

## 열분석기기를 이용한 메틸셀룰로오스/키토산 블렌드의 상용성에 관한 연구

박준서·신기호\*

한경대학교 화학공학과, \*경원소재(주)

### Studies on the Miscibility of Methylcellulose/Chitosan Blends by Thermogravimetric Analysis and Thermodynamic Mechanical Analysis

Jun-Seo, Park, Ki-Ho, Shin\*

Dept. of Chemical Engineering, \*Kyoungwon New Materials, Inc.

#### Abstract

Films of methylcellulose(MC), chitosan and their blends were prepared using water and acid solution as a solvent. The transition behavior and miscibility of polymers and their blends were characterized by dynamic mechanical analysis(DMA) and thermogravimetric analysis(TGA). The DMA analysis of PEG400/MC blends has shown that PEG400 was compatible with MC and was effective plasticizer since the curves of  $\tan\delta$  against temperature exhibited single peak, corresponding to single glass transition temperature, which were displaced to lower values with increasing PEG400 content. Results of DMA analysis and TGA analysis of MC/chitosan blends indicate that there are some miscibility between MC and chitosan in the blends, attributed to the similarities between two polysaccharides and interactions of two polymers in the blends. The inclusion of PEG400 in the blends increase the miscibility between two components in the blends.

**Key words** : methylcellulose, chitosan, miscibility, plasticizer, dynamic mechanical analysis, thermogravimetric analysis.

#### 서론

---

Corresponding author : Jun-Seo, Park, Dept. of Chemical Engineering, Hankyong National University 67 Seokjung Dong, Ansong, Kyonggi Do, Korea.  
e-mail : junseopark10@hanmail.net

키토산(chitin)은 자연상태에서 존재하는 천연고분자(biopolymer)중에서 셀룰로오스 다음으로 풍부하게 존재하는  $\beta(1-4)$  linked N-acetylglucosamine 반복단위를 갖는 천연 다당류(natural polysaccharide)이다. 키토산은 게나 새우의 껍질(shells of crustacean) 등에서 얻어지며 자연상태에서 풍부한

천연고분자이다<sup>(1, 2, 3)</sup>. 키틴은 우수한 생분해성과 생적합성(biocompatibility)을 보유하고 있어서 생의학재료부문이나 생기술부문(biotechnology) 등에 실제 사업부문에 많은 응용이 있다<sup>(4, 5)</sup>. 그러나 키틴은 반복단위에 있는 아세타미드기들 사이에 존재하는 강한 분자내 그리고 분자간의 강한 수소결합에 인하여 용해도, 반응성 그리고 가공성이 불량하여서 화학적 개질을 하는데 가장 일반적인 방법으로는 키틴의 아세틸화(deacetylation)를 하는 화학개질방법으로 키토산을 제조할 수 있다. 키토산은 1-4 글루코시딕 결합(1-4 glucosidic bonds)으로 연결된 글루코사민(glucosamine)과 아세틸글루코사민(N-acetylglucosamine)의 공중합체로서 1,4-linked 2 amino-2-deoxy- $\beta$ -D-glucan moieties를 갖고 있다. chitosan은 중합도(degree of polymerization)과 아세틸화도(degree of deacetylation)에 따라서 여러 종류의 품질을 갖고 있다. 일반적으로 상업적으로 이용이 가능한 chitosan은 아세틸화 정도가 80%에 이르며 acetylamide residues는 분균일분포를 갖는다. chitosan의 필름의 형성은 용매의 pH, 이온세기, 용매인 산의 종류 그리고 열처리정도에 의해서 영향을 받으며 특히 필름의 기계강도와 다공성이 영향을 많이 받는다. chitosan이 갖은 아민기는 chitosan에 여러 가지의 유용한 특성을 부여하는데 예로서 금속과의 착체(complex)를 형성하게 한다. chitosan이 갖은 물에 대한 친수성을 부여하여서 chitosan으로 하여금 농업, 식품, 의학 그리고 화장품부문에 많은 응용이 가능하게 하고 있다. 실제 응용부문에서 응용예로는 식품포장, 이온교환과 투석, 폐기물처리 그리고 분리막 등의 광범위한 응용이 있다.

