

## κ-카라기난과 키토산 혼합 필름의 물성

박선영 · 박현진\*  
고려대학교 생명공학원

### Mechanical Properties of κ-Carrageenan and Chitosan Film Composite

Sun Young Park and Hyun Jin Park\*  
Graduate School of Biotechnology, Korea University

#### Abstract

Composite films based on κ-carrageenan and chitosan were prepared, and tensile strength (TS), elongation (E), and water vapor permeability (WVP) of the films were measured. The molecular weight of κ-carrageenan and chitosan was measured by a light-scattering instrument and was  $5.1 \times 10^5$  and  $1.71 \times 10^5$ , respectively. TS of κ-carrageenan and chitosan free film was 30.2 MPa and 21.0 MPa, respectively. TS of composite film was not related to the amount of the ascorbic acid. E of composite film was lower than those of the free films of κ-carrageenan and chitosan. WVP of composite film was lower than that of chitosan film and was similar to WVP of κ-carrageenan film.

Key words: κ-carrageenan, chitosan, composite film, tensile strength, elongation

#### 서 론

최근 플라스틱 폐기물에 의한 환경문제가 전세계적으로 대두되고 있다. 이에 대한 해결 방안의 하나로써 토양 중에 존재하는 미생물에 의해서 완전히 분해되는 생분해성 포장재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 생분해성 포장재가 개발되면 환경오염을 최소화할 수 있으며 현재 문제시되고 있는 플라스틱 포장재의 사용에 따른 재활용품 분리 수거에 드는 비용과 문제점 등을 해결할 수 있다. 현재 실용화되고 있는 생분해성 포장재를 원료로부터 분류하면, 첫째 미생물로부터 생산하는 고분자, 둘째 식물이나 동물에서 유래한 천연 고분자, 셋째 토양 중에서 분해되는 합성 고분자의 세 종류로 분류할 수 있다<sup>(1,4)</sup>. 생분해성 플라스틱은 기존의 플라스틱과 같은 정도의 강도를 가지고 있으며, 사용 후 폐기하였을 때에도 토양 중에서 분해되어 환경에 악 영향을 미치지 않으며 또한, 분해 시간을 제어 할 수 있다. 카라기난은 해초의 한 종류인 홍조류(*Eucheuma cottoni*, *Eucheuma spinosum*, *Gigartina acicularis*)<sup>(5-7)</sup>에서 추출한 고분자 다당류로써

1,3위에 결합한 β-D-galactopyranose와 1,4위에 결합한 3,6-anhydro-D-galactopyranose가 교대로 반복하는 기본골격을 가지고 있다. 카라기난 생고분자는 카파-(κ), 이오타-(I), 람다-(λ)의 3종류로 크게 나누어져 있다. 이들 카라기난은 분자 중에 포함되어 있는 황산기(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)의 함량에 따라서 나누어져 있으며, 그 화학적 조성이 각기 다르다. 구조적인 면에서 보면 카라기난은 한천과 유사한 구조를 가지고 있지만 몇 가지 다른 성질을 들 수 있는데 그 중 대표적인 성질은 카라기난이 한천 보다 다량의 황산기(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)를 함유하고 있다는 것이다<sup>(8-11)</sup>. 특히, 카라기난은 필름형성능력이 뛰어나며, 카라기난 생고분자 필름자체가 내습 및 내유성의 성질을 갖고있기 때문에 소세지 케이싱이나 가식성 필름으로서의 응용 가능성이 있는 것으로 보고되어 있다<sup>(12-17)</sup>. 3종류의 카라기난 중 겔 형성능력이 가장 우수한 κ-카라기난은 분자 중에 20~30%의 황산기를 함유하고 있으며 전체적으로 음전하를 띄고 있는 고분자 전해질로서 hysteresis 효과를 가지고 있다<sup>(18)</sup>. 한편, 키토산은 갑각류의 한 종류인 게, 새우, 크릴 등의 겔질에 존재하는 키틴의 탈 아세틸화에 의하여 생산되는 탄수화물로써 2-amino-2-deoxy-β-D-glucan으로 불리어지는 잔기가 5,000개 이상 β-1,4 탄소결합을 하고 있는 다당류이다<sup>(19,20)</sup>. 수량적인 면에서 보면 키토산은

Corresponding author: Hyun Jin Park, School of Biotechnology, Korea University, 1,5-ka, Anam-dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-701, Korea

