

Chitosan-g-Poly(vinyl alcohol) 공중합체의 결정화도에 따른 기계적 특성

권 동 건·강 두 환*†·정 낙 진**

단국대학교 화학공학과, *고분자공학과, **대원공업전문대학 공업화학과
(1995년 7월 14일 접수)

Effect of Degree of Crystallinity on Mechanical Properties of Chitosan-g-Poly(vinyl alcohol) Copolymer

Dong Keon Kweon, Doo Whan Kang*†, and Nak Jin Chung**

Dept. of Chem. Engr., *Dept. of Polymer Sci. and Engr., Dankook University

**Dept. of Chemical Engr. and Tech., Daehun Junior College

(Received July 14, 1995)

요 약 : 친수성 고분자이고 결정성이 우수한 폴리비닐알콜 (PVA)을 키토산에 ceric ammonium nitrate (CAN)을 개시제로 하여 그래프트시켜 키토산-g-PVA 공중합체를 합성하고 이를 막으로 제조한 후, 1% glutaraldehyde 수용액에 침지시켜 표면이 가교된 가교 공중합체막을 제조하였다. 가교 공중합체막의 경우, 가교시키지 않은 공중합체막에 비해 함수율은 급격히 감소하였으며, 특히 공중합체와 가교 공중합체 모두 pH 4~7사이에서 급격한 함수율의 변화를 보였다. 또한 여러 조건에 따른 결정화도와 기계적 강도변화를 살펴본 결과, 공중합체막의 경우 PVA 그래프트율과 열처리 온도가 증가할수록 결정화도는 약간씩 증가되었으며, 그래프트율이 높을수록 인장강도는 증가되나 신장율은 감소되었다. 또한 열처리 온도가 높을수록 인장강도와 신장율 모두 증가하는 반면에, 가교 공중합체막의 경우에는 그래프율과 열처리 온도가 증가하더라도 인장강도와 신장율 모두 거의 일정한 값을 가지게 됨을 알수 있었다.

Abstract : Chitosan grafted poly(vinyl alcohol) (PVA) with high crystallinity was prepared by ceric ammonium nitrate (CAN) as initiator to use membrane. The copolymer membrane was crosslinked by chitosan-g-PVA copolymer submerging into 1 % glutaraldehyde aqueous solution. The water contents of copolymer and crosslinked copolymer were highly dependent on pH, especially between 4 and 7. The water content of crosslinked copolymer was larger than that of copolymer. Comparing the degree of crystallinity and mechanical properties according to the various conditions, the degree of crystallinity of copolymer membrane was increased with increasing grafting percentage and curing temperature. Tensile strength and Young's modulus of copolymer membrane were increased but elongation was decreased with increasing grafting percentage. Tensile strength, Young's modulus, and elongation of copolymer membrane were increased with increasing curing temperature but mechanical properties of crosslinked copolymer membrane were mostly constant with grafting percentage and curing temperature.

Keywords : chitosan grafted poly(vinyl alcohol), water content, degree of crystallinity, crosslinked chitosan-g-PVA.

서 론

다당류로 이루어진 천연 킬레이트 고분자의 일종인 키틴의 기계적 성질을 향상시키기위한 한 방법은 각종 기계적 특성이 우수한 고분자 화합물과 블렌드를 제조하는 것이다. 그러나 키틴과 구조가 유사한 셀룰로오스계에 대한 각종 고분자 화합물의 블렌드 화합물, 이를테면 셀룰로오스-폴리메틸메타크릴레이트,¹ 셀룰로오스-PVA²들에 대해서는 많은 연구가 이루어져 있으나 키틴의 경우에는 PVA를 보강재료로하여 일정비율의 키틴과 PVA를 혼합하여 제조한 시료에 대한 상용성과 이 블렌드를 이용하여 제조한 섬유 및 필름막의 기계적 특성에 대하여 보고한 Lee³의 연구 결과를 제외하고는 거의 없는 실정이다. 본 저자는 키틴 및 키토산의 기계적 강도를 향상시키고 또한 생체 적합성 및 중금속 흡착막으로의 응용을 위하여 PVA의 head to tail 결합에 의한 1, 2-diol의 산화 반응이 head to tail 결합에 의한 isolated hydroxyl 그룹에 대한 산화 반응보다 훨씬 빠르고 우세하게 일어나는 반응을 이용하여⁴ CAN으로 PVA내의 1, 2-diol 간의 사슬을 끊어 라디칼을 생성시킨 다음 키토산에 그래프트시켜 키토산-g-PVA 공중합체를 제조하고 그 물성에 대하여 보고한 바 있다.⁵

