

키틴(또는 키토산) 블렌드와 그 응용

고 석 원 · 조 용 우

1. 서 론

새우나 게의 껍질로부터 제조되는 키틴(chitin)은 지구 상에서 셀룰로오스 다음으로 많이 존재하는 천연고분자 재료이며, 키토산(chitosan)은 키틴의 탈아세틸화(deacetylation)물의 총칭이다. 키틴은 무척추동물인 게와 새우 등의 갑각류를 비롯하여 투구벌레나 귀뚜라미 등의 곤충류와 오징어 등의 연체동물에 대량으로 포함되어 있을 뿐 아니라 곰팡이, 효모, 버섯 등의 세포벽에도 많이 포함되어 있는 것으로 알려져 있다. 이 천연고분자 재료는 이미 1811년 프랑스에서 발견되었으나 활용되지 못하고 거의 방치되어 왔으나, 최근 동재료가 가지고 있는 생체적합성,¹ 항미생물성,² 생분해성^{3,4} 및 금속이온 흡착능⁵⁻⁷ 등의 기능성이 밝혀짐에 따라 섬유고분자 산업이나 의공학을 비롯한 첨단기술 분야에서 응용되기 시작했고 이에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

키틴 또는 키토산의 주된 응용범위는 수술용 봉합사, 항미생물가공 면제품, 항미생물성 섬유의 제조 등 섬유산업에의 응용을 비롯하여 창상피복 보호제, 인공피부, 충치 예방제, 식품의 첨가제, 서방성 약제, 사료 첨가제, 지혈제, 삼푸 첨가제, 이온교환수지, 식물병원균 생육 저지제 등 매우 다양하다.

이와 같이 여러 특성과 다양한 용도를 갖는 키틴 또는 키토산을 새로운 섬유 및 고분자 재료로서 이용하고자 다른 고분자 재료와의 블렌드(blend)에 관한 연구가 널리 진행되고 있다. 블렌드는 고분자 재료의 용도 확대와 다양화라는 측면에서 매우 중요한 수단이며 두 가지 이상의 재료의 장점을 모두 갖는 새로운 재료를 개발할 수 있는 방법이다. 키틴 또는 키토산과 타고분자 재료와의 블렌드는 키틴 또는 키토산 섬유나 필름의 만족스럽지 못한 기계적 성질을 보강할 수 있으며, 또한 기존 고분자 재료에

키틴 또는 키토산이 가지고 있는 항미생물성 등의 기능을 부여할 수 있는 장점이 있다. 본고에서는 최근 시도되고 있는 키틴 또는 키토산과 다른 고분자와의 블렌드에 관하여 소개하고자 한다.

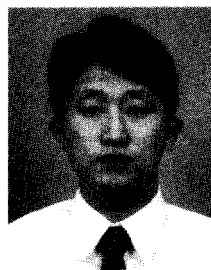
2. 키틴 또는 키토산과 타고분자와의 블렌드

고분자 블렌드를 통하여 새로운 기능성을 지닌 고분자 재료를 만드는 방법은 공업적으로 이미 널리 응용되고 있다. 이는 블렌드의 물성이 개개의 고분자 물성의 단순한



고석원

1958 서울대학교 공과대학(학사)
1960 서울대학교 대학원(석사)
1974 서울대학교 대학원(박사)
1967~1971 국립공업연구소 공업연구원
1990~1992 한국섬유공학회 회장
1992~1993 제2회 아세아 섬유회의 조직위원장
1971~현재 서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과 교수



조용우

1993 서울대학교 섬유고분자공학과(학사)
1995 서울대학교 섬유고분자공학과(석사)
1996~현재 서울대학교 섬유고분자공학과(박사과정)

Chitin(or Chitosan) Blends and Their Applications

서울대학교 섬유고분자공학과(Sohk Won Ko and Yong Woo Cho, Department of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

합보다 우수한 상승효과(synergism)를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 개개의 고분자가 지닌 단점을 보완할 수 있고, 여러 가지 기능을 갖는 새로운 고분자 재료를 얻을 수 있기 때문이다. 이러한 블렌드의 물성은 각 구성성분들간의 상용성의 정도에 따라 크게 영향받는다.

그러나, 키틴 또는 키토산과 같이 분자량이 매우 큰 고분자의 경우 블렌드시 구성성분간의 특별한 상호작용이 없으면 상용성이 없거나 매우 작아서 상분리(phase separation)가 일어나 최종 물질이 저하하게 된다. 따라서 키틴 또는 키토산과 타고분자와의 블렌드물의 물성은 두 고분자 사이의 상호작용에 따르는 상용성에 큰 영향을 받게 된다.

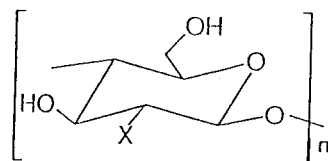
키틴 또는 키토산이 갖는 우수한 항미생물성, 생체적합성 및 생분해성은 섬유고분자공업 분야를 비롯하여, 의학 및 식품공업 분야에서 그의 활용이 기대될 뿐 아니라, 뛰어난 금속이온 흡착능은 막이나 이온 흡착수지로서의 이용 가능성도 크다. 그러나, 키틴 또는 키토산이 여러 가지 기능성을 가지고 있음에도 불구하고, 키틴 또는 키토산 섬유나 필름의 기계적 성질이 만족스럽지 못하여(예를 들면, brittleness) 응용에 제한을 받는다. 따라서, 키틴 또는 키토산과 타고분자와의 블렌드는 이러한 단점을 보완하고, 키틴 또는 키토산이 가진 기능성을 부여한다는 점에서 큰 의의가 있다.