셀룰로오스(cellulose)는 식물의 주 구조성분으로 자연상태에서 가장 풍부한 천연고분자이다. 그러나 셀룰로오스는 높은 결정성 구조를 갖고 있고 있어서 물에 용해하거나 열에 용융하지 않는다. 물에 용해가 가능한 상태의 셀룰로오스를 만들기 위해서는 셀룰로오스 반복단위에 있는 많은 히드록시기들을 다른 친유성기(hydrophobic groups)로 치환하는 화학개질을 한다. 이를 통하여 셀룰로오스의 분자내 그리고

분자간의 수소결합을 약화를 시켜서 물에 용해가 가능하도록 한다. 메틸셀룰로오스(methylcellulose, MC)는 셀룰로오스의 반복단위에 있는 히드록시기들의 일부를 메톡시기(methoxy group)로 치환하여 셀룰로오스에 있는 강한 수소결합이 크게 약화하게 되고 MC는 물에 용해가 가능하게 된다. MC는 알칼리-셀룰로오스를 염화메틸와 에스테르화반응을 통하여 상업적으로 대량생산하고 있으며, 수용성제품은 셀룰로오스 반복단위 당 치환된 히드록시기를 나타내는 치환값(degree of substitution, DS)이 1.6에서 1.9정도이다. MC의 특성은 DS 값과 셀룰로오스 주쇄에 분포되어 있는 치환기들에 크게 의존된다<sup>(6, 7)</sup>. MC필름은 우수한 기계강도와 내약품성을 갖는 투명한 필름으로 산소와 수분에 대한 차단성이 우수하다<sup>(9, 10)</sup>. 이 MC필름은 안히드로글루코오스(anhydroglucose) 반복단위를 갖는 천연고분자는 경직된(rigid) 구조를 갖고 있어서 용매에 대한 용해도와 반응성이 대체로 낮다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 화학적 개질반응을 통하여 이러한 단점들을 부분적으로 개선하고 한편으로는 천연고분자들과 고체상태에서 상용성이 우수한 재료와 블렌드에 통하여 물성 등의 특성을 개선하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 키토산과 혼합을 통한 블렌드에 관한 연구로는 다음이 있는데, 지금까지 제한된 경우에 있어 상용성이 있는 블렌드연구결과가 발표되었다. 이것으로는 cellulose, poly(vinyl alcohol)(PVA), poly(vinyl pyrrolidone) (PVP), poly(ethylene oxide)(PEO) 그리고 polyamide 등이 있으며, 이외에 키틴이나 키토산을 합성고분자와 그래프트공중합에 관한 연구결과가 있다<sup>(11-14)</sup>.

본 연구에서는 MC 와 chitosan을 이용한 연구를 수행하였는데, 이 두 재료는 산 수용액에서 쉽게 용해되어 필름형태를 만들 수 있는 장점이 있다. MC는 기계적으로 우수한 강도와 성형성이 있는데 이 재료에 아미노기를 갖는 chitosan을 블렌드함으로 기존 MC재료에 새로운 관능기인 아미노기를 용이하게 부여할 수 있다. 특히 물에 용해하지 못하는 cellulose를 강한 산인 trifluoroacetic acid을 용매로 하여 chitosan과 블렌드한 연구가 있는데, 이 블렌드의 경

우에서처럼 MC와 chitosan은 같은 다당류로서 구조의 유사성에서 우수한 상용성이 기대된다<sup>(15, 16)</sup>. 이 고분자 블랜드(polymer blend)에 대한 상용성과 분자간 상호작용에 대한 연구는 새로운 재료의 설계나 응용을 위한 자료제공에 많은 정보를 제공하고 있다. 고분자 블랜드에서 구성고분자의 상용성의 평가는 많은 방법이 제시가 되어 있으나 크게는 미세구조에 의한 평가(morphological method)와 고체상태에서의 특성평가방법이 있는데, 예로서 유리전이, 기계응력 완화(mechanical relaxation)등에 의한 평가가 있다. 본 연구에서는 블랜드에 대한 구조연구와 상호간 작용력과 상용성에 대한 연구 그리고 화학가교와 가소제의 효과에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 열동적기기(dynamic mechanical analysis, DMA)를 이용하면 고분자가 완화거동(relaxation behavior)에 대하여 조사를 하였다. 블랜드와 블랜드수화젤에 대한 열분해의 거동에 대한 연구에서는 열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA)를 이용하여 구성고분자들 사이의 상호 상용성에 대하여 연구를 수행을 하였다. 본 연구는 DMA와 TGA를 이용하여서 MC와 chitosan의 상용성에 대한 연구를 수행하여서 이러한 정보를 새로운 재료 설계와 응용연구에 이용하는데 있다.

## 재료 및 방법

### 재료

MC(Mn 17,000, methoxy 27.5 - 31.5 wt%, degree of substitution(DS) 1.6 - 1.9), glutaraldehyde(25 wt% 수용액)은 각각 Aldrich Chemical Co.에서 구입하였다. chitosan(degree of acetylation, 80 %)은 Sigma Chemical Co.에서 구입하였으며, PEG400은 Yukuri Pure Chemical Co(일본)에서 구입하여 사용하였다. 이 재료들은 더 이상의 정제 없이 사용하였다. 사용된 용제는 1급 시약이며, 증류수를 사용하였다.

