

## 키토산과 알긴을 이용한 블랜드필름의 제조와 분해

류정욱<sup>†</sup> · 이홍열\* · 오세영\*\*

동아인재대학 화학공학과

\*동아인재대학 식품과학과

\*\*명지대학교 화학공학과

### Degradation and Preparation of Blend Films Using Natural Polymers Chitosan and Alginate

Jung-Wook Ryu<sup>†</sup>, Hong-Yeol Lee\* and Se-Young Oh\*\*

Dept. of Chem. Eng., Dong-A College, Chonnam 526-870, Korea

\*Dept. of Food Sci. and Tech., Dong-A College, Chonnam 526-870, Korea

\*\*Dept. of Chem. Eng., Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea

#### Abstract

Alginate and chitosan are known as biodegradable natural polymers. PVA is useful for the production of water-soluble packaging, paper, textile sizes. PVA/Alginate and PVA/chitosan films were prepared by solution blends method in the weight ratio of chitosan, alginate for the purpose of useful biodegradable films. Thermal and mechanical properties of blend films such as DSC, impact strength, tensile strength and morphology by SEM were determined. As a result, The ratio of 10.0wt% PVA/chitosan films were similar to PVA at thermal and mechanical properties. PVA/Alginate films were found that phase separation was occurred as more than 25wt% increasing the blend ratio of alginate. PVA/Alginate films were observed to be less partially compatibility than 10wt% increasing the blend ratio of alginate by DSC, mechanical properties and SEM. Blend films were completely degraded pH 4.0 better than 7.0, 10.0 in the buffer solution. Also, they were rapidly degraded in the enzyme( $\beta$ -glucosidase) solution better than pH solution by enzymolysis.

**Key words:** alginate, chitosan, blend film, miscibility, pH & enzyme degradation

#### 서 론

인류는 오래전부터 천연자원으로부터 그 유용성을 추구하며 천연자원들을 이용하여 왔다. 최근에 환경, 자원고갈 등의 문제로 천연자원의 중요성이 부각되고 있다. 이러한 천연자원의 일종으로 종전에는 이용되지 못하던 전분, gum류, 키틴과 알긴 같은 천연고분자의 이용이 늘고 있다. 키틴을 deacetylation하여 N-acetyl기를 아미노기로 치환한 키틴유도체가 키토산이다(1,2). 이러한 키틴과 키토산의 용도를 살펴보면 초기에는 일본에서 식품공장의 폐수에서 유효물질을 회수하는 응집제에 국한되었으나 계속된 용도개발에 힘입어 식품, 의료, 효소 및 미생물의 담체, 환경, 주류산업 등의 다양한 분야에서 이용되고 있다. 이용분야의 한 예로 식품

에 첨가할 경우 증점제와 안정제의 용도로 현재 사용되고 있는 microcrystalline cellulose보다 기능적으로 훨씬 우수하다고 알려져 있다. 그리고 chitinase의 기질, 저칼로리 다이어트식품, 제약산업에서 정제의 접합제, 유화제와 빵부피를 증가시키는 첨가제(3)로서 사용할 수 있으며, 향후 가장 응용가능성이 큰 분야로는 식품 포장분야이다. 예를 들어 과실이나 육류는 단시간내에 산패되므로 보존기간을 연장시킬수만 있다면 생산자와 소비자를 만족시킬 수 있으므로 바람직하다. 키토산으로 제조한 필름은 생분해성과 낮은 산소투과도를 나타낸다. 그러나 아직까지는 기존 제품과 같은 기계적 성질(brittleness, 습강도 등)을 만족하지 못하여 합성고분자와의 블랜드방법에 의한 연구가 시도되고 있다(4). 또한 알긴은 alginic acid의 Na, Ca, Mg염의 혼합

<sup>†</sup>To whom all correspondence should be addressed

물(alginates)이며, 미역, 다시마 등의 갈조류의 세포막에 존재하는 다당류로 20~30%를 차지하고 있으며 D-mannuronic acid가  $\beta$ -1,4결합으로 셀룰로오스와 같은 구조를 갖는 대신에 금속이온에 대해서는 단순한 카르복실기의 이온결합이고 강한 결합력은 없는 섬유상의 구조(5)이며  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  등과 같은 2가 양이온들과 강한 친화력을 나타내어 이들이 함유된 수용액에서 가교결합하여 겔을 형성하므로 식품, 의료, 제지와 연색공업의 분야에서 증점, 안정, 유화 등의 기능제로 널리 사용되고 있다.

