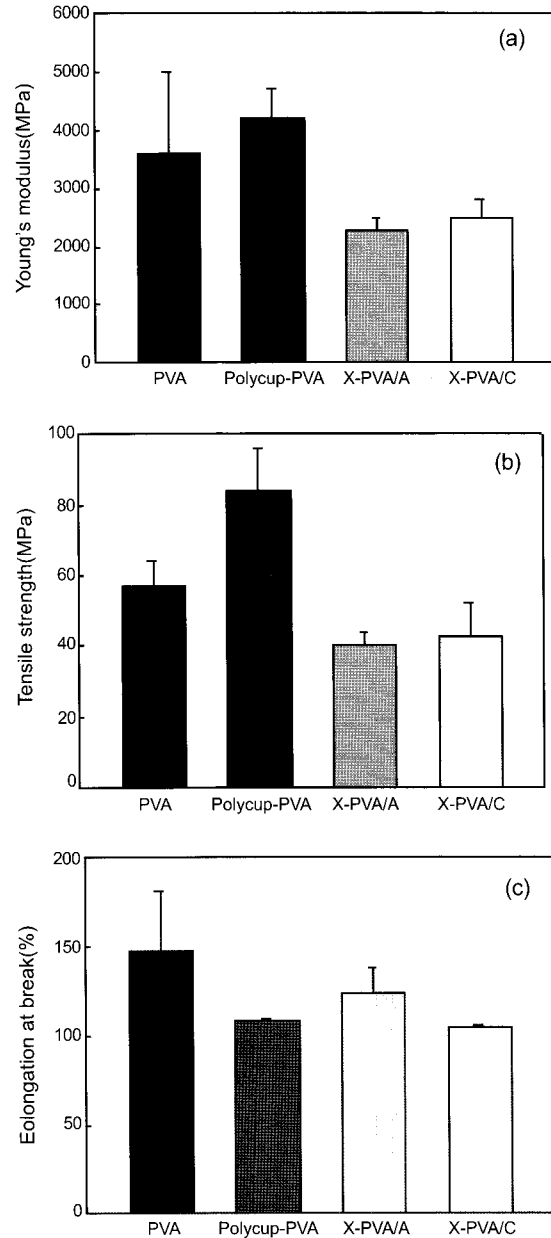


Figure 7. Mechanical properties of PVA and crosslinked PVA: (a) modulus; (b) tensile strength; (c) elongation at break.

해온도에는 크게 영향을 미치지 못함에 기인된다. 하지만 순수 안토시아닌과 크로신의 분해온도보다는 높은 분해온도를 갖는 것으로 보아 이들 천연색소가 PVA와 결합이 이루어져 있음을 다시 한 번 확인할 수 있었다.

Figure 7에 PVA와 가교 PVA의 기계적 물성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 화학적 가교제의 가교에 의하여 인장강도와 탄성계수가 증가하며 신율은 감소함을 보인다. 이는 화학 결합력에 의하여 기계적 특성이 우수해짐을 의미한다. 이외는 달리 물리적 가교 결합을 갖는 천연 가교제에 의해 가교된 PVA는 상대적으로 순수 PVA보다도 기계적 물성이 저하됨을 알 수 있다. 이는 물리적인 가교가 기계적 특성 개선에는 커다란 영향을 미치지 못함을 반증한다. 오히려 천연색소에 의한 물리적인 가교가 필름의 연신 시 defect로 작용하여 기계적 물성

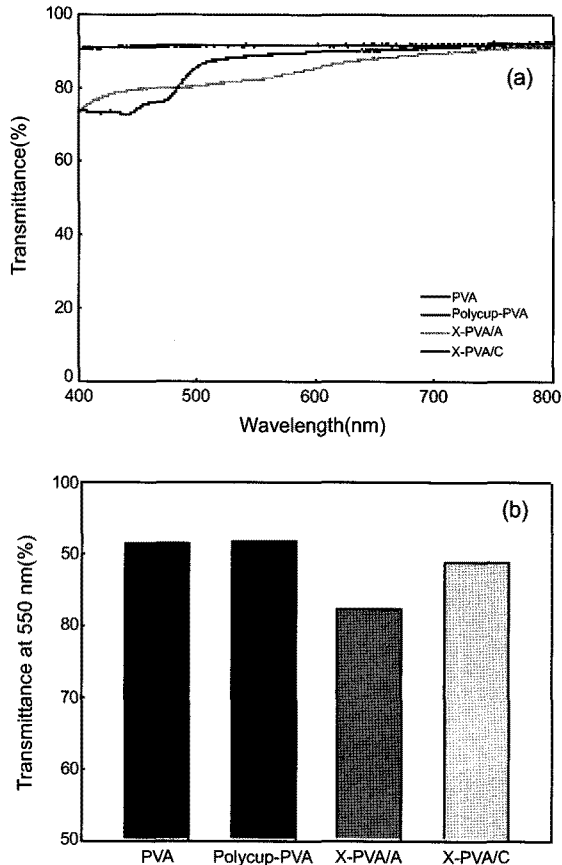


Figure 8. Optical transmittance of PVA and crosslinked PVA: (a) UV-VIS spectrum; (b) transmittance at 550 nm.

