

폴리(비닐 알코올)/키토산 블렌드와 블렌드 수화젤의 열특성

박준서[†] · 박장우* · 김병호*

한경대학교 화학공학과 계면공학연구소, *식품생물공학과
(2004년 12월 14일 접수, 2005년 2월 7일 채택)

Thermomechanical Characteristics of Poly(vinyl alcohol)/Chitosan Films and Its Blend Hydrogels

Jun Seo Park[†], Jang Woo Park*, and Byung Ho Kim*

Department of Chemical Engineering and Center for Applied Interfacial Technology,

*Department of Food and Biotechnology, Hankyong National University,

67 Sukjung-dong, Ansung-si, Gyeonggi 456-749, Korea

(Received December 14, 2004; accepted February 7, 2005)

초록 : 폴리(비닐 알코올)/키토산 블렌드와 블렌드 수화젤 필름을 용액캐스팅 방법으로 제조하였다. 블렌드와 블렌드 수화젤의 상용성에 대해서 전 조성 비율에 걸쳐서 DSC, TGA 및 DMA를 이용하여 조사를 하였다. DSC 분석에 따르면 키토산의 비율이 증가하면 블렌드내에서 폴리(비닐 알코올)의 용융점 감소와 결정화온도의 저하가 관측되었다. TGA 분석 결과, 키토산은 폴리(비닐 알코올) 보다 열적으로 더 안정하며, 블렌드내에서의 폴리(비닐 알코올)의 열안정성은 단독 폴리(비닐 알코올)의 열안정성과 비교하여 더 안정하였는데 이것은 블렌드의 구성고분자 사이에 상호작용이 존재함을 가리킨다. DMA 분석으로 키토산과 폴리(비닐 알코올)의 유리전이온도(T_g)를 측정하였는데, 각각 160과 90 °C에서 나타났다. 블렌드의 T_g 는 블렌드에서 키토산의 함량에 따라서 변화하였다. 블렌드의 열적 및 점탄성의 분석결과는 키토산과 폴리(비닐 알코올) 사이에 상용성이 있음을 나타내고 있다. 고분자내에 수분과 화학가교는 친수성 고분자의 열적 및 물리적 특성에 크게 영향을 미치는데, 폴리(비닐 알코올)/키토산 블렌드의 상용성에 약간의 영향을 미쳤다.

Abstract: Films of poly(vinyl alcohol)(PVA)/chitosan blends and its blend hydrogels were prepared by the solution casting method. The state of miscibility of the blends and blend hydrogels were examined over the entire composition range by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), and dynamic mechanical analysis (DMA). DSC analysis shows the depression of melting point of PVA in the blends and the decrease of crystallization temperature of PVA in the blends were observed with increasing chitosan content in the blends. TGA analysis indicates that chitosan was thermally more stable than PVA and the thermal stability of PVA in the blends was higher than that of pure PVA, due to some interactions between two component polymers in the blend. The glass transition temperature (T_g) of the chitosan and of PVA, measured by DMA, were at 160 and 90 °C, respectively. The T_g of the blends was changed with the content of chitosan in the blends. The results of thermal and viscoelastic analysis indicate some miscibility between component polymers in the blend exists. Moisture and cross linking in the blend and blend hydrogel, which strongly change thermal and physical properties of hydrophilic polymers, affected the miscibility of chitosan and PVA to a small extent.

Keywords: PVA, chitosan, hydrogel, miscibility, crosslinking.

1. 서론

키토산은 자연상태에서 셀룰로오스(cellulose) 다음으로 풍부하게 존재하는 갑각류의 껍질로부터 얻을 수 있는 키틴(chitin)을 탈아세틸화시키는 화학적 개질방법으로 제조한다. 이렇게 개질된 키토산은 키틴과 달리 용매로 용해가 되며, 지난 수세기 동안 특히 무독성, 생분해성 및 생체적합성과 같은 고유한 특성이 있어서 많은 연구가 이루어져 왔다.¹ 키토산은 주사슬인 polysaccharide 고리에 히드록시기, 히드로메틸기 및 아미노기를 가진 다관능성의 친수성 고분자이다. 키토산의 관능기 중에서 아미노기는 금속과 생체재료와 착화

합물(complex)을 형성할 수 있는 능력을 갖고 있고, 수분에 대한 강한 친수성과 함께 킬레이팅(chelating) 능력을 보유하고 있어서 키토산은 농업부문, 의료부문, 식품부문 및 화장품산업에서 생체재료로 많은 응용연구가 진행이 되어 왔다.¹³ 키토산은 강한 산의 존재 하에서 디알데히드 화합물과 화학적 가교반응을 하여 수화젤(hydrogel)을 만들 수 있고, 화학 가교도를 조절함으로써 용매에 대한 팽윤도를 조절할 수 있다.⁴⁵ 비록 키토산을 용매에 용해시켜 필름을 제조할 수 있으나 키토산은 가교가 되지 않은 경우나 가교가 되더라도 필름상태에서는 기계적인 강도가 낮아서 필름상태로 실제응용에는 많은 제한이 있다.

반면에 폴리(비닐 알코올)(poly(vinyl alcohol), PVA)은 수용성의 폴리히드록시 고분자(polyhydroxy polymer)로 필름제조가 용이하며,

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: jspark@hknu.ac.kr

산소와 오일에 대한 우수한 차단성을 갖고 있으며, 기계적인 강도가 우수하고 생분해성을 갖고 있어서 널리 응용되고 있다.⁶⁷ PVA는 알데히드, 카르복실산, 무수물 등 화학적으로 개질할 수 있으며, 가교반응을 통하여 PVA의 친수도, 내열성 및 기계적인 강도를 변화시킬 수 있다. 화학적으로 개질이 된 PVA 수화젤은 선택적 투과성, 생체적합성 및 생분해성을 보유하고 있어, 생의료부문(biomedical)과 생화학부문에 많은 연구가 되어 왔다.^{8,11} 고분자 블렌드(polymer blend)는 다양한 응용을 위해서 필요한 다양한 특성을 갖는 고분자 재료를 만드는 효과적인 방법이다. 특히 합성고분자와 생체고분자(biopolymer)와의 고분자 블렌딩(polymer blending)은 천연고분자의 일반적인 단점인 기계적인 물성을 개선시키는 효과적인 방법으로 알려지고 있다.¹² 주사슬에 히드록시기외에 아미노기를 갖고 있는 키토산은 다른 고분자와 블렌드를 통한 키토산의 고유한 특성을 부여하여서 새로운 형태의 재료를 제조하는 연구가 다양하게 진행되어 왔다. 키토산을 이용한 블렌드 연구로는 키토산/나이론 블렌드,^{13,14} 키토산/poly(vinyl pyrrolidone) 블렌드,¹⁵ 키토산/메틸셀룰로오스 블렌드¹⁶ 및 키토산/PVA 블렌드 등이^{17,18} 있다.