2.1 키토산/셀룰로오스 블렌드

키토산은 구조적으로 셀룰로오스와 매우 유사하다(그림 1). 두 고분자의 구조적 차이는 각 pyranose 환의 C2 위치에 셀룰로오스는 hydroxyl group을, 키토산은 amino group을 갖고 있는 것이다. 이러한 구조적 유사성으로 두 고분자는 높은 상용성을 갖을 것이라 기대된다. 키토산과 셀룰로오스의 블렌드는 셀룰로오스에 없는 키토산의 기능을 부여하고, 키토산의 기계적 성질의 단점을 셀룰로오스에 의해 보완할 수 있을 것으로 생각된다.

섬유산업 분야에서 볼 때 키토산은 항미생물성을 갖는다는 큰 매력을 지니고 있다. 키토산의 항미생물성은 매우 탁월하여, 키토산이 약 1%만 포함되어 있어도 그 섬유는 우수한 항미생물성을 나타낸다고 알려져 있다. 이러한 항미생물성 섬유에 대한 시장성은 매우 크기 때문에 키토산과 타섬유고분자와의 블렌드는 공업적 측면에서도 매우 중요하다.

키토산의 항미생물성을 섬유산업에 이용한 예로서 "CHITOPOLY"라는 섬유를 들 수 있다. Seo 등은⁸ polynosic rayon dope에 키토산 미세입자를 분산시킨 후 방사하여 키토산/셀룰로오스 혼합섬유를 제조하였다. 이렇게 제조된 섬유는 "CHITOPOLY"라고 이름이 붙여졌으며, 우수한 항미생물성을 나타내고 있다. 표 1은 "CHITOPOLY" 섬유로 제조된 여러 가지 생산품의 항미생물성 시험결과를 보여주고 있다. 이 제품들은 poly-



X

Cellulose : OH

Chitosan : NH

Chitin : NHCOCH₃

그림 1. The structural relationship among cellulose, chitin, and chitosan.

표 1. Anti-bacterial Activities of Various "CHITOPOLY" Products

Textile		Bacteria Decreasing Ratio (%)						Results
Material	Goods	0	10	20	30	40	50	
CHITOPOLY/ cotton	Underwear	99.3	84.4	85.7	85.5	83.1	91.9	○
CHITOPOLY	Towels	96.8	86.8	88.5	82.6	85.4	89.8	○
CHITOPOLY/ cotton	Socks	98.4	93.5	91.2	87.6	88.5	84.3	○
Polynosic Rayon (Control)		27.5	24.3	28.6	28.4	27.3	25.7	×

nosic rayon으로 만든 제품에는 없는 우수한 항미생물성을 보여주고 있으며, 수십회 세탁 후에도 우수한 항미생물성을 유지하고 있다. "CHITOPOLY" 섬유의 기계적 강도는 기존의 polynosic rayon 섬유와 거의 비슷하며, amino group의 도입으로 인하여 산성 염료에 의한 염색도 가능한 것으로 알려져 있다.

이러한 키토산 미세입자와 셀룰로오스와의 단순 혼합 외에 용액 상태에서의 블렌드도 활발히 연구되고 있다.⁹⁻¹¹ 키토산/셀룰로오스 블렌드는 두 고분자의 분해를 최소화 하면서 용해할 수 있는 적절한 공용매의 선택이 매우 중요하다.

Hasegawa 등은^{9,10} trifluoroacetic acid(TFA)를 공용매로 하여 키토산/셀룰로오스 블렌드 필름을 제조하였다. 그림 2는 블렌드시에 각 상태에서의 두 고분자의 존재 형태를 보여준다. 셀룰로오스는 TFA에 용해된 상태에서 C6 위치의 hydroxyl group이 trifluoroacetylation된 유도체 형태로 존재하고, 키토산은 C2 위치의 amino group이 ammonium salt 형태로 전환된 상태로 존재하며, 알칼리 처리시 본래의 형태로 돌아오게 된다.

또한 Hasegawa 등은¹¹ chloral/dimethylformamide(DMF)를 공용매로 하여 키토산/셀룰로오스 블렌드 필름을 제조하였다. 일반적으로 고분자 블렌드계에서 상용성의 판별은 유리전이온도(T_g)를 측정하여 하나의 T_g 가 나올 때 상용성계로 구분하고 두 개의 다른 T_g 가 나올 때에는 비상용성계로 구분한다. 그러나, 키토산/셀룰

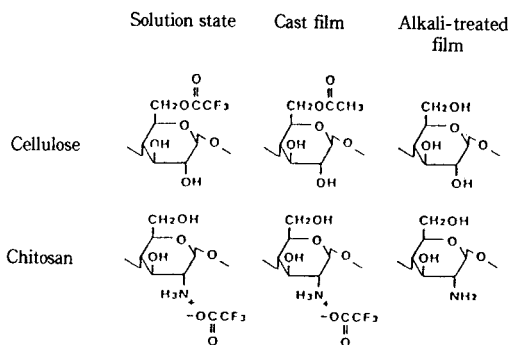


그림 2. Chemical structures of cellulose and chitosan in trifluoroacetic acid, in cast films without alkali treatment and in cast films with alkali treatment.⁹

로오스 블렌드계의 상용성은 두 고분자 모두 뚜렷한 T_g 를 갖고 있지 않아 T_g 에 의한 상용성의 평가는 어렵기 때문에, X선 회절 분석, scanning electron microscopy (SEM) 및 기계적 성질 등의 간접적 방법으로 평가하고 있다.