대부분의 막의 제조 공정에서 PVA는 hydroxyl기 등에 의해 결정성을 갖게 되는 것이 일반적이며 결정성에 따라 막의 기계적 강도와 투과 특성이 크게 달라지는 것으로 잘 알려져 있다.⁶ PVA의 경우 결정 영역내에서는 사슬의 배열과 자유공간에 극히 민감한 변화를 주는 요인이 되며 결정성의 정도에 따라 용질 확산에 미치는 영향이 직선적으로 된다는 보고도 있다.^{7,8} 따라서 본 연구에서는 결정성이 우수하여 팽윤상태에서 충분한 강도를 지니고 있는 PVA를 선택하여 키토산에 그래프트시키므로써 용해도나 기계적 특성이 향상되고, 또한 상처 부위의 체액에 대한 흡수성이 뛰어나며 접촉이 용이하도록 유연성이 향상되어 인공피부나 약물투과 조절능력을 갖는 의료용 고분자 물질 및 중금속 흡

착막으로 활용될 수 있을 것으로 사료되는 키토산-g-PVA 공중합체에서 PVA의 그래프트율과 열처리 온도에 따른 함수율과 결정화도를 측정하고 또한 결정화도에 따른 기계적 특성을 고찰하였다.

실 험

시약. 키토산은 일본 Tokyo Kasei Co. 제품을 그대로 사용하였으며 PVA는 일본 Shinyo Pure Chem. Co. 제품을 90 °C에서 증류수에 녹인 후 아세톤에 가하고 침전시켜 정제하여 사용하였다. 이의 가수 분해율은 89.0%, 분해전과 후의 수평균 분자량은 각각 44,000, 2,200, polydispersity index 2.1이었다. 수용성 개시제인 CAN은 일본 Shimakyu's Pure Chem. Co. 특급시약을 그대로 사용하였으며 가교제인 glutaraldehyde는 Junsei Chem. Co. 제품으로 실험 바로 직전에 1.0 vol% 수용액으로 희석하여 사용하였고 기타 다른 시약은 일급시약을, 용매는 증류하여 사용하였다.

그래프트 공중합. 교반기, 환류냉각기, 온도계, 질소 유입구가 장치된 500 mL 4구 플라스크에 질소를 유입시켜 주면서 키토산 1g과 5 wt% 아세트산 100 mL를 가하고 40 °C에서 1시간 정도 충분히 팽윤시킨 후 전보의 방법에^{4,5} 의해 확인한 결과 1, 2-diol 함량이 1.9%인 PVA를 100 mL의 물에 녹인 용액과 일정량의 1 N 질산 용액에 개시제 CAN을 일정량씩 녹인 용액을 넣고 40 °C에서 4시간 동안 교반 반응시켰다. 반응 완료 후 과량의 물에 반응물을 적가하여 상분리 시키고 NaOH 수용액으로 중화시켜 하루동안 방치하여 생성된 침전물을 여과하였다. 반응 생성물을 물로 여러번 세척한 후 전보의 방법에⁵ 의하여 막으로 제조한 후, 1% glutaraldehyde 수용액에 침지시켜 표면이 가교된 가교 공중합체막을 제조하였다.

함수율 측정. 공중합체막과 가교 공중합체막의 함수 특성을 알아보기 위하여 그래프트율과 pH에 따른 함수율을 측정하였다. 먼저 시료 0.1 g씩을 취하여 각각 다른 pH의 완충용액에 침지시키고 일

정온도로 유지된 항온조에서 일정 시간 동안 충분히 팽윤시켜 평형에 도달한 후, 시료 표면의 물을 완전히 제거하여 습윤 상태의 무게를 측정 한 후 다시 감압 건조기에서 일정 무게에 이를 때까지 건조시켜 다음과 같은 식에 의하여 함수율을 구하였다.