고분자 블렌드에서 중요한 특성은 블렌드의 구성고분자 사이의 상호작용으로 이것은 기계적 특성, 미세구조, 상용성 및 열안정성에 영향을 미친다. 지금까지 열분석기기를 이용한 키토산의 구조 특성에 대한 연구가 용이하지 않았다. 이것은 시료 준비의 어려움과 키토산의 주사슬이 갖는 고유의 강직한 구조(rigid structure)에 기인한다. DMA는 진동응력(oscillating stress)을 시료에 가해 이에 따른 변형이 진동수와 온도의 함수로 표시할 수 있는 아주 정교한 분석 기법이다. DMA로 측정된 저장 탄성률, 손실 탄성률 및 기계적인 댐핑계수(damping parameter, $\tan \delta$) 등 다양한 점탄성 변수들에 대한 결과와 분석으로부터 고분자의 완화거동(relaxation behavior), 가교고분자의 가교도 및 고분자-고분자의 상호작용 특성을 정량화할 수 있다. 고분자 블렌드에서 상호작용성을 평가하는 효율적인 방법은 블렌드의 조성비율에 따른 유리전이온도의 변화를 조사하는 것이다. 따라서 키토산의 유리전이온도를 정확히 알아야 한다. 그러나 키토산의 유리전이온도에 해당하는 완화온도에 대해서 특히 많은 논란이 있어 왔다.¹⁹

따라서, 본 연구에서는 PVA/키토산 블렌드와 블렌드 수화젤 사이의 상호작용을 평가하기 위하여 PVA, 키토산 및 이들 블렌드의 용융온도, 결정화온도, 열분해 거동과 같은 열적 특성을 평가하였다. 그리고 PVA/키토산 블렌드의 분자수준에서 상호작용은 블렌드 비율에 따른 유리전이온도의 변화를 측정함으로써 분석을 시도하였다. 또한 PVA와 키토산 및 이들의 블렌드들을 화학적으로 가교시킨 후 분자의 움직임과 완화거동을 조사하였으며, 고분자내에 존재하는 수분이 블렌드와 블렌드 수화젤에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약

PVA(99% hydrolyzed, M_w 89,000-98,000)는 Aldrich Chemical Co.로부터 구입하였으며, 탈아세틸화도가 약 90%인 키토산은 Bio Materials Co.(Korea)로부터 구입하였다. 필름의 가교제로 사용한 glutaraldehyde(25% in water, GA)는 Aldrich Chemical Co.로부터 구입하였으며, 물은 증류수를 사용하였다.

2.2 필름 제조

PVA와 키토산의 수용액은 각각의 고분자 분말을 증류수에 넣고 80 °C에서 연속적으로 교반하면서 완전히 용해시켜 제조하였다. 고분자 혼합용액은 두 고분자용액을 적당한 비율로 혼합시킨 후 상온에서 15분 동안 교반하여 제조하였다. 불용해성 고체불순물을 제거하기 위하여 고분자수용액을 캐스팅 전에 유리필터링을 하였다. 고분자 필름은 고분자수용액을 테프론판 위에 캐스팅 후 상온에서 약 72시간 건조하여 제조하였으며, 제조된 필름의 두께는 20~80 μm 가 되었다. PVA/키토산 블렌드는 고분자 혼합용액을 키토산의 비율을 20%에서 80%까지 변화시켜 제조하였다. PVA/키토산 블렌드 수화젤은 가교제가 포함된 고분자 혼합수용액을 사용하여 블렌드 필름과 동일한 방법으로 제조하였다. 이때 블렌드 수화젤을 제조하기 위하여 GA를 가교제로 사용하였으며, 이것은 고분자용액 제조시 첨가하였다. 수분함량 차이에서 오는 데이터 에러를 최소화하기 위하여 제조된 필름들은 진공건조 후 25 °C, 50% RH로 조절된 항온항습기(SE-96HP, Sang Woo Scientific Co., Korea)에서 48시간 이상 수분함량(PVA/키토산 블렌드 필름 7.5~2.5% 및 수화젤 0.5~0.2%)을 조절시킨 후 실험에 사용하였다.

2.3 열특성 분석

DSC 분석은 DSC 2010(TA Instruments, USA) 분석기를 사용하였다. 고분자의 열적 특성 분석은 두 단계 주사(scans)분석으로 하였다. 1차 가열주사는 시료로부터 수분이나 휘발성분을 제거하기 위하여, 상온에서 140 °C까지 20 °C/min 가열속도로 시료를 가열한 후 140 °C에서 5분간 유지하였고, 질소 순환조건에서 0 °C까지 냉각하였다. 2차 가열주사는 0 °C에서 250 °C까지 10 °C/min로 가열하였다. 본 연구에서 사용된 결과는 2차 가열주사에서 얻어진 것이다. 결정화온도를 측정하기 위하여 시료를 먼저 250 °C에서 5분간 유지한 후 20 °C/min으로 냉각하였다. 점탄성 분석은 DMA 2980(TA Instruments, USA) 기기를 이용하였으며, 분석조건은 1 Hz 주파수에서 20 °C에서 250 °C까지 2 °C/min 가열속도로 질소 순환조건에서 가열하였다. 사용된 시료는 10.00×3.00×0.03 mm의 크기를 가진 필름으로 5 μm 진폭의 점탄성 변형 하에서 인장모드 형태에서 측정하였다. 시료의 열안정성 분석은 TG/DTA 6200 (Seiko Instruments Co. Japan) 기기를 사용하였다. 측정은 질소 순환조건에서 상온에서 800 °C까지 20 °C/min로 가열하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 PVA/키토산 블렌드

PVA와 키토산 및 이들의 조성비를 달리하여 제조한 필름은 고분자 수용액으로부터 캐스팅 방법으로 제조하였다. 고분자용액이나 혼합 고분자용액은 투명하였고, 이 용액들로부터 만든 고체필름들도 투명하였다. 특히 블렌드 필름들은 전 혼합비율에서 균일하였고, 투명하였다. 이것은 마이크로 크기에서 상의 분리가 없음을 나타내고 있다. PVA는 고체상태에서 무정영역과 결정영역으로 되어 있는 전형적인 부분결정성 고분자이다. 반면에 키토산은 경직된 반복단위를 갖는 무정형 고분자이다. Figure 1은 PVA, 키토산, PVA/키토산 블렌드의 DSC 흡열곡선을 나타낸 것이다. 시료를 가열할 때 수분에 의한 영향을 제거하기 위하여 두 차례 가열을 하였는데, 특히 1차 가열은 시료의 열분해를 방지할 수 있는 범위인 140 °C에서 5분간 유지하였다. 키토산의 DSC 곡선상에서는 유리전이현상이 나타나지 않았다. PVA는 220 °C 부근에서 뚜렷한 용융피크를 나타내고 있으

