

폴리(비닐 알코올)/키토산 블렌드 필름의 제조 및 특성

정민기 · 김대선 · 최용혁 · 손태원[†] · 권오경* · 임학상**

영남대학교 섬유패션학부, * (주)청우섬유 기술연구소, **세명대학교 환경안전시스템공학부
(2003년 12월 22일 접수, 2004년 5월 20일 채택)

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

Min Gi Jeong, Dae Sun Kim, Yong Hyeok Choi,
Tae Won Son[†], Oh Kyung Kwon*, and Hak Sang Lim**

School of Textiles, Yeungnam University,

214-1 Dae-dong, Gyeongsan 712-749, Korea

*Research Institute, Chungwoo Textile Corporation,

45-176 E-Hyun Dong, Seogu, Daegu 703-119, Korea

**Department of Environmental Engineering, Semyung University,

Jecheon, Chungbuk 390-711, Korea

[†]e-mail : twson@yu.ac.kr

(Received December 22, 2004; accepted May 20, 2004)

초록 : 독성이 없고 생분해성과 생체적합성을 가지는 폴리(비닐 알코올)/키토산 블렌드 필름들은 용액상태로 캐스팅 하여 제조하였다. 블렌드 필름들의 물리화학적 특성들의 변화는 여러 가지의 분석방법을 통해 조사하였다. 항균특성의 고찰에서 키토산이 10 wt% 이상 함유된 모든 블렌드 필름의 정균율은 99.9%로 우수하게 나타났다. 수분율은 키토산의 함량이 증가함에 따라 증가하나 팽윤도는 감소하였다. 키토산 함량이 15 wt% 내에서는 블렌드 필름의 용융온도와 결정화온도가 키토산의 함량에 따라 증가하였다. 또한, 키토산이 10, 15 wt% 함유된 블렌드 필름들은 용융온도가 각각 229와 228 °C로 순수 PVA보다 높은 값을 나타내었다. 그러나 키토산 함량이 20 wt% 이상일 경우 용융온도는 감소하였다. 블렌드 필름의 역학적 특성들은 습윤상태 및 건조상태 모두 키토산 함량이 증가함에 따라 증가한다. 키토산 함량이 15 wt% 내에서 높은 인장강도를 나타낸다.

ABSTRACT : Poly(vinyl alcohol)(PVA)/chitosan blend films with non-toxicity, biodegradability, and biocompatibility were prepared by solution casting. Variation of the physicochemical properties of the blend films was investigated through to several analysis methods. Examination of antibacterial properties revealed that bacteriostatic ratios of all blend samples containing chitosan more than 10 wt% were greater than 99.9%. Moisture regain was increased with increasing chitosan content but the degree of swelling was decreased. Up to chitosan content 15 wt%, the melting and crystallization temperature of blend films was increased with chitosan content. The blends containing chitosan content 10 and 15 wt% gave melting temperature 229 and 228 °C, respectively. However, the melting temperature was decreased if chitosan content exceeded 20 wt%. The mechanical properties of the blend films were increased with increasing chitosan content in both dry and wet states. The blend film including 15 wt% chitosan exhibited unusually high tensile strength.

Keywords : PVA, Chitosan, Blend, Thermal behavior, Mechanical properties.

1. 서론

최근 생물공학과 생체의학 분야의 발달에 따라 특정항 용도에 사용될 수 있는 기능성 고분자에 대한 수요가 증

가하면서 생체 및 자연 환경과의 친화성, 생분해성, 그리고 생체적합성을 가지는 천연 고분자에 대한 연구가 점차 활발히 이루어지고 있으며, 천연 고분자와 합성 고분자를 블렌드 하여 의료용이나 생분해성 재료로의 사용

가능성에 대한 연구 또한 광범위하게 이루어지고 있다.¹ 이러한 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 받는다.^{2,4}

폴리(비닐 알코올) (polyvinyl alcohol, PVA)은 유연한 분자사슬을 가지는 선형 결정성 고분자로서, 독성이 없고, 생체적합성과 생분해성을 가지며 역학적 성질 및 내화학성이 우수하여 그 응용 범위가 매우 광범위하며, 석면대체용 고탄성플 유기 섬유, 편광 필름, 포장지, 분리용 필터, 접착제, 호제, 코팅제, 유화제, 현탁안정제, 콘크리트 및 시멘트 보강제, 그리고 해양 수산물 양식용 어망 등의 고기능성 산업용 자재나 수술용 봉합사, 약물전달 시스템 (drug delivery system), 항암제, 지혈제, 인체 장기 대체용 하이드로겔, 생체반응기, 색전재료 등의 의료용 고분자 재료로 광범위하게 적용되는 기능성 합성 고분자 물질이다.⁵⁻⁸ 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 천연 고분자이다.⁹ [β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose]를 주성분으로 조성된 천연 고분자인 키토산은 분자구조 중에 아민기 (NH_2)를 포함하고 있기 때문에 쉽게 양이온화 (NH_3^+)하며 미생물 세포벽을 구성하는 시알산, 인지질 등의 음이온을 끌어당겨 미생물의 자유도를 구속하여 증식을 억제하기 때문에 항균특성을 나타내며,¹⁰ 화학산기 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 있다.¹¹

키토산은 생체적합성과 생분해성이 우수하며, 항균성, 무독성, 지혈작용 등의 생체학적 특징이 있는 것으로 알려져 있고,¹² 상처치료용 붕대, 수술용 봉합사, 지혈제, 인공피부, 인공혈관 등의 의료용 및 섬유와 제지산업, 생명공학, 농업, 식품, 화장품, 폐수처리제, 복합재료 등의 산업용으로 널리 사용되는 기능성 천연고분자 물질이다.¹³⁻¹⁵

Kim 등은¹⁶ *p*-아미노 살리실산과 키틴, 키토산 혼합물을 이용하여 수용성 약물의 방출 지연성에 대하여 키틴과 키토산의 적용성을 검토한 바 있으며, 폴리(비닐 알코

올)과 키토산 유도체인 N-(2-하이드록시) 프로필-3-트리메틸 키토산 클로라이드 (HTCC)를 블렌드 하여 혼화성 및 항미생물성을 확인 하였다.¹⁷

Miya 등의 선행된 연구결과에 따르면, PVA는 유연한 분자 사슬을 갖는 결정성 고분자이므로 키토산과 블렌드 할 경우 키토산 분자사슬이 강직하여 일어나는 깨지기 쉬운 역학적 성질의 단점을 보완할 수 있으며, PVA의 OH와 키토산의 OH 또는 NH_2 사이의 수소결합에 의한 분자간 상호작용으로 혼화성이 비교적 우수한 것으로 보고 하였다.¹⁸ 또한, Nakatsuka 등은¹⁹ 가교된 키토산과 키토산/PVA 블렌드 막을 제조한 후 비타민 용액을 투과시켜 투과율 및 확산도에 관하여 연구한 바 있으며, Koyano 등은²⁰ PVA/키토산 블렌드 하이드로겔을 제조하여 fiber-blast 세포의 부착과 성장에 대해 연구하였다. 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 생체적합성을 가지는 PVA와 키토산을 다양한 블렌드 비에 따라 용액 블렌드하여 필름을 제조하고, 두 고분자간의 혼화성 및 열적거동 (thermal behavior), 역학적 특성 등을 조사하여 의료용 생체재료로 사용하고자 한다.