그림 3는 셀룰로오스/키토산 블렌드 필름의 tensile strength와 Young's modulus를 보여주고 있다. 둘 다 키토산의 양이 10-20%일 때 가장 큰 값을 갖는다. 이러한 기계적 성질의 향상은 두 고분자 사이에 특별한 상호작용이 존재함을 나타내며, 이러한 상호작용은 셀룰로오스의 hydroxyl group과 키토산의 hydroxyl group 및 amino group과의 수소결합과 두 고분자의 구조적 유사성에 기인한 것으로 두 고분자간에 상용성이 있음을 보여주는 것이다.

2.2 키토산/Hydroxy Propyl Cellulose(HPC) 블렌드

키토산과^{12,13} HPC는^{14,15} 분자구조적으로 매우 강직하기 때문에 액정(liquid crystal)을 형성할 수 있는 천연 고분자로 알려져 있다. Suto 등은¹⁶ 액정을 형성할 수 있는 이 두 고분자를 공용매로서 아세트산 수용액을 사용하여 키토산/HPC 블렌드 필름을 제조하였고, 가교제로서 dialdehyde를 사용하여 가교된 블렌드 필름도 제조하였다. 가교되지 않은 블렌드 필름의 경우 colesteric liquid crystal order를 보였으나, 가교된 블렌드 필름의 경우 liquid crystal order를 나타내지 않았다. 그러나, 이러한 colesteric liquid crystal order는 HPC에 의해 발현된 것으로, 이는 키토산의 용해도가 낮아 블렌드시에 액정을 형성할 수 있는 충분한 키토산 농도에서 HPC와 블렌드하지 못했기 때문이라고 언급하고 있다. 블렌드 필름의 기계적 성질은 두 고분자의 블렌드 비가 1:1인 경우 가장 큰 값을 나타냈고, 신장률은 키토산의 함량이 클수록 증가하였다.

2.3 키토산/셀룰로오스 블렌드

키토산과 키토산의 구조적 차이는 각 pyranose 환의 C2

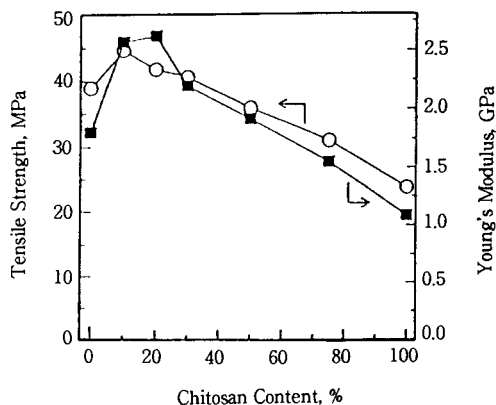


그림 3. Mechanical properties of chitosan/cellulose blend films.¹¹; ○, tensile strength; ■, Young's modulus.

위치에 키토산은 acetamide group을, 키토산은 amino group을 갖고 있는 것이다. 그러나, 두 고분자 모두 homopolymer라 할 수 없으며, 다른 쪽 성분을 포함하는 copolymer 형태로 존재한다. 두 고분자는 용매에 대한 용해거동에서 차이를 보이는데, 키토산은 대부분의 산 수용액에 쉽게 용해되는 반면, 키토산은 이에 대한 용해성이 매우 낮고 용매가 극히 제한되어 있다. 키토산의 용매로는 trichloroacetic acid(TCA)와 같은 halogen 계통의 용매와 N,N-dimethylacetamide(DMAc)/LiCl과 같은 amide/LiCl 계통의 용매가 있으며 이 중에서 용해과정 중 비교적 분자량 절단이 적은 DMAc/LiCl가 가장 흔히 사용되고 있다. 두 고분자의 대표적 특성 중 항미생물성은 키토산이, 생분해성은 키토산이 좀 더 우수한 것으로 알려져 있다.

키토산/셀룰로오스 블렌드와 관련된 연구로는 Noguchi 등이¹⁷ xanthation 방법으로 키토산/셀룰로오스 블렌드 섬유를 제조한 바 있으며, 양과 고는¹⁸ DMAc/LiCl를 공용매로 키토산/셀룰로오스 블렌드를 제조한 후 습식 방사하여 섬유를 형성시켰다. 그림 4는 DMAc/LiCl 용매계에서 제조된 키토산/셀룰로오스 블렌드 섬유와 이 섬유를 40% NaOH 수용액으로 처리하여 탈아세틸화시킨 섬유의 항미생물성을 비교한 것이다. 키토산 함량이 증가함에 따라 균감소율이 거의 직선적으로 증가함을 볼 수 있으며 이런 직선성이 유지된다면 키토산 함량이 35% 정도에서 균감소율 100%를 나타낼 것으로 추정된다. 한편, 키토산 성분을 탈아세틸화시켜 키토산화 했을 때는 그 함량이 5%만 되어도 균감소율 100%를 나타낸다. 이는 이미 기술한 바와 같이 항미생물성에 있어서 키토산이 키토산보다 훨씬 효과적이라는 것을 보여준다.