나, 유리전이를 나타내는 전이피크는 보이지 않고 있다. 이것은 DSC가 부분결정성 PVA의 유리전이를 나타낼 만큼 민감한 분석기기가 아닌 것을 나타낸다. PVA/키토산 블렌드들은 키토산의 함량이 증가함에 따라서 흡열곡선들의 크기, 즉 용융열이 점점 낮아지고 곡선피크가 더 낮은 온도로 이동을 하고 있음을 나타내고 있다. 키토산이 80% 이상 함유된 블렌드에서 PVA의 흡열곡선은 나타나지 않았다. 이러한 결과를 Table 1에 나타내었다. 블렌드내에 존재하는 PVA는 키토산의 함량이 증가함에 따라서 흡열곡선의 피크가 낮은 온도로 이동하는, 즉 블렌드에서 PVA 용융점 저하(melting point depression)현상이 나타났다. 결정고분자가 포함된 블렌드에서 고분자의 상호작용은 블렌드에서 결정성 고분자의 용융점을 저하시키는 원인 중에 하나이다.²⁰ 용융점의 저하는 결정성 고분자와 무정형 고분자 사이 발열반응에 의해서 일어나는 열역학적 혼합(thermodynamic mixing)으로 설명할 수 있다.²¹ 블렌드에서 PVA의 용융점 저하를 야기시키는 요인 중에 하나는 PVA의 라멜라 두께의 감소에 의한 것이다. Table 1은 블렌드에서 PVA 함량에 따른 PVA의 용융열(ΔH)을 나타낸 것이다. 블렌드의 용융열 값들은 PVA 함량이 증가함에 따라서 비례적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 블렌드에서 키토산의 함량 증가로 블렌드의 PVA의 결정성이 급격한 감소를 일으킨다는 사실을 나타낸다.

Figure 2는 PVA, 키토산 및 이들 블렌드를 280 °C에서부터 서서히 냉각시켰을 때 얻어진 결정화를 가리키는 DSC 곡선을 나타낸 것인데, PVA/키토산 블렌드에서 키토산은 PVA의 결정화 속도와 결정화도를 감소시킨다. 이것은 블렌드 내에 있는 PVA 분자와 키토산분자 사이의 상호작용들에 의해 블렌드내의 PVA 분자들이 더욱 경직하게 되어서 순수 PVA에 비해 불충분한 결정화를 일으킨다는 사실로 설명을 할 수 있다. 고분자 블렌드에서 분자들의 상용성

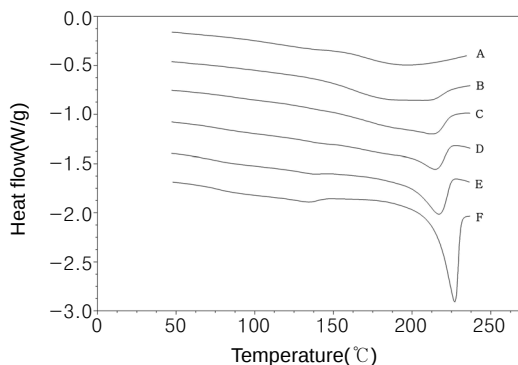


Figure 1. DSC thermograms of chitosan/PVA blends in the second heating run. The rate of heating is 10 °C/min in the nitrogen flow for A;100/0(pure chitosan), B;80/20, C;60/40, D;40/60, E;20/80, and F;0/100(pure PVA).

Table 1. Heat of Fusion and Melting Temperature of Chitosan, PVA and Their Blends Obtained from Thermograms of DSC(Figure 1)

Chitosan(wt%)	Heat of fusion(J/g)	Melting temperature(°C)
0	42.4	220.1
20	29.6	218.3
40	15.9	214.6
60	8.6	214.0
80	-	-
100	-	-

은 미세구조의 분석법이나 유리전이온도같은 고체상태의 특성에 의해서 판단할 수 있다.^{20,22} 고분자 블렌드에서 상용성을 판단하는데 중요한 판단기준으로는 블렌드의 단일 유리전이온도(T_g)의 존재여부이다. T_g 는 여러 가지 방법으로 측정을 할 수 있는데 그 중에서 DMA 측정방법이 고분자의 특정한 영역에서 주사슬이나 결사슬의 움직임과 국부적인 완화거동을 측정을 할 수 있는 가장 정교한 방법으로 간주되고 있다. 고체상태에서 키토산의 분자움직임과 완화거동에 대해서 서로 상반되는 결과와 함께 오래 동안 논쟁이 되어왔다.^{23,24}

Figure 3은 키토산, PVA 및 블렌드 필름의 역학완화(mechanical relaxation) 스펙트럼을 -20에서 250 °C의 온도범위에서 측정하여 얻은 $\tan \delta$ 곡선으로 나타내고 있다. $\tan \delta$ 곡선에서 최대점이나 전이에 대응하는 온도를 일차완화온도(relaxation temperature, T_g) 또는 이차완화온도(secondary relaxation temperature, T_s)로 간주하였다. 키토산의 $\tan \delta$ 곡선에서 3개의 전이는 9, 111 및 161 °C에서 나타났고, 이것을 β_2 , β_1 , 및 α 로 각각 표시하였다. 키토산의 $\tan \delta$ 곡선에서 161 °C에 나타나는 피크는 T_g 로 간주할 수 있는데 이것은 Pizzoli 등이²⁴ 발표한 결과와 비슷하다. $\tan \delta$ 곡선에서 T_g 이하의 피크들은 이차완화 과정이라고 할 수 있다. 본 연구에서 얻는 키토산에 대한 결과를 키토산의 결과와 비교할 수 있는데, 키토산은 143과

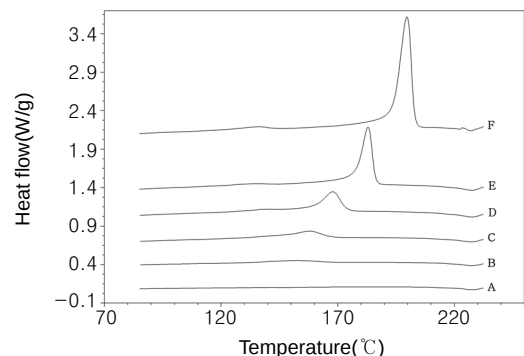


Figure 2. DSC thermograms of chitosan/PVA blends recorded during cooling cycle at the cooling rate of heating is 10 °C/min in the nitrogen flow for A;100/0(pure chitosan), B;80/20, C;60/40, D;40/60, E;20/80, F;0/100(pure PVA).

