

# Chitosan/polyethylene glycol blending 다공성막의 제조 및 특성에 관한 연구

남궁현희, 김희진, 임세준, 김두리, 민병렬  
연세대학교 화학공학과

## Preparation and Characterization of Chitosan/polyethylene glycol blending membranes

Hyun Hee Namkung, Hee Jin Kim, Se Joon Im, Doo Li Kim,  
Byoung Ryul Min  
Department of chemical engineering, Yonsei University

### 1. 서론

생체 및 자연 환경과의 친화성, 생분해성, 그리고 생체적합성을 가지는 천연고분자에 대한 연구가 활발히 진행되는 가운데, 이 연구에서는 키토산/폴리에틸렌 글리콜 블렌딩막에서 PEG를 추출하여 다공성 구조를 가지는 막을 제조하였다. 유리판에 캐스팅하기에 가장 적절한 농도를 찾기 위하여 아세트산 비율에 따른 점도를 측정하여, 3wt%의 아세트산 수용액을 용매로 3.5 wt%의 키토산을 녹이는 것이 가장 적절함을 알아낼 수 있었다. 가교제로 50wt% acetone과 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 혼합한 용액을 사용하였으며 PEG 추출을 위해 80-90°C의 물에서 3시간 이상 남지시켰다. 제조된 막은 여러 가지 분석 방법을 통하여 물리화학적 특성이 조사되었다. 우선 가교제와 키토산 함량에 따라 키토산 및 PEG의 추출 비율이 어떻게 달라지는지 살펴보았으며 막으로부터 PEG를 추출하여 형성된 다공성막의 표면과 단면을 SEM을 이용하여 확인하였다. 적외선 분광분석기(Infrared spectro meter)를 사용하여 키토산/폴리에틸렌글리콜 블렌딩막에서 PEG 추출 전후의 차이를 확실히 확인할 수 있었으며 가교제의 양에는 큰 영향이 없음을 알 수 있었다. 또한 키토산/폴리에틸렌글리콜 블렌딩막의 기체투과도 측정으로 이 막이 생체의료용으로 적합하다는 것을 증명하였다.

## 2. 실험

chitosan(low molecular weight, 91% deacetylated, Sigma-Aldrich)과 polyethylene glycol(Mw:6,000, Fluka)을 유리판에 캐스팅하기에 가장 적절한 아세트산 농도를 찾기 위하여 아세트산 수용액의 퍼센트 농도를 달리하여 점도를 측정하였다. 점도측정 결과를 바탕으로 3wt%의 아세트산 수용액에 키토산과 PEG(Mw:6000)함량을 달리하여 용액을 만든 후, 유리판에 200 $\mu$ m 캐스팅 나이프로 캐스팅하였다. 이 막은 진공오븐에서 1시간 건조되고, 다시 3wt% NaOH에 1시간에 동안 담지하여 받는다. 이어 친수성 고분자인 PEG를 추출하기 위하여 80-90 $^{\circ}$ C 물에 3시간 동안 담구어 다공성막을 만들고 가교제의 영향을 살펴보기 위하여 이 과정은 용액 내 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 함량을 달리한 캐스팅 용액에 대해서도 위 과정을 반복 수행한다.

제조된 막은 추출된 무게 비율 측정, SEM(scanning electron microscope) 측정, Fourier transform infrared characterization(FTIR) 측정, 산소투과도 측정을 통해 막특성이 분석되었다.

## 3. 실험결과 및 고찰

chitosan 2wt%		chitosan 3wt%	
AA wt%	cP	AA wt%	cP
1	587.9	1	3939
3	551.9	3	1822
5	529.9	5	1804
7	525.5	7	1750
20	797.8	20	2939

표 1. 아세트산 %농도에 따른 chitosan

키토산/폴리에틸렌글리콜 블렌딩막을 유리판에 캐스팅하려면 키토산이 충분히 녹으면서 어느 정도 높은 점도를 유지하는 것이 좋다. 그러한 이유에서 Acetic acid 수용액에서 Acetic acid 무게비율에 따른 키토산의 점도를 측정하였다. 키토산은 2wt%와 3wt%로 하였으며 각각 1, 3, 5, 7, 20wt% acetic acid 수용액에서의 키토산의 점도를 측정한 결과 표 1과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 위에서 알 수 있듯이 아세트산의 비율이 7wt%가 될 때 까지는 점도가 조금씩 감소하다가 acetic acid의 무게비율을 아주 크게 하였을 경우에는 점도가 커진다는 것을 알 수 있었다. 3, 5, 7wt%는 점도 감소가 그리 크지 않는다는 점을 착안하여 막 캐스팅 시 증류수 대비 아세트산 무게비율은 3wt%로 하기로 결정하였다.

