

Chitosan-g-poly(vinyl alcohol) 그라프트 공중합체의 합성과 그 특성

권 동 건 · 강 두 환[†] · 김 원 기*

단국대학교 고분자공학과, *충주산업대학 공업화학과

(1994년 12월 26일 접수)

Preparation and Characterization of Chitosan-g-poly(vinyl alcohol) Copolymer

Dong Keon Kweon, Doo Whan Kang[†], and Won Ki Kim*

Dept. of Polymer Science and Engineering, College of Engineering, Dankook University

*Dept. of Chemical Technology and Engineering, Chungju Industrial University

(Received December 26, 1994)

요약 : 천연 고분자 물질인 chitosan에 개시제로 ceric ammonium nitrate (CAN)을 사용하여 친수성 고분자인 poly(vinyl alcohol) (PVA)을 그라프트시켜 chitosan-g-PVA 공중합체를 제조하였다. PVA의 도입에 따른 그라프트율은 PVA와 CAN의 농도가 증가할수록 대체적으로 증가되나 CAN의 경우 1.418×10^{-2} mol/L 농도 이상에서는 ceric 이온(Ce^{4+})이 개시반응보다는 정지반응에 더 많이 영향을 미쳐 그라프트율이 감소 되었고 또한 질산의 농도는 Ce^{4+} 의 complex형성 능력에 큰 영향을 미쳐 0.1 mol/L에서 최대 그라프트율을 나타내었다. 제조된 chitosan-g-PVA 공중합체의 경우 약 290 °C에서 분해온도가 나타났으며 공중합체막의 표면은 chitosan의 연속 상에 PVA domain이 구형으로 나타나 있고 또한 가교 공중합체막의 경우 PVA domain이 주름형태로 나타나고 있어 PVA가 잘 그라프트 되었음을 확인할 수 있었다. 또한 공중합체막의 기계적 강도는 공중합체내에서 PVA함량비가 증가할수록 인장강도는 향상되나 신장율은 약간 감소됨을 알 수 있었다.

Abstract : Chitosan grafted poly(vinyl alcohol) (PVA) was prepared by the initiation of redox initiator, ceric ammonium nitrate (CAN). The grafting percentage of PVA to chitosan was increased according to the higher concentration of PVA and initiator, CAN. However, the initiator, ceric ion concentration with higher than 1.418×10^{-2} mol/L reduced the grafting percentage by affecting the termination reaction rather than initiation. And also, nitric acid concentration was affected to the grafting percentage by forming the complex of ceric ion, the optimum nitric acid concentration was 0.1 mol/L. Chitosan-g-PVA was degraded at 290 °C, which is sufficient temperature for using the membrane or chelate resin. The surface of copolymer membrane had a spherical PVA domain in continuous phase of chitosan, and PVA domain appeared as a wave shape in crosslinked chitosan-g-PVA membrane. Tensile strength of the copolymer membrane was increased, but elongation was a little decreased according to increase of PVA content in the copolymer.

Keywords : chitosan grafted poly(vinyl alcohol), ceric ammonium nitrate, grafting percentage, crosslinked chitosan-g-PVA.

서 론

천연 킬레이트 고분자의 일종인 키틴, 즉 poly (N-acetyl-D-glucosamine)이나 이것의 탈아세틸화 유도체인 chitosan유도체들은 폐수의 응집제로, 또한 chitosan의 유리히드록시기나 일차 아미노기에 각종 금속 흡착 리간드를 도입시킨 유도체들은 각종 중금속 이온의 흡착제로 이용되고 있을뿐만 아니라¹⁻⁴ 이들을 막으로 제조하여 인공 신장의 혈액 투석막⁵이나 조직접합성과 같은 생체 적합성 재료로의 응용에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 그러나 이들 화합물은 유기 용매에 대한 용해성이 낮아 막을 제조하여 응용하는데 있어서 많은 문제점을 지니고 있다. 따라서 키틴이나 chitosan을 폴리메틸메타크릴레이트나 폴리아크릴로니트릴등으로 개질하여 그 특성을 변화시켜 생체적합성의 재료로 응용하는 연구가 시도되고 있다. 특히 Lee 등은 키틴을 염기재료로 하고 폴리비닐알코올 (PVA)을 보강 재료로 하여 일정 비율의 키틴과 PVA를 혼합하여 제조한 시료에 대한 상용성과 이 블렌드를 이용하여 제조한 필름의 기계적 특성에 대하여 보고한 바 있다.⁶ 키틴에 보강 재료로 이용되는 PVA는 1930년대에 폴리비닐아세테이트 라텍스 안정화에서 계면활성제로 처음 사용된 이래 제지나 수용성 package 제조와 더불어 의료용 고분자 물질제조의 보조재로 널리 사용되어지고 있다.^{7,8}