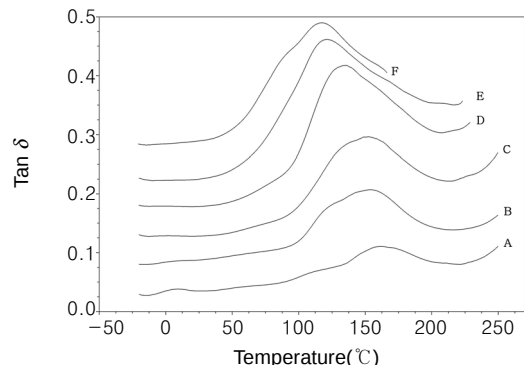


Figure 3. DMA relaxation spectra of chitosan/PVA blends in the dry state; $\tan \delta$ versus temperature at 1 Hz and heating rate of 2 °C/min for A;100/0(pure chitosan), B;80/20, C;60/40, D;40/60, E;20/80, and F;0/100 (pure PVA).

236 °C에서 각각 β 와 α 전이곡선을 갖는다.²⁵ 키티와 키티산의 구조를 비교하면, 키티는 *N*-아세틸기를 많이 갖는 반면에, 본 연구에 이용된 키티산은 아세틸아미드 잔류물의 불규칙한 분포와 함께 높은 탈아세틸화(80%)에 의하여 *N*-아세틸기를 적게 포함하고 있다. 그것은 키티산이 키티에 비하여 훨씬 유연해서 키티산이 더 낮은 일차완화곡선(낮은 T_g)을 갖는 것으로 사료된다. 키티산의 이차완화곡선(β_2)은 고분자사슬에서 곁가지의 분자유연성으로 설명할 수 있는데 이 곁가지는 주사슬인 다당류 고리에 붙어 있는 C₂ 위치에 부착된 아세트아미드기(acetamide)로 아민기보다 훨씬 부피가 커서 입체적으로 방해 받는다. 또한 이차완화곡선 중에서 β_2 의 기원은 잘 알려져 있지 않으나, 이것은 아세트아미드기와 아민기 영역 안에서 일어나는 국부 사슬운동(local chain relaxation)에 의한 것이라고 생각할 수 있다. β 완화는 주사슬 세그먼트들의 국부운동과 관계를 하는 반면에 가장 낮은 온도에서 일어나는 γ 완화는 가끔 주사슬 곁에 있는 히드록시기, 히드로메틸기 및 아미노기의 곁사슬기들의 회전에 기인한다. Figure 3에서 나타나 있는 것처럼 PVA는 $\tan \delta$ 곡선에서 90 °C에서 완전한 경사곡선(shoulder)을 나타내고, 118 °C에서는 최대피크를 보이고 있다. 전자는 일차완화(α 완화)로 PVA의 T_g 에 대응하고, 후자는 β_2 완화로 PVA의 결정영역에서 일어나는 완화에 의한 것으로 예측되는데, Aoi 등은²⁶ 이와 유사한 연구결과를 보고하였다. Table 2에 PVA, 키티산 및 이들 블렌드의 T_g 와 완화거동을 나타내었다. 블렌드에서 PVA의 농도가 증가함에 따라서 $\tan \delta$ 곡선에서 PVA의 피크 즉, α_a 와 β_2 는 더 높은 온도 쪽으로 이동하고 있다. 블렌드에서 PVA의 첨가량이 20%인 경우 이차완화는 8과 60 °C에서 나타났고, T_g 에 해당하는 일차완화는 154 °C에서 나타났다. 이것은 블렌드의 유리전이가 키티산의 T_g 와 비교할 때 더 낮은 온도로 이동 하였음을 나타내고 있다. 이차완화(β_2)는 블렌드에서 PVA 함량이 증가함에 따라서 증가하고 있으며, 블렌드에서 PVA 함량이 40%에서 완전한 경사곡선으로 나타났다. 넓은 조성범위에서 블렌드는 하나의 α 완화피크를 나타내고, 그 피크온도는 낮은 온도 쪽으로 이동을 하였다. 이러한 결과는 PVA와 키티산이 블렌드에서 전체 혼합비율에서 상용성이 있음을 나타내고 있다. 고분자 블렌드에서 열역학적인 상용성 관점에서 중요한 조건은 깁스자유에너지(Gibbs free energy)는 음수가 되어야 한다. 이렇게 되기 위하여 구성고분자들의 세그먼트들 사이에서 바람직한 상호작용(interactions)이 있어야 한다. 키티산과 PVA 사이의 높은 상용성은 PVA의 히드록시기와 키티산의 히드록시기 그리고 아미노기 등의 극성기들 사이의 분자내 그리고 분자간에 존재하는 강한 상호작용에 기인한다.

Table 2. Primary Relaxation Temperature(T_g), α , and Secondary Relaxation Temperature, β , for the Blends of Chitosan/PVA Obtained from Figure 3

Chitosan(wt%)	Chitosan		PVA	T_g
	$\beta_1(^{\circ}\text{C})$	$\beta_2(^{\circ}\text{C})$	$\beta_2(^{\circ}\text{C})^a$	
0	-	-	118	90 ^b
20	-	-	-	122
40	-	-	-	134
60	-	-	-	152
80	8	60	-	154
100	9	57	-	161

^a Secondary relaxation due to the relaxation of PVA in the crystalline region.

^b Primary relaxation due to the relaxation of PVA in the amorphous region.

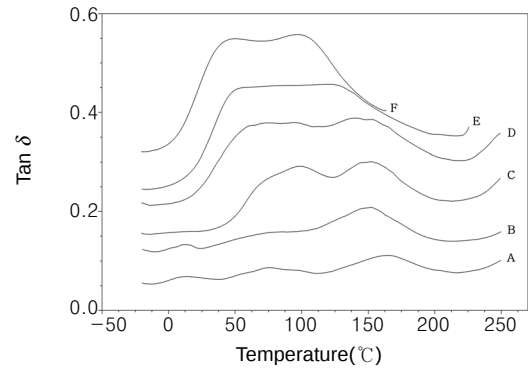


Figure 4. DMA relaxation spectra of chitosan/PVA blends in the wet state; $\tan \delta$ versus temperature at 1 Hz and heating rate of 2 °C/min for A;100/0(pure chitosan), B;80/20, C;60/40, D;40/60, E;20/80, and F;0/100 (pure PVA).