CS/폴리에틸렌글리콜 블렌딩막에서 PEG의 함량에 따라 PEG가 얼마나 추출되었는지를 확인하기 위하여 80-90℃의 증류수에 3시간동안 담지하기 전후의 무게를 측정하고 아래 식으로 추출비율을 계산 결과가 다음과 같다. 추출비율은 각각 3개의 막을 사용하여 평균 낸 값이다.

$$\text{extraction ratio}(\%) = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100$$

CS/PEG	extraction ratio(%)
100:0	5.60
70:30	11.2
50:50	15.7
70:30	25.3

표 2. PEG 추출 비

표 2에서 분수 있는 바와 같이 CS/폴리에틸렌글리콜 블렌딩막을 뜨거운 증류수에 담궈놓으면 PEG가 충분히 빠져 나와 기공을 형성된다는 것을 알 수 있었다.

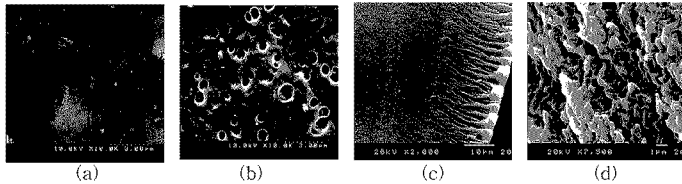


그림 1. PEG 함량에 따른 막 표면(a, b)과 단면(c, d)

(a)CS:PEG=100:0, (b)CS:PEG=30:70, (c)CS:PEG=100:0, (d)CS:PEG=30:70

그림 1은 제조된 키토산/폴리에틸렌글리콜 블렌딩막에서 PEG가 추출된 모습을 보여준다. (a)에서 볼 수 있듯이 PEG를 함유하지 않은 막은 기공이 형성되지 않았으며 단면(c) 역시 dense한 구조를 보인다. 하지만 PEG를 함유한 막에 대해서는 약 1 $\mu$ m 정도의 다공성 막이 형성됨을 볼 수 있고, 단면(d)는 스폰지 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 가교하였을 경우 기공은 거의 찾아볼 수 없었는데 이것으로 가교제의 양으로써 막의 다공도를 조절할 수 있음을 알 수 있다.

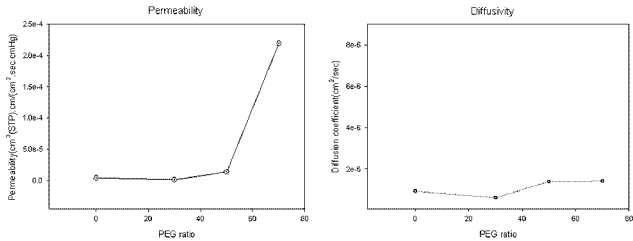


그림 2. 키토산/폴리에틸렌글리콜막의 O<sub>2</sub> Permeability와 Diffusivity

그림 2는 제조된 막의 산소투과도와 확산도를 보여주고 있다. 투과도와 확산도는 GPA(gas permeation analyzer)를 이용하여 측정하였으며 그 결과 막의 투과도는 PEG함량이 0, 30, 50으로 증가함에 따라 조금씩 증가하며 PEG 함량이 70이 되면 약 50배정도 커짐을 볼 수 있다. 하지만 Diffusivity는 큰 변화차이를 확인할 없었으며 이 두 값의 관계를 통해 기체투과와 특성을 확인할 수 있는 solubility를 확인할 수 있었다.

#### 4. 시사

본 연구는 환경부에서 주관하는 차세대핵심환경기술개발사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 5. 참고문헌

- [1] Minfeng Zeng, Preparation of sub-micrometer porous membrane from chitosan/polyethylene glycol semi IPN, J. Membr. Sci.(2004)
- [2] Robert Y.M. Huang, Crosslinked chitosan composite membrane for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures and enhancement of structural stability of chitosan/polysulfone composite membranes, J. Membr. Sci. 160 (1999)17-30
- [3] Minfeng Zeng, Novel method of preparing microporous membrane by selective dissolution of chitosan/polyethylene glycol blend membrane, J. Applied Polymer Science, Vol.91, 2840-2847(2004)