함수율 (%)

$$= \frac{\text{습윤상태의 무게} - \text{건조상태의 무게}}{\text{건조상태의 무게}} \times 100$$

공중합체막의 열처리. 제조한 공중합체막의 결정화도를 높이기 위하여 건조된 막을 30~70 °C로 유지된 오븐속에서 3시간 동안 열처리를 하였다.^{9,10}

결정화도 측정. 합성한 공중합체와 가교 공중합체의 여러 조건에 따른 결정화도 변화를 알아보기 위하여 시료를 필름 상태로 하여 X-ray diffraction (XRD)을 측정하여 다음과 같은 식¹¹에 의하여 결정화도 (X_c)를 구하였다.

$$X_c = \frac{\int S^2 I_c(S) dS}{\int S^2 I(S) dS} = \frac{\int (2 \sin \theta / \lambda)^2 I_c(S) dS}{\int (2 \sin \theta / \lambda)^2 I(S) dS}$$

θ : 시료내의 결정에 의한 산란피크가 나타나는 각도의 1/2 값

λ : Target의 파장

$I_c(S)$: 시료내의 결정에 의한 산란피크의 강도

$I(S)$: 시료내의 무정형과 결정질 모두에 의한 산란피크의 강도

기기분석.

적외선 분광 분석 : FT-IR은 Shimadzu사제 DR-8011을 사용하여 측정하였으며 시료는 Nujol과 혼합한 다음 KBr디스크를 이용하여 측정하였다.

핵자기공명장치 : NMR은 solid state CP/MAS ¹³C-NMR로 Bruker사제 ARX-300을 사용하여

측정하였다.

X-선 회절 분석 : X-선 회절 측정은 이학 전기(주)제 Geigerflux M-3형 X-선 회절장치를 사용하였는데 시료는 필름상태로 하여 5°~30°범위에서 target로는 구리를, 그리고 filter로는 니켈을 사용하였으며 전압은 40 kV, 전류는 30 mA, scanning speed는 1°/min로하여 측정하였다.

기계적 특성 : 키토산, PVA, 키토산-g-PVA 공중합체막 및 가교 키토산-g-PVA 공중합체막의 인장강도와 Young 을 및 신장율은 Instron Universal Testing Machine Model 1000을 사용하여 측정하였으며 시험편의 크기는 50 mm×5 mm로, cross-head speed는 50 mm/min, grip간 거리는 30 mm로 하였다.

결과 및 고찰

그라프트 공중합체의 확인. 키토산 1g을 100 mL의 5 wt%-아세트산 용액에서 질소를 유입시켜주면서 1시간 정도 교반시켜 충분히 팽윤시킨 후 물 100 mL에 충분히 팽윤된 PVA 1g과 1N 질산 20 mL에 녹인 CAN 8.83×10^{-3} mol/L을 각각 취하고 반응온도 30 °C에서 4시간 동안 반응시켜 얻어진 공중합체의 구조확인을 위하여 FT-IR과 ¹³C-NMR을 측정하였으며 그 결과는 전보의 결과⁵와 동일하게 관측되고 있어 키토산-g-PVA 공중합체가 잘 생성되었음을 확인할 수 있었다.