2.4 키토산/Poly(vinyl alcohol)(PVA) 블렌드

PVA는 poly(vinyl acetate)와 같은 vinyl ester계 고분자를 비누화시켜 제조되는 선형 결정성 고분자로서

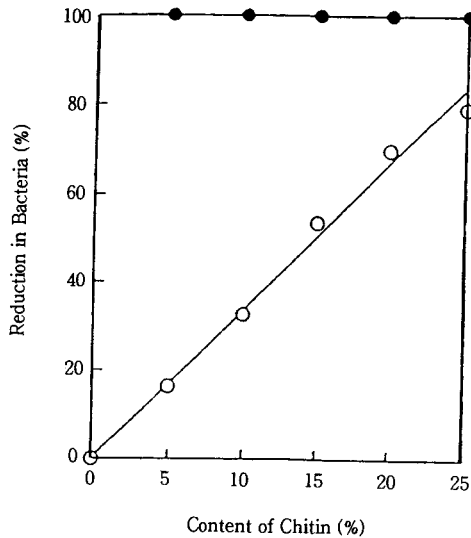


그림 4. Relationship between content of chitin and anti-microbial activity.¹⁸; (○), blend fiber, (●), deacetylated blend fiber.

이로부터 제조된 섬유와 필름은 높은 인장강도, 인장탄성률, 내마모성, 내용제성 및 내유성을 갖고 다른 고분자들에 비하여 월등히 우수한 내알칼리성과 산소 차단성을 나타낸다.^{19,20} 또한 PVA는 인체에 비교적 해가 적고, 물과 만나 쉽게 hydrogel을 형성한다. PVA hydrogel은 물함유량이 매우 클 때도 비교적 큰 인장강도와 인장탄성률을 보이며, 생체 조직과 형태가 유사하여 생체 적합성이 뛰어나 의용고분자로서의 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.²¹⁻²³

PVA는 유연한 사슬을 갖는 고분자이므로 키토산 사슬이 강직하여 일어나는 기계적 성질의 단점을 보완할 수 있으며, 키토산의 hydroxyl group이나 amino group과 수소결합을 할 수 있는 hydroxyl group을 다량 보유하고 있어, 상용성도 비교적 큰 것으로 알려져 있다. 키토산과 PVA 모두 의공학 분야에서 높은 관심을 끌고 있는 고분자이므로, 키토산/PVA 블렌드는 좋은 의용고분자 재료가 되리라 생각된다.

Miya 등에^{24,25} 의하면 키토산은 아세트산 수용액을 공용매로 PVA와 투명하고 균일한 블렌드를 형성하며, 이로부터 제조된 블렌드 필름의 인장강도는 키토산의 양이 약 20%일 때 최대를 나타내고, 이 때 각각의 조성비를 고려한 단순합보다 큰 값을 나타낸다. 블렌드 필름의 이러한 기계적 성질의 향상은 PVA와 키토산 분자사이의 상호작용에 기인하며 이러한 상호작용은 두 고분자의 상용성을 증가시켜 준다. 가장 큰 인장강도를 나타내는 키토산의 함량이 20%인 블렌드 필름의 X선 회절분석 결과로부터 키토산/PVA 블렌드는 순수 PVA의 결정구조와 거의 유사한 결정구조를 가지고 있음이 밝혀졌고,

FT-IR spectra에서 -OH와 -NH band의 모양의 변화와 낮은 주파수로의 이동은 PVA와 키토산 사이에 특별한 상호작용이 있음을 나타낸다. 이러한 band의 변화는 PVA의 -OH와 키토산의 -OH 및 -NH₂와의 수소결합에 기인하며, 이는 키토산의 결정화를 방해하나, PVA의 결정화에는 크게 영향을 끼치지 못하는 것으로 고찰하고 있다. 이러한 두 고분자 사이의 상호작용은 블렌드시 비결정 영역에서 중요한 역할을 하여 기계적 성질의 향상에 큰 영향을 끼친다고 하였다.

Kim 등은²⁶ 아세트산 수용액을 공용매로 하여 PVA와 키토산을 블렌드한 후, glutaraldehyde로 가교시켜 블렌드 필름을 제조하여 그것의 특성과 팽윤거동을 살펴 보았다. 그림 5는 키토산/PVA 블렌드 필름의 pH 변화에 따른 팽윤거동의 변화를 보여주고 있다. 이러한 팽윤거동의 변화는 주로 키토산에 존재하는 amino group에 의한 것으로서 낮은 pH 영역에서는 amino group이 ammonium salt 형태로 전환되면서 정전기적 반발력이 생겨 더욱 팽윤을 크게 하고, 중성상태에서는 본래의 amino group으로 되돌아옴에 의해 정전기적 반발력을 상실하여 다시 수축하게 된다고 고찰하고 있다.

Kim 등은²⁷ 이러한 팽윤거동의 변화를 riboflavin과 insulin의 controlled release에 적용하여 pH의 변화에 따른 키토산/PVA 블렌드 막의 투과거동을 연구하였다. 이 외에도 키토산/PVA 블렌드에 관한 연구는 vitamin B-12 투과막,²⁸ bioactive 분자의 고정화²⁹ 등 의공학 분야에서 폭넓게 행해지고 있다.

