

키토산의 분자량에 따른 PVA/Chitosan 블랜드필름의 제조와 토양분해 실험

이기창 · 황성규 · 김종완 · 정덕채* · 김판기**

명지대학교 화학공학과

*인천대학교 화학과

**용인대학교 환경보건학과

Pot Test and Preparation of PVA/Chitosan Blending Film According to Molecular Weight of Chitosan

Ki Chang Lee, Sung Kwy Hwang, Jong Woan Kim,
Duck Chea Jung* and Pan Gyi Kim**

Department of Chemical Engineering, MyongJi University, Yongin, Korea

*Department of chemistry, InCheon University

**Department of Environmental Health, YongIn University

ABSTRACT

Chitin is known as biodegradable natural polymer. But, in spite of various application of chitin from waste marine sources, commercial use of chitin has been limited due to highly resistance to chemicals and the absence of proper solvents. We made various viscosity of chitosan from chitin by change of Mima's method through the deacetylation which is various condition of NaOH concentration, reaction time and temperature. Also, Polyvinyl alcohol/chitosan blend films were prepared by different solution blends containing the ratio of 5, 10, 15 and 20% chitosan and low, medium, high molecular weight of chitosan to find a more useful biodegradable polymer. Thermal and mechanical properties of PVA/chitosan blend films such as DSC, impact strength, tensile strength and morphological changes by SEM were determined. The 10~15% PVA/chitosan(low, medium) blend films were similar to PVA. Also, PVA/chitosan blend films at the laboratory soil test(Pot Test) were completely degraded in month with four kinds of soils by microorganisms.

Keywords : Biodegradable polymer, Blending Film, Chitosan, polyvinyl alcohol, Pot Test

I. 서 론

1970년대 이후 인간생활의 발달과 산업화로 인한 환경오염문제가 심각하게 대두되었다. 현재 생활의 각 분야에서 널리 사용되고 있는 합성플라스틱은 내구성, 투명성, 내약품성 등의 우수한 물성을 지니고 있어서 전세계에서 생산되는 플라스틱의 총생산량은 약 7000만톤에 이르고 있으나 사용후 폐기시 토양미생물 또는 빛 등에 의하여 분해되지 않고 반영구적이기 때문에 이에 따른 환경문제가 큰 사회문제로 나타내고 있다. 이러한 문제의 해결방법 중의 하나로 생분해성 플라스틱에 대한 연구개발이 활발하

다. 그중에서도 전분을 포함하는 블랜드 또는 복합물들의 연구가 많이 있다.¹⁾ 그러나 전분은 생분해성이 우수하고 대량 생산되지만 전분만으로는 합성플라스틱과 같은 우수한 물성을 나타내지 못한다. 고분자의 분해성은 분자량, 화학구조, 결정성 및 용점 등에 의하여 에스테르, 에테르, 펩티드 등의 분해가 가능한 구조를 나타내고 있으면 분해성을 나타낸다.²⁾ 그러나 이와같은 분해성 고분자는 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE)등과 같은 기존 합성고분자의 원가에 비하여 고가이므로 순수 분해성 고분자의 상용화는 요원하다. 그러므로 전분과 같은 천연고분자 첨가형 또는 블랜드에 관한 연구가 활발하다. 분해성

고분자의 개발과 평가기준은 매우 중요한 문제로서 분해성 고분자의 분해메카니즘의 규명, 분해 및 안전성에 대한 연구가 병행되어야 한다. 그러나 아직까지는 명확한 평가방법이 없고 일반적으로 효소에 의한 방법,³⁾ 토양매립에 의한 방법,⁴⁾ C¹⁴동위원소에 의한 방법,⁵⁾ 미생물에 의한 방법⁶⁾ 등이 있으며 분해 전후의 중량변화, 기계적 성질의 변화, TOC(total organic carbon)변화등의 정도로 고분자의 분해성을 평가하고 있다. 한편, 고분자산업의 발달로 새로운 고분자 재료의 개발이 요구되고 있으나 모노머에 대한 새로운 중합체의 개발은 한계에 달하여 기존의 고분자들과의 물리·화학적 방법을 이용한 블랜드 기술과 이들의 현상에 관련된 연구가 많이 진행되고 있다. 블랜드 방법으로는 압출기등을 사용하는 기계적 블랜드법과 film casting, freeze drying하는 용액블랜드법 및 powder mixing기법들이 있으며 2개 이상의 고분자의 microdispersion형성에 대하여 연구되고 있으며 상업적으로 실용화 되고 있다.⁷⁾ 이러한 방법을 통하여 기존 고분자의 단점을 개선시키고 더 나아가 새로운 기능을 지닌 고분자를 얻는 방법은 이미 공업적으로 응용되고 있다. 그러므로 고분자 신소재개발의 대부분이 이 블랜드를 응용하는 방법이다.