을 감소시킴을 알 수 있다. 하지만 이러한 감소의 정도가 크지 않아 우수한 기계적 특성이 요구되는 PVA의 적용 분야의 사용에는 문제가 없을 것으로 예측된다.

Figure 8에 이들의 광투과 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PVA는 90% 이상의 우수한 광투과 특성을 갖는다. 화학 가교에 의한 PVA 또한 순수 PVA 필름과 비교하여 광투과 특성이 크게 변하지 않음을 알 수 있다. 하지만 천연색소의 경우 안토시아닌의 적색 그리고 노란색에 의한 투과 특성의 감소와 함께 물리적인 가교에 의한 산란에 의하여 광투과 특성이 감소됨을 알 수 있다. 하지만 550 nm에서의 광투과 특성이 80% 이상으로 광투과 특성이 필요한 분야의 응용에 크게 문제가 없을 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 천연 색소인 안토시아닌과 크로신을 PVA의 천연 가교제로 적용하여 물리적 가교에 의한 이들 필름의 수분 팽윤성, 열적 특성, 열안정성, 기계적 특성, 광학특성을 살펴본 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 안토시아닌과 크로신의 하이드록시기와 PVA의 하이드록시기의 수소 결합에 의한 회합에 의하여 PVA의 물리적인 가교가 일어나며 aliphatic 구조를 갖는 크로신이 aromatic 구조를 갖는 안토시아닌에 비하여 상대적으로 물리적 가교가 더 잘 일어남을 알 수 있었다.

2) 화학 가교된 PVA와 비교하여 안토시아닌과 크로신에 의한 물리적 가교 PVA의 수분 팽윤성이 현저히 감소됨을 알 수 있으며 상대적으로 크로신에 의한 가교가 이러한 감소를 최대화시킬 수 있었다.

3) 물리적인 가교에 의하여 PVA의 결정화도가 방해받지 않아 PVA의 결정화도가 감소하며 물리적 가교는 용융온도에는 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

4) 크로신에 의하여 물리적으로 가교된 필름의 열안정성은 순수 PVA와 유사하나 화학 가교 PVA보다 현저히 낮음을 알 수 있으며 이는 화학 가교 결합과 물리적 가교 결합의 결합력 차이에서 기인됨을 알 수 있다.

5) 화학 가교와는 달리 천연 가교제에 의하여 물리적 가교가 일어난 PVA 필름의 기계적 물성이 감소하며 아울러 광투과 특성 또한 감소함을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 2009년도 단국대학교 교내 연구비에 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. Urushizaki, H. Yamaguchi, K. Nakamura, S. Numajiri, K. Augibayashi, and Y. Morimoto, *Int. J. Pharm.*, **58**, 135 (1990).
2. C. R. Nuttelman, D. J. Mortisen, S. M. Henry, and K. S. Anseth, *J. Biomed. Mater. Res.*, **57**, 217 (2001).
3. S. Y. Nam, K. S. Sung, S. W. Chon, and J. W. Rihm, *Membrane J.*, **12**, 225 (2002).
4. X. Wang, D. Fang, K. Yoon, B. S. Hsiao, and B. Chu, *J. Membrane Sci.*, **278**, 261 (2006).
5. H. Fujiwara, M. Shibayama, J. H. Chen, and S. Nomura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1403 (1989).
6. M. Iwaseya, N. Katsuyama, and K. Yamaura, *J. Mater. Sci.*, **41**, 1979 (2006).
7. S. G. Lee, J. P. Kim, I. C. Kwon, K. H. Park, S. K. Noh, S. S. Han, and W. S. Lyoo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 11 (2006).
8. P. Martens and K. S. Anseth, *Polymer*, **41**, 7715 (2000).
9. E. Lavin and L. Snelgrove, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley, New York, pp 808-821 (1983).
10. G. Kelta and A. Ricard, *Polym. Bull.*, **24**, 627 (1990).
11. N. A. Peppas and R. E. Benert, *Biomaterials*, **1**, 158 (1980).
12. M. Dimonie, H. D. Schell, G. Hubca, M. A. Mateescu, C. G. Oprescu, S. Todireanu, O. Mario, and M. Iosif, *J. Macro. Sci. Chem.*, **A22**, 729 (1985).
13. G. Mazza and R. Brouillard, *Food Chemistry*, **35**, 422 (1987).
14. F. J. Francis, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **28**, 273 (1989).
15. G. Mazza and E. Miniati, *Anthocyanins in Fruits, Vegetables, and Grains*, CRC Press, London, 1993.
16. P. Bridle and C. F. Timberlake, *Food Chem.*, **58**, 103 (1997).
17. N. Chigurupati, L. Saiki, C. Gayser, Jr., and A. K. Dash, *Inter. J. Pharm.*, **241**, 293 (2002).