2. 실험

재료. PVA는 동양제철화학에서 구입한 무게 평균 중합도가 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 채침전법을 통하여 정제하여 사용하였다. 정제 방법은 키토산 분말을 1.0 wt%의 아세트산 수용액에 용해시키고, 유리 여과지를 통과시켜 여과한 키토산 용액을 1.0 wt%의 수산화나트륨 수용액으로 중화하고, 고체상태로 정제된 키토산을 수세한 후, 60 °C에서 48시간 동안 진공기류 하에서 건조하였다. 그 외의 시약들인 아세트산 (CH_3COOH), 수산화나트륨 (NaOH), 1/400N potassium polyvinyl sulfate(PVSK), toluidine blue 등은 Aldrich Chemical Co.에서 구입한 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

PVA/키토산 블렌드 필름의 제조. PVA를 90 °C에서 12시간 동안 용해하여 PVA 수용액을 제조한 후 키토산과 2 wt%의 아세트산을 첨가하여 PVA/키토산 블렌드 용액을 제조하였다. 이때 키토산을 용해시키기 위해 아세트산 수용액을 사용한 이유는 Caner 등과²¹ Rhim 등

의²² 선행된 연구결과에서 아세트산 수용액에 용해시킨 키토산 필름이 다른 산 수용액에 용해시킨 키토산 필름에 비해 기계적 물성이 우수하다는 연구결과에 따라 아세트산 수용액을 사용하였다. 제조된 PVA/키토산 블렌드 용액은 필름형태로 캐스팅하여 50 °C에서 48시간 동안 진공하에서 건조되었다. 건조 후 블렌드 필름에 잔존하는 아세트산을 제거하고자 1 wt% 수산화나트륨 (NaOH) 수용액을 이용하여 6시간 동안 중화 처리하고, 증류수로 수세 처리한 후 다시 50 °C에서 48시간 동안 진공하에서 건조하였다. 제조된 PVA/키토산 블렌드 필름의 두께는 30~40 μm이었으며, 90 °C 이상의 열수내에서 용해되지 않는 불용성의 블렌드 필름을 제조하였다. PVA와 키토산의 블렌드 비는 각각 100/0, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 60/40, 50/50, 0/100으로 조절되었다.

측정.

분자량 측정 : 재침전법을 통하여 얻어진 정제된 키토산의 분자량은 점도를 측정함으로써 추정하였다. 1.0%의 아세트산 수용액을 사용하여 각각 0.05 g/dl, 0.1 g/dl, 0.3 g/dl, 0.5 g/dl의 농도로 키토산 용액을 제조하고 숙성화를 위하여 약 72시간 정도 냉장소에서 보관 후 측정하였다. Ubbelohde type의 점도계를 사용하여 30±0.02 °C에서 키토산의 고유점도 $[\eta]$ (intrinsic viscosity)²³를 구하고, 다음 식 (1)의 Mark-Houwink식에²⁴ 대입하여 키토산의 고유점도를 점도평균 분자량 (M_v)으로 환산하였다. 여기서 사용한 상수 K 와 α 는 Rao 등에²⁵ 의하여 측정된 값을 사용하였다.

$$[\eta] = K \times M_v^\alpha \tag{1}$$

where, η : intrinsic viscosity

M_v : viscosity average molecular weight

K : 0.0474

α : 0.723

점도측정 결과 1.0%의 아세트산 수용액에 용해된 키토산의 점도평균분자량은 약 80,000 이었다.

탈아세틸화도 측정 : 정제된 키토산의 탈아세틸화도 측정은 콜로이드 적정법을²⁶ 사용하였으며, 다음 식 (2)에 의해 탈아세틸화도를 계산하였다.

$$\text{Degree of deacetylation (\%)} = \frac{X}{\frac{X}{161} + \frac{Y}{203}} \times 100 \tag{2}$$

$$X = 1/400 \times 1/1000 \times F \times 161 \times V$$

$$Y = 1.0/100 - X$$

where F : factor of N/400 PVSK solution

V : volume of N/400 PVSK used in titration (mL)

161 : molecular weight of chitosan

203 : molecular weight of chitin

식 (2)에 의해 계산된 키토산의 탈아세틸화도는 99.46%이었으며, 이때 적정시 종말점 까지 적정하는데 소요된 PVSK (1/400N) 용액의 부피는 12.35 mL 이었다.

항균성 측정 : PVA/키토산 블렌드 필름의 항균성을 측정하기 위하여 KS K 0693-2001에 준하여 황색포도상구균 (*Staphylococcus aureus*, ATCC No. 6538)과 폐렴구균 (*Klebsiella pneumoniae*, ATCC No. 4352)의 두 균주에 대해 실시하였으며, 실험에 의한 균 감소율 (%)은 균수 측정법에 의해 다음 식 (3)과 같이 계산하였다.

$$\text{Bacteriostatic ratio(\%)} = \frac{M_b - M_c}{M_c} \times 100 \tag{3}$$

where M_b : the number of bacteria recovered from the inoculated control specimen incubated for 18 hours

M_c : the number of bacteria recovered from the inoculated treated test specimen incubated for 18 hours

수분율 및 팽윤도 측정 : 블렌드 필름의 수분율을 측정하기 위하여 표준상태 (20±1 °C, 65±2% RH)로 조절된 항온항습 장치에 넣고, 48시간 동안 충분히 키토산 시킨 후의 중량과 온도 105±2 °C에서 충분히 건조시키고 항량이 된 후에 측정된 건조중량을 이용하여 수분율을 다음의 식 (4)와 같이 계산하였으며 각각의 시료에 대하여 5회 측정된 평균값을 나타내었다.