본 연구에서는 난분해성인 합성고분자의 문제를 해결하여 보고자 합성고분자와 유사한 물리적 특성을 나타내며 전분과 같이 분해성이 우수한 천연고분자를 첨가시키는 고분자블랜드법에 의한 분해성 필름을 제조하고자 동물성 다당류인 키틴으로부터 분자량(점도)의 차이가 있는 키틴산을 제조하고 생분해성을 지닌 것으로 알려져 있는 polyvinyl alcohol [이하 PVA]과 제조한 분자량이 다른 키틴산을 이용하여 공용매하에서 혼합비율에 따라 블랜드시킨 필름을 제조하여 이에 따르는 인장, 신장강도 등의 기계적성질과 열적성질을 측정하고 특정지역의 산의 삼림지역, 매립지, 밭에서 채취한 토양속에 일정기간 필름을 침지시키는 Pot Test법에 의한 PVA/chitosan 필름의 분해성 정도를 평가하였다.

II. 실험 방법

1. 시약 및 기기

생분해성 블랜드필름을 제조하기 위하여 PVA는 Junsei사제(중합도: 500)시약을 사용하였으며, 분자량이 다른 키틴산은 Sigma사의 계껍질로부터 추출

한 키틴으로부터 제조하여 사용하였다. 그 밖의 초산, 가성소다 등의 무기시약과 에탄올 등의 용매는 국산인 덕산화학제품을 재분류하여 사용하였다.

분석기기로는 키토산제조 확인을 위하여 Bio-RAD FTS형 FT-IR을 사용하였으며 Setaram사제 TGA/DTA 92형의 thermal analysis macroprocessor controller를 사용하여 질소기류하에서 승온속도를 10°C/min로하여 20~400°C까지의 열적 안정성을 측정하였다. 블랜드필름의 물리적 성질을 측정하기 위하여 시편 두께측정기로서 일본 Teclock사의 PG-02를 사용하였으며, 인장강도와 신장강도의 측정은 영국의 Instron사의 model 4301을 이용하였다.

2. 키토산의 제조

키틴의 C₂ 위치의 아세틸아미드기를 탈아세틸화하여 용해성이 우수한 키토산을 제조하여 보았다. 키틴을 탈아세틸화하여 키토산을 제조하는데는 고농도의 알칼리용액이 이용된다. 물론 알칼리농도와 온도를 높이면 반응이 빨라지겠으나 키토산의 분자내 사슬이 그 만큼 절단되어 점도와 평균분자량이 감소하게 된다. 그러므로 알칼리농도, 온도, 반응시간 등으로 점도, 탈아세틸화도 등을 조절하였다. 키토산제조 전처리 과정으로 키틴을 하루정도 증류수와 알코올의 혼합용매하에서 팽윤시켜 용매가 침투되게 하여 용해력을 향상시켰다. 본 실험에서는 Mima⁸⁾의 방법을 응용하여 다양한 점도의 키토산을 제조하였다. 즉, Mima의 방법은 키틴을 47.0% 가성소다용액으로 110°C에서 교반하면서 주쇄의 가수분해를 억제하며 반응시키고 이와같은 알칼리 처리를 2회 반복하여 탈아세틸화된 키틴산을 제조하는 것인데 본 연구에서는 이를 응용하여 각기 다른 점도(즉, 평균분자량)를 가진 키토산을 제조하기 위하여 키틴 분말 5.0 g을 각각 40~50% 가성소다용액 200 ml와 반응온도는 90~130°C, 반응시간은 1~5시간으로 조절하여 탈아세틸화반응을 진행하였다. 다른 알칼리농도하에서 반응시간, 온도를 달리하여 반응을 진행하고 제조한 키토산을 증류수로 세척하여 중성처리하고 에탄올, 에테르순으로 세척한 후, 60~70°C에서 감압건조하였다. 제조한 키토산은 1.0wt% 초산수용액으로 완전히 용해시킨 후, Brookfield점도계 20°C, spindle No. 1, 6.0 rpm에서의 겔보기 점도를 측정하여 120cp[low], 640cp[medium], 1400cp[high]인 3종의 키토산을 사용하였다.