셀룰로우스 다음으로 지구상에 풍부하게 존재하고, 셀룰로우스와는 C-2 부분의, hydroxyl group이 acetoamide groups으로 치환되어 있을 뿐 구조적으로 거의 동일하다. 또한,  $\kappa$ -카라기난과 마찬가지로 고분자 전해질 성질을 가지고 있으며 필름형성 능이 뛰어나다. 키토산 필름제조 및 특성에 관한 다수의 연구가 진행되어 오고 있는데 그 예로 Butler 등<sup>(21)</sup>은 가식성 키토산 필름의 물성과 산소투과도 조절능력에 관한 연구를 진행하였으며, Ogawa 등<sup>(22)</sup>은 키토산 필름을 제조하여 키토산의 분자 배열(polymorph)에 관하여 연구하였다. 이외에도 여러 학자들<sup>(23-25)</sup>에 의하여 키토산 필름의 결정상의 구조에 대한 연구가 보고되어 있다. 키토산은 다당류로써 양전하를 띄고 있어 음전하를 가지고 있는  $\kappa$ -카라기난과 우수한 결합력이 있을 것으로 사료된다.  $\kappa$ -카라기난 이외에도 고분자전해질 복합체, 즉 키토산과 polyanion을 혼합하여, 물에 불용성의 겔을 형성할 때 그 물성에 관한 연구가 여러 학자에 의하여 보고되어 있다<sup>(26-29)</sup>. Nishiyama 등은 셀룰로우스와 키토산의 혼합 필름을 만들어 물리화학적 성질과 분해능력에 관한 보고에서<sup>(30,31)</sup> 셀룰로우스와 키토산 혼합 필름의 인장강도는 시판용 폴리에틸렌 필름보다 몇 배 강하며, 이는 셀룰로우스와 키토산의 분자간 친화성이 높은 성질에서 기인한 것이라고 제안하였다. 현재 세계적으로 생고분자를 이용한 가식성 필름 또는 생분해성 필름에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있지만 생고분자의 고유의 특성을 살린 혼합 필름 형성에 관한 보고는 많지 않다. 예를 들어서,  $\kappa$ -카라기난은 황산기(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)를 가지고 있어서 물에 용해했을 때 음이온성을 띄고 키토산의 경우는 아미노기(NH<sub>2</sub><sup>+</sup>)를 가지고 있어서 약산에 용해하였을 때 양이온성(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)의 고분자 수용액이 된다. 이들 두 고분자를 혼합하여 혼합 필름을 제조할 경우 고분자간의 친화성(정전기적 결합력)에 의하여 결합력이 좋은 네트워크를 형성할 것으로 사료된다.

본 연구에서는, 광산란법에 의하여  $\kappa$ -카라기난과 키토산의 분자량을 밝히고 각 고분자의 관능기가 환원제인 ascorbic acid와 반응하여 필름의 물성에 미치는 영향을 확인하였다. 또한 환원제의 존재 하에 혼합 필름을 제조하여 기계적 물성(인장강도, 신장률) 및 수증기 투과도를 검토하여 100% 생고분자 혼합 필름 개발을 위한 기초 데이터 축적에 그 목적을 두고 있다.

## 재료 및 방법

### 재료 및 시약

본 연구에 사용한  $\kappa$ -카라기난은 경남양산의 명신화성(주)으로부터, 키토산(10 cp)은 목포시에 소재한 한국 Biotech (주)으로부터 공급받아 시료로 사용하였다. 사용한 ascorbic acid, glycerol, polyethylene glycol 등은 약이화학(Yakuri chem., Co. Ltd., Japan)에서 구입하여 사용하였다.

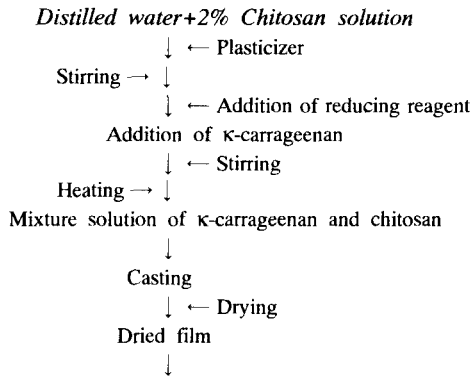
광산란법에 의한 분자량 측정: 광산란 측정을 위한 키토산 용액의 제조는 2% lactic acid 용액에 점도 10 cp의 키토산을 1 mg/mL의 농도로 용해시켰으며,  $\kappa$ -카라기난은 2 mg/mL의 농도로 용해한 후 이 두개의 용액 모두 membrane 필터 No. 15 (Sartorius Co., Ltd)를 이용하여 불순물을 제거하였다. 키토산의 겔보기 분자량과 관성 반경은 광산란기(Model Dynamic light scattering-7000DH, Otsuka Co., Japan)을 이용하여 488 nm 불편광인 입사광에 대한 산란강도를 구하여 Zimm plot<sup>(32)</sup> 방법에 의하여 해석하였다.