Table 3. Primary Relaxation Temperature(T_g), α , and Secondary Relaxation Temperature, β , for the Blends of Wet Chitosan/PVA Obtained from Figure 4

Chitosan(wt%)	Chitosan		PVA	T_g
	$\beta_1(^{\circ}\text{C})$	$\beta_2(^{\circ}\text{C})$	$\beta_2(^{\circ}\text{C})^a$	
0	-	-	125	48 ^b
20	53	86	-	127
40	70	96	-	141
60	-	96	-	153
80	12	73	-	153
100	13	76	-	164

^a Secondary relaxation due to the relaxation of PVA in the crystalline region.

^b Primary relaxation due to the relaxation of PVA in the amorphous region.

Figure 4와 Table 3은 친수성 고분자들의 완화거동에 수분이 미치는 영향을 나타낸 것이다. 친수성 고분자에 존재하는 수분은 고분자의 물리적인 특성에 대하여 매우 민감할 뿐만 아니라 큰 영향을 미치게 되는데, 이는 고분자의 주사슬에 결합되어 있는 많은 히드록시기가 물분자와 수소결합을 할 수 있기 때문이다.²⁷ 수분을 함유한 키티산의 $\tan \delta$ 곡선을 보면 세개의 전이곡선이 13, 76 및 164 °C에서 나타나는데, 이것들은 각각 β_2 , β_1 , α_a 전이로 간주되며, β_2 와 β_1 은 이차완화온도를 나타내고, α_a 는 일차완화온도 즉, T_g 를 나타낸다. 수분이 포함된 키티산의 결과를 건조된 키티산의 결과와 비교를 하면 키티산에 있는 수분은 키티산의 T_g 를 161에서 164 °C까지 변화를 시켜서 T_g 에 크게 영향을 주지는 않는 것으로 보인다. 그러나 수분을 포함한 키티산의 이차전이는 57에서 76 °C까지 이동을 하였고, 따라서 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 보다 유연한 폴리히드록시기를 갖는 고분자인 PVA는 수분에 의하여 크게 영향을 받는데, 유리전이온도(α_a)는 98에서 48 °C로 저하가 되었고, PVA의 이차결정완화(β_2)는 118에서 125 °C로 증가가 되었다. 수분에 의해서 PVA의 T_g 가 크게 감소를 한 것은 수분이 PVA에 대해서 뛰어난 가소효과(plasticizing effect)가 있음을 나타내고 있다. Table 3에서 보듯이 블렌드가 수분을 포함할 경우, 블렌드의 피크온도들(T_g)은 낮은 온도 쪽으로 이동을 하지 않는데 이것은 수분이 블렌드의 상용성에 뚜렷하게 영향을 미치지 않음을 나타내고 있다.

3.2 PVA/키티산 블렌드 수화젤

PVA/키토산 블렌드 수화젤은 가교제인 GA와 산 존재하에서 반응하여 만들어지는데 이때 키토산의 아미노기가 GA와 반응을 하여 Schiff 염(이민 연결고리(imine linkage))을 형성한다. PVA는 폴리히드록시기 고분자이기 때문에 산 존재하에서 PVA의 히드록시기와 GA는 쉽게 반응을 하여 가교가 이루어진다. PVA/키토산 블렌드 수화젤은 두 개 고분자의 혼합용액을 캐스팅을 통하여 만드는데 고분자 혼합용액은 투명하였고, 이 용액으로부터 만든 고체필름도 투명하고 균일하였다. 이것은 마이크론 크기이상에서 상의 분리가 없음을 가리킨다. Figure 5와 Table 4는 가교된 PVA, 가교된 키토산 및 두 구성성분의 비율을 변화시켜가면서 만든 블렌드 수화젤의 DSC 결과이다. 가교된 PVA는 190 °C에서 흡열피크를 갖으며, 비가교 PVA의 용융온도인 220 °C와 비교하면 낮은 온도를 보인다. 이것은 가교제와 PVA의 화학반응에 따른 화학구조의 변화의 결과이다. 키토산은 매우 견고한 화학구조를 갖는 고분자로서 DSC 분석에서는 어떠한 전이도 관측이 되지 않았다. PVA/키토산 블렌드 수화젤에서 키토산의 함량 증가에 따라 점차로 감소된 흡열피크를 갖으며, 점진적으로 용융온도를 나타내는 흡열피크가 낮은 온도로 이동을 하였다. 또한 블렌드 수화젤에서 가교 PVA의 흡열피크는 단독 가교 PVA의 흡열피크보다 더 높은 온도에 나타나고 있는데, PVA 가교도는 블렌드 수화젤에 있는 키토산에 의하여 감소가 되기 때문이다. 블렌드 수화젤에서 키토산이 60 wt% 이상 포함이 된 경우 PVA의 흡열피크를 발견할 수 없는데, 이것은 블렌드 수화젤에서 더 이상 PVA 결정영역이 존재하지 않기 때문이다.

Figure 6은 가교된 키토산, 가교된 PVA 및 이들의 혼합 블렌드 수화젤 필름의 DMA 곡선을 나타내고 있다. 가교된 키토산의 $\tan \delta$

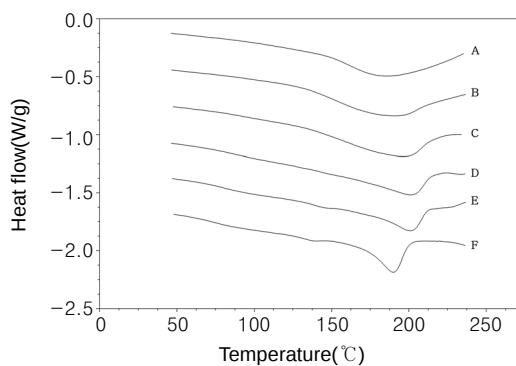


Figure 5. DSC thermograms of chitosan/PVA blend hydrogels in the second heating run. The rate of heating is 10 °C/min in the nitrogen flow for A;100/0(pure chitosan), B;80/20, C;60/40, D;40/60, E;20/80, and F;0/100(pure PVA).

Table 4. Heat of Fusion and Melting Temperature of Crosslinked Chitosan, Crosslinked PVA and Their Crosslinked Blends Obtained from Thermograms of DSC(Figure 5)

Chitosan(wt%)	Heat of fusion(J/g)	Melting temperature(°C)
0	30.3	190.0
20	15.7	201.3
40	11.5	202.2
60	-	-
80	-	-
100	-	-

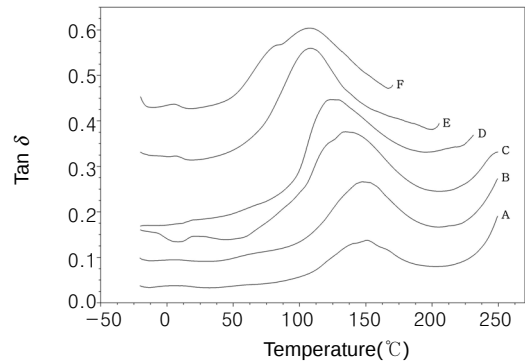


Figure 6. DMA relaxation spectra of chitosan/PVA blend hydrogels in the dry state; $\tan \delta$ versus temperature at 1 Hz and heating rate of 2 °C/min for A;100/0(pure chitosan), B;80/20, C;60/40, D;40/60, E;20/80, and F;0/100 (pure PVA).