3. Blending Film의 제조

생분해성 PVA/chitosan 블랜드필름 제조시 키토산은 증류수만에는 용해성이 나타나지 않으므로 공용매로써 초산수용액에 용해시켜서 젤형의 용액을 제조하여 사용하였다. 즉, 1.0 wt%의 초산 수용액에 혼합비율에 따라 양을 일정하게 취하고 기계식 교반기를 이용하였다. 이때 용액상에서 점성을 나타내며 기포생성을 방지목적으로 초음파를 이용하여 sonication하면서 일정시간 동안 용해시켜서 고분자가 균일하게 분산되도록 하였다. 이와같이 얻은 pre-gel형의 PVA/chitosan 블랜드물을 필름형으로 제조하기 위하여 일정 두께와 높이의 원통형 유리관에 일정높이로 적기한 후, 40°C에서 감압건조하여 PVA/chitosan 블랜드필름이 다른 필름을 제조하여 이를 다시 에탄올에 침지시키고 재건조하여 데시케이터에 보관하고 사용하였다.

4. 물리적 성질 측정

블랜드물은 기존 고분자와 비교하여 물리적 성질을 측정함으로써 간접적인 비교가 가능하다. 특히 상용화를 위한 블랜드계에서는 어느정도 유사한 열적, 기계적 물성이 필요하다.

PVA는 vinyl ester계 고분자를 비누화반응시켜서 제조하는 선형결정성 고분자로서 제조된 섬유, 필름은 높은 인장강도, 내유성을 가지며 특히 산소 차단성이 우수하다고 알려져 있다.⁹⁾ 또한 PVA는 유연한 사슬구조를 나타내지만 키토산은 단단한 사슬구조를 가지고 있으므로 이들의 블랜딩효과를 이용한다면 물리적성질의 단점을 보완할 수 있다고 생각한다. 본 실험에서는 키토산의 양이 15~20%조성을 나타낼 때 인장강도가 최대를 나타낸다는 Miya등¹⁰⁾의 문헌을 응용하여 실험에 임하였다. 또한 분해성을 위해서 키토산 자체의 분자량도 중요인자가 될 것이다.

1) 구조적 성질

측정기기로서 DSC는 저온 chamber를 장착한 일본 Shimadzu사 DSC-50을 이용하여 아연과 인듐으로 온도를 보정하고 각각의 시료 5.0 mg을 취하여 N₂기류하에서 승온속도를 30°C/min로 하여 열시차 분석을 하였다. 필름의 형태를 관찰하기 위하여 시료의 수분을 완전제거하고 골드로 이온코팅(IB-5, Eiko Co.)하여 미국의 RJ. Lee사 P-75 personal SEM을 이용하여 관찰하였다. 겔보기 점도측정은 공용매로 사용한 1.0% 초산수용액에 혼합비율에 따른

PVA/chitosan을 넣고 완전히 용해시킨 후, Brookfield 점도계를 이용하여 20°C, spindle No. 4, 2.0rpm에서의 겔보기 점도를 측정하였다.

2) 기계적 성질

기계적 성질을 관찰하기 위하여 우선, 시편제작기로 한국공업규격(KS:M3503, M3512)에 의한 여러 개의 시편을 제작하고 시편의 두께를 측정하였다.¹¹⁾ 이때 두께는 2개의 평형원판사이에 제조한 블랜드필름을 끼우고 일정압력을 가했을 때의 두께를 의미한다. 시편 두께측정기기를 사용하여 125±15g의 정압하에서 시편두께를 위치에 따라 0.001 mm의 치수까지 눈금을 확인하며 5회 측정하고 그중 최소값을 취하였다. 최소값을 취한 이유는 인장, 신장 측정시 두께가 최소값을 나타내는 부위에서 절단되어 인장, 신장강도를 나타내기 때문이다. 인장, 신장강도는 측정기의 시편물림부의 이동속도는 500 mm/min, Load cell 50 kg의 하중으로, 각각의 시편 10개를 측정하여 산술평균하였다.