키토산 필름의 제조: 2% lactic acid에 키토산의 최종농도가 2% (W/W) 되도록 용해시킨 후 여과지(Whatman No. 4)를 이용하여 불순물을 제거하였다. 여과한 키토산 용액에 가연제(Glycerin: Polyethylene glycol)를 50:50 (w/w)으로(g plasticizer/g carrageenan) 첨가하여 잘 교반 후 평평한 유리판(30 cm×30 cm)에 캐스팅하여 실온에서 3일간 방치한 후 60°C에서 24시간 건조시킨 후 실험용 필름으로 사용하였다.

카라기난 필름의 제조:  $\kappa$ -카라기난 필름의 제조는 Park<sup>(15)</sup> 등의 방법에 의하여 제조하였다.

혼합 필름의 제조:  $\kappa$ -카라기난과 키토산의 혼합비율은  $\kappa$ -카라기난 함량에 대하여 키토산 함량을 10% ( $\kappa$ -카라기난:키토산=90:10)로 조제한 혼합용액에 가연제(Glycerin: Polyethylene glycol=50:50)와 환원제(Ascorbic acid)를 순서대로 첨가후 교반하여 혼합 필름 용액을 제조하였다. 필름용액은 Kamper<sup>(32)</sup>와 Fennema<sup>(33)</sup>의 캐스팅 방법에 따라서 평평한 유리면(30 cm×30 cm)에 캐스팅한 후 실온에서 12시간 방치한 다음 70°C dry oven에서 12시간 방치하여 건조된 필름을 유리판으로부터 떼어내어 수증기 투과도 및 기계적 물성 측정용 시료로 구분하여 각각 7×7 cm, 10×2.5 cm의 크기로 절단하여 시료로 사용하였다(Fig. 1).

필름두께 측정:  $\kappa$ -카라기난, 키토산 그리고 혼합 필름의 두께는 0.005 mm의 정밀도를 지닌 다이알 캘리퍼스(Hand micrometer: Mitutoyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. 수증기 투과도용 시료의 경우 중심부와 8부위의 두께를 측정하여 그 평균값을 투습계수의 계산에 사용하였으며, 인장강도 측정용 시료 역시 길이 방향으로부터 7부위의 두께를 측정하여 필름의 인장



Measurement of mechanical properties on composite film

**Fig. 1. Preparation of composite film derived from homogenized of κ-carrageenan and chitosan.**

강도 계산에 사용하였다.

#### 기계적 물성측정

모든 시료는 25°C, 50% 상대습도로 조절된 항온항습기(Model TR-001-1, JEIO TECH CO., LTD., Korea)에서 3일간 저장하여 수분함량을 조절한 후 필름의 물성측정에 사용하였다.

인장강도(Tensile strength)와 신장률(Elongation) 측정: 인장강도는 미국의 표준방법(ASTM D882-88)에 따라 Instron (Model 1125, Instron Engineering Corp., Canton, USA)을 사용하여 측정하였다. 즉 20개 시료(2.5 cm × 10 cm)를 원래 필름에서 잘라 conditioning한 후 Instron으로 인장강도를 측정하였다. Instron의 초기 grip간 거리는 50 mm이었으며 cross-head 속도는 500 mm/min으로 조절하였다. 측정된 필름의 인장강도 값은 공학 단위인 Pascal(Pa)로, 신장률은 Percent(%)로 표시하였다.

인장강도(Pa)=

$$\frac{\text{필름이 끊어질 때의 강도 (kg} \times 9.8 \text{N/kg)}}{\text{필름의 너비 (m)} \times \text{필름의 두께 (m)}}$$

수증기 투과도(Water vapor Permeability): 수증기 투과도는 미국의 표준방법(ASTM E-96-90)에 따라 cup method를 사용하여 측정하였다. 수증기 투과도 측정에 사용된 cup은 외경이 67 mm, 내경이 46 mm, 깊이가 21 mm인 poly(methyl acrylate)(Piedmont Plastics, Inc., Greenville, SC)로 제작되었으며 공기의 누출을 방지하기 위해 고무 O-ring을 장착하였다. 투습컵에 16 mL의 증류수를 넣고 수증기투과도 측정용 필름을 투습컵 위에 덮은 후, 용기의 직경과 같은 직

경을 가진 뚜껑을 덮고, 나사를 조여서 용기내의 수증기가 내부 직경의 원형만을 통해서 외부로 이동하도록 밀봉하였다. 장착시킨 필름의 초기 수증기 흡수의 안정화를 위하여 25 °C, 50% 상대습도로 조절하고 2 m/sec의 풍속으로 순환하는 항온항습기(Model TR-001-1, Jeio Tech Co., Ltd., Korea)에 필름을 넣어서 2시간 동안 안정화시킨 후, 2시간 간격으로 투습 컵의 무게를 0.0001 g의 정밀도로 측정하였다. 시간의 변화에 따른 투습컵의 무게 감소 값으로부터 필름의 수증기투과도 계수를 구하였다. 이때 필름의 하부와 증류수의 표면사이에 있는 공기의 저항에 의한 영향을 McHugh 등<sup>(34)</sup>과 Gennadios 등<sup>(35)</sup>의 방법에 따라 보정하였다. 초기 컵 내부의 평균 공기 층의 간격과 최종 공기 층의 간격을 수증기 투과도의 계산에 사용하였으며, 각 필름의 수증기 투과도 계수는 3회 반복 실험을 실시하여 평균값으로 나타내었다.