따라서 본 연구에서는 상온에서 높은 개시 효능을 보이는 ceric ammonium nitrate (CAN)을 개시제로 하여 친수성 고분자인 PVA를 chitosan에 공중합시켜 용해특성이나 기계적 특성이 향상되고 또한 상처 부위의 체액에 대한 흡수성이 뛰어나며 접착이 용이하도록 유연성이 향상된 막을 제조함으로써 인공 피부나 약물 투과 조절능을 갖는 의료용 고분자막 및 중금속 흡착막으로 활용될 수 있을 것으로 사료되는 chitosan-g-PVA 공중합체를 제조하였다. 얻어진 공중합체에서 반응 조건에 따라 chitosan에 PVA의 그라프트율을 조절하여 각종 특성을 갖는 공중합체를 얻었으며 얻어진 공중합체

의 구조를 FT IR과 NMR로 확인하였고 또한 생성 공중합체의 열적 특성과 PVA 그라프트율에 따른 공중합체 필름의 표면 특성 및 기계적 특성을 고찰하였다.

실 험

시 약. Chitosan은 일본 Tokyo Kasei Co. 제품을 사용하였으며 PVA는 일본 Shinyo Pure Chem. Co. 제품을 90℃에서 증류수에 녹인후 아세톤에 가하고 침전시켜 정제하여 사용하였다. 수용성 개시제인 CAN은 일본 Shimakyu's Pure Chem. Co. 특급시약을 그대로 사용하였으며 기타 다른 시약은 일급시약을, 용매는 증류하여 사용하였다.

PVA내의 1,2-diol Mole Fraction 확인. PVA내의 1,2-diol의 몰비는 Storey의 방법⁹을 참조하여 구하였다. 이를테면 마그네틱 교반기, 환류냉각기, 온도계, 질소 유입구가 장치된 250 mL 3구 플라스크에 질소를 유입시켜 주면서 PVA 2g 과 물 100 mL을 가하여 용해시켰다. 여기에 1N 질산 10 mL에 CAN을 용해시켜 얻은 0.156M 용액 5 mL을 가한 후 40℃에서 30분 동안 교반반응시키고 메탄올을 가하여 반응을 종료시켰다. 반응액을 과량의 아세톤에 가하여 침전시켜 얻은 침전물을 여과한 후 상온에서 진공건조하여 1,2-diol이 분해된 PVA를 얻었다. 분해전의 PVA와 1,2-diol이 분해된 PVA를 Ostwald점도계를 사용하여 점도평균 분자량을 구한 후 다음식에 의하여 1,2-diol의 몰비(Δ)를 구하였다.¹⁰

$$\Delta = (83 \text{ g/mol}) \times \left(\frac{1}{\text{분해후의 점도평균 분자량}} - \frac{1}{\text{분해전의 점도평균 분자량}} \right)$$

그라프트 공중합. 교반기, 환류냉각기, 온도계, 질소 유입구가 장치된 500 mL 4구 플라스크에 질소를 유입시켜 주면서 chitosan 1g과 5 wt% 아

세트산 100 mL를 가하고 40°C에서 1시간 정도 충분히 팽윤시킨 후 일정량의 정제된 PVA를 100 mL의 물에 녹인 용액과 일정량의 1N 질산에 개시제 CAN을 일정량씩 녹인 용액을 넣고 40°C에서 4시간동안 교반반응 시켰다. 반응 완료후 미반응 PVA를 제거하기 위하여 과량의 물에 반응물을 적가하여 상분리시키고 NaOH수용액으로 중화시켜 24시간 방치한 후 생성된 침전물을 여과하였다. 반응 생성물을 물로 여러번 세척 한 후 50°C, 진공하에서 건조하여 chitosan-*g*-PVA 공중합체를 얻었다. 얻어진 공중합체의 구조확인을 위하여 FT IR과 NMR을 측정하였고 그래프트율은 다음식으로 구하였다.