5. 토양매립 중의 분해도 측정(Pot test)

고분자의 분해는 구조적 특성에 따라 속도와 메카니즘이 다르다. 또한, 고분자의 친수성/소수성, 분자량, 형태, 표면성질등에서도 분해성이 결정된다.¹²⁾ 분해가 일어나기 위해서는 일반적으로 비결정성부분이 먼저 분해되고 물리적 결합력을 약화시켜서 다음으로 결정성부분을 분해시킨다. 한편, 실험적 Pot Test의 단점은 계절별, 기온별, 강수량 및 지역별 토양상태에 따라서 재현성 및 시간적 제약이 따른다는 문제점을 나타내지만 실제 자연환경 조건하에서의 분해정도를 측정하고자 본 실험을 수행하였다. 블랜드필름의 토양분해도 측정을 위하여 용인지역의 산의 삼림지역(신기리), 쓰레기 매립지부근(동진리), 밭의 토양(신기리)을 3월 중순에 채취하였다. 이때, 채취방법은 동일하게 지표면 20 cm아래의 토양을 채취하였다. 각각의 토양과 3중을 동일 비율로 혼합한 토양을 항온, 항습기에 넣어 일주일간 보관하였다. 이들을 종이컵에 넣고 일정 중량이며 1.0×2.0 cm로 자른 블랜드 필름을 토양 중심에 매몰한 후 7일, 20일 후에 꺼내어 SEM을 이용하여 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 키토산의 제조 확인

Fig. 1의 탈아세틸화된 키토산의 I.R spectrum에

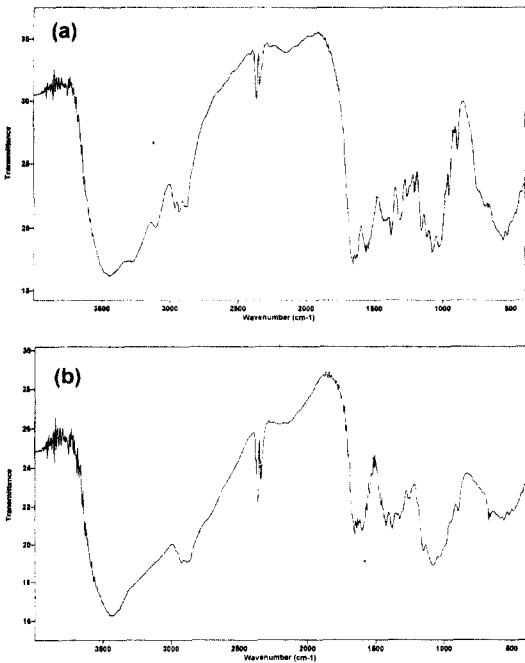


Fig. 1. IR spectrum of Chitin(a) and Chitosan(b).

서는 2850 cm⁻¹부근에서 C-H stretching이 나타나며 3260, 3100 cm⁻¹부근에서 N-H bending에 의한 특성흡수대가 키틴보다 감소하였다. 이는 C=O와 N-H bending사이에 작용하는 수소결합력이 키틴과 키토산이 다르기 때문이다. 또한 1660 cm⁻¹부근에서 C=O vibration흡수대가 감소하고 1550 cm⁻¹부근에서 amide의 vibration흡수대만이 약간 남아있다. 이는 키토산의 탈아세틸화 정도에 따라 약간의 차이가 나타나는 것으로 생각된다.

또한 Fig. 2는 TGA/DTA에 의한 열적안정성을 나타낸것인데 키틴은 310°C에서 열중량 감소를 나타내었으나 키토산은 280°C에서 열중량 감소를 나타내었다. 이와같은 열중량 감소의 차이는 키틴내의 아세틸아미드기에 의한 강한 수소결합이 키토산의 아미노기로 변화함으로써 수소결합력이 약화되기 때문이라고 생각된다.