#### 결과 및 고찰

##### 분자량

최근 들어서 생분해성 필름에 관하여 많은 보고가 되어 있으나 생고분자의 분자량에 관하여는 정확히 정의가 되어 있지 않다. 광산란법에 의하여 분자량을 구하면, 분자간의 회합과 해리등을 정의할 수 있다. 분자간의 회합과 해리는 필름의 물성과 관련지어, 구조적 메카니즘의 해석이 가능하다. 또한, 생고분자간의 binding coefficients는 필름의 네트워크 형성의 제어가능케하여 필름의 기계적 물성을 변화시킬 수 있다.<sup>(36)</sup> 광산란 측정은 불편광의 입사광에 대한 환원산란강도  $R_u(\theta)$ 를 산란각  $\theta$ 의 관수로써 BSA의 농도 5 mg/mL에 대하여 구하였다. 각 시료의 각도 의존성(25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135)에 따라서 구하였으며, 결과는 Zimm plot법<sup>(36)</sup>에 의하여 해석하고 겔보기 중량 평균분자량(Mw)과 겔보기 관성반경(Rg)을 구하였다.

$$\frac{K'_{\theta^2} C}{R_u(\theta)} = \frac{1}{M} \left\{ 1 + \frac{16\pi^2 n_1^2}{3\lambda_0^2} Rg^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\} + 2A_2 C \quad (1)$$

$$K' = 2\pi^2 n_1^2 / \lambda_0^2 N \quad (2)$$

여기에서,  $n_1$ 은 용매의 굴절률,  $N$ 은 Avogadro수,  $\lambda_0$ 은 진공 중에서 광의 파장(본 실험에서는 모두 4880 Å을 사용하였다)이고  $\theta$ 는 BSA의 굴절률 증분값으로 나타

**Table 1. Molecular weight (Mw) and radius of gyration (Rg) of  $\kappa$ -carrageenan and chitosan as measured by dynamic light-scattering**

Sample	Mw ( $\times 10^5$ )	Radius ( $\times 10^3$ Å)
Chitosan	1.71	1.0
$\kappa$ -Carrageenan	5.1	1.9

내었다.  $\kappa$ -카라기난과 10 cp 키토산의 분자량을 광산란법에 의하여 측정하였다<sup>(38)</sup>. 광산란법에 의하여 얻은 결과를 식 (1), (2)의 Zimm plot의 해석에 의하여  $\kappa$ -카라기난과 키토산의 분자량(Mw)과 관성반경(Rg)을 구하여 Table 1에 나타내었다.  $\kappa$ -카라기난과 키토산의 분자량은 각각  $5.1 \times 10^5$ 과  $1.71 \times 10^5$ 으로 나타났으며, 분자 크기의 지표인 관성반경(Rg)은 각각  $1.9 \times 10^3$ ,  $1.0 \times 10^3$ 으로 나타났다.

#### $\kappa$ -카라기난, 키토산 및 혼합 필름의 물성

$\kappa$ -카라기난 필름과 키토산 필름의 인장강도는 Table 2에 나타내었다.  $\kappa$ -카라기난 필름의 인장강도는 30.2 MPa로, 키토산 필름의 인장강도(3.2 MPa)보다 약 10배 정도 높으며, Park 등<sup>(15)</sup>이 보고한  $\kappa$ -카라기난 필름의 인장강도(22~32 MPa)와 유사하게 나타났다. 고분자의 콜로이드용액은 겔을 형성한 후 일정한 온도와 습도의 조건하에서 건조시키면 필름이 형성된다. 카라기난 겔의 경우 카라기난 분자가 고온(약