함수율 측정. 공중합체막과 가교 공중합체막의 시간과 그라프트율 및 pH에 따른 함수율을 측정하여 그 결과를 Figs. 1, 2, 및 3에 나타내었다. Fig. 1에서 보면 (A)의 공중합체막의 경우 3시간 정도에 함수율이 평형 상태에 도달하는 반면에, (B)의 가교 공중합체막의 경우에는 가교제 glutaraldehyde에 의해 공중합체막의 표면이 가교되어 팽윤이 잘 일어나지 않으므로서 물과의 결합력이 약화되어 (A)보다는 느린 5시간 정도에 평형 상태에 도달함을 알 수 있었다. Fig. 2에서 보면 친수성 고분자인 PVA의 그라프트율이 18.3%에서 64.2

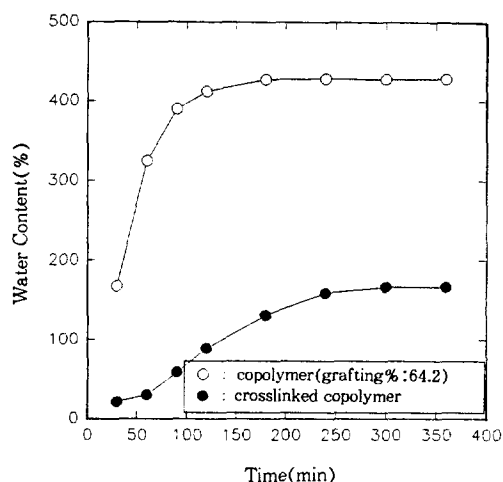


Fig. 1. Water content according to submerging time of chitosan-g-PVA copolymer.

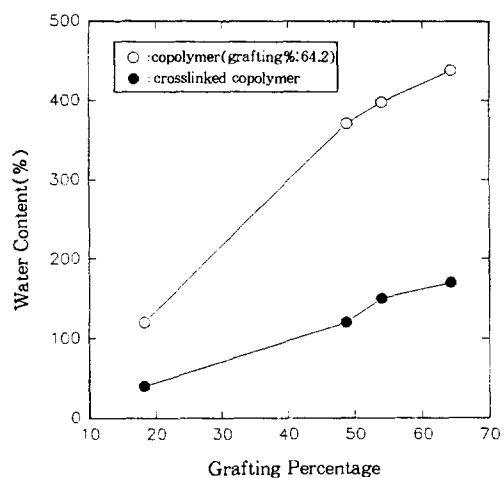


Fig. 2. Water content according to grafting percentage of chitosan-g-PVA copolymer.

%로 증가함에 따라 공중합체막의 경우 흡수율이 110%에서 440% 정도로, 가교 공중합체막의 경우 25%에서 160% 정도로 증가하며, 그리고 공중합체에 비해 가교 공중합체의 흡수율이 매우 낮은 값을 갖는데, 이는 가교제 glutaraldehyde에 의해 공중합체가 가교되어 팽윤이 잘 일어나지 않으므로 물과 수소 결합을 할 수 있는 양이 감소되기 때문이다. Fig. 3에서 보면 공중합체막과 가교 공중합체막 모두 pH가 10에서 4로 감소함에 따라 흡수

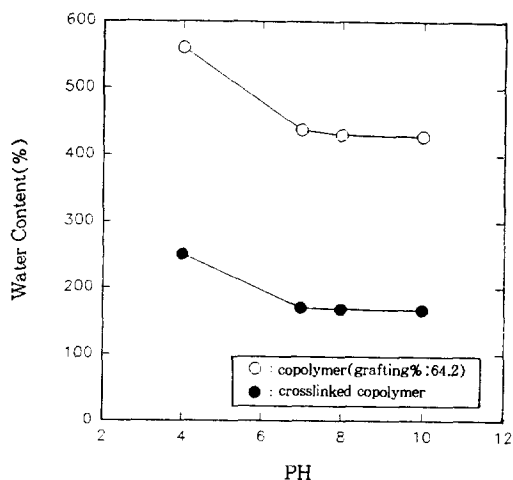


Fig. 3. Water content according to PH of chitosan-g-PVA copolymer.