2. 블랜드 필름의 물리적성질 측정

고분자 블랜드의 상용성을 조사하는 방법 중 블랜드의 열적성질을 관찰하는 방법이 있다.¹³⁾ Fig. 3의 DSC thermogram을 보면 단일성분인 PVA와 키토산의 필름상태에서의 T_g(유리전이온도)는 각각 119.7, 97.9°C이며, T_m(용융온도)는 326.5, 272.9°C이다. 그

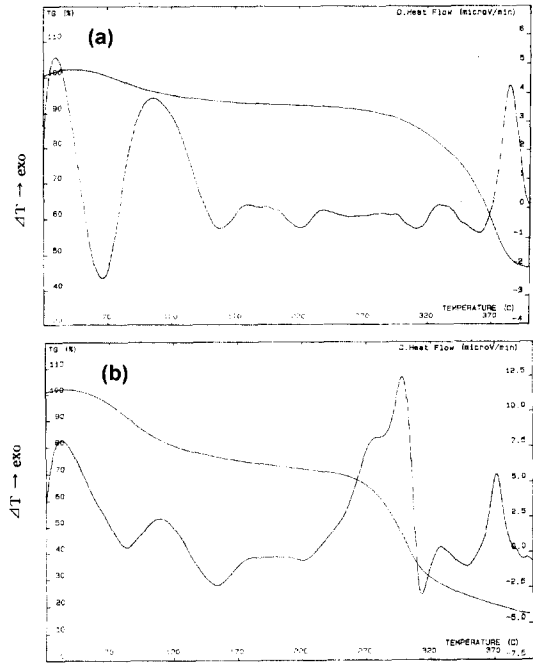


Fig. 2. TGA/DTA curve of Chitin(a) and Chitosan(b).

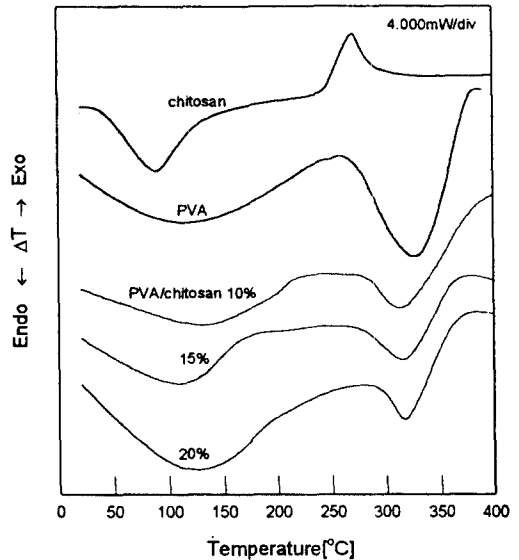


Fig. 3. DSC thermogram of PVA, Chitosan and PVA/chitosan blends film.

리고 PVA/chitosan 블랜드필름은 혼합비율에 따라 T_g, T_m값에 약간의 차이는 있으나 대체적으로 T_g값은 110°C이상이며 T_m값은 323.5°C이하이다. 그러므로 단일성분의 PVA계와 PVA/chitosan 블랜드분자의 열

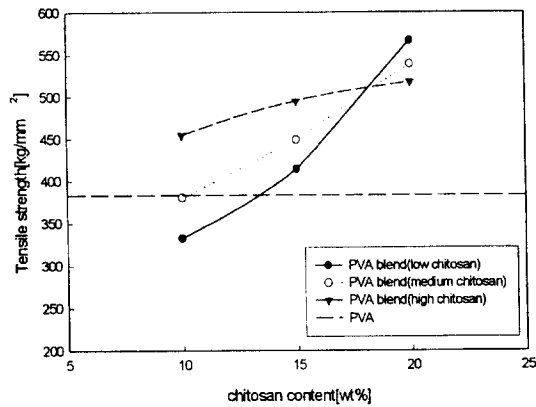


Fig. 4. Effects of composition on the ultimate tensile strength of PVA/chitosan blend films.