70°C)에서 random coil을 형성하며 온도가 저하됨에 따라 카라기난은 분자간의 수소결합에 의하여 가교를 형성하여, 이중나선 구조의 micelle을 형성하는데 이것이 초기의 겔화 기작으로 불리어 진다. 형성된 micelle은 냉각이 진행됨에 따라 2중 나선의 응집이 생겨서 3차원 구조의 겔을 형성하는 것으로 보고되어 있다.<sup>(37)</sup> 카라기난 필름은 카라기난 분자가 겔을 형성한 후 분자 중에 존재하는 물분자가 건조과정을 거치는 동안 더욱 조밀한 강목구조를 형성하기 때문에, 구조상 2중 나선 구조나 8중 나선구조를 형성하는 키토산 필름보다 강한 인장강도를 갖는 것으로 사료된다.  $\kappa$ -카라기난과 키토산 혼합 필름의 인장강도는 21 MPa로  $\kappa$ -카라기난 free 필름의 인장강도(30.2 MPa)와 키토산 free 필름의 인장강도(3.2 MPa)의 중간정도 값을 나타내었다.  $\kappa$ -카라기난과 키토산 혼합 필름은  $\kappa$ -카라기난의 황산기(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)와 키토산의 아미노기(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)이 정전기적 결합에 의하여 형성하는 것으로 사료된다(Fig. 2). Nishiyama 등은<sup>(30)</sup> 가염제로써 glycerol을 75% 첨가하여 제조한 셀룰로우스와 키토산 혼합 필름의 인장강도는 약 21.03 MPa를 나타냈는데, 이는 키토산과 셀룰로우스의 표면에 존재하는 carboxyl groups과 carbonyl groups과의 정전기적 결합에 의하여 가교를 형성했다고 보고하였다. 신장률은 키토산 필름과  $\kappa$ -카라기난 필름이 각각 84.2, 4.97%으로 나타났으며,  $\kappa$ -카라기난과 키토산 혼합 필름의 신장률은 2.4%로 나타났

**Table 2. Mechanical properties and water vapor permeabilities (WVP) of chitosan film,  $\kappa$ -carrageenan film, and composite films in the presence of ascorbic acid**

	Ascorbic acid Con. (% , w/w)	TS <sup>1)</sup> (MPa)	E <sup>2)</sup> (%)	WVP <sup>3)</sup> (ng·m/m <sup>2</sup> ·s·Pa)
Chitosan film				
	0	3.15 <sup>c</sup> ± 0.56	84.16 <sup>a</sup> ± 9.75	3.36 <sup>a</sup> ± 0.49
	1	3.80 <sup>b</sup> ± 0.59	75.30 <sup>b</sup> ± 12.6	3.43 <sup>a</sup> ± 0.20
	2	4.65 <sup>a</sup> ± 0.99	66.29 <sup>c</sup> ± 9.07	3.14 <sup>a</sup> ± 0.16
	3	4.70 <sup>a</sup> ± 0.85	62.66 <sup>c</sup> ± 9.50	3.03 <sup>a</sup> ± 0.10
$\kappa$ -Carrageenan film				
	0	30.20 <sup>b</sup> ± 13.12	4.97 <sup>b</sup> ± 4.44	1.87 <sup>a</sup> ± 0.17
	1	34.16 <sup>ab</sup> ± 10.14	4.62 <sup>b</sup> ± 3.23	1.85 <sup>a</sup> ± 0.06
	2	37.78 <sup>a</sup> ± 9.80	7.78 <sup>a</sup> ± 4.02	1.76 <sup>ab</sup> ± 0.08
	3	37.75 <sup>a</sup> ± 8.35	5.64 <sup>ab</sup> ± 3.24	1.61 <sup>b</sup> ± 0.08
Composite film				
	0	21.03 <sup>ab</sup> ± 5.75	2.36 <sup>a</sup> ± 0.89	1.31 <sup>a</sup> ± 0.05
	1	24.34 <sup>a</sup> ± 8.55	2.79 <sup>a</sup> ± 1.36	1.22 <sup>a</sup> ± 0.11
	2	17.24 <sup>b</sup> ± 7.34	2.80 <sup>a</sup> ± 1.89	1.33 <sup>a</sup> ± 0.19
	3	23.81 <sup>a</sup> ± 5.46	3.51 <sup>a</sup> ± 1.85	1.37 <sup>a</sup> ± 0.19

<sup>1)</sup>Tensile strength of various biopolymer films, <sup>2)</sup>Elongation of various biopolymer films, <sup>3)</sup>Water vapor permeability of various biopolymer films.

Each value is the mean of three replicates with the standard deviation. Any two means in the same column followed by the same letter are not significantly (P>0.0001) different by Duncan's multiple range test.

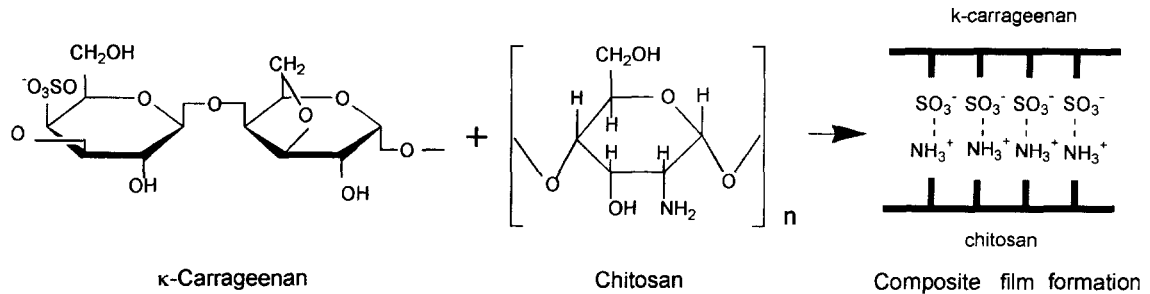


Fig. 2. Mechanism of composite film based on  $\kappa$ -carrageenan and chitosan.