$$\text{Moisture regain(\%)} = \frac{W_{\text{con}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \tag{4}$$

where W_{con} : weight of sample after conditioning

W_{dry} : weight of dried sample

팽윤도 측정은 블렌드 필름을 37 °C에서 24시간 이상 증류수에 침지 시킨 후 7000 rpm으로 30분 동안 원심 분리하여 필름표면의 수분을 완전히 제거하고 중량을 측정 한 후 105±2 °C에서 12시간 이상 건조한 후 무게를 측정하여 팽윤도를 다음의 식 (5)와 같이 계산하였다. 이때 각각의 시료에 대하여 5회 측정된 평균값을 나타내었다.

$$\text{Degree of swelling(\%)} = \frac{W_{\text{con}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (5)$$

where W_{wet} : weight of sample after swelling

W_{dry} : weight of dried sample

화학구조 분석 : PVA와 키토산 블렌드의 화학구조를 분석하기 위하여 적외선 분광분석기 (Infrared spectro meter) (IFS-66V/S, Bruker Co.)를 사용하였으며, 사용된 시료의 두께는 40 μm 이고, 그 파장 범위는 4000~600 cm^{-1} 이며, 투과법에 의해 측정하였다.

열적특성 측정 : 블렌드 필름의 열적 성질을 측정하기 위하여 시차주사열량계 (differential scanning calorimetry) (TA Instrument 2010, DuPont, U.S.A.)를 사용하였으며, 시료는 각각 5.0 mg 정도씩 취하여 질소기류 하에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 30~250 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온 시킨 후 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열이력 (thermal hysteresis)을 제거하기 위해 5분간 등온 시킨 다음, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 0 $^{\circ}\text{C}$ 까지 강온시켜 용융 결정화 온도 (T_{hc})를 측정하고, 0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간 등온 시킨 후 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 270 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 블렌드 필름의 용점 (T_m)을 측정하였다.

X-선 회절분석 : 블렌드 필름의 결정구조를 확인하기 위하여 광각 X-선 회절분석기 (wide-angle X-ray diffractometer, WAXD) (D/MAX-2200H, Rigaku Co.)를 이용하여 결정구조를 분석하였다. 시료는 필름 형태로 측정하였으며, 40 kV, 30 mA의 조건에서 니켈필터를 통과한 파장이 1.54 $^{\circ}\text{C}$ 인 Cu-K α 광을 사용하여 $2\theta=5\sim 35^{\circ}$ 의 범위에서 2 $^{\circ}/\text{min}$ 의 속도로 측정하였다.

역학적 특성 측정 : 키토산 함량의 변화에 따른 블렌드 필름의 역학적 특성을 측정하기 위하여 표준상태 (20 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$, 65 \pm 2% RH)에서 24시간 동안 컨디셔닝 시킨 다음 25 kgf의 로드 셀이 장착된 인장시험기 (Micro-350, Testometric Co.)를 사용하여 시료길이가 100 mm이고, 폭이 10 mm이며, 두께가 0.4 mm인 시료를 200 mm/min의 인장속도로 측정하였다. 또한, 블렌드 필름의 습윤강신도를 측정하기 위하여 24시간 이상 물에 침지시켜 팽윤 시킨 후 100 \times 10 \times 0.4 mm의 시편을 준비하여 100 mm/min의 인장속도로 인장강도 (tensile strength), 절단신도 (breaking elongation), 초기 탄성률 (young's modulus) 등의 습윤강신도를 측정하였다. 각 시료에 대해서 10회 반복하여 측정 후 평균값을 취하였다.

미세구조 분석 : 블렌드 필름의 단면형태 및 상분리 거동을 관찰하기 위하여 고체상태의 필름시료를 액체질소에 침지한 후 파단하여 준비하였고, 금속이온코팅기

(E-1030, Ion-Sputter)를 사용하여 진공상태에서 블렌드 필름의 파단면을 백금으로 코팅한 후, 주사전자 현미경 (S-4200, Hitachi Co.)을 사용하여 2000배의 배율로 20 kV의 가속전압을 가하면서 필름의 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

항균특성. Table 1은 블렌드 비의 변화에 따른 PVA/키토산 블렌드 필름의 정균율을 나타낸 것이다. Table 1에서 PVA의 정균율은 황색포도상구균의 경우 25.3%, 폐렴구균은 22.7%로 항균효과가 없는 것으로 확인되었으며, PVA/키토산 블렌드 필름의 경우에는 두 균주에 대해 모든 시료에서 키토산과 같은 99.9%의 우수한 정균율을 나타내었다. 이는 Jung²⁷등의 선행된 연구와 일치하는 것으로 블렌드 필름이 의약품 생체 재료로 사용될 경우 우수한 항균성을 발휘할 것으로 사료된다.

수분율 및 팽윤도. PVA/키토산 블렌드 필름의 수분흡착 성능과 팽윤 특성들은 의학적 적용 측면에서 기능성 고분자 재료의 중요한 특성으로 작용한다. Watt 등의²⁸ 선행된 연구결과에 따르면, 아미노기 (NH₂), 카르복실기 (C-O), 수산기 (OH)의 수화열은 각각 16.8, 7.4, 5.7 kcal/mol으로, 이중에서 아미노기가 비교적 높은 친수성을 부여한다고 알려져 있다.

Figure 1은 PVA/키토산 블렌드 필름의 블렌드 비에 따른 수분율의 변화를 나타낸 것이다. 표준상태 (20 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$, 65 \pm 2% RH)에서 측정된 블렌드 필름의 수분율은 PVA의 경우 10.2%이고, 키토산의 수분율은 20.7%로 키토산이 PVA에 비해 비교적 수분율이 높은 것을 알 수 있다. 이는 Watt의 선행된 연구결과와 일치하는 것으로 아미노기가 수산기에 비해 친수성이 높은 결과로 예상된다.

Table 1. Bacteriostatic ratios of PVA/chitosan blend films with various blend ratios

Blend ratios	Bacteria	
	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
100/0	25.3	22.7
90/10	99.9	99.9
85/15	99.9	99.9
80/20	99.9	99.9
75/25	99.9	99.9
70/30	99.9	99.9
60/40	99.9	99.9
50/50	99.9	99.9
0/100	99.9	99.9

또한, 블렌드 필름내에서 키토산의 함량이 증가함에 따라 수분율은 비례적으로 증가함을 알 수 있다. 이러한 수분율의 증가는 블렌드 필름의 의학적 적용 측면에서 중요한 인자가 될 수 있다.