### 필름제조

MC필름은 MC를 물에 넣고 교반하면서 가열하여

용해시켜서 5 wt%의 용액을 만든다. 이 고분자용액을 냉각을 한 후 유리판에 캐스팅을 한다. 가소제인 PEG400은 냉각된 고분자수용액에 넣고 잘 교반한 후 캐스팅을 하여 사용한다. 고분자용액에서부터 고체 불순물을 제거하기 위하여 유리판에 캐스팅하기 전에 필터를 한 후 사용한다. 고체필름은 유리판에 있는 고분자용액을 먼지가 없는 후드에서 상온상태에서 72시간동안 방치한 후 얻는다. 유리판에서 캐스팅을 할 때에 필름의 두께가 50 - 80  $\mu\text{m}$ 가 되도록 고분자용액을 조절한다. chitosan필름은 chitosan을 5 wt% 아세트산수용액에 가열하면서 용해시키며 5 wt%의 고분자용액이 되도록 한다. MC/chitosan블랜드 필름은 MC와 chitosan 혼합 고분자용액을 각각 만든 후 적당한 비율로 혼합하여 만든다.

### DMA분석

DMA를 이용한 분석은 TA Instruments사의 DMA 2980을 사용하였으며, 측정모드는 인장모드, 주파수는 1 Hz, 측정은 질소분위기에서 -120 oC에서 260 oC까지 2 oC/분의 가열속도로 가열하면서 측정한다. 사용된 필름의 크기는 3 x 10 x 0.1 mm의 크기이며, 5  $\mu\text{m}$ 크기의 사인함수변형(sinusoidal deformation)을 가하였다.

### TGA분석

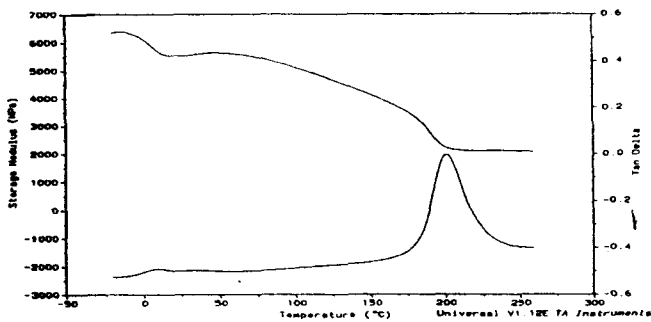
열안정성과 열적거동은 Seiko Instruments사의 TG/DTA 6200을 사용하였으며, 측정은 상온에서 750 oC까지 질소분위기에서 20 oC/분의 가열속도로 가열하면서 측정하였다. TGA를 이용한 측정에서 사용된 시료는 8 - 10 mg을 사용하였다.

## 결과 및 고찰

### 필름의 평가

용액상태에서 캐스팅방법으로 제조한 필름상태의 MC와 가소제가 포함된 MC의 기계강도, 투명도 그리고 물에 대한 용해도를 각각 평가하였다. MC필름은 투명하고 자체 기계강도를 보유한 필름(free standing film)이다. 폴리히드록시기화합물(poly-

hydroxyl compounds)인 PEG400은 폴리히드록시 고분자인 MC와 chitosan사이에 상용성이 우수하다고 알려져 있어서 가소제로 많이 이용되고 있다. PEG400이 첨가된 가소화가 된 필름은 투명도와 유연성이 크게 개선되었고 가소제 함량이 증가될수록 유연성이 우수하였다. 산수용액에서 캐스팅방법으로 제조된 chitosan필름은 딱딱하고 부서지는 필름(brittle film)이었으며, 반면에 캐스팅으로 필름을 제조할 때 가소제를 첨가하여 제조한 가소화된 chitosan필름은 유연하고 기계강도도 chitosan필름에 비교하여서 우수하였다.

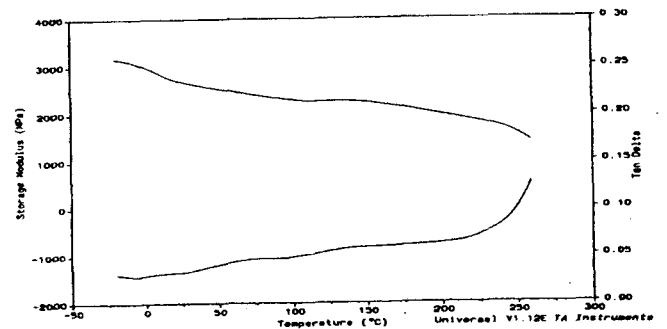


**Figure 1.** Temperature dependence of the storage and  $\tan\delta$  for MC. The measurements were conducted at 2°C/min heating rate, 1 Hz frequency, and 5  $\mu\text{m}$  amplitude under nitrogen flow.