다. 키토산 필름과  $\kappa$ -카라기난 필름의 수증기투과도는 각각  $3.36 \times 10^{-10}$ ,  $1.87 \times 10^{-10}$  ng·m/m<sup>2</sup>·s·Pa 혼합 필름의 수증기 투과도는  $1.31 \times 10^{-10}$  ng·m/m<sup>2</sup>·s·Pa로 나타났다(Table 2).

#### 생고분자 필름에 대한 환원제의 영향

키토산 필름: 첨가된 환원제(ascorbic acid) 농도에 따른 키토산 필름의 물성 변화는 Table 2에 나타내었다. 키토산 필름의 인장강도는 ascorbic acid 농도가 1, 2, 3%로 증가함에 따라 각각 15.8, 30.4, 그리고 32%로 증가하였다. 첨가한 ascorbic acid 농도가 증가할수록 키토산 필름의 인장강도가 증가하는 것은 첨가한 환원제가 키토산 분자간의 환원 반응을 촉진 시켜서, 고분자 중합체 사슬의 분자간 결합력을 증가시키고 동시에 2중 나선구조의 결합을 더욱 강하게 형성했기 때문으로 사료된다<sup>(22,25)</sup> 키토산 필름의 신장률은 ascorbic acid의 첨가량이 증가(1, 2, 3%)함에 따라 감소의 경향을 나타내었다. 키토산 필름의 수증기 투과도는 ascorbic acid를 무첨가 했을 경우  $3.6 \times 10^{-10}$  ng·m/m<sup>2</sup>·s·Pa이었으나, 환원제 농도가 1, 2, 그리고 3%로 증가함에 따라  $3.4 \times 10^{-10}$ ,  $3.1 \times 10^{-10}$ , 그리고  $3.0 \times 10^{-10}$  ng·m/m<sup>2</sup>·s·Pa로 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 유의 차는 없는 것으로 나타났다.

κ-카라기난 필름: κ-카라기난 필름에 첨가된 환원제(ascorbic acid) 농도에 대한 인장강도 변화는 Table 2에 나타내었다. Ascorbic acid가 첨가되지 않은 κ-카라기난 필름의 인장강도는 30.2 MPa로 나타났으며, 환원제의 농도가 1, 2, 그리고 3%로 증가함에 따라서 필름의 인장강도는 11.7, 20.11, 그리고 20.11%로 증가하는 경향을 나타내었다. 상기의 결과는 κ-카라기난의 관능기(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)에 ascorbic acid가 반응을 하여 random coil의 κ-카라기난 분자간의 결합을 촉진하여 이중나선 구조간의 결합력을 증진시키기 때문이라고 사료된다. 신장률은 ascorbic acid의 첨가농도 1, 2, 그리고 3%로 증가함에 따라서 커다란 유의 차를 보이지 않았

다. 수증기 투과도는 인장강도와 신장률에 비교해서 커다란 변화를 나타내지 않았으며, 환원제를 3% 첨가했을 경우에는 유의 적으로 감소하였다.

혼합 필름: 혼합 필름에 첨가된 환원제(ascorbic acid) 농도에 대한 인장강도의 변화는 Table 2에 나타내었다. Ascorbic acid가 첨가되지 않은 혼합 필름의 인장강도는 21.03 MPa로 나타났으며, 첨가된 ascorbic acid의 농도가 증가됨에 따라 혼합 필름의 인장강도는 일정한 경향을 나타내지 않았다. 혼합 필름의 신장률과 수증기투과도 ascorbic acid의 첨가 유무에 영향을 받지 않는 것으로 나타났다(Table 2).

본 연구를 종합적으로 검토하면 κ-카라기난 필름의 경우 인장강도가 30.2 MPa로 기존의 다른 생고분자 필름(Corn-zein, wheat protein, soy protein, cellulotics)의 인장강도에 비하여 높지만 신장률이 5.0%로 상대적으로 다른 생고분자 필름에 비하여 매우 낮은 것으로 나타났다. 또한 키토산 필름의 경우 인장강도는 3.2 MPa로 κ-카라기난 필름에 비하여 크게 낮았으나 신장률은 84.2%로 κ-카라기난 필름에 비해서 약 17배 정도 높게 나타났다. 따라서 이들 각각의 단독 free 필름만으로는 물성의 한계가 있어 이들 필름을 상업적인 용도로 개발하는데 어려움이 있는 것으로 사료된다. 이러한 면에서 각 고분자 필름의 장점을 상호 보완할 수 있는 κ-카라기난과 키토산 혼합 필름과 같은 혼합 필름을 개발하면 상업적용도가 다양한 여러 종류의 우수한 생고분자 필름을 개발할 수 있을 것으로 기대 된다.