블렌드 필름의 수분에 대한 팽윤의 정도를 확인하기 위하여 팽윤도를 측정하고 그 값을 Figure 2에 나타내었다. PVA의 경우에는 팽윤도가 205.8%이고, 키토산의 경우에는 108.7% 값을 나타내고 있다. PVA가 키토산에 비해 약 2배의 팽윤도를 보이는 것은 PVA의 경우 수산기 (OH)의 영향으로 물과 만나 쉽게 하이드로겔 (hy-

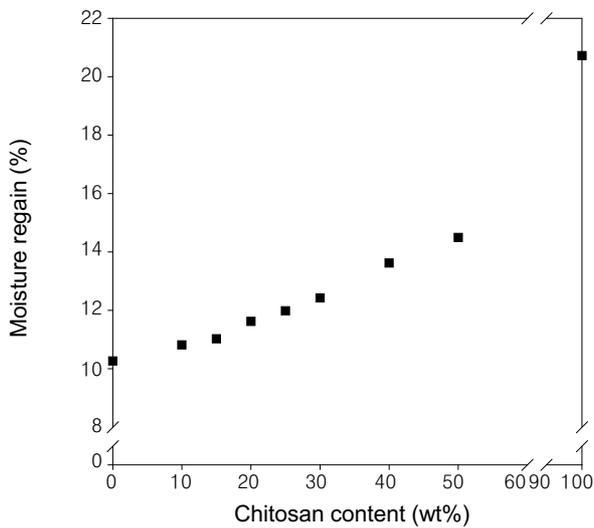


Figure 1. Moisture regain of PVA/chitosan blend films with chitosan content.

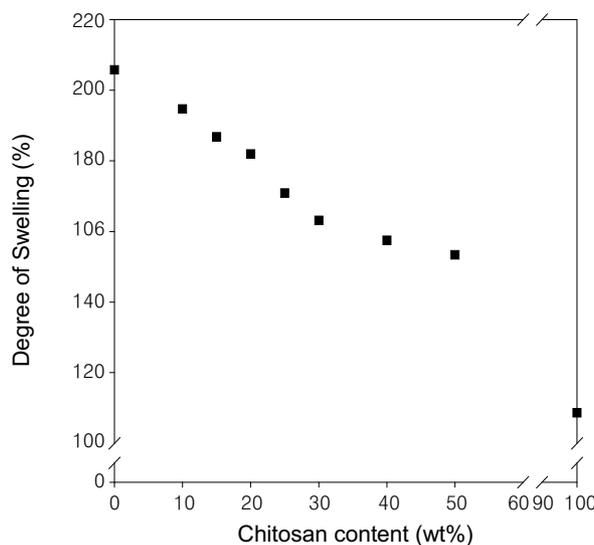


Figure 2. Degree of swelling of PVA/chitosan blend films with chitosan content.

drogel)을 형성함으로써 수분이 분자간 응집력을 떨어 뜨려 수분이 침투할 수 있는 공간이 커지므로 팽윤 정도가 큰 것으로 보여지며, 블렌드 필름의 경우에도 PVA의 함량이 감소할수록 팽윤도가 감소하는 것을 알 수 있다.²⁹

화학 구조적 특성. Figure 3은 블렌드 비에 따른 PVA/키토산 블렌드 필름의 적외선 분광분석 결과를 나타낸 것이다. (a)의 PVA의 경우 그 특성 피크들은 각각 3269 cm^{-1} 에서 O-H 신축진동, 2907 cm^{-1} 에서 C-H 신축진동, 1141, 1085 cm^{-1} 에서 C-O 굽힘진동을 반영하는 피크가 나타났으며,³⁰ (i)의 키토산 스펙트럼에서 특성 피크들은 각각 3290 cm^{-1} 에서 O-H 신축진동, 3360 cm^{-1} 에서 N-H 신축진동이 나타나고, 1588 cm^{-1} 에서 N-H 굽힘진동, 1150, 1026 cm^{-1} 에서 C-O 굽힘진동을 확인하였다.³¹ Figure 3에서, 순수 키토산의 3360 cm^{-1} 피크는 블렌드 필름 내에서는 나타나지 않고 3290 cm^{-1} 에서의 O-H 신축진동 피크와 중첩되어 나타나는 것으로 보여지며, 더 낮은 주파수 영역인 3270 cm^{-1} 로 이동하는 것으로 생각된다. 또한 2871 cm^{-1} 에서 나타나는 C-H 신축진동은 블렌드 내에서는 비분리된 어깨 형태로 나타나며, 순수 키토산에서 가장 강한 밴드인 1026 cm^{-1} 는 블렌드 내에서는 뚜렷한 피크로 나타나지 않고 비분리된 어깨 형태로 나타난다. 이런 3360, 2871, 1026 cm^{-1} 의 비분리된 어깨 형태나 피크의 사라짐은 Mima 등의³² 선행된 연구에서와 같이 블렌드 내 PVA의 결정화에 관계된 것이며, 수소결합에 의한 분자간 상호작용이 블렌드 상태의 키토산 결정을

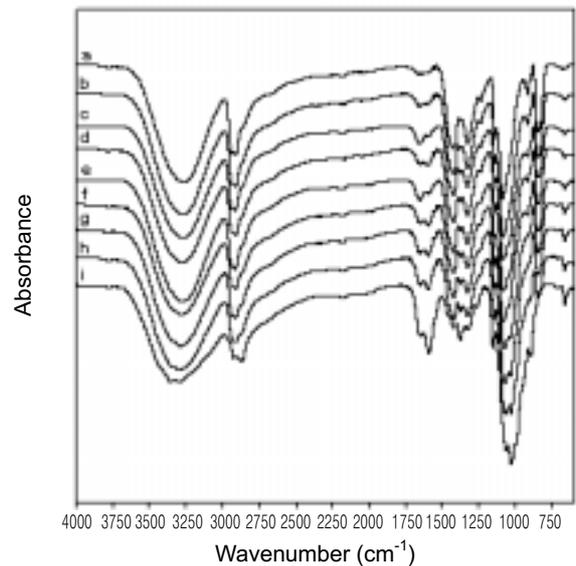


Figure 3. Infrared spectra of PVA/Chitosan blend films with various blend ratios; (a) PVA, (b) 90/10, (c) 85/15, (d) 80/20, (e) 75/25, (f) 70/30, (g) 60/40, (h) 50/50, and (i) chitosan.

분쇄하는 것으로 추정된다. PVA의 1141 cm^{-1} 가 블렌드 내에서 주피수의 변화 없이 순수 PVA와 비슷한 강도로 관찰되어 지는 것은 Iwamoto 등의³³ 연구 결과와 일치하는 것으로 PVA의 결정성에 관계되며, 블렌드 상태의 PVA는 순수 상태일 때와 비슷한 결정체를 가짐을 알 수 있다. 이것은 Figure 8의 X-선 회절결과에서도 알 수 있다.