Graft (%) =

$$\frac{\text{Weight of graft Copolymer} - \text{Weight of Chitosan}}{\text{Weight of Chitosan}} \times 100$$

공중합체막의 제조. 공중합시켜 얻은 중합 반응 생성물을 아크릴 판위에 도포하고 상온에서 2~3일 동안 건조하여 얻은 막을 물로 여러번 세척하여 미반응 PVA를 제거한 후 상온에서 진공건조시켜 chitosan-*g*-PVA 공중합체막을 얻었다. 가교 공중합체막은 같은 조건하에서 가교제로 glutaraldehyde 1.08×10^{-2} mol/L을 공중합체 제조시의 화합물에 가하고 1시간 동안 교반 반응 시킨 후 공중합체막의 경우와 같이 아크릴판위에 도포하여 얻은 막을 잔류하는 미반응 glutaraldehyde와 PVA를 제거하기 위하여 물로 여러번 세척 후 상온에서 진공건조시켜 가교 chitosan-*g*-PVA 공중합체막을 얻었다.

기기분석.

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

핵자기공명장치 : NMR은 solid state CP/MAS ^{13}C -NMR로 Bruker사제 ARX-300을 사용하여 측정하였다.

시차주사 열량 분석기 : 시차 주사 열량분석은 Mettler사제 DSC 30을 사용하여 측정하였다. 시료 6~8 mg을 알루미늄 팬에 넣고 질소기류하에서 30~400°C 범위에서 10°C/min의 속도로 승온시켜 측정하였으며, 참조 셀로는 알루미늄 pan을 사용하였다.

전자주사 현미경 : 시료의 구조를 알아보기 위하여 Akashi사제 Scanning Electron Microscope Model DS-130과 Hitachi사제 S-510을 사용하여 관측하였다.

기계적 특성 : Chitosan, PVA, chitosan-*g*-PVA 공중합체막 및 가교chitosan-*g*-PVA 공중합체막의 인장강도와 Young's modulus 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

PVA내의 1,2-diol 물비 확인. CAN에 의한 PVA의 산화 반응은 head to head 결합에 의한 1,2-diol에 대한 산화 반응이 head to tail 결합에 의한 isolated hydroxyl 그룹에 대한 산화 반응보다 훨씬 빠르고 우세한 것으로 알려져 있다.⁹ CAN에 의한 PVA의 산화반응은 PVA내의 1,2-diol간의 사슬들을 끊어뜨려 양말단에 라디칼을 생성하게 되는데 이와같은 이유로 인해 CAN에 의한 chitosan과 PVA의 그래프트 중합에서 1,2-diol의 함량은 매우 중요한 역할을 하게된다. 점도계를 사용하여 구한 분해 전과 분해 후의 점도평균 분자량을 이용하여 계산한 결과 PVA내의 1,2-diol의 함량은 약 1.865%였다.

그래프트 공중합체의 확인. Chitosan 1 g을 100 mL의 5 wt%-아세트산 용액에서 질소를 유입시켜 주면서 1시간 정도 교반시켜 충분히 팽윤시킨 후 물 100 mL에 충분히 팽윤된 PVA 1 g과 1N 질산 20 mL에 녹인 CAN 8.83×10^{-3} mol/L을 각

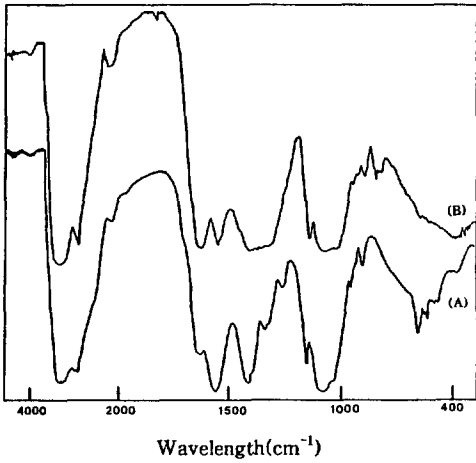


Fig. 1. FT IR spectra of chitosan(A) and chitosan-g-poly(vinyl alcohol) copolymer(B).