## 요 약

κ-카라기난과 키토산을 혼합하여 제조한 혼합 필름의 인장강도, 신장률, 수증기 투과도를 측정하였다. κ-카라기난과 키토산 고분자의 분자량은 light-scattering instrument를 이용하여 측정하였으며, κ-카라기난과 키토산의 분자량은  $5.1 \times 10^5$ ,  $1.71 \times 10^5$ 로 각기 측정되

었다.  $\kappa$ -카라기난과 키토산 필름의 인장강도는 각각 30.2 MPa, 3.2 MPa로 나타났으며, 혼합 필름은 21.0 MPa를 나타내었다. 혼합 필름의 인장강도는 환원제의 첨가(1~3%)에 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며, 신장률은 각각의 단일 고분자 필름에 비해서 낮은 것으로 나타났다. 혼합 필름의 수증기 투과도는 키토산 free 필름과  $\kappa$ -카라기난 free 필름의 수증기투과도에 비하여 1.4~2.5배 낮은 것으로 나타났다.  $\kappa$ -카라기난과 키토산 혼합 필름은  $\kappa$ -카라기난의 황산기( $\text{SO}_3^-$ )와 키토산의 아미노기( $\text{NH}_3^+$ )가 정전기적 결합에 의하여 형성되는 것으로 예상된다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학 재단의 97년도 전반기 국내 Post-doc. 연수 지원비와 고려대학교 생명공학원 특별 연구비의 부분지원의 결과로 이에 감사를 드리며, 분자량 결정을 위하여 도움을 준 일본 식품 총합 연구소의 Sano Yoh 실장께도 감사를 표합니다.