O-H 신축진동 영역에서의 밴드 모양의 변화와 낮은 주파수영역으로의 이동은 블렌드 상태에서 PVA의 OH와 키토산의 OH 또는 NH_2 사이의 강한 수소결합에 의한 상호작용에 의한 것이며, 일반적으로 이러한 수소결합은 신축진동의 낮은 주파수 영역으로 이동한다³⁴. 이러한 상호작용은 PVA와 키토산의 혼화성을 결정하는 인자로서 모든 블렌드 비에서 혼화성이 비교적 우수한 것으로 생각된다.

열적특성. Figure 4는 PVA/키토산 블렌드 필름의 DSC thermogram으로 second heating scan에 의한 용융거동을 나타낸 것이다. Figure 4에서, (a)의 PVA의 경우 용융온도 (T_m)는 약 224 $^{\circ}\text{C}$ 로 상대적으로 크고 날카로운 용융흡열 피크를 나타내며, 블렌드 내에서는 키토산의 함량이 10 wt%일 때 용융온도가 약 229 $^{\circ}\text{C}$ 로 그 값이 최대가 되며, 키토산 함량이 15 wt%이상에서는 넓은 용융흡열 피크와 함께 서서히 감소하는 경향을 보이고 있다³⁵.

Figure 5는 키토산 함량에 따른 블렌드 필름의 용해열 (heat of fusion, ΔH_m)을 나타낸 것으로, Figure 5에서와 같

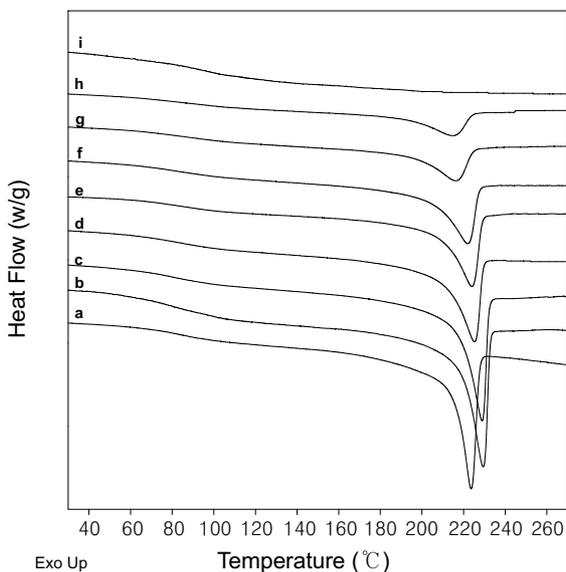


Figure 4. DSC thermograms of PVA/chitosan blend films with various blend ratios in the second heating scan: (a) PVA, (b) 90/10, (c) 85/15, (d) 80/20, (e) 75/25, (f) 70/30, (g) 60/40, (h) 50/50, and (i) 0/100.

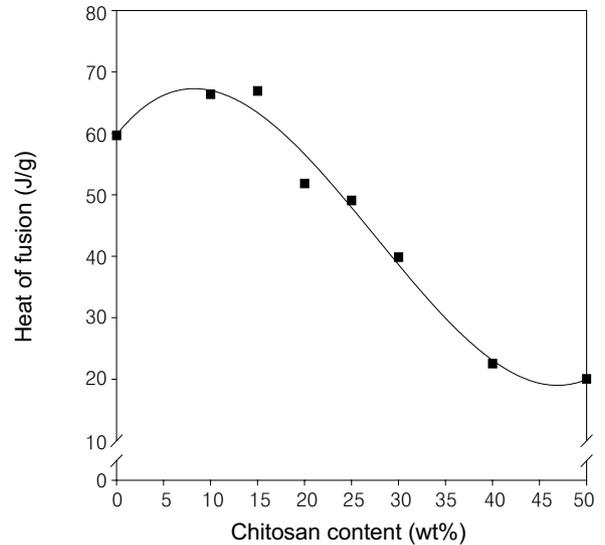


Figure 5. Heat of fusion (ΔH_m) of PVA/chitosan blend films with chitosan content in the second heating scan.

이 순수 PVA의 경우에는 59.67 J/g의 값을 보이고, 키토산 함량이 10, 15 wt%에서는 각각 66.36, 66.90 J/g으로 순수 PVA에 비해 용해열이 높은 것을 알 수 있으며, 20 wt% 이상에서는 급격한 감소를 보이고 있다. 이는 PVA와 키토산이 분자간 수소결합에 의한 상호작용이 크므로, 분자간 응집에너지가 증가하게 되고, PVA 분자쇄의 회전 포텐셜이 크므로, 용해 후 분자의 굴곡이 적어 용해에 의한 엔트로피가 감소하여 용점이 증가하는 것으로 사료된다. 또한, $T_m = \Delta H / \Delta S$ 에서, 첨가제인 키토산 함량의 증가로 인해 엔탈피 (ΔH)가 감소하고 이 성분에 의한 엔트로피 (ΔS)의 증가에 기인하는 것으로, Nadkarni 등이 이 상 고분자계에 있어서 결정성 고분자의 용점은 비결정 영역에서 첨가제의 희석효과에 의하여 고분자계의 엔트로피가 증가하므로 용점이 감소되는 것으로 보고하고 있다.³⁶

Figure 6은 PVA/키토산 블렌드 필름을 용융시킨 후 5분간 등온하여 열이력을 제거한 후 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 서서히 냉각시키면서 측정된 용융결정화 (T_{hc}) 거동을 나타낸 것이며, Figure 6에서와 같이 (a)의 순수 PVA의 경우 Figure 4의 용융거동에서와 같이 (b)의 키토산 함량이 10 wt%인 블렌드 필름 보다 결정화 온도가 낮고 결정화 열 또한 Figure 7에서와 같이 비교적 낮게 나타난다.