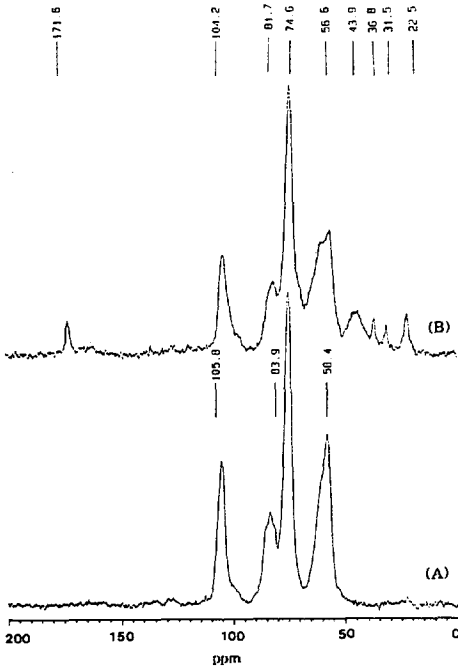


Fig. 2. ¹³C NMR spectra of chitosan(A) and chitosan-g-poly(vinyl alcohol) copolymer(B).

각 취하고 반응온도 40°C에서 4시간 동안 반응시켜 얻어진 공중합체의 구조확인을 위하여 FTIR과 ¹³C-NMR을 측정하여 그 결과를 Figs. 1과 2에 나타내었다. Fig. 1의 (B)에서 보면 PVA의 도입에

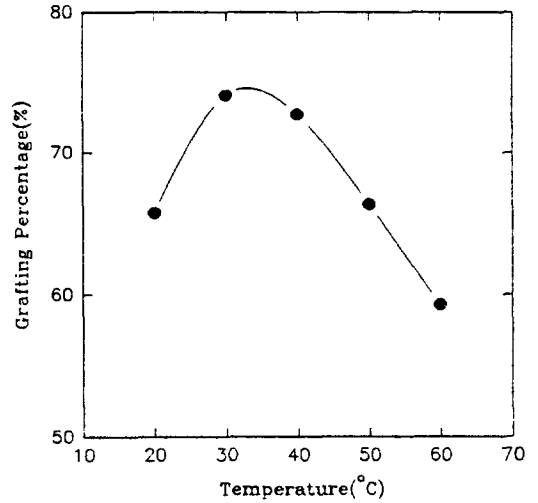


Fig. 3. Grafting percentage according to reaction temperature.

의해 3300 cm⁻¹부근에서 -OH로 인한 피크가 (A)의 chitosan에 비해 증가되어 나타나고 또한 1660 cm⁻¹에서의 C=O에 의한 피크가 증가되어 나타나는 것으로 보아 그래프트 공중합체가 잘 생성되었음을 확인할 수 있었으며, 또한 Fig. 2의 (B)를 보면 PVA의 도입에 의해 chitosan의 2번 탄소에 의한 피크가 (A)의 chitosan에 비해 낮은 쪽으로 shift되어 56.6 ppm에서 약하게 나타나고 있으며, 또한 C=O기에 의한 피크가 171.6 ppm에서, 그리고 -CH-CH₂에 의한 탄소 특성 피크들이 22.5, 31.5, 36.8 및 43.9 ppm에서 각각 나타나는 것으로 보아 chitosan-g-PVA 공중합체가 잘 생성되었음을 확인할 수 있었다.

그래프트율. 반응온도에 따른 그래프트율의 변화는 사용된 개시제의 형태 및 농도 그리고 반응온도에 의존하는데 같은 반응 조건하에서 반응 온도에 따른 그래프트율의 결과를 나타낸 Fig. 3을 보면 CAN을 개시제로 사용한 경우 chitosan에 폴리아크릴로니트릴을 그래프트시킨 결과와 유사함을 알 수 있는데,¹¹ 40°C이상의 고온에서 그래프트율이 감소하는 것은 CAN의 경우 고온에서 나타나는 심한 개시제의 불안성, 정지 반응속도의 증가에 기인된다고 생각된다. 그리고 반응시간에 따른 그래프

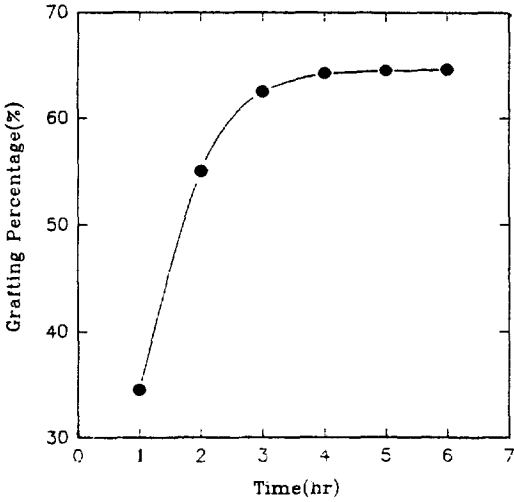


Fig. 4. Grafting percentage according to time.