### 열동적분석(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)

열동적분석은 고분자에서 분자운동 완화(molecular relaxations)를 관측할 수 있는 민감한 측정기기(sensitive tool)로 이를 이용하여서 고분자의 분자구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. DMA를 이용하여서 MC의 구조, 가소제인 PEG400의 MC에 대한 영향을 조사하였다. Fig.1은 온도에 대한 MC의  $\tan\delta$ 와  $E'$ 의 관계를 나타낸 것이다. 온도가 -91.0, 26.8 그리고 199.5 °C에서 세 개의 완화피크(relaxation peaks)인  $\nu$ ,  $\beta$ , 그리고  $\alpha$ 가 각각 관측되고 있다. 199.5 °C에서 관측되고 있는 완화피크는 MC의 유리전이에 해당되며, 여기서 탄성률,  $E'$ ,이 크게 감소함을 보여 주고 있다. MC의 유리전이는 상

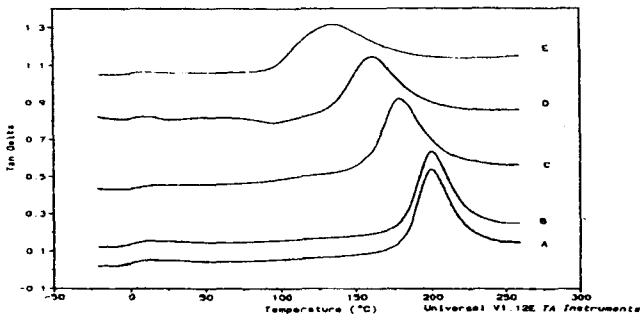
당히 높은 온도에서 관측되고 있으며 이것은 MC의 반복단위에 존재하는 히드록시기들 사이에 일어나는 분자내- 그리고 분자간의 강한 수소결합에 기인한다. 이에 반하여 반복단위내 세 개의 히드록시기에 의하여 MC보다 더 많은 히드록시기를 갖고 더 강한 분자내- 그리고 분자간의 수소결합이 예상되는 셀룰로오스(cellulose)의 경우에는 DMA에 의하여 유리전이를 관측할 수 없는데 이것은 높은 유리전이온도에 의해 열분해가 발생하기 때문이다<sup>(18, 19)</sup>.



**Figure 2.** Temperature dependence of the storage and  $\tan\delta$  for chitosan. The measurements were conducted at 2°C/min heating rate, 1 Hz frequency, and 5  $\mu\text{m}$  amplitude under nitrogen flow.

Fig. 2는 chitosan의 DMA의 분석결과를 나타내고 있다. DMA의 측정조건은 1Hz 주파수에서 -40에서 260°C 온도범위에서 측정하였다. chitosan의 분자전이(molecular relaxation)에 대해서는 많은 논란의 여지가 있어 왔고 상호 다른 연구결과가 발표되어 왔다<sup>(19, 20)</sup>. Kaymin et. al은 196°C에서 건조한 후 측정된 선형열팽창계수는 3개의 다른 값을 -23, 55, 그리고 105°C에서 갖는다고 보고하였고, 3개의 다른 열팽창계수는 각 단계에서 수소결합의 파괴에 기인한다고 설명을 하였다<sup>(21)</sup>. 반면에 Pizzoli et. al.은 130°C에서 작은 크기의 완화피크가 있고 이것은 유리전이온도이기 보다는 chitosan의 반복단위의 부분운동에 기인한다 라고 주장하였다<sup>(22)</sup>. Ratto의 연구결과에 의하면 잘 건조된 chitosan은 90°C에서 전이가 관측되었고 이것은 아세트아미드기나 아민기

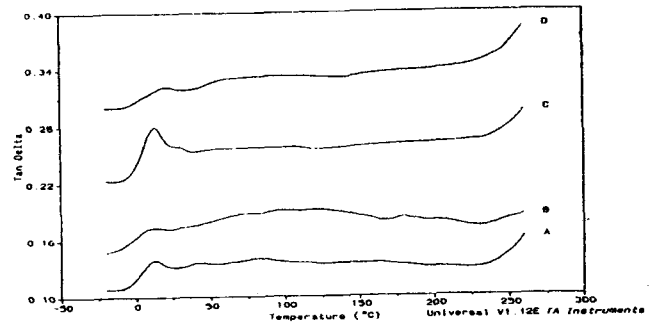
에서 유래한 부분적인 사슬운동이라 예측하였다<sup>(23)</sup>. 최근에는 Sakurai et. al.은 열시차분석기(Differential scanning calorimetry, DSC)를 이용한 측정에서 chitosan의 유리전이온도는 203°C에 나타나고 DMA을 이용한 측정에서  $\alpha$ 완화곡선과 일치하였다고 보고하였다<sup>(24)</sup>. 그러나 본 연구에서 측정된 chitosan의  $\tan \delta$ 곡선에서는 완화피크는 Fig.2에서 보듯이 chitosan은 측정된 온도범위에서 MC와는 달리 뚜렷한 완화곡선을 나타내지 않고 있다. 이것은 chitosan이 매우 견고한 분자구조(rigid structure)를 갖고 있음을 가리킨다. 본 연구에서 사용된 chitosan은 상업적으로 판매가 된 제품을 사용하였고 이러한 chitosan은 아세틸화 정도가 80%에 이르며 acetylamine residues는 불균일분포를 갖어서 이것 또한 chitosan의  $\tan \delta$ 곡선에 영향을 미칠 수 있다.