율은 각각 428%에서 560%로, 167%에서 250%로 증가되는 경향을 보이고 있는데 이는 pH가 산성 영역으로 높아짐에 따라 공중합체와 가교 공중합체내의 아미노기가 protonation되어 막내의 전하밀도가 증가, 삼투압이 상승하여 흡수율이 증가되기 때문이라 사료된다.¹²

결정화도 측정. 키토산에 결정성이 뛰어난 고분자인 PVA를 그래프트시켜 합성한 키토산-g-PVA 공중합체막의 여러 조건에 결정화도 변화를 살펴보기 위하여 XRD를 측정하였다. Chitosan, PVA와 공중합체막 및 가교 공중합체막의 XRD를 나타낸 Fig. 4를 보면 (A)의 키토산의 경우 $2\theta = 9.8^\circ$ 부근에서 결정에 의한 피크가 아주 약하게 나타나고 있는 반면에 (B)의 PVA 경우에는 $2\theta = 9^\circ$ 와 21° 부근에서 결정에 의한 피크가 아주 강하게 나타남을 알 수 있었다. (C)의 공중합체의 경우 결정성이 뛰어난 PVA가 키토산에 그래프트됨으로서 $2\theta = 12^\circ$ 와 20° 부근에서 결정에 의한 피크가 (A)의 키토산에 비해 매우 증대되어 나타나고 있으며 (D)의 가교 공중합체막의 경우에는 가교제에 의해 결정질과 무정형 사이에 가교반응이 일어나 결정에 의한 피크가 매우 약화됨을 알 수 있었다.

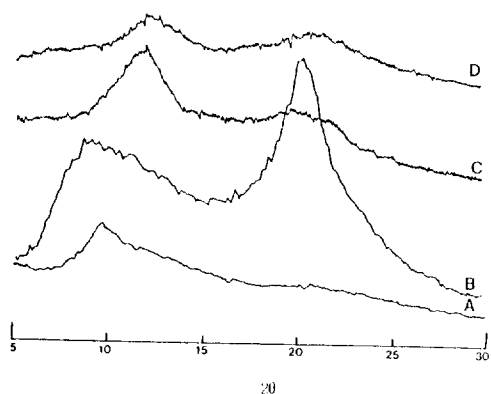


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of chitosan(A), PVA (B), chitosan-*g*-PVA copolymer(grafting % : 64.2) (C), and crosslinked copolymer(D).

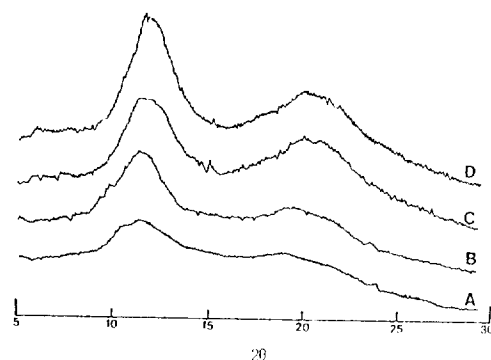


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of chitosan-*g*-PVA copolymer according to grafting percentage. [(A) : 18.3%, (B) : 48.7%, (C) : 54.0%, (D) : 64.2%].

그라프트율이 따른 XRD를 나타낸 Fig. 5을 보면 그라프트율이 18.3%에서 64.2%로 증가함에 따라 $2\theta = 12^\circ$ 와 20° 부근에서의 결정에 의한 피크가 증가됨을 알 수 있었고 또한 공중합체막에 보다 더 결정화도를 높이기 위하여 열처리를 하였는데, 열처리 온도에 따른 공중합체막의 XRD를 나타낸 Fig. 6을 보면 열처리 온도가 40°C 에서 70°C 로 증가됨에 따라 $2\theta = 12^\circ$ 와 20° 부근에서의 피크가 증가함을 알 수 있었다. Figs. 5와 6의 XRD로부터 그라프트율과 열처리 온도에 따른 결정화도를 구하여 Table 1에 나타내었다. Table 1을

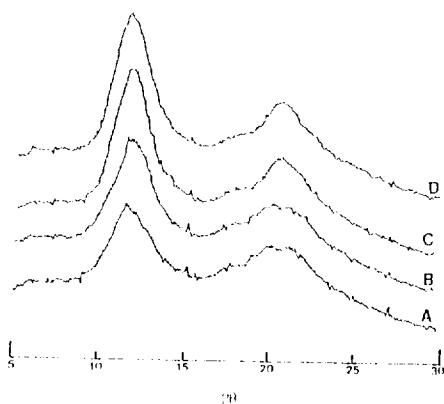


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of chitosan-*g*-PVA copolymer(grafting % : 64.2) according to curing temperature. [(A) : 40°C , (B) : 50°C , (C) : 60°C , (D) : 70°C].