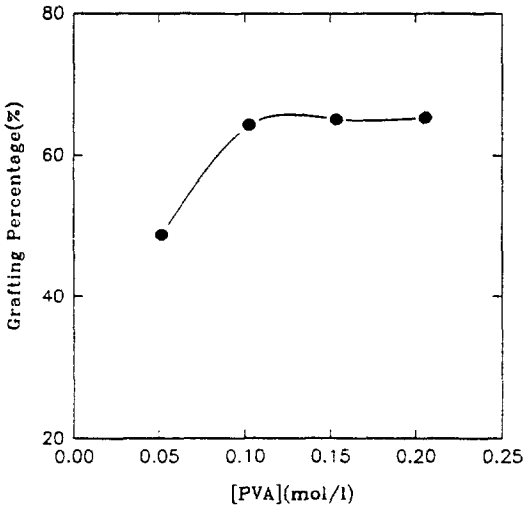


Fig. 5. Grafting percentage according to concentration of poly(vinyl alcohol).

트올의 결과를 나타낸 Fig. 4를 보면 반응시간이 3 시간정도에 이르면 공중합 반응이 거의 완결 됨을 알 수 있는데, 이를 통해 공중합 반응 초기에 사슬의 성장 반응이 우세하게 일어남을 알 수 있었다. 같은 반응 조건하에서 일정한 개시제 농도 8.83×10^{-3} mol/L에서 PVA의 농도를 증가시키면서 중합시킨 그래프트올의 결과를 나타낸 Fig. 5을 보면 PVA의 농도가 0.103 mol/L 일때까지는 그래프트

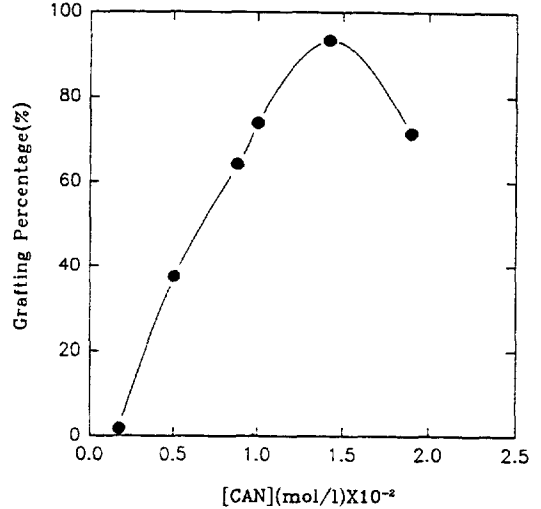


Fig. 6. Grafting percentage according to ceric ammonium nitrate.

올이 증가하지만 그 이상의 농도에서는 그래프트올이 거의 일정해짐을 알 수 있는데 이는 개시제 CAN에 의한 PVA내의 1,2-diol이 거의 모두가 산화반응이 진행되었기 때문으로 사료된다. 같은 반응 조건하에서 chitosan과 PVA의 농도를 일정하게 하고 개시제 CAN의 농도를 변화시켜 가면서 중합시켰을때의 그래프트올의 결과를 Fig. 6에 나타내었는데 CAN의 농도가 1.418×10^{-2} mol/L일 때 그래프트올은 약 93.47%까지 증대되나 그 이상의 농도에서는 감소됨을 알 수 있는데 이는 CAN 농도가 1.418×10^{-2} mol/L가 될때까지는 충분한 개시제 농도로 인해 PVA내의 1,2-diol이 분해되어 chitosan에 그래프트됨으로서 그래프트올이 증대되나 그 이상의 값에서는 과량의 개시제로 인하여 Ce^{4+} 이 개시 반응 보다는 정지 반응에 더 많이 영향을 끼치게 되기 때문이라 생각된다. 또한 같은 반응 조건하에서 질산의 농도에 따른 그래프트올의 결과를 나타낸 Fig. 7을 보면 질산의 농도가 0.095 mol/L일때 그래프트올이 최대값을 가지나 그 이상의 농도에서는 급격히 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 어느 수소 이온 농도까지는 Ce^{4+} 이 complex를 잘 형성하여 그래프트올이 증가되지만 그 이상의 수소 이온 농도하에서는 정지 반응