이것은 핵생성과 성장에 관계되는 것으로 PVA의 결정에 키토산이 결정의 핵으로 작용하여 결정성장 속도를 증가시키므로 결정화가 촉진되는 것으로 보여지며,³⁷ 키토산 함량이 15 wt% 이상에서는 오히려 키토산 결정이 상대적으로 너무 많아 PVA의 결정성을 방해하여 결정성

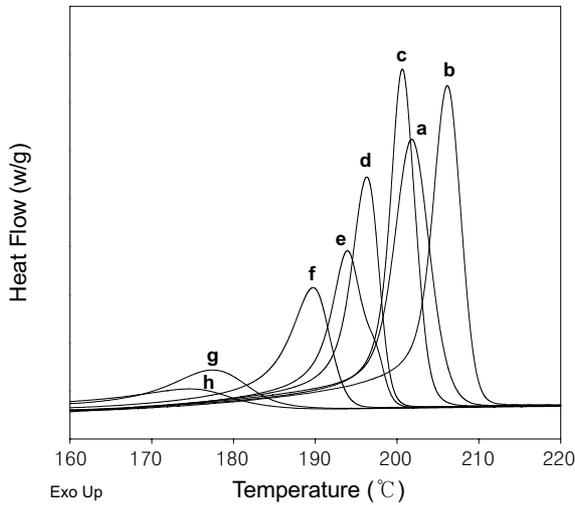


Figure 6. Crystallization temperature (T_{hc}) of PVA/chitosan blend films with various blend ratios in the cooling scan: (a) PVA, (b) 90/10, (c) 85/15, (d) 80/20, (e) 75/25, (f) 70/30, (g) 60/40, and (h) 50/50.

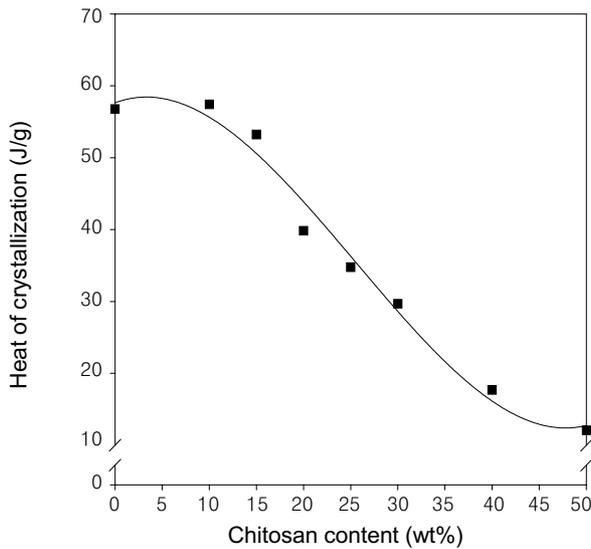


Figure 7. Heat of crystallization(ΔH_c) of PVA/chitosan blend films with chitosan content in the cooling scan.

장속도가 감소하게 되고 결정화가 비교적 늦게 일어나므로 결정화 온도가 감소되는 것으로 추정된다. 그리고, 이러한 PVA와 키토산 사이의 상호작용은 수소결합에 의해 기인되는 것이며, 이러한 수소결합은 키토산의 결정화는 방해하나 PVA의 결정화에는 영향을 미치지 못하는 것으로 사료된다.³⁴

X-선 회절 특성. Figure 8는 다양한 블렌드 비에 따른 PVA/키토산 블렌드 필름의 X-선 회절패턴을 나타낸 것

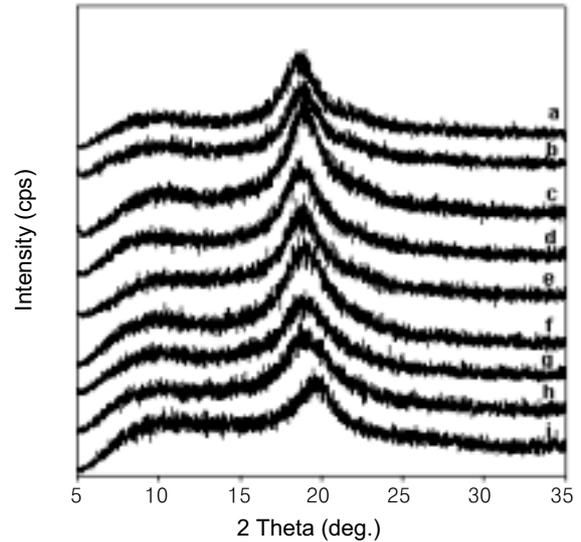


Figure 8. Wide-angle X-ray diffraction patterns of PVA, chitosan, and PVA/chitosan blend films; (a) PVA, (b) 90/10, (c) 85/15, (d) 80/20, (e) 75/25, (f) 70/30, (g) 60/40, (h) 50/50, and (i) chitosan.

이다.

Figure 8의 X-선 회절패턴에서, (a)의 PVA의 경우 $2\theta = 10^\circ$ 부근에서 (100)면, $2\theta = 18.9^\circ$ 부근에서 (10 $\bar{1}$) 과 (101) 면, $2\theta = 23^\circ$ 에서 (200)면에 해당하는 결정피크가 확인되었으며,³⁸ (i)의 키토산의 경우에는 $2\theta = 10^\circ$ 부근에서 (001) 면과 (100)면에 해당하는 피크가 나타나고, $2\theta = 19.8^\circ$ 에서 (10 $\bar{1}$) 면과 (002)면에 해당하는 결정피크를 확인할 수 있다.³⁹ (b)~(h)의 블렌드 내에서, $2\theta = 10^\circ$ 부근에서 PVA의 (100)면과 키토산의 (10 $\bar{1}$) 면, (100)면이 중첩된 형태로 나타나고, $2\theta = 19^\circ$ 부근에서 PVA의 (10 $\bar{1}$) 면과 (101) 면 결정피크가 나타나며, 키토산의 결정피크는 뚜렷하게 나타나지 않는 것 같다. 이는 적외선 분광분석에서와 같이 PVA와 키토산 사이의 분자간 상호작용이 블렌드 상태의 키토산 결정을 분쇄하여 결정 피크가 뚜렷하게 나타나지 않는 것으로 생각된다.³²

(f)의 키토산 함량이 30 wt% 이상에서는 키토산의 (101) 면과 (002)면 회절피크가 약한 형태로 나타나는 것으로 보인다. 이는 키토산의 함량이 너무 많아 불완전한 미결정을 형성하므로 결정피크가 나타나지 않는 것으로 보이며, 키토산이 PVA의 결정성을 방해하여 피크형태가 넓고, 키토산의 결정피크와 중첩된 형태로 나타나는 것으로 보인다.

역학적 특성. Table 2는 PVA/키토산 블렌드 필름의 건조 및 흡윤상태의 인장강도, 절단신도, 초기 탄성률 등의 역학적 특성들을 나타낸 것이다.