2.5 키토산/PVA 블렌드

키토산/PVA 블렌드에 관한 연구는 Lee 등에³⁰ 의해 행해졌다. 키토산은 크게 α -와 β -키토산 두 종류가 있으며, 새우나 게껍질로부터 추출되는 α -키토산은 결정구조가 치밀하며 유기용제에 용해성이 매우 낮은 반면에, 오징어 등에서 추출되는 β -키토산은 결정구조가 비교적 느슨하여 유기용제에 대한 용해성이 비교적 크다.³¹ 이러한 β -키토산의 특성을 이용하여 formic acid를 공용매로 하여 키토산/PVA 블렌드 필름을 제조하였다.

키토산/PVA 블렌드 필름에 관한 이전의 연구와 동일하게 키토산/PVA 블렌드 필름의 기계적 성질은 각 고분자에 비하여 향상되며, 특히 키토산이 가지고 있는 rigidity와 brittleness를 PVA가 상당히 상쇄시킬 수 있다. 그림 6은 dielectric measurement에 의한 블렌드 필름의 T_g 와 완화거동을 보여주고 있다. 약 182 °C에서 나타나는 β -키토산의 T_g 는 낮은 온도로 이동하고 약 69 °C에서 나타나는 PVA의 T_g 는 높은 온도로 이동하여 두 T_g 사이의 간격이 줄어든다. 이로써 두 고분자의 블렌드는 완전하진 않으나 어느정도 상용성이 있으며 두 고분자 사이에 상호작용이 있다고 평가하고 있다.

2.6 키토산/Poly(ethylene oxide)(PEO) 블렌드

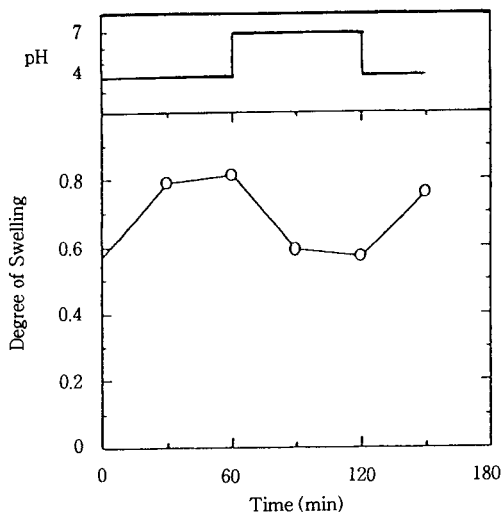


그림 5. Swelling dynamics of cross-linked chitosan/PVA blend membrane in the wet state.²⁶

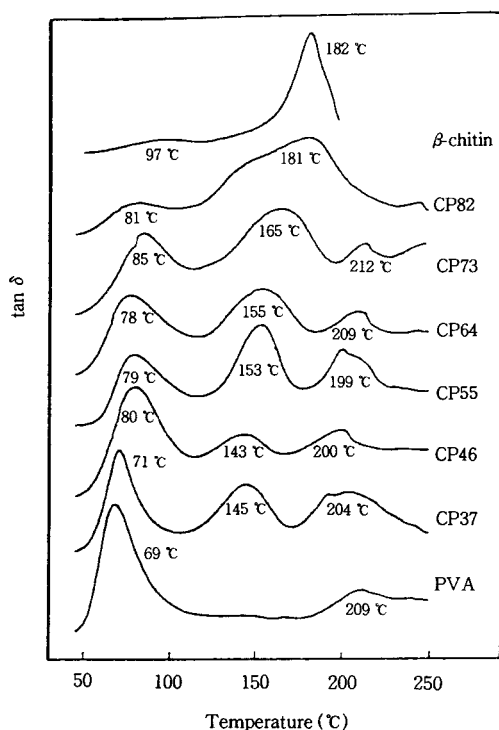


그림 6. D.E.A thermograms of PVA, β -chitin/PVA, and β -chitin at the frequency of 10 Hz.³⁰

PEO는 유연한 사슬을 갖는 결정성 고분자로서, 생분해성이 있고, 생체 적합성이 뛰어나며, 이로부터 제조된 PEO 필름은 단백질 흡착과 세포 접착이 적다고 알려져 있다.³²⁻³⁴ 따라서, 키토산과 블렌드시 좋은 의용고분자 재

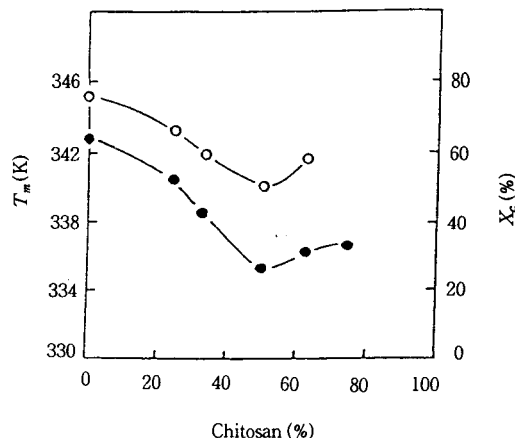


그림 7. Effects of composition on melting point (●, T_m) and crystallinity (○, X_c).³⁵

료가 되리라 기대된다. 또한, PEO는 유연한 사슬을 가지고 있기 때문에 키토산 섬유나 필름의 brittle한 단점을 보완해 줄 수 있으며, 키토산의 -OH나 -NH₂와 수소결합을 할 수 있는 ether link를 갖고 있기 때문에 상용성도 좋으리라 기대된다.