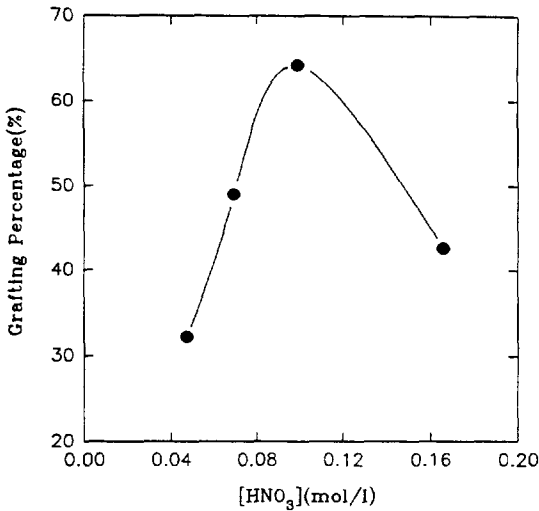


Fig. 7. Grafting percentage according to concentration of nitric acid.

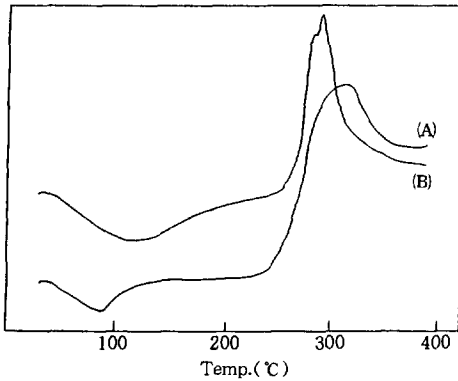
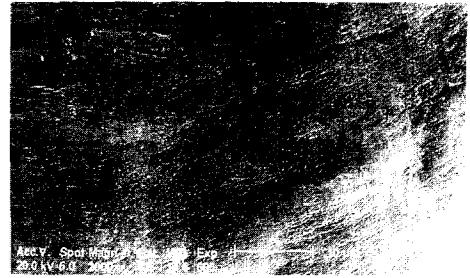


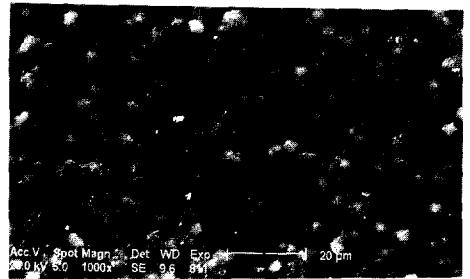
Fig. 8. DSC thermographs of chitosan(A) and chitosan-g-poly(vinyl alcohol) copolymer(B).

속도의 증가 뿐만 아니라 Ce^{4+} 의 complex형성의 환원¹²으로 인하여 그래프트율이 감소하게됨을 알 수 있었다.

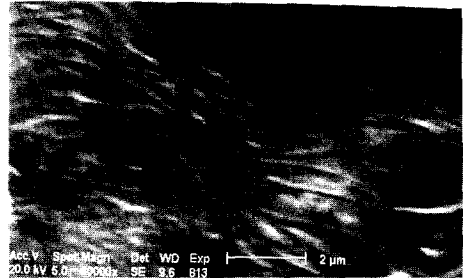
공중합체의 열적 특성. Chitosan과 chitosan-g-PVA 공중합체의 열분석 결과를 나타낸 Fig. 8을 보면 (A)의 chitosan은 약 90°C 부근에서 용융을 보이고 310°C 부근에서 분해로 인한 발열 피크가 나타나고 있으며 (B)의 chitosan-g-PVA 공중합체의 경우 용융점은 (A)의 chitosan에 비



(A)



(B)



(C)

Fig. 9. Scanning electron micrograph of chitosan(A), chitosan-g-poly(vinyl alcohol) copolymer membrane (B), and crosslinked chitosan-g-poly(vinyl alcohol) copolymer membrane(C).