Table 1. The Degree of Crystallinity According to Grafting Percentage and Curing Temperature

Grafting Percentage(%)	Degree of Crystallinity	Curing Temp. ($^\circ\text{C}$)	Degree of Crystallinity
18.3	0.38	40	0.54
48.7	0.46	50	0.58
54.0	0.50	60	0.59
64.2	0.54	70	0.62

보면 그라프트율이 18.3%에서 64.2%로 증가됨에 따라 공중합체의 결정화도는 0.38에서 0.54 정도로 증가되며, 또한 그라프트율이 64.2%인 공중합체의 경우, 열처리 온도가 40°C 에서 70°C 로 증가됨에 따라 결정화도는 0.54에서 0.62정도로 증가됨을 알 수 있었다.

기계적 성질. 일반적으로 막에 있어서 결정화도가 증가하게 되면 기계적 강도는 증가하게 되는데 공중합체와 가교 공중합체의 PVA 그라프트율에 따른 인장강도와 Young 을 및 신장율을 측정하고 그 결과를 Figs. 7, 8 및 9에 나타내었다. 키토산의 경우 인장강도는 14.7 MPa 이고 PVA는 37.4 MPa 정도인데, Fig. 7에서 보면 공중합체막의 경우 공중합체내의 PVA 그라프트율이 증가할수록 인장강도는 18.4 MPa 에서 31.5 MPa 정도로 증가되어지며, 가교 공중합체막은 $36\sim 38\text{ MPa}$ 정도로 거의 일정하게 나타나고 있다. 그리고 미가교 공중

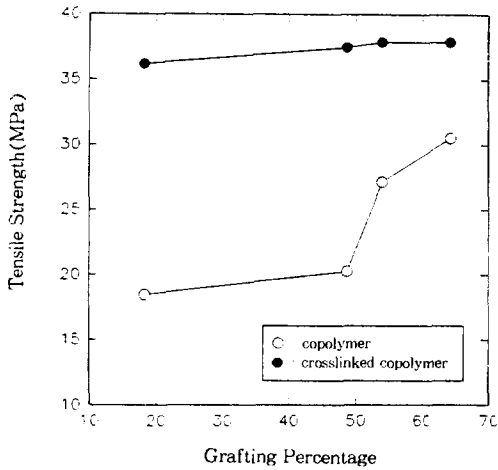


Fig. 7. Tensile strength according to grafting percentage of chitosan-g-PVA copolymer.

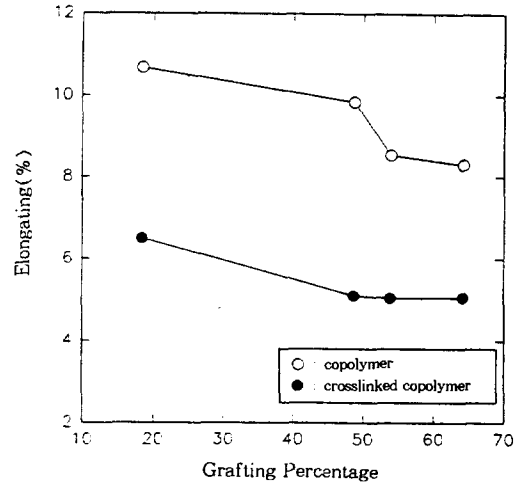


Fig. 9. Elongation according to grafting percentage of chitosan-g-PVA copolymer.