Zhao 등은³⁵ 아세트산 수용액을 공용매로 하여 키토산/PEO 블렌드 필름을 만들어 두 고분자의 상용성을 조사하였다. 그림 7은 키토산/PEO 블렌드의 키토산 함량에 따른 PEO의 용융온도(T_m)와 결정화도(X_c)의 변화를 보여주고 있다. PEO의 X_c 와 T_m 은 키토산 양이 증가함에 따라 떨어지며, 키토산 양이 50%일 때 가장 낮은 값을 갖고 키토산 양이 그 이상 증가하면 다시 증가한다. 이러한 T_m 의 저하는 두 고분자 사이에 상호작용에 의한 것으로 설명하고 있으며, 이 상호작용은 블렌드계의 상용성에 주요한 역할을 한다고 하였다. PEO의 X_c 의 저하는 유연한 PEO 분자쇄가 강직한 키토산 분자쇄와의 상호작용으로 인한 유동성의 저하로 결정 성장이 방해받기 때문이라고 고찰하고 있다. 키토산의 양이 50% 이상의 경우 T_m 과 X_c 가 다시 증가하는 것은 상분리가 일어나 상용성이 떨어짐에 의해 일어나는 현상이라고 하였다. 즉 키토산/PEO 블렌드의 상용성은 두 고분자의 조성비에 영향을 받으며, 키토산 양이 50% 이하일 때는 상용성이 크고, 50% 이상일 때는 상용성이 떨어져 상분리 현상이 일어난다고 하였다. 이러한 상분리 현상은 SEM을 이용하여 블렌드의 모폴로지를 관찰함에 의해 확인하고 있다.

2.7 키토산/Polyamide 블렌드

Polyamide는 키토산의 acetamide group 또는 amino group과 상호작용할 수 있는 amide group을 풍부하게 갖고 있기 때문에 키토산과의 블렌드시 높은 상용성을 갖으리라 기대된다. Ratto 등은³⁶ 비교적 큰 결정성을 갖는 nylon-4와 nylon-6, 결정성이 낮은 capro-

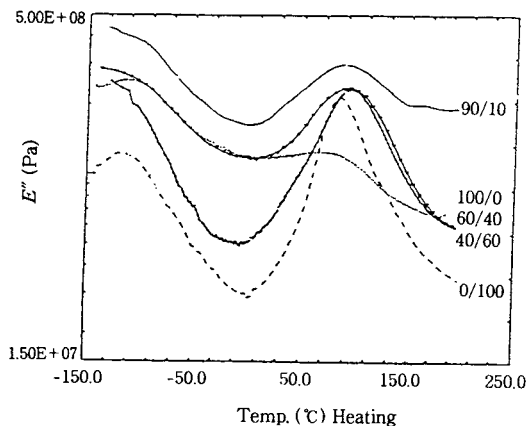


그림 8. DMA data(E'') of neutral chitosan/nylon-4 blends dried at 180 °C in the DMA chamber.³⁶: (-----) 100/0; (—) 90/10; (+++++) 60/40; (▶▶▶▶) 40/60; (---) 0/100.

lactam/lauro lactam(CLL)과 Zytel(상품명) 등의 polyamide와 키토산을 formic acid를 공용매로 사용하여 블렌드하였다. 위 4가지 polyamide 중 nylon-4가 키토산과의 블렌드시에 가장 좋은 상용성을 보여주었다. 그림 8은 dynamic mechanical analysis(DMA)를 통하여 측정된 chitosan/nylon-4 블렌드의 E'' (loss modulus)를 보여주고 있다. 각 블렌드물을 180 °C의 DMA chamber에서 건조한 것은 물을 완전 제거하여 물에 의한 영향을 없애기 위한 것이다. 약 84 °C에서 나타나는 T_g 에 해당하는 α -완화거동 영역은 블렌드시에 점차 넓어지는 것을 볼 수 있다. 이로부터 키토산/nylon-4 블렌드는 어느 정도 상용성을 가지나, 부분적인 비균일성(heterogeneity)도 가짐을 추정할 수 있다.

그림 9는 키토산/nylon-4 블렌드의 E' (storage modulus)을 보여주고 있다. 특이한 것은 키토산/nylon-4의 조성비가 90/10일 때의 E' 이 순수 키토산의 E' 보다 몇 배 큰 값을 갖는 것이다. 이로부터 키토산/nylon-4의 조성비가 90/10일 때, 두 고분자 사이에 강한 상호작용이 존재하여 antiplasticizing 효과가 나타나 블렌드물의 기계적 성질이 매우 향상될 수 있을 것으로 예측하고 있다.

2.8 기타

Qurashi 등은³⁷ 키토산 막의 물리적 성질을 개선하고자 poly(vinylpyrrolidone)(PVP)과 키토산을 아세트산 수용액을 공용매로 사용하여 블렌드막을 제조하였다. PVP는 키토산 분자사이의 강한 수소결합을 막는 역할을 하며, 친수성 성질을 갖기 때문에 키토산/PVP 블렌드막은 물흡착 능력이 향상되었고, 수분과 접촉시 3차원적으로 팽윤하는 성질을 나타내었다.