해 약 30°C 정도 높아진 120°C 부근에서 완만하게 나타나고 있으며 분해로 인한 발열 피크는 (A)에 비해 약 20°C 낮아진 290°C에서 나타나고 있음을 알 수 있다. 열에 의한 킬레이트 수지의 재생은 100°C이하에서 이루어지는 것이¹³ 일반적이므로 공중합체의 분해온도가 290°C에서 나타나는 것으로 보아 chitosan-g-PVA 공중합체의 경우 충분한 열안정성이 있는 것으로 사료 된다.

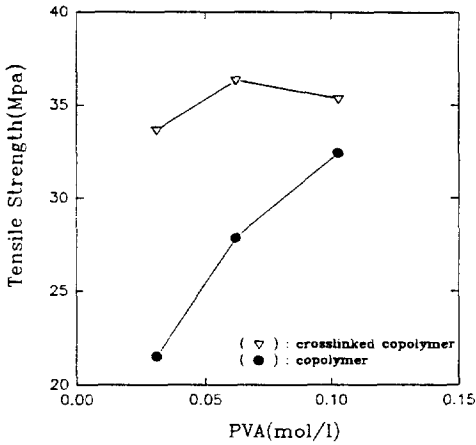


Fig. 10. Tensile strength of chitosan-g-poly(vinyl alcohol) copolymer according to concentration of poly(vinyl alcohol).

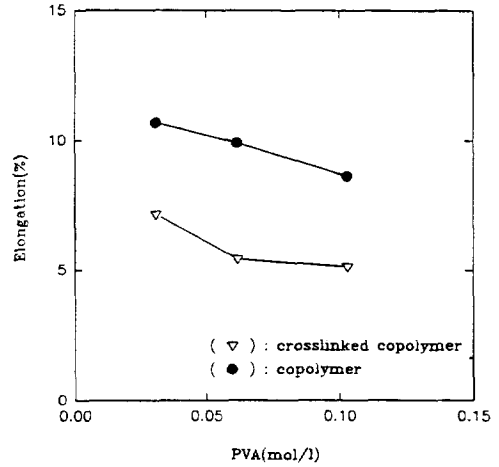


Fig. 12. Elongation of chitosan-g-poly(vinyl alcohol) copolymer according to concentration of poly(vinyl alcohol).

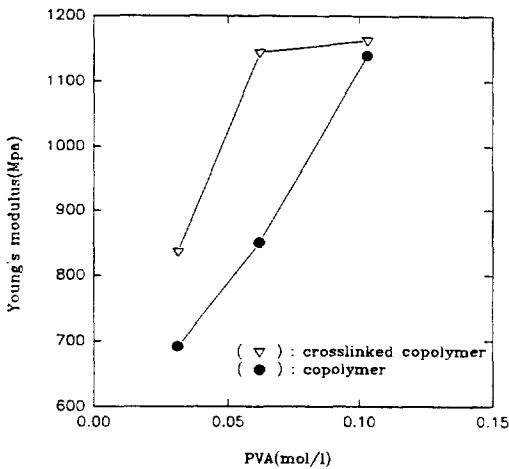


Fig. 11. Young's modulus of chitosan-g-poly(vinyl alcohol) copolymer according to concentration of poly(vinyl alcohol).

공중합체의 형태. Chitosan과 chitosan-g-PVA 공중합체막 및 가교 chitosan-g-PVA 공중합체막의 표면 구조를 전자 현미경 사진으로 관찰하고 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9의 (A)의 chitosan의 경우에는 깨끗한 섬유상 구조를 보이고 있으며 (B)의 PVA 그래프트 공중합체막의 경우에는 chitosan의 연속상중에 약 2~5 μ m의 직경을

갖는 PVA pore들로 고르게 분포되어 있음을 알 수 있었으며 (C)의 가교 chitosan에 PVA가 그래프트된 경우 PVA가 선형적인 주름형태로 균일하게 분포되어 있는 것으로 보아 PVA가 가교 chitosan에 그래프트가 잘 되었음을 확인할 수 있었다.