곡선에서 3개의 전이가 10, 124 및 151 °C에서 각각 나타나고, 이것을 β_2 , β_1 및 α 로 각각 표시할 수 있다. 151 °C에서 피크는 T_g 로 간주할 수 있고, T_g 이하에서 나타나는 피크들은 이차완화에 의한 것이라 할 수 있다. 화학 가교된 키토산의 결과는 Figure 3에서 나타난 키토산의 DMA의 결과인 9, 111 및 161 °C에서의 3개 전이와 비교가 된다. 키토산과 가교된 키토산의 분자구조를 비교하면, 화학적으로 가교가 된 키토산은 키토산의 아민기와 GA 사이의 화학결합에 의한 Schiff 염의 형성을 통해서 네트워크의 구조를 갖는다. 일반적인 예측과는 달리 가교된 키토산의 유리전이는 가교에 의하여 10 °C 정도 낮은 범위에서 나타나게 되는데, 이것은 가교된 키토산이 가교가 되지 않은 키토산에 비하여 더 주사슬이 유연하다는 것을 나타내고 있다. 키토산의 경우에 주사슬에 있는 히드록시기와 아미노기들이 분자간 혹은 분자내의 수소결합에 의하여 키토산의 견고성(stiffness)에 기여한다. GA(pentane-1,5 diol) 같은 가교제가 고분자 사슬에 도입이 되면 수소결합의 수는 감소하게 되고 따라서 키토산의 경직성을 감소시킨다. 가교된 키토산의 유연성에 영향을 주는 또 다른 중요한 요인은 가교반응 후 고분자 사슬간에 연결이 되어 있는 가교제의 연결(linkage)의 유연성에 기인한다. 가교반응에 사용된 가교제는 5개의 탄소연결로 되어 있다. 가교 네트워크의 형성에 의해서 T_g 의 예상된 증가 정도는 수소결합의 감소에 따른 물리적 네트워크의 약화나 도입된 연결기의 유연효과에 의한 T_g 의 감소와 비교를 하면 상대적으로 미약하다.^{5,28} Figure 6에서 보는 바와 같이 가교된 PVA는 $\tan \delta$ 곡선에서 3개의 주요 완화곡선을 보이는데, 82 °C에서는 완만한 경사곡선을 그리고 6과 107 °C에서 각각 최대피크를 보이고 있다. 82 °C에서 피크는 일차완화로 PVA의 유리전이에 대응하는 α_a 전이 그리고 후자는 이차전이로 각각 β_1 , β_2 전이를 나타낸다. β_2 완화는 PVA의 결정영역에서 완화에 의한 것이고, β_1 은 PVA의 무정형영역에서 완화에 의한 것이다. 가교된 PVA는 가교가 되지 않은 PVA에 비하여 T_g 가 8 °C 정도 낮다. 가교 PVA의 T_g 의 감소는 화학가교에 기인하는데 이것은 수소결합을 형성시키는 PVA의 많은 히드록시기들의 수를 감소시켜서 고분자를 덜 경직하게 만들기 때문이다. 가교 키토산과 가교 PVA에서도 완화피크를 더 낮은 온도로 이동시키는 아주 유사한 경향이 관찰이 된다. 낮은 온도로 PVA의 β_2 완화의 이동처럼 가교 PVA의 β_2 완화의 낮은 온도로 이동이 관찰이 된다. 이것은 가교

PVA에서 부분적으로 사슬의 이동을 용이하게 하는 결정성의 감소에 기인한다. Table 5는 이러한 전이온도와 완화거동을 비교 요약한 것이다. 블렌드 수화젤에서 일차완화피크(T_g)는 블렌드 수화젤에서 PVA의 함량이 증가할수록 감소를 한다. 블렌드와 블렌드 수화젤은 전 조성비율에 걸쳐서 특별한 완화피크들의 폭의 변화는 없었다. 이것은 블렌드에서처럼 블렌드 수화젤에서 조성고분자들 사이에 어느 정도의 균일성과 상용성이 있음을 나타내는 것이다.

Figure 7은 가교 키토산, 가교 PVA 및 PVA/키토산 블렌드 수화젤의 완화거동에서 수분의 영향을 나타내는 것이고, Table 6은 Figure 7에서 곡선피크의 결과를 요약한 것이다. 수분이 함유된 가교 키토

Table 5. Primary Relaxation Temperature(T_g), α , and Secondary Relaxation Temperature, β for the Blends of Crosslinked Chitosan/PVA Obtained from Figure 6

Chitosan(wt%)	Chitosan		PVA		T_g
	$\beta_1(^{\circ}\text{C})$	$\beta_2(^{\circ}\text{C})$	$\beta_1(^{\circ}\text{C})$	$\beta_2(^{\circ}\text{C})^a$	
0	-	-	6	107	82 ^b
20	7	-	-	-	109
40	19	-	-	-	129
60	20	-	-	-	135
80	14	63	-	-	147
100	10	57	-	-	151

^a Secondary relaxation due to the crystalline relaxation of PVA

^b Primary relaxation due to the relaxation of PVA in the amorphous region.

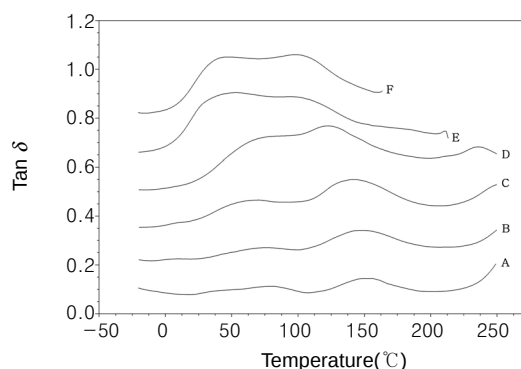


Figure 7. DMA relaxation spectra of chitosan/PVA blend hydrogels in the wet state; $\tan \delta$ versus temperature at 1 Hz and heating rate of 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ for A;100/0(pure chitosan), B;80/20, C;60/40, D;40/60, E;20/80, and F;0/00(pure PVA).