**Figure 3. Temperature dependence of  $\tan \delta$  for MC and PEG400 plasticized MCs. The content of PEG400 : A 0 wt%, B 2.0 wt%, C 7.0 wt%, D 14.0 wt%, E 24.0 wt%. The measurements were conducted at 2°C/min heating rate, 1 Hz frequency, and 5  $\mu$ m amplitude under nitrogen flow.**

Fig. 3은 MC와 PEG400으로 가소화 된 MC필름들의 온도에 따른  $\tan \delta$ 곡선들을 나타내고 있다. MC와 PEG400으로 가소화가 된 MC의  $\tan \delta$ 곡선을 비교하면  $\tan \delta$ 곡선의 피크의 위치가 가소제의 첨가량에 따라서 변화하고 있음을 나타내고 있다. 가소제의 함량이 2 %인 경우에는 큰 가소효과를 보이지 않고 있

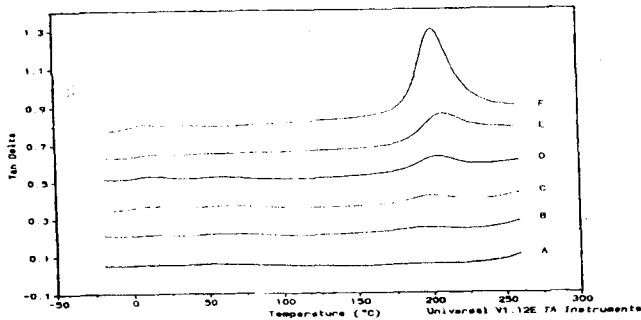
으나 가소제함량이 4 %이상에서부터 피크의 위치가 낮은 온도쪽으로 이동하고 있다. 가소제함량이 4 %인 경우 피크의 폭과 위치로 보아 가소제와 MC사이에 상용성이 좋고 효과적인 가소효과가 있음을 보여주고 있고 가소제의 함량이 계속 증가하게 되면 가소제의 가소효과는 우수하나 MC와의 상용성은 다소간 감소하고 있음을 나타내고 있다.



**Figure 4. Temperature dependence of  $\tan \delta$  for chitosan and PEG400 plasticized chitosans. The content of PEG400 : A 0 wt%, B 2.0 wt%, C 7.0 wt%, D 14.0 wt%. The measurements were conducted at 2°C/min heating rate, 1 Hz frequency, and 5  $\mu$ m amplitude under nitrogen flow.**

Fig. 4는 chitosan과 PEG400으로 가소화 된 chitosan들의 온도에 따른  $\tan \delta$ 의 곡선을 나타낸 것이다. chitosan은 측정범위에서 완만한 곡선피크를 나타내고 있고 chitosan에 가소제가 첨가되고 그 함량이 증가되어도 피크의 모양과 위치의 변화가 관측되고 있지 않다. 이러한 결과로 보아서 MC와는 달리 chitosan 경우에는 DMA를 이용한 연구에서 chitosan 구조의 경직성에 의하여 구체적으로 그 효과를 밝히는 것이 어려움이 있음을 보여주고 있다. 다만 많은 함량의 가소제가 chitosan에 포함이 되어 있음에도 우수한 상용성으로 인하여 가소제에 의한 분자전이의 피크가 관측이 되지 않고 있다. 실제로 가소제가 포함된 chitosan은 균일한 표면을 갖고 유연성이 크게 개선되었다. 또한 PEG400과 chitosan의 혼합용액과 가소화된 고체chitosan 필름은 투명성을

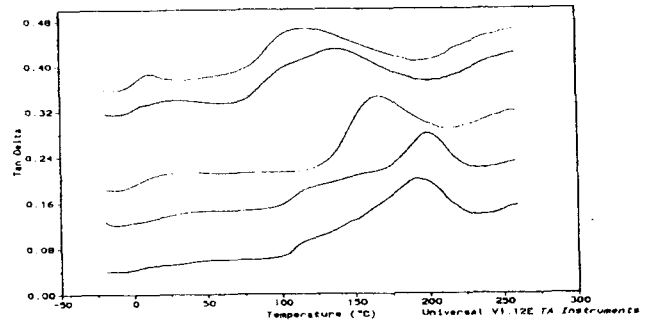
갖고 있어서 간접적으로 두 재료사이에 상용성이 있음을 알 수 있다.