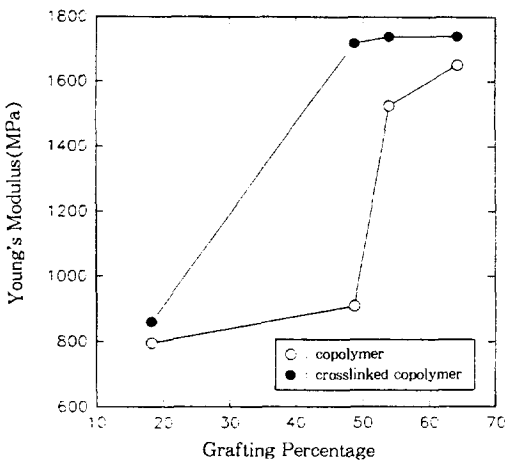


Fig. 8. Young's modulus according to grafting percentage of chitosan-g-PVA copolymer.

합체막보다 가교 공중합체막의 인장강도 값이 큰데 이는 가교제에 의해 공중합체막의 표면이 선형적으로 가교되어 표면이 강화되기 때문이라 생각된다. Fig. 8에서 보면 공중합체막과 가교 공중합체막의 경우 모두 그래프트율이 증가할수록 Young 윌이 증대됨을 알 수 있으며, Fig. 9에서 보면 공중합체막과 가교 공중합체막의 경우 모두 그래프트율이 증가할수록 신장율은 감소하는데 이는 PVA가 도

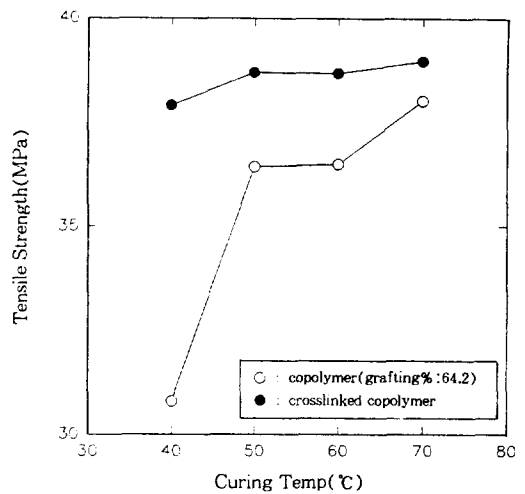


Fig. 10. Tensile strength according to grafting percentage of chitosan-g-PVA copolymer.

입됨에 따라 점점 딱딱해져 인장강도는 증대되고 신장율은 감소되는 것으로 생각된다. 다음으로 열처리 온도에 따른 공중합체와 가교 공중합체의 인장강도와 Young 윌 및 신장율을 측정하고 그 결과를 Figs. 10, 11, 및 12에 나타내었다. Figs. 10과 11에서 보면 공중합체막의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 인장강도와 Young 윌은 증가되는

데 이는 Fig. 6에서 확인할 수 있었듯이 열처리 온도가 상승함에 따라 막내의 결정화도가 증가되기 때문이다. 또한 가교 공중합체막의 경우에는 열처리 온도가 상승하더라도 막내의 결정화도는 거의 변화가 없어 인장강도와 Young 율은 거의 일정한 값을 가짐을 알 수 있다. 그리고 Fig. 12를 보면 공중합체막과 가교 공중합체막 모두 열처리 온도가

증가됨에 따라 신장율이 증가하는데 이는 열처리에 의해 공중합체막의 표면이 연화되기 때문이라 사료된다.

결 론

키토산에 결정성 고분자인 PVA를 그래프트시켜 키토산-g-PVA 공중합체를 합성하고 그래프트 율과 pH에 따른 함수율 변화를 측정하고 또한 그래프트 율과 열처리 온도에 따른 결정화도와 기계적 강도 변화를 고찰한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. CAN을 개시제로 하여 키토산에 PVA를 그래프트 공중합시켜 키토산-g-PVA 공중합체를 합성하고 이를 막으로 제조한 후, 1% glutaraldehyde 수용액에 침지시켜 가교 키토산-g-PVA 공중합체막을 제조하였다.

2. 키토산-g-PVA 공중합체막의 경우 그래프트 율이 높을수록, 완충용액의 pH가 낮을수록 함수율은 증가하였으며, 특히 pH 4와 7사이에서 급격한 함수율 변화를 보였으며 그 이상의 영역에서는 거의 변화가 없었다.