### 문 헌

- Taylor, L.: Degradable plastics: solution or illusion? *Chemtech*, September, 542-600 (1979)
- Steinbuchel, A.: Biodegradable plastics. *Current Opinion Biotech.*, **3**, 291-325 (1992)
- Nishiyama, M.: Biodegradable plastics derived from homogenized cellulose and chitosan. International symposium of biopolymer based film for food and industrial uses. p. 65-69 (1997)
- Kaplan, D.L., Mayer, J.M., McCassie, J., Allen, A.L. and Stenhouse, P.S.: Fundamentals of biodegradable polymers. In *Biodegradable Polymers and Packing*, Ching, C., Kaplan, D.L. and Thomas, E.L. (Ed.), Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, p. 1 (1993)
- Rees, D.A., Morris, E.R., Thom, D. & Madden, J.K.: In *The Polysaccharides*, Vol. 1, Aspinall G.O. (Ed.), Academic Press, New York, p. 195-290 (1982)
- Piculell, L.: In *Food Polysaccharides and Their Applications*, Stephen A.M. and Marcel D., New York, p. 205-244 (1995)
- Painter, T.: In *The Polysaccharides*, Vol. 2, Aspinall G. O. (Ed.), Academic Press, New York, p. 185-195 (1983)
- Grindrod, J. and Nickerson, T.A.: Effect of various gums on skim milk and purified milk proteins. *J. Dairy Sci.*, **51**, 834-841 (1968)
- Hansen, P.M.T.: Stabilization of  $\alpha$ -casein by carrageenan. *J. Dairy Sci.*, **51**, 192-195 (1968)
- Lin, C.F. and Hansen, P.M.T.: Stabilization of casein micelles by carrageenan. *Macromol.*, **3**, 269-273 (1970)
- Payens, T.A.J.: Light scattering of protein reactivity of polysaccharides. especially of carrageenans. *J. Dairy Sci.*, **55**, 141-150 (1972)
- Ioannis S.C., Lennart, P. and Johan, B.: Rheology of  $\kappa$ -carrageenan in mixtures of sodium and calcium iodide: two type of gels. *Carbohydr. Poly.*, **31**, 215-225 (1996)
- Chapman, V.J.: Seaweeds and their uses, Methuen and Co., Ltd., London (1993)
- Rhim, J.W., Hwang, K.T., Park, H.J. and Jung, S.T.: Water-vapor transfer characteristics of carrageenan-based edible film (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**, 545-551 (1996)
- Park, H.J., Rhim, J.W., Jung, S.T., Kang, S.K., Hwang K.T. and Park, Y.K.: Mechanical properties of carrageenan-based biopolymer films (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **1**, 38-50 (1995)
- Rhim, J.W., Park, J.W., Jung, S.T. and Park, H.J. Formation and properties of corn zein coated  $\kappa$ -carrageenan film (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, (in press).
- Nisperos-Carriodo, M.O.: Edible coatings and films based on polysaccharides. in edible coatings and films to improve food quality, Krochta, J.M., Baldwin, E.A. and Nisperos-Carriodo, M. (Ed.), Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, p. 305-335 (1994)
- Norton, I.T., Goodall, D.M., Morris, E.R. and Rees, D. A.: Equilibrium and dynamic studies of the disorder-order transition of kappa-carrageenan. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, 79, 2489-2500 (1983)
- Brine, C.J.: Chapters 17-23 in Chitin, Chitosan and Related Enzymes, Zikakis, J.P. (Ed.), Academic Press, Inc (1984)
- Berkely, R.C.W., Gooday, G.W. and Ellwood, D.C.: Chitin chitosan and their degradative enzymes. In *Microbial Polysaccharides and Polysaccharides*. Berkely, R.C.W. (Ed.) Academic Press, New York, p. 204-250 (1979)
- Butler, B.L., Vergano, P.J., Testin, R.F., Bunn, J.M. and Wiles, J.L.: Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *J. Food Sci.*, **61**, 953-955 (1996)
- Ogawa, K., Hirano, S.C., Miyaniishi, T., Tui, T. and Watanabe, Y.: A new polymorph of chitosan. *Macromol.*, **17**, 973-975 (1984)
- Saito, H., Tabeta, R. and Ogawa, K.: High-resolution solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR study of chitosan and its salts with acids conformation-dependent  $^{13}\text{C}$  chemical shifts. *Macromol.*, **20**, 2424-2430 (1987)
- Saito, H., Tabata, R. and Ogawa, K.: Conformations of chitosan, its metal complexes, and acid salts revealed by high-resolution sand applications. Yalpani, M. (Ed.) Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 267-280 (1987)
- Ogawa, K. and Inukai, S.: X-ray diffraction study of sulfuric, nitric, and halogen acid salts of chitosan. *Carbohydr. Res.*, **160**, 425-433 (1987)
- Chavasit, V., Kienzle-Sterzer, C. and Torres, A.: Formation and characterization of an insoluble polyelectrolyte complex, chitosan-polyacrylic acid. *Poly. Bull.*, **19**, 223-230 (1988)
- Kawashima, Y., Handa, A., Kosai, H., Takenaka, S. and Lim, Y.: Novel method for the preparation of controlled-release theophylline granules coated with a polyelectrolyte complex of sodium polyphosphate-chitosan. *J. Pharma.*

- Sci.*, **74**, 264-268 (1985)
28. Kikuchi, Y.: Polyelectrolyte complex of Heparin with chitosan. *Dio Makromol. Chem.*, **175**, 2209-2211 (1974)
  29. Arguelles-Monal, W.: Study of the inter polyelectrolyte reaction between chitosan and carboxymethylcellulose. *Makromol. Chem.*, **9**, 693-697 (1998)
  30. Nishiyama, M.: Biodegradable plastics derived from natural polymer. '97 annual symposium, *Korean Society of Packing Science & Technology*, Mokpo, Korea 3-15 (1997)
  31. Yoshihara, K., Hosakawa, J., Kubo, T. and Nishiyama, M.: Isolation and identification of a chitosan degrading bacterium belonging to the genus *Pseudomonas* and the chitosanase production by the isolate. *Agric. Biol. Chem.*, **54**, 3341-3343 (1990)
  32. Kamper, S.L. and Fennema, O.: Water vapor permeability of edible bilayer films. *J. Food Sci.*, **49**, 1478-1481 (1984)
  33. Kamper, S.L. and Fennema, O.: Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film. *J. Food Sci.*, **49**, 1482-1485 (1984)
  34. McHugh, T.B., Avena-Bustillos, R. and Krochta, J.M.: Hydrophilic edible films: Modified procedure for water permeability and explanation of thickness effects. *J. Food Sci.*, **58**, 899-903 (1993)
  35. Gennadios, A. and Weller, C.L.: Edible films and coatings from wheat and corn protein. *Food Technol.*, **44**, 63-69 (1990)
  36. 度瀬峰男: 海草多糖類の構造と機能特性, "食品ハイトロコロイトの科學", 西成勝好·失野俊正 編集. p. 121-138 (1990)
  37. 키친: 키토산의 研究會編: 키친, 키토산의 應用. p. 1-21 (1994)
  38. 佐野 洋 光學的性質, "物性物理化學", 中垣正幸 編集. p. 109-128 (1996)
- 
- (1998년 3월 27일 접수)