**Figure 5.** Temperature dependence of  $\tan\delta$  for the MC/chitosan blends for various MC contents. MC content(wt%) : A 0, B 20, C 40, D 60, E 80, F 100. The measurements were conducted at 2°C/min heating rate, 1 Hz frequency, and 5  $\mu\text{m}$  amplitude under nitrogen flow.

Fig. 5은 온도에 대한 chitosan과 MC의 블랜드 필름의  $\tan\delta$ 곡선을 나타낸 것이다. 곡선A는 chitosan의  $\tan\delta$ 곡선을 나타내고 곡선B에서부터 곡선E까지는 블랜드필름의  $\tan\delta$ 곡선을 나타낸다. chitosan의 경우에는 분자완화에 대한 뚜렷한 전이는 측정범위에서 관측되지 않았고, chitosan/MC 블랜드에서 MC함량이 증가함에 따라서 MC의 유리전이를 나타내는 피크가 나타나고 있다. 이 피크는 블랜드내 MC의 함량이 증가함에 따라서 약간씩 높은 온도쪽으로 이동을 하고 있고 피크의 폭으로 보아서 분자수준까지의 상용성은 보이지 않고 있다. 두 고분자는 산수용액에서 투명한 혼합물로 3 개월 이상 투명 상태를 유지하였고, 고체필름상태에서도 투명성이 우수하였다. 두 고분자블랜드에서 상용성은 유사한 구조와 다당류 고리에 존재하는 히드록시기들과 아미노기 사이에 존재하는 수소결합에 기인한다.

Fig. 6은 chitosan과 MC의 블랜드에서 비율이 40 : 60에서 가소제와 가교도가 두 고분자의 상용에 미치는 영향을 조사한 것으로 chitosan/MC블랜드 그리고 그 블랜드에 가소제인 저분자량의 폴리히드록시화합물인 PEG400을 첨가한 시료의  $\tan\delta$ 곡선을



**Figure 6.** Temperature dependence of  $\tan\delta$  for PEG400 plasticized MC/chitosan blend (60/40 by weight %). PEG400 content(wt%) : A 0, B 2.0, C 7.0, D 14.0, E 24.0. The measurements were conducted at 2°C/min heating rate, 1 Hz frequency, and 5  $\mu\text{m}$  amplitude under nitrogen flow.

측정한 온도범위에서 나타낸 것이다. 가소제가 낮은 함량에서는 분자완화에 영향을 크게 미치지 못하고 있으나 함량이 4 %이상으로 증가되면 가소화 된 블랜드의 유리전이온도가 크게 감소하고 있음을 보여주고 있다. 특히 PEG400의 함량이 4%인 경우에는  $\tan\delta$ 곡선에서 피크의 모양과 위치가 나타내듯이 블랜드내의 두 구성고분자사이에 상용성을 개선할 수 있음을 나타낸다. 그러나 블랜드에서 가소제의 함량이 계속적으로 증가하게 되면 가소제가 블랜드내에서 두 구성고분자들 사이의 상용성을 개선시키는 효과는 감소가 된다.

### 열중량분석(Thermoanalytic Analysis, TGA)

Fig.7은 MC와 가소제인 PEG400로 가소화된 MC의 DTG곡선으로 온도에 따라 나타낸 것이다. MC는 초기 100°C이하에서 수분증발에 의한 무게 감소가 일어나고 310°C이상에서부터 열분해에 의한 고분자의 분해가 일어난다. PEG400의 피크온도는 MC보다 다소간 낮으나 DTG곡선 A인 MC와 2.0 wt%와 7 wt%로 가소화된 MC를 나타내는 DTG곡선을 비교하면 단일 피크와 동일한 피크온도를 나타내고

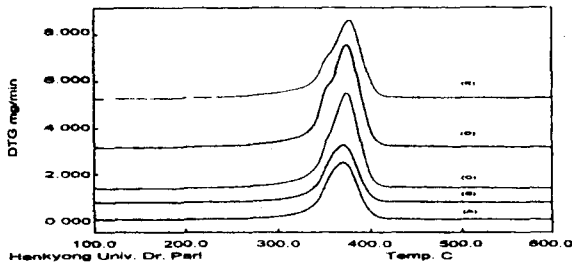


Figure 7. Derivative of the thermogravimetric thermograms of PEG400 plasticized MCs. PEG400 content(wt%) : A 0, B 2.0, C 7.0, D 14.0, E 24.0. The measurements were conducted at 20°C/min heating rate, from room temperature to 750°C under nitrogen flow.