적성질에 따른 가공온도의 결정이 가능하며 이들은 부분적인 상용성을 지닌다는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4의 인장강도를 보면 키토산분자량과 블렌딩비율에 따라 다른 인장강도를 나타내고 있다. PVA와 비교하여 키토산 분자량이 medium이며 블렌딩비율이 10%인것과 분자량 low, 15%일 때 비교적 유사한 물성을 나타내고 있다. Fig. 5의 신장률을 보면 키토산의 분자량보다는 블렌딩비율이 10%정도가 비교적 PVA와 유사한 신장률을 나타내고 있다. 이와같이 키토산 분자량과 블렌딩비율에 따라 물성에 차이가 나타나는 것은 키토산 사슬의 길이와 수소결합력 차이 라고 할 수 있다. 또한 키토산 10~15%일 때 비교적 PVA와 유사한 물성을 나타내고 있는 것은 PVA와 키토산간의 분자간 상호작용에 기인하며 이러한 작용은

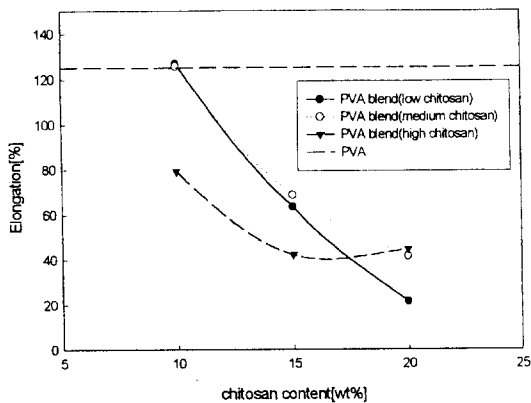


Fig. 5. Effects of composition on the ultimate elongation at break of PVA/chitosan blend films.

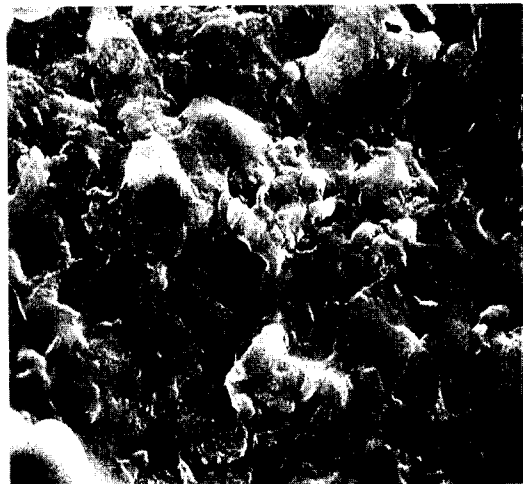
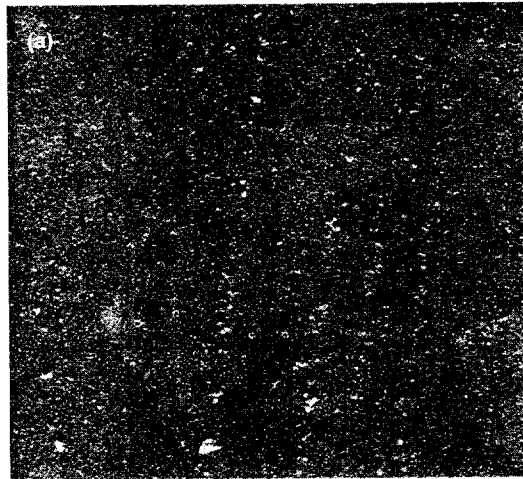


Fig. 6. SEM photographs to biodegradational behavior of PVA/Chitosan blends films (a) outer surface before bury, (b) after 7days and (c) 20days.

블랜딩시 상용성을 증가시켜줄 수 있다고 생각된다.

3. 실험실적 토양매립 분해도 측정(Pot Test)

블랜드필름의 중량을 재고서 각각을 실험실적 토양내에 매몰한 후, 일주일이 지난후의 결과를 보니 중량을 측정할 수 없을 정도로 분해가 일어나고 있었다. Fig. 6을 보면 매몰전(a) 블랜드필름과 일주일 경과 후(b)를 비교해보면 필름표면에 많은 pore가 발생된 것을 확인할 수 있다. 또한 (c)의 경우 더욱 많은 분해형상을 나타내고 있다. 이는 필름에서 분해된 유기탄소들이 토양미생물의 영양공급원으로서 작용하여 미생물들의 큰 활성을 나타낸다고 생각되며¹⁴⁾ 특히 채취한 토양중 유기물 및 수분이 풍부한 산의 삼림토양이 빠른 분해속도를 나타내고 있다. 이는 다른지역보다 풍부한 토양미생물이 존재하여 미생물에 의한 분해 대사작용을 활성화시키기 때문이라고 생각된다.