Table 2에서 습윤 상태의 블렌드 필름의 인장강도는 키토산 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이다가 40 wt% 이상에서는 오히려 순수 PVA에 비해 감소하며, 절단신도는 키토산 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 초기탄성률은 PVA가 1.1 MPa로 비교적 그 값이 낮은 반면 분자쇄가 강직한 순수 키

토산의 경우 5.2 MPa의 높은 값을 나타내며, 블렌드 내에서는 키토산의 함량이 증가함에 따라 초기탄성률 값도 순수 PVA에 비해 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과들은 건조상태에서 측정된 역학적 특성과 비슷한 경향을 나타내고 있다. 일반적으로 이러한 인장강도 및 초기탄성률의 증가와 절단신도의 감소는 강직쇄 고분자인 키토산이 유연쇄 고분자인 PVA의 인장강도에 영향을 주는 것으로 보여지며, 이러한 강도증가는 PVA의 OH와 키토산의 NH₂ 또는 OH 사이의 강한 수소결합에 의한 상호작용으로 분자간 결합력이 증가하여 일어난 것으로 생각된다.¹⁸

Table 2. Mechanical properties of PVA/chitosan blend films with chitosan content

Blend ratios	Tensile strength (MPa)		Breaking elongation (%)		Young's modulus (MPa)	
	wet	dry	wet	dry	wet	dry
100/0	4.8	46.2	414	223	1.1	2119
90/10	8.0	75.8	353	140	1.6	2552
85/15	11.6	173.3	315	116	3.4	4165
80/20	10.3	143.4	293	104	2.6	3615
75/25	8.7	99.1	186	139	2.4	2408
70/30	5.8	84.0	164	122	2.9	2487
60/40	4.7	115.1	131	82	3.2	3923
50/50	2.5	135.3	115	56	3.7	4713
0/100	4.1	177.9	83	36	5.2	10162

전체적으로 건조상태의 인장강도와 초기 탄성률에 비해 습윤상태의 역학적 특성이 현저하게 낮은 이유는 PVA가 물과 만나 쉽게 하이드로겔을 형성하므로 분자간 응집력을 떨어뜨려 일어난 것으로 보여진다.

미세 구조 특성. PVA/키토산 블렌드 필름을 액체 질소에 급냉 시켜 파단한 후 주사전자 현미경으로 20 kV의 가속전압을 가하면서 파단면의 형태학적 특성들을 관찰하고 그 결과를 Figure 9에 나타내었다. 일반적으로 고

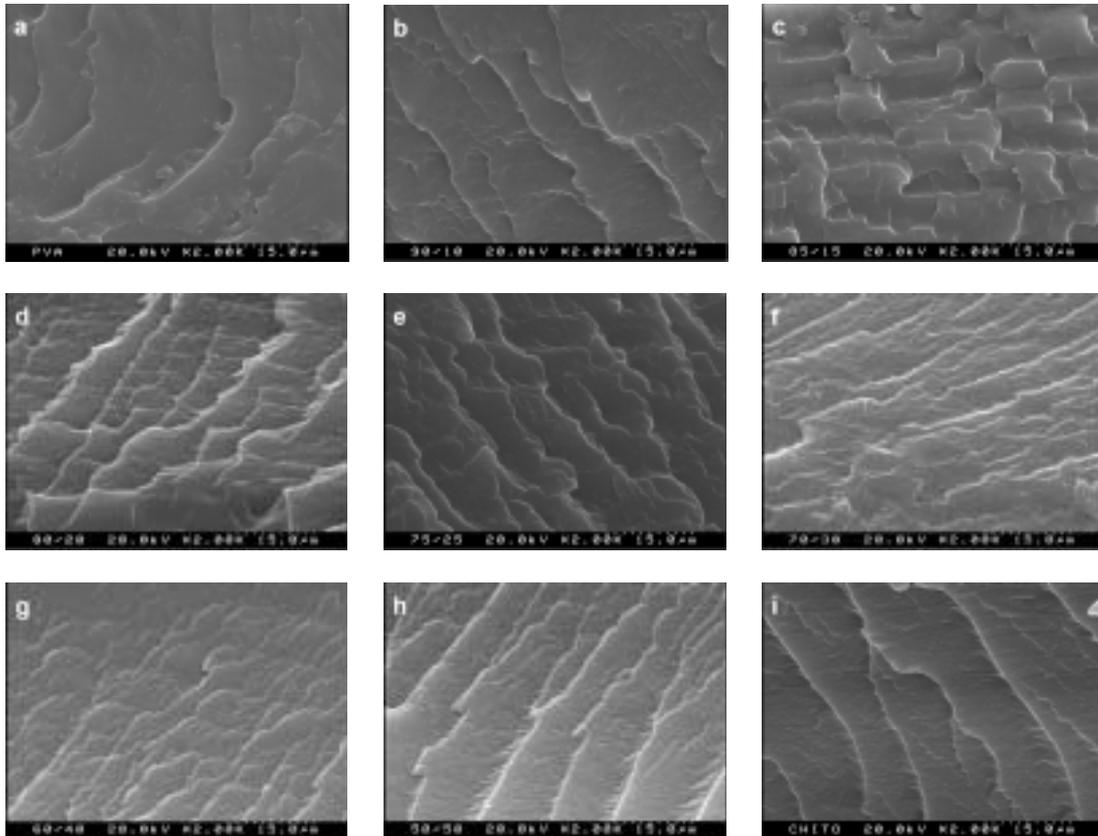


Figure 9. SEM photographs of cross-sections of PVA/chitosan blend films with various blend ratios : (a) PVA, (b) 90/10, (c) 85/15, (d) 80/20, (e) 75/25, (f) 70/30, (g) 60/40, (h) 50/50, and (i) chitosan.

분자 블렌드에서 블렌드 비는 상분리 거동이나 필름 제조 시 물리, 화학적 성질에 가장 크게 영향을 주는 요인으로 알려져 있다.⁴⁰

따라서, 본 실험에서는 다양한 블렌드 비에 따른 형태학적 상분리 거동 및 단면형태를 중심으로 고찰하였다. Figure 9에서 알 수 있듯이 모든 블렌드 필름의 파단면에서 육안으로 관찰하였을 때 PVA와 키토산 사이에 상분리가 일어나지 않는 것으로 보여지며, 이러한 결과로 미루어 보아 수소결합에 의한 상호작용으로 혼화성이 비교적 우수한 것으로 생각되어 진다. (a)의 순수 PVA의 경우 파단면은 비교적 키토산에 비해 매끄러운 형태를 나타내고, 키토산의 경우 단면이 거친 형태를 나타내고 있다. 블렌드 내에서도 키토산의 함량이 증가함에 따라 더 거친 단면형태를 나타내고 있는데, 일반적으로 단면 형태가 매끄러운 것은 유리화 같은 형태로 강인성이 낮고, 반대로 단면 형태가 거친 것은 강인성이 큰 것을 의미한다. 그러므로 PVA는 키토산에 비해 비교적 낮은 강인성을 나타내며, 키토산의 함량이 증가함에 따라 강인성이 증가하는 것으로 추정된다.