있어서 상용성이 매우 좋으며 다만 PEG400함량이 14 %이상인 경우에는 DTG곡선의 폭의 증가로 보아 PEG400의 상용성이 다소 낮아진다.

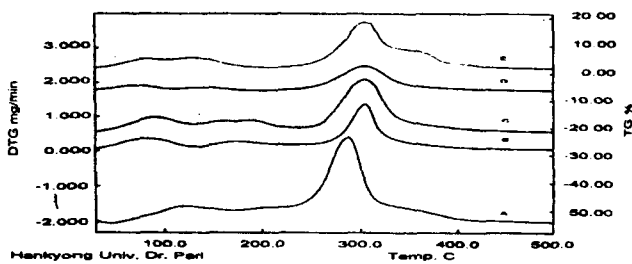


Figure 8. Derivative of the thermogravimetric thermograms of PEG400 plasticized chitosans. PEG400 content(wt%) : A 0, B 2.0, C 7.0, D 14.0, E 24.0. The measurements were conducted at 20°C/min heating rate, from room temperature to 750°C under nitrogen flow.

Fig. 8은 chitosan과 PEG400으로 가소화된 chitosan의 DTG곡선으로 온도에 따라 나타낸 것이다. chitosan은 MC와는 달리 80 - 150°C 사이와 240 - 370°C 사이에서 두 개 열분해가 일어나고 있다. 이 분해는 복합적인 재료분해과정으로 당류고리들(saccharide rings)의 탈수, 아세틸화와 탈아세틸화

(acetylated and deacetylated) 된 고분자단위의 해중합과 분해과정을 포함하고 있다<sup>(27)</sup>. chitosan은 MC와 비교하면 대체로 열안정성이 낮다. chitosan의 DTG곡선에서 피크온도는 285°C를 나타내고 있으며 PEG400으로 가소화 된 DTG의 피크는 chitosan에서 가소제의 함량이 7 wt%까지는 단일곡선을 보이고 피크온도는 증가되고 있다. chitosan내에서 가소제의 함량이 그 이상 증가하면 가소제에 의해서 피크온도는 높게 나타나고 있으나 피크 폭이 넓어지고 28 wt%에서는 MC의 피크가 나타나고 있다. 이 결과는 chitosan에서 가소제인 PEG400은 낮은 농도에서 상용성이 우수하나 그 함량이 많아지면 상용성의 효율이 떨어진다. chitosan과 가소제와의 상용성은 폴리히드록시 화합물(polyhydroxy compound)인 PEG400의 히드록시기와 chitosan의 히드록시기와 아미노기 사이에 수소결합 등 분자상호작용에 기인한다.

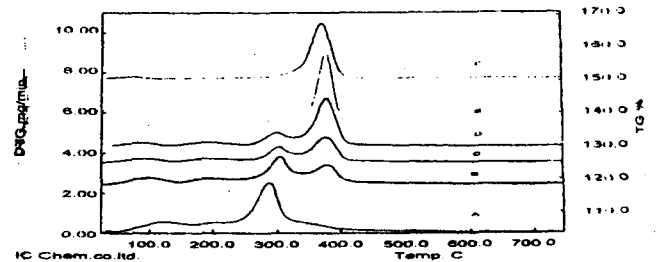


Figure 9. Derivative of the thermogravimetric thermograms of the MC/chitosan blends for various MC contents. MC content(wt%) : A 0, B 20, C 40, D 60, E 80, F 100. The measurements were conducted at 20°C/min heating rate, from room temperature to 750°C under nitrogen flow.

Fig. 9는 chitosan/MC블랜드의 열안정성을 나타낸 것으로 예상을 했듯이 블랜드의 열안정성을 나타내는 피크의 온도는 두 구성성분의 피크온도를 나타내고 있다. 블랜드의 열안정성은 두 구성고분자사이의 분율에 따라서 변화하고 있음을 나타내고 있다.

DTG곡선인 B에서부터 E까지를 보면 블렌드에서 chitosan을 가리키는 피크온도는 단독 chitosan의 피크온도보다 높게 나타내고 있다. 이것은 chitosan과 MC사이의 분절상호작용(segmental interaction)과 MC의 높은 열안정에 기인한다<sup>(26, 27, 28)</sup>. 이러한 열분석 결과는 MC와 Chitosan사이에 상용성이 있음을 나타내고 있다.