IV. 결 론

키틴으로부터 탈아세틸화반응을 통하여 분자량의 차이가 있는 키토산을 제조하였고 PVA와 혼합비율에 따라 블랜딩필름을 제조하여 기계적성질과 열적성질을 측정하고 특정지역의 산의 삼림지역, 매립지, 밭에서 채취한 토양 속에 일정기간 필름을 매몰시키는 Pot Test법에 의한 PVA/chitosan 블랜드필름의 분해정도를 평가하여 보았다.

1. 키틴의 C₂ 위치의 아세틸아미드기를 알칼리농도, 반응시간, 온도등을 조절하는 탈아세틸화반응을 통하여 분자량(점도)이 다른 3종의 키토산을 제조하였다.

2. 제조한 키토산과 PVA를 혼합비율에 따른 용액 블랜딩법에 의하여 필름을 제조하여 물리적성질을 측정하였는데 키토산 분자량이 medium, low이며 10~15%일 때 기존의 PVA와 유사한 열적, 기계적성질을 나타내는 것으로 보아 부분적인 상용성이 있는 것으로 사료된다.

3. 블랜드필름의 토양분해도 측정(Pot Test)을 위하여 산의 삼림지역, 쓰레기 매립지 부근, 밭등의 토양속에 침지시켜보니 비교적 빠른 한달이내에 분해가 일어났다. 특히, 채취한 토양중 유기물 및 수분이

풍부한 산의 삼림토양이 빠른 분해속도를 나타내고 있다. 이는 다른(밭, 매립지, 혼합)지역보다 풍부한 토양미생물이 존재하여 미생물에 의한 분해 대사작용을 활성화시키기 때문이라고 생각된다.

이와같은 결과로부터 상용되고 있는 합성고분자들과 비교하여 chitosan을 첨가하여 제조한 분해성 고분자필름의 블랜딩법에 의한 제조가능성과 분해성을 확인하였다.

참고문헌

- 1) 이수, 김진우:비닐기를 함유한 셀룰로오스 아세테이트의 합성 및 비닐단량체와의 그래프트 공중합, 폴리머, **20**(6), 1014, 1996.
- 2) Schnabel W.: Polymer Degradation, Hansen International, Muchen, 1981.
- 3) 임승순, 임대영: 전분그래프트 폴리메틸아크릴레이트 필름의 구조와 인장특성, 폴리머, **18**(3), 368, 1994.
- 4) 강혜정, 임윤택: Copolyesterethylene의 생분해성 평가, 폴리머, **20**(6), 960, 1996.
- 5) Otake Y., Kobayashi T., Hyakutake K.: Biodegradation of SBR by C14 isotope chaser, *J. Japan Rubber Soc.*, **64**, 688, 1991.
- 6) 박태욱, 김용주: Copolyesterethylene/EVA(VA15%) 블랜드의 상용성, 공업화학지, **5**(5), 889, 1994.
- 7) Paul D.R.: Microdispersion of polymer synthesis, Polymer Blend, Academic Press, New York, 351, 1978.
- 8) Mima S., Miya M., Iwamoto R. and Yoshikawa S.: Methods for preparation of chitosan from chitin, *J. Appl. Poly. Sci.*, **28**, 1909, 1983.
- 9) Sakurada I.: Structure and characteristics of polyvinyl alcohol, PVA Fibers, Marcel Dekler, New York, 36, 1985.
- 10) Miya M., Iwamoto R., Mima S.: Structures and Tensile properties of chitosan films. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1149, 1984.
- 11) 한국공업표준심의회: 농업용 필름 시험법, M3001, M3503, M3512, 한국공업규격, 한국공업표준협회, 1993.
- 12) 유영태, 허정림: 생분해성 고분자의 합성 및 분해, 고분자 과학과 기술, **2**(5), 319, 1991.
- 13) Olabish O., Robeson L. M.: High Temperature polymer matrix composites, Polymer-polymer Miscibility, Academic Press, New York, 213, 1979.
- 14) 류영석, 이충우, 홍범식: chitin과 cellulose 복합체로부터 새로운 CHITULOSE film의 개발, 한국생물공학회지, **8**(3), 230, 1993.