4. 결론

본 연구에서, 독성이 없고 생분해성과 생체적합성을 가지는 PVA와 키토산을 용액 블렌드하여 필름을 제조하고, 물리화학적 특성들을 여러 가지 측정방법을 통하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

PVA/키토산 블렌드 필름의 항균성은 키토산 함량이 10 wt% 이상인 모든 시료에서 두 균주에 대해 정균율이 99.9%로 우수한 항균필름을 얻었으며, 화학구조 분석에서, PVA의 결정성 피크인 1141 cm^{-1} 가 블렌드 내에서 주 파수 변화 없이 관찰되는 것으로 미루어 보아 순수 PVA와 비슷한 결정체를 가지는 것으로 생각된다. 열적특성에서 키토산 함량이 10 wt%일 때 용융온도와 결정화 온도가 각각 229, 206 $^{\circ}\text{C}$ 로 그 값이 최대였으며, 20 wt% 이상에서는 용융온도나 결정화 온도 모두 순수 PVA에 비해 상대적으로 감소하였다. 블렌드 필름의 인장 강도는 습윤상태나 건조상태 모두 키토산 함량이 15 wt%일 때 순수 PVA에 비해 우수한 강도를 보이고, 절단신도는 키토산 함량이 증가함에 따라 전체적으로 감소하는 경향을 확인하였다.

제조된 PVA/키토산 블렌드 필름은 상분리 없이 혼화성이 우수하고, 항균성을 가지면서, 열적 특성 및 역학적 특성 또한 순수 PVA에 비해 우수하게 나타나므로 의료용 생체 재료 및 산업용재료 등의 다양한 분야에 적용 가능성이 기대된다.

감사의 글 : 본 연구는 2003년도 영남대학교 지역협력연구센터 (RRC)와 한국산업기술재단 (KOSEF)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. M. Carenza, *Radiat. Phys. Chem.*, **39**, 485 (1992).
2. M. J. Folkes, and P. S. Hope, *Polymer Blends and Alloys*, Chapman & Hall, New York, 1985.
3. N. Koyama and Y. Doi, *Polymer*, **38**, 1589 (1997).
4. C. Prahsarn and A. M. Jamieson, *Polymer*, **38**, 1273 (1997).
5. I. Sakurada, *Polyvinyl Alcohol Fibers*, Marcel Dekker, New York, 1985.
6. C. A. Finch, *Polyvinyl Alcohol : Development*, John Wiley & Sons, New York, 1992.
7. C. M. Hassan and N. A. Peppas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 2075 (2000).
8. Y. Azuma, N. Yoshie, M. Sakurai, and Y. Inoue, *Polymer*, **33**, 4763 (1992).
9. R. A. A. Muzzarelli, *Chitin*, Pergamon Press, Oxford, 1977.
10. J. Rhoades, and S. Roller, *Appl. and Envir. Microbiology*, **66**, 80 (2000).
11. S. Salmon and S. M. Hudson, *Rew. Macromol. Chem. Phys.*, **37**, 199 (1997).
12. R. A. A. Muzzarelli, C. Jeuniaux, and G. W. Gooday, *Chitin in Nature and Technology*, Plenum Press, New York, 1986.
13. C. Peniche, C. Elvira, and J. S. Roman, *Polymer*, **39**, 6549 (1998).
14. J. Xu, S. P. McCarthy, and R. A. Gross, *Macromolecules*, **29**, 3436 (1996).
15. K. S. Dinesh and R. R. Alok, *Macromol. Chem. Phys.*, **40**, 69 (2000).
16. K. H. Kim, K. S. Kim, J. S. Lim, J. S. Shin, and K. H. Chung, *Polymer(Korea)*, **12**, 56 (1988).
17. Y. H. Kim, J. W. Choi, and E. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **27**, 405 (2003).
18. M. Miya, S. Yoshikawa, R. Iwamoto, and S. Mima, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 645 (1983).
19. S. Nakatsuka and A. L. Andrady, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 17 (1992).
20. T. Koyano, N. Minoura, M. Nagura, and K. Kobayashi, *J. Biomed. Mater. Res.*, **39**, 486 (1998).
21. C. Caner, P. J. Vergano, and J. L. Wiles, *J. Food Sci.*, **63**, 1049 (1998).
22. J. W. Rhim, C. L. Weller, and K. S. Ham, *Food Sci. Biotechnol.*, **7**, 263 (1998).
23. J. Z. Knaul and M. R. Kasaai, *Can., J. Chem.*, **76**, 68 (1998).
24. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, Press Itacha and London, 1995.

25. D. G. Rao, *J. Food Sci.*, **30**, 66 (1993).
26. T. Tanigawa, Y. Tanaka, H. Sashiwa, H. Saimoto, and Y. Shigemasa, *Advances in Chitin and Chitosan*, Elsevier, London, 1992.
27. B. O. Jung, C. H. Kim, K. S. Choi, Y. M. Lee, and J. J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1713 (1999).
28. I. C. Watt, K. H. Kenett, and J. F. P. James, *Text. Res. J.*, **29**, 975 (1959).
29. K. Y. Kim, S. Y. Lee, D. S. Min, H. S. Chung, and S. J. Hwang, *Polymer(Korea)*, **14**, 527 (1990).
30. H. Jiang, J. Liang, J. T. Grant, W. Su, T. J. Bunning, T. M. Cooper, and W. W. Adams, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1561 (1997).
31. T. Sannan, K. Kurrita, K. Ogura, and Y. Iwakura, *Polymer*, **19**, 376 (1973).
32. S. Mima, M. Miya, R. Iwamoto, and S. Yoshikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1909 (1983).
33. R. Iwamoto, M. Miya, and S. Mima, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1507 (1979).
34. M. Miya, R. Iwamoto, and S. Mima, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1149 (1984).
35. K. Aoi, A. Takasu, M. Tsuchiya, and M. Okada, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2805 (1998).
36. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1941).
37. M. Fujiyama and T. Wakino, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2739 (1991).
38. Y. Nishio and R. St. John Manley, *Macromolecules*, **21**, 1270 (1988).
39. J. H. Kim and Y. M. Lee, *Polymer*, **34**, 1952 (1993).
40. D. R. Paul, J. W. Barlow, and H. Keskkula, In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1989.