## 결론

DMA분석을 이용하여 MC의 유리전이를 관측하였으나 chitosan의 경우에는 뚜렷한 전이가 관측되지 않은데 이것은 chitosan이 갖은 구조의 경직성과 치환기들 사이에 작용하는 상호작용력 크다는 것을 가리킨다. MC에 가소제인 PEG400을 첨가하면  $\tan\delta$  곡선에서 하나의 피크를 나타내고 함량이 증가할수록  $\tan\delta$  곡선의 피크가 낮은 온도를 가리키고 있어서 MC와 PEG400사이에 상용성이 우수하고 PEG400은 우수한 가소효과가 있음을 나타낸다. chitosan의 경우에도 유사한 결과를 나타내었다. MC/chitosan 블렌드 고체필름은 투명하고 균일하였으며 블렌드에서도 MC함량의 변화에도 고체필름의 균일성에는 변화가 없었다. DMA분석결과 블렌드에서 구성고분자인 MC와 chitosan 사이에는 상용성이 있으며, TGA분석결과 MC/chitosan블렌드의 DTG곡선이 단일 성분에서 DTG곡선보다 높게 이동하는 것으로 보아 상용성이 있음을 나타내고 있다. MC/chitosan 블렌드필름은 MC함량이 증가하여도 투명하고 균일하였다. MC/chitosan블렌드에서 가소제함량 변화에 대한 연구결과 DMA연구결과 가소제에 의한 상용성의 증대가 되었다.

## 문헌

1. R. A. A. Muzzarelli, Chitin, Pergamon Press, Oxford, 1997
2. R. A. A. Muzzarelli, C. Jeuniaux, and G. W. Gooday, Eds., Chin in Nature and Technology, Plenum Press, New York, 1986
3. S. Tokura, Y. Uraki, K. Ohmiya, A. Tsutsumi and H. Sashiwa, Carbohydrate polymers, 13, 363(1990)
4. E. R. Pariser and D. P. Lombardi, Chitin Sourcebook, Wiley, New York, 1989
5. R. A. A. muzzarelli and E. R. Pariser, The Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan, MIT, Boston, 1978.
6. P. W. Arisz, H. J. J. Kauw, and J. J. Boon, Carbohydrate Research, 271, 1(1995)
7. J. Desbrieres, M. Hirrien, and S. B. Ross-Murphy, Polymer, 41, 2451(2000)
8. N. Sarkar and L. C. Walker, Carbohydrate Polymers, 27, 177(1995)
9. J. N. BeMiller, Encyclopedia of polymer science and engineering, vol. 7, New York: Wiley(pp601((1986)
10. H. J. Park, C. L. Weller, P. J. Vergano, and R. F. Testin, J. Food Sci., 58, 1361(1993)
11. H. S. Blair, J. Guthrie, T. Law and P. Turkington, J. Appl. Polym. Sci., 33, 641(1987)
12. M. T. Qurashi, H. S. Blair and S. J. Allen, J. Appl. Polym. Sci., 46, 255(1992)
13. X. Zhong, Y. Zang and S. Sun, J. macromol. Sci. Phys., B34(3), 231(1995)
14. J. A. Ratto, C. C. Chen and R. B. Blumstein, J. Appl. Polym. Sci., 59, 1451(1996)
15. M. Hasegawa, A. Isogai, F. Onabe, M. Usuda, and R. H. Atalla, J. Appl. Polym. Sci., 45, 1873(1992)
16. M. Hasegawa, A. Kuga, and F. Onabe, Polymer, 35, 983(1994), 18. Y. Nishio and N. Hirose, Polymer, 33, 1519(1992)
19. Y. Nishio, S. K. Roy and R. St. J. Manley, Polymer, 28, 1385(1987)
20. Y. Nishio and R. St. J. Manley, Macromolecules, 21, 1270(1988)
21. I. Arvanitoyannis, A. Nakamura, and S. I. Aiba, Carbohydrate Polymers, 37, 371(1998)
22. J. A. Ratto, Dissertation Thesis, University of Massachusetts Lowell, 1993, Vol. 99, p. 103.
23. I. Kaymin, G. Ozolinya, and Y. Aisko, Polym. Sci., U. S. S. R., 22, 171(1980)
24. M. Pizzoli, G. Ceccorulli, and M. Scandola, Carbohydr. Res., 222, 205(1991)
25. J. A. Ratto, C. C. Chen, and R. B. Blumstein, J. Appl. Polym. Sci., 59, 1451(1996)
26. K. Sakurai, T. Maegawa, and T. Takahashi,



- Polymer, 41, 7051-7056(2000)
27. I. Garcia, C. Peniche, and J. M. Nieto, J. Polym. Deg. Stab., 39, 21-28(1993)
28. K. Aoi, A. Takasu, M. Tsuchiya, and M. Okada, Macromol. Chem. Phys., 199, 2805-2811(1998)
29. H. Sato, S. Tsuge, H. Ohtani, K. Aoi, A. Takasu, and M. Okada, Macromolecules, 30, 4030-40-37(1997)
30. H. Y. Kweon, I. C. Um, and Y. H. Park, Polymer, 42, 6651-6656(2001)

### 감 사

본 연구는 한경대학교 2001년도 학술연구조성비의 지원을 받아서 수행 되었습니다.