Table 6. Primary Relaxation Temperature(T_g), α , and Secondary Relaxation Temperature, β for the Blends of Wet Crosslinked Chitosan/PVA Obtained from Figure 7

Chitosan(wt%)	Chitosan		PVA		T_g
	$\beta_1(^{\circ}\text{C})$	$\beta_2(^{\circ}\text{C})$	$\beta_1(^{\circ}\text{C})^a$	$\beta_2(^{\circ}\text{C})$	
0	-	-	98	-	45 ^b
20	-	52	-	-	100
40	-	77	-	-	123
60	-	67	-	-	142
80	7	75	-	-	149
100	37	81	-	-	155

^a Secondary relaxation due to the relaxation of PVA in the crystalline region.

^b Primary relaxation due to the relaxation of PVA in the amorphous region.

산의 $\tan \delta$ 곡선에서 3개 전이가 37, 81 및 155 $^{\circ}\text{C}$ 에서 나타나는데 이것은 각각 β_2 , β_1 , α 로 간주할 수 있다. 또한 Figure 6에 나타나 있는 건조된 가교 키토산의 결과와 비교를 하면 고분자에 있는 수분은 T_g 를 151에서 155 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가시키는 것으로 보아서 T_g 에 크게 영향을 미치지 않은 것으로 보인다. 수분이 포함된 가교 키토산의 이차전이의 크기는 대체로 크고 완화곡선들의 피크온도는 높은 온도 쪽으로 이동을 하였다. 가교 PVA는 수분에 의하여 T_g 를 82에서 45 $^{\circ}\text{C}$ 로 낮추는 것으로 보아 크게 영향을 받았다. 이와 비교하여서 가교된 PVA 결정영역에서 이차전이인 β_2 완화는 107 $^{\circ}\text{C}$ 에서 98 $^{\circ}\text{C}$ 로 감소를 하였다. 수분에 의해서 가교 PVA의 T_g 의 큰 감소는 PVA에 대해서 수분이 큰 가소화 효과가 있음을 나타내는 것이다. 수분이 포함된 블렌드 수화젤에서는 여러 개의 뚜렷한 이차전이 피크들이 있는데, 이것은 블렌드 수화젤에서 피크가 나타나지 않은 것과 비교가 된다. 건조된 블렌드 수화젤의 결과를 비교하면 수분은 블렌드 수화젤의 일차완화를 낮은 온도로 유도하지는 않으나 블렌드 수화젤의 β 완화의 크기를 증대시켰다.

고체필름의 열안정성은 TGA 방법으로 분석할 수 있는데 이 방법은 PVA/키토산 블렌드의 상용성을 평가하는 효율적인 방법으로 보고되었다.²⁹ Figure 8은 키토산, PVA 및 이들 블렌드들의 열중량도 함수(derivative thermogravimetric analysis, DTG)를 나타내고 있는데 이것으로부터 고분자들의 열안정성의 차이를 쉽게 비교할 수 있다. Table 7은 고분자들의 DTG 피크들을 요약한 것이다. PVA와 키토산은 DTG곡선에서 3개의 다른 피크를 각각 갖고 있는데 이것은 3개의 다른 열분해 단계가 있음을 나타내는 것이다. 저온에서 피크는 재료를 가열하면 발생하는 저분자량 물질의 휘발에 의한 것이다. PVA의 분해속도는 260.3 $^{\circ}\text{C}$ 에서 최대가 되고, 키토산은 286.8 $^{\circ}\text{C}$ 에서 최대가 된다. 블렌드에서 키토산의 함량의 증가는 블렌드에서 PVA를 더 안정화시킨다. 만약에 전자의 피크온도가 PVA의 안정성을 나타내는 척도라면 블렌드의 열안정은 증가된 것을 나타내는

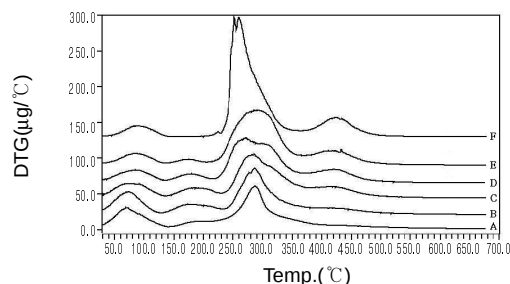


Figure 8. DTG thermograms of chitosan/PVA blends at heating rate of 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ for A;100/0(pure chitosan), B;80/20, C;60/40, D;40/60, E;20/80, and F;0/100(pure PVA).

Table 7. Result of Differential Thermogravimetric Analysis of Chitosan/PVA Blends Obtained from Figure 8

Chitosan (wt%)	peak1($^{\circ}\text{C}$)	peak2($^{\circ}\text{C}$)	peak3($^{\circ}\text{C}$)	peak4($^{\circ}\text{C}$)
0	91.6	-	260.3	424.9
20	81.6	175.2	286.3	422.4
40	84.9	180.3	281.5	421.0
60	68.5	184.4	285.8	415.9
80	73.3	173.0	285.9	-
100	70.2	185.0	286.8	-

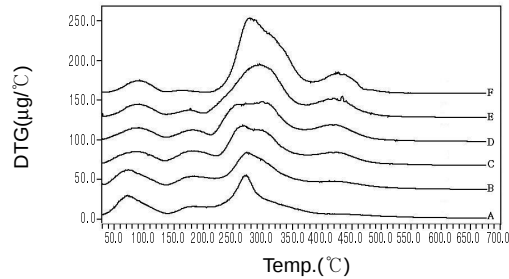


Figure 9. DTG thermograms of chitosan/PVA blend hydrogels at heating rate of 20 °C/min for A;100/0(pure chitosan), B;80/20, C;60/40, D;40/60, E;20/80, and F;0/100(pure PVA).

Table 8. Result of Differential Thermogravimetric Analysis of Chitosan/ PVA Blend Hydrogels Obtained from Figure 9

Chitosan(wt%)	peak1(°C)	peak2(°C)	peak3(°C)	peak4(°C)
0	91.1	163.0	276.9	426.2
20	91.9	178.0	294.4	418.9
40	91.9	180.6	290.5	412.0
60	91.9	179.6	284.0	422.7
80	73.6	180.9	271.9	427.9
100	73.5	184.3	271.5	-

것이다. 열안정성의 분석결과를 보면 PVA와 키토산 사이의 상용성은 고분자에 있는 작용기들 사이에 형성이 된 수소결합 같은 특정한 상호작용에 의한 것이다.