기계적 성질. 반응 PVA몰비에 따른 chitosan-g-PVA 공중합체막의 인장강도와 Young's modulus 및 신장율을 측정하고 그 결과를 Figs. 10, 11, 및 12에 나타내었다. Chitosan의 경우 인장강도는 14.7 MPa이고 PVA는 37.4 MPa정도인데, Fig. 10에서 보면 공중합체막의 경우 공중합체내에서 PVA의 함량비가 증가할수록 인장강도는 21.52에서 32.46 MPa으로 증가되어지며, 가교 공중합체막은 33~35 MPa정도로 거의 일정하게 나타나고 있다. 그리고 미가교 공중합체막보다 가교 공중합체막의 인장강도 값이 큰데 이는 가교체에 의해 공중합체막의 표면이 선형적으로 가교되어 표면이 강화되기 때문이라 생각된다. Fig. 11에서 보면 공중합체막과 가교 공중합체막의 경우 모두 공중합체내에 PVA의 함량비가 증가할수록 Young's modulus가 증대됨을 알 수 있으며, Fig. 12에서 보면 공중합체막과 가교 공중합체막의 경우 모두

PVA 함량비가 커질수록 신장율은 감소하는데 이는 PVA가 도입됨에 따라 점점 딱딱하게 되어 인장강도가 증대되면서 신장율은 감소되는 것으로 생각된다.

결 론

Chitosan에 친수성 고분자인 PVA를 CAN을 개시제로 하여 그래프트 공중합시켜 chitosan-*g*-PVA 공중합체를 얻는데 있어서의 반응 조건에 따른 그래프트율의 변화, 열적 특성과 표면 구조 및 기계적 특성을 고찰 한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. Chitosan 1g을 그래프트 공중합 시킬때 PVA의 농도 0.103 mol/L, 개시제인 CAN의 농도 1.418×10^{-2} mol/L, 반응온도 30°C, 반응시간 4시간, 질산의 농도 0.095 mol/L 일때 가장 높은 그래프트율을 나타내었다.

2. CAN 개시제를 사용하여 그래프트 공중합시키는 경우 질산의 농도에 의해서 개시제의 complex형성 능력이 민감하게 영향을 받아 그래프트율에 매우 큰 영향을 끼침을 알 수 있었다.

3. Chitosan-*g*-PVA 공중합체의 경우 분해온도는 chitosan에 비해 약 20°C정도 낮아진 290°C 부근에서 나타나는데 이는 킬레이트 수지로서 충분한 열안정성을 나타내었다.

4. Chitosan-*g*-PVA 공중합체막의 경우 chitosan의 깨끗한 표면위에 그래프트된 PVA가 2~5 μm 정도의 PVA pore들로 매우 고르게 분포되어 있고 glutaraldehyde로 가교된 chitosan-*g*-PVA 공중합체막의 경우에는 표면이 선형적인 주름형태로 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

5. Chitosan-*g*-PVA 공중합체막의 경우 공중합체내에서 PVA 함량비가 증가할수록 인장강도는

증가되었으나 가교 chitosan-*g*-PVA 공중합체막의 경우 인장강도는 거의 일정하였으며 Young's modulus는 모두 증가된 반면 신장율은 모두 약간 감소됨을 알 수 있었다.

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

참 고 문 헌

1. K. Kurada, T. Sannan, and Iwakura, *J. Appl. Poly. Sci.*, **23**, 511 (1979).
2. B. Makura, B. J. Suder, and J. P. Wightnan, *ibid.*, **27**, 4827(1982).
3. S. Hirona, Y. Kondo, and Y. Nokazawa, *Carbohydrate Research*, **100**, 431(1982).
4. H. J. Park, D. W. Kang, and K. S. Yeum, *Polymer(Korea)*, **19**(1), 27(1995).
5. S. Hattori, J. D. Andrade, J. B. Hibbs, D. E. Gregonis, and R. H. King, *J. Colloid and Interface Sci.*, **104**, 72(1985).
6. J. H. Kim, and Y. M. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1823 (1992).
7. J. G. Prichard, "Poly(vinylalcohol) : Basic Properties and Uses", Gordon and Breach Science, London, 1970.
8. S. W. Kim, R. Petersen, and J. Feijen, *Drug Design*, **10**, 193(1980).
9. Robson F. Story and Leslie J. Goff, *Macromolecules*, **22**, 1059(1989).
10. P. J. Flory and F. S. Leutner, *J. Poly. Sci.*, **6**, 880 (1948).
11. D. J. McCowell, B. S. Gupto, and V. T. Stannett, *Prog. Polym. Sci.*, **10**, 1(1984).
12. S. R. Rao and S. L. Kapur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2649(1969).
13. T. Hsu and R. L. Pigford, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1345(1989).