위에서 언급한 바와 같이 키틴은 유기용제에 대한 용해

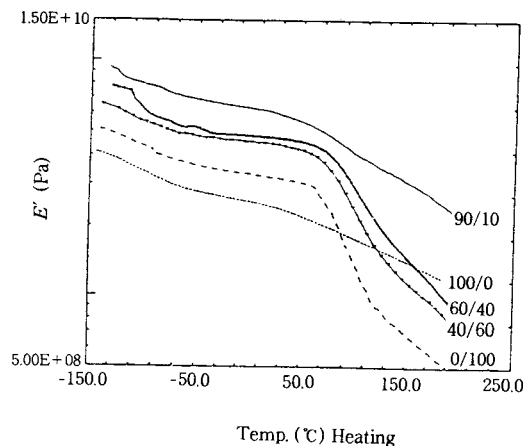


그림 9. DMA data(E') of neutral chitosan/nylon-4 blends dried at 180 °C in the DMA chamber.³⁶: (-----) 100/0; (—) 90/10; (+++++) 60/40; (▶▶▶▶) 40/60; (---) 0/100.

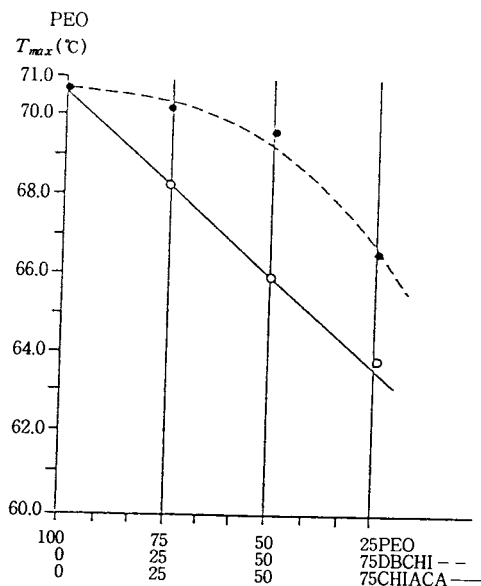


그림 10. Shifting of the melting temperature of PEO in the blends.³⁷: PEO/CHIACA (-----) and PEO/DBCHI (—) at different ratios.

성이 매우 낮다. 그래서 키틴을 유도체로 개질하여 용해성을 향상시킨 후 다른 고분자와 블렌드하는 연구도 진행되고 있다. Wrzyszczyński 등은³⁸ 키틴을 dibutyl chitin(DBCHI)으로 개질한 후 nitromethane을 공용매로 PEO와 블렌드하였다. 그러나, 키틴의 hydroxyl group이 butyrylic group으로 치환되어 PEO의 ether link와 수소결합을 할 수 있는 hydroxyl group을 다량으로 손실했기 때문에 상용성이 매우 낮다고 하였다. 그림 10은 키토산을 아세트산 수용액으로 처리하여 얻은 chitosan

acetate salt(CHIACA)와 PEO를 물을 공용매로 하여 제조한 PEO/CHIACA 블렌드와 PEO/DBCHI 블렌드의 T_m 을 비교한 것이다. 결정성 고분자와 비결정성 고분자의 블렌드에서 두 고분자 사이에 특별한 상호작용이 존재하면 결정성 고분자의 T_m 은 떨어지게 된다. 그럼에서 PEO/CHIACA 블렌드의 T_m 이 키토산 양의 증가함에 따라 PEO/DBCHI 블렌드의 T_m 보다 훨씬 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉 PEO와 CHIACA 분자 사이의 상호작용이 PEO와 DBCHI 분자 사이의 상호작용보다 크며, 이로부터 PEO/CHIACA 블렌드가 PEO/DBCHI 블렌드보다 상용성이 큼을 확인하고 있다.

이 외에도, polyether와 키토산을 가교시킴에 의하여 interpenetrating polymer network를 형성시켜, 팽윤 거동과 약물방출 거동을 관찰한 연구들³⁹⁻⁴¹ 비롯하여 poly(acrylic acid)와 같은 음이온적 성질을 띠는 고분자와 양이온적 성질을 띠는 키토산과의 complex⁴² 또한 큰 관심을 끌고 있다. 이상과 같은 고분자 블렌드와는 다른 방법으로 키틴 또는 키토산에 합성 고분자를 graft 함에 의해 새로운 특성을 갖는 고분자 재료를 개발하려는 연구도 활발히 진행되고 있다.⁴³⁻⁴⁵

3. 결 론

키틴과 키토산이 생체적합성, 항미생물성, 생분해성, 및 금속이온 흡착능 등 우수한 기능을 가지고 있다는 것이 알려지면서 이에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 그러나 이들이 우수한 기능을 보유하고 있음에도 불구하고 이들로부터 성형된 섬유나 필름의 기계적 성질은 결합을 가지고 있기 때문에 이들과 다른 고분자와의 블렌드에 관한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 예컨대, 키토산/셀룰로오스 블렌드의 경우 우수한 항미생물성을 나타내어 항미생물성 섬유의 제조에 그의 활용이 기대되고 키토산/PVA 블렌드는 의용고분자 재료로 활용할 수 있을 것으로 생각된다. 이와 같이 키틴 또는 키토산과 다른 고분자와의 블렌드는 키틴 또는 키토산의 우수한 기능을 보유하면서 이들로부터 성형된 섬유나 필름의 기계적 성질을 보완할 수 있어 앞으로 새로운 고분자 재료로서의 활용 전개를 기대해 본다. 다만, 블렌드의 물성을 좌우하는 상용성에 대한 평가방법이 아직도 미흡하기 때문에 이에 대한 연구도 병행해서 추진되어야 할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. K. Kifune, "Advances in Chitin and Chitosan", C. J. Brine, P. A. Sandford and J. P. Zikakis Eds., p. 9,