Figure 9와 Table 8은 가교된 블렌드 수화젤의 TGA 결과이다. 가교된 PVA는 가교되지 않은 PVA에 비하여 더 열안정성이 우수한 반면에 가교된 키토산은 가교되지 않은 키토산과 비교하면 열안정성은 차이가 없다. PVA/키토산 블렌드의 열안정성을 평가한 결과 블렌드 수화젤과 매우 유사한 열분해 거동을 갖고 있다. PVA/키토산 블렌드의 TGA 분석결과를 볼 때, 상용성 있는 고분자 블렌드의 열분해 거동은 각 구성성분의 열안정성과는 다소간 다르게 나타나고 있다.

4. 결론

균일하고 투명한 PVA/키토산의 블렌드 필름을 구성고분자들의 전 조성 비율로 만들 수 있었다. DSC를 이용하여 블렌드에서 PVA의 용점변화를 분석한 결과, 블렌드에서 키토산의 함량이 증대할수록 PVA의 용점저하가 일어났으며, 또한 블렌드의 결정화 현상을 분석한 결과, 블렌드에서 키토산의 함량이 증대할수록 PVA의 결정화온도가 낮아졌다. TGA 분석결과, 블렌드에서 키토산은 PVA보다 더 열안정성이 우수하였고, 키토산의 함량이 커질수록 PVA의 열안정성은 단독 PVA보다 열안정성이 우수한 것으로 보아 블렌드내에서 두 구성고분자 사이에 상호작용이 존재하고 있음을 알 수 있다. DMA 분석결과에서 키토산의 유리전이온도는 160 °C에서 나타났고, PVA의 유리전이온도는 90 °C에서 각각 나타났다. 블렌드에서 키토산의 유리전이온도는 단독 키토산에 비하여 더 낮은 온도에서 나타났고, 블렌드에서 키토산의 함량이 감소함에 따라서 낮아졌다. 이러한 결과는 블렌드에서 PVA와 키토산이 서로 상용성이 있음을 나타내고 있는데, 이것은 키토산과 PVA의 주사슬에 갖고

있는 많은 작용기들 사이에 존재하는 분자내 그리고 분자간의 상호작용에 기인한다. 수분은 PVA에 우수한 가소화 효과를 나타내는데 비해 키토산에는 크게 영향을 미치지 않았고, 블렌드 상용성에도 큰 영향을 미치지 않았다. 화학가교반응으로 키토산과 PVA를 간단하게 가교할 수 있었고, 이러한 가교는 키토산과 PVA의 열적 성질 뿐만 아니라 흡수성에도 큰 영향을 미쳤다. PVA와 키토산은 화학가교에 의해서 유리전이온도는 감소되는데, 이것은 화학가교에 의하여 각 고분자의 수소결합이 감소되었기 때문이다. 화학가교는 PVA/키토산 블렌드의 상용성에 크게 영향을 미치지 않았다. 이러한 열분석기기와 점탄성 분석결과로 볼 때에 키토산과 PVA는 대체로 상용성이 우수하였으며, 각 친수성 고분자에 크게 영향을 미치는 수분과 가교는 블렌드의 상용성에는 크게 영향을 미치지 않았다. PVA/키토산 블렌드와 블렌드 수화젤은 우수한 필름형성의 용이성과 기계적 강도를 이용하여 의료부문이나 식품포장 등 다양한 분야에 응용을 할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글 : 본 연구는 2002년도 한경대학교 학술연구조성비의 지원에 의해서 수행되었습니다.

참고문헌

1. R. A. A. Muzzarelli, *Chitin*, Pergamon Press, Oxford, 1977.
2. T. D. Rathke, and S. M. Hudson, *J. Macromol. Sci. Part C: Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **34**, 375 (1994).
3. J. P. Zikakis, Ed., *Chitin, Chitosan and Related Enzymes*, Academic Press, Orlando, Florida, 1984.
4. G. A. F. Roberts and K. E. Taylor, *Makromol. Chem.*, **190**, 951 (1989).
5. W. Argüelles-Moncal, F. M. Goycoolea, C. Peniche, and I. Higuera-Ciupara, *Polymer Gels and Networks*, **6**, 429 (1998).
6. C. A. Finch, *Poly(vinyl alcohol)*, 2nd edition, New York, Wiley, 1992.
7. C. M. Hassan and N. A. Peppas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 2075 (2000).
8. K. Nijenhuis, *Adv. Polym. Sci.*, **130**, 1 (1997).
9. E. E. Shafee and H. F. Naguib, *Polymer*, **44**, 1647 (2003).
10. J. R. Caro, C. S. Paik Sung, and E. W. Merrill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3241 (1976).
11. R. W. Kormsmeier and N. A. Peppas, *J. Membr. Sci.*, **9**, 211 (1981).
12. M. J. Folkes and P. S. Hope, in *Polymer Blends and Alloys*, Chapman and Hall, London/New York, pp 430-440 (1985).
13. A. Dufresne, J. Y. Cavaille, D. Dupeyre, M. Garcia-Ramirez, and J. Romero, *Polymer*, **40**, 1657 (1999).
14. J. A. Ratto, C. C. Chen, and R. B. Blumstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1451 (1996).
15. M. T. Qurashi, H. S. Blair, and S. J. Allen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 255 (1992).
16. J. S. Park, and K. H. Shin, *J. Korea Soc. Packaging Sci. Tech.*, **8**, 18 (2002).
17. H. S. Blair, J. Guthrie, T. Law, and P. Turkington, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 641 (1987).
18. J. H. Kim, J. Y. Kim, Y. M. Lee, and K. Y. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1711 (1992).
19. K. Sakurai, T. Maegawa, and T. Takahashi, *Polymer*, **41**, 7051 (2000).
20. T. Ikejima, K. Yagi, and Y. Inoue, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 413 (1999).
21. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
22. I. Arvanitoyannis, I. Kolokuris, A. Nakayama, N. Yamamoto, and S. I. Aiba, *Carbohydr. Polym.*, **34**, 9 (1997).
23. I. F. Kaymin, G. A. Ozolinya, and Y. A. Plisko, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **22**, 171 (1980).
24. M. Pizzoli, G. Ceccorulli, and M. Scandola, *Carbohydr. Res.*, **222**, 205 (1991).
25. S. S. Kim, S. J. Kim, Y. D. Moon, and Y. M. Lee, *Polymer*, **35**, 3212 (1994).
26. K. Aoi, A. Takasu, M. Tsuchiya, and M. Okada, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2805 (1998).
27. H. Montes, K. Mazeau, and J. Y. Cavaille, *Macromolecules*, **30**, 6977 (1997).
28. E. E. Shafee and H. F. Naguib, *Polymer*, **44**, 1647 (2003).
29. H. Sato, S. Tsuge, H. Ohtani, K. Aoi, A. Takasu, and M. Okada, *Macromolecules*, **30**, 4030 (1997).