3. 키토산-g-PVA 공중합체막의 경우 키토산에 결정성이 뛰어난 PVA가 그래프트되어 키토산에 비해 결정화도가 증가되며, 또한 그래프트 율과 열처리 온도가 증가할수록 결정화도가 증가됨을 알 수 있었다.

4. PVA 그래프트 율이 증가할수록 키토산-g-PVA 공중합체막의 경우에는 인장강도와 Young 율은 증가되는 반면에, 신장율은 약간 감소되었고 가교 공중합체막의 경우에는 인장강도와 Young 율 및 신장율이 거의 일정하게 됨을 알 수 있었다.

5. 열처리 온도가 증가할수록 키토산-g-PVA 공중합체막의 경우에는 인장강도와 Young 율 및 신장율이 모두 증가하는 반면, 가교 공중합체막의 경우에는 인장강도와 Young 율 및 신장율이 거의 일정함을 알 수 있었다.

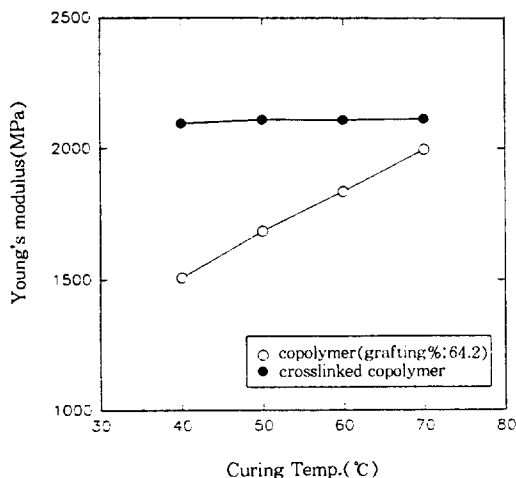


Fig. 11. Young's modulus according to curing temperature of chitosan-g-PVA copolymer.

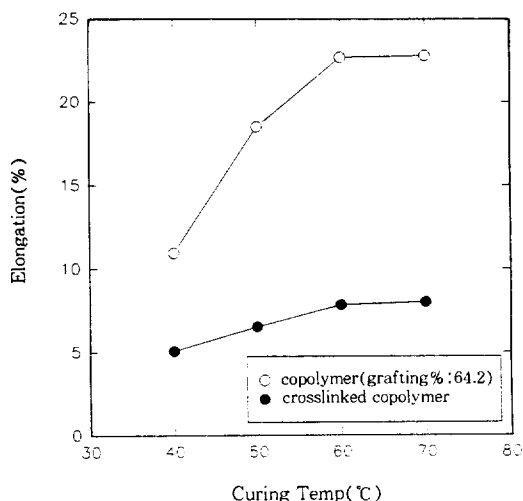


Fig. 12. Elongation according to curing temperature of chitosan-g-PVA copolymer.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 연구비지원 (과제번호 93-03-00-03)에 의한 결과로 지원기관에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. N. Nishidaka, M. Yamaoka, H. Haneda, K. Kawakami, and M. Uno, *Macromolecules*, **26**, 4694 (1993).
2. Y. Nishio and J. Manley, *ibid.*, **21**, 1270 (1988).
3. J. H. Kim and Y. M. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1823 (1992).
4. R. F. Story and L. J. Goff, *Macromolecules*, **22**, 1059 (1989).
5. D. K. Kweon, D. W. Kang, and W. K. Kim, *Polymer (Korea)*, **19**(2), 153 (1995).
6. J. S. Shim and T. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **1**(6), 579 (1987).
7. L. Mandelkern, *J. Polym. Sci. Symp.*, **50**, 457 (1975).
8. A. Peterlin, *J. Macromol. Sci. & Phys.*, **B11**, 57 (1975).
9. N. A. Peppas and E. W. Merrill, *J. Biomed. Mater. Res.*, **11**, 423 (1977).
10. N. A. Peppas and P. J. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 79 (1982).
11. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 1980.
12. Y. M. Lee, J. H. Kim, and Y. K. Sung, *Polymer (Korea)*, **15**(6), 695 (1991).