- Elsevier Applied Science, London, 1992.
2. J. L. Leuba and P. Stossel, "Chitin in Nature and Technology", R. Muzzarelli, C. Jeuniaux, and G. W. Gooday Eds., p. 215, Plenum Press, New York, 1986.
3. H. Struszczyk, D. Wawro, and A. Niekraszewicz, "Advances in Chitin and Chitosan", C. J. Brine, P. A. Sandford, and J. P. Zikakis Eds., p. 580, Elsevier Applied Science, London, 1992.
4. J. Xu, S. P. McCarthy, and R. A. Gross, *Macromolecules*, **29**, 3436 (1996).
5. R. A. A. Muzzarelli, "Natural Chelating Polymers", Pergamon Press, Oxford, 1973.
6. R. Maruca, B. T. Suder, and J. P. Wightman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4827 (1992).
7. C. Ni and Y. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 499 (1996).
8. H. Seo, K. Mitsuhashi, and H. Tanibe, "Advances in Chitin and Chitosan", C. J. Brine, P. A. Sandford, and J. P. Zikakis Eds., p. 34, Elsevier Applied Science, London, 1992.
9. M. Hasegawa, A. Isogai, F. Onabe, and M. Usuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1857 (1992).
10. M. Hasegawa, A. Isogai, F. Onabe, M. Usuda, and R. H. Atalla, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1873 (1992).
11. M. Hasegawa, A. Isogai, S. Kuga, and F. Onabe, *Polymer*, **35**, 983 (1994).
12. K. Sakuri, M. Miyata, and T. Takahashi, *Sen-i Gakkaishi*, **46**, 79 (1990).
13. M. Sugiura, M. Minoda, J. Watanabe, and T. Miyamoto, *Polym. J.*, **26**, 1236 (1994).
14. S. Suto and M. Yoshinaka, *J. Mater. Sci.*, **28**, 4644 (1993).
15. S. Suto and K. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 139 (1995).
16. S. Suto and N. Ui, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2273 (1996).
17. J. Noguchi, M. Wada, H. Senoo, S. Tokura, and N. Nishi, *Kobunshi Kagaku*, **30**, 320 (1973).
18. N. C. Yang and S. W. Ko, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**, 10 (1997).
19. I. Sakurada, "Polyvinyl Alcohol Fibers", Marcel Dekker, New York, 1985.
20. M. Musuda, "Polyvinyl Alcohol-Developments", C. A. Finch Ed., John Wiley and Sons, New York, 1991.
21. H. Kobayashi, Y. Ikada, T. Moritera, Y. Ogura, and Y. Honda, *J. Biomed. Mater. Res.*, **26**, 1583 (1992).
22. G. R. Llanos and M. V. Sefton, *J. Biomed. Mater. Res.*, **27**, 1383 (1993).
23. S. Horiike and S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1335 (1995).
24. M. Miya, S. Yoshikawa, R. Iwamoto, and S. Mima, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 695 (1983).
25. M. Miya, R. Iwamoto, and S. Mima, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1149 (1984).
26. J. H. Kim, J. Y. Kim, Y. M. Lee, and K. Y. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1711 (1992).
27. J. H. Kim, J. Y. Kim, Y. M. Lee, and K. Y. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1823 (1992).
28. S. Nakatsuka and A. L. Andrady, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 17 (1992).
29. T. Chandy and C. P. Sharma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2145 (1992).

30. Y. M. Lee, S. H. Kim, and S. J. Kim, *Polymer*, **37**, 5897 (1997).
31. S. S. Kim, S. H. Kim, and Y. M. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **34**, 2367 (1996).
32. K. D. Park, T. Okano, C. Nojiri, and S. W. Kim, *J. Biomed. Mater. Res.*, **22**, 977 (1988).
33. N. P. Desai and J. A. Hubbell, *J. Biomed. Mater. Res.*, **25**, 829 (1991).
34. W. R. Gombotz, W. Guanghai, T. A. Horbett, and A. S. Hoffmann, *J. Biomed. Mater. Res.*, **25**, 1547 (1991).
35. W. Zhao, L. Yu, X. Zhong, Y. Zhang, and J. Sun, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B34**, 231 (1995).
36. J. A. Ratto, C. C. Chen, and R. B. Blumstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1451 (1996).
37. M. T. Qurashi, H. S. Blair, and S. J. Allen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 255 (1992).
38. A. Wrzyszczyński, X. Qu, L. Szosland, E. Adamczak, L. A. Linden, and J. F. Rabek, *Polym. Bull.*, **34**, 493 (1995).
39. T. Peng, K. D. Yao, C. Yuan, and M. F. A. Goosen, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **32**, 591 (1994).
40. K. D. Yao, T. Peng, H. B. Feng, and Y. Y. He, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **32**, 1213 (1994).
41. K. D. Yao, T. Peng, M. X. Xu, and C. Yuan, *Polym. Int.*, **34**, 213 (1994).
42. H. Wang, W. Li, Y. Lu, Z. Wang, and W. Zhong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2221 (1996).
43. K. L. Shantha, U. Bala, and K. P. Rao, *Eur. Polym. J.*, **31**, 377 (1995).
44. K. Kojima, M. Yoshikuni, and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1587 (1979).
45. L. Furlan, V. T. D. Favere, and M. C. M. Laranjeira, *Polymer*, **37**, 843 (1996).