한편, 생활의 각 분야에서 사용되고 있는 합성고분자들은 내구성, 투명성, 내약품성 등의 우수한 물성을 지니고 있으며 다른 재료에 비하여 경제성이 있어서 그 생산량은 계속적으로 증가되고 있다. 그러나 합성고분자들은 사용 후 폐기시 토양 또는 미생물 등에 의하여 분해되지 않고 반영구적이기 때문에 이에 따른 환경문제가 심각하다. 이러한 문제의 해결방법의 하나로 분해성 고분자에 대한 연구개발이 활발하다. 생분해성 고분자의 개발과 이것에 대한 평가 기준은 매우 중요한 문제로서 생분해성 고분자의 분해 메카니즘의 규명, 분해 및 안전성의 평가에 대한 연구가 병행되어야 한다. 그러나 명확한 평가방법은 없고 일반적으로 효소에 의한 방법(6), 토양 매립에 의한 방법(7), 동위원소에 의한 방법(8), 미생물에 의한 방법(9) 등이 있다. 한편, 고분자 산업기술의 발달로 새로운 고분자재료의 개발이 요구되고 있으나 모노머에 대한 새로운 중합체의 개발은 한계에 달하여 기존 고분자들과의 물리·화학적 방법을 이용한 블랜드기술과 이들의 현상에 관련된 연구가 많이 진행되고 있다(10-12).

본 연구에서는 섬유, 접착제 호제 등에 이용되는 합성고분자인 polyvinyl alcohol(이하 PVA)에 공용매하에서 무게 혼합비율에 따라 천연고분자인 알긴과 키토산을 첨가하여 블랜드필름을 제조하고 이에 대한 기계적, 열적 성질을 측정하여 상용성(compatibility)을 연구하였으며, pH변화와 효소에 의한 PVA/alginate, PVA/chitosan 블랜드필름의 분해성 정도를 평가하여 보았다.

## 재료 및 방법

### 시약 및 기기

분해성 블랜드필름을 제조하기 위하여 PVA는 Junsei사(중합도: 500, 일본)시약을 사용하였고, 알긴과 키토산은 Sigma사 제품을 사용하였는데 특히 키토산은 crab shells로부터 제조한 practical grade를 사용하였다. 공용매로서는 Millipore사의 Milli-Q reagent water

system을 사용하여 처리한 3차 증류수를 사용하였다. 분해도 측정시 pH 4.0, 7.0, 10.0 완충용액 제조를 위하여 석산화학의 아세트산,  $KH_2PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ , NaOH를 사용하였으며 효소용액 제조를 위하여 효소로는 Sigma사의  $\beta$ -glucosidase를 사용하였으며 이 효소는 산성용액에서 효소활성을 나타내므로 제조한 pH 4.0 완충용액에  $\beta$ -glucosidase 0.04g을 용해시켜 효소용액(5unit/mg)을 제조한 후 사용하였다.

### 블랜드필름의 제조

분해성 블랜드필름 제조시 3차 증류수를 공용매(co-solvent)로 이용하여 겔형의 용액을 제조하여 사용하였다. 즉, PVA에 알긴과 키토산의 무게혼합비율에 따른 각각의 블랜드물을 공용매가 있는 비이커에 넣은 후 균일하게 용해되도록 기계식 교반기를 이용하여 일정 시간 동안 교반하였다. 그러나 키토산은 증류수에서는 용해성이 나타나지 않으므로 블랜드필름의 공용매로써 1.0wt%의 아세트산 수용액을 이용하였다. 또한 기포생성을 방지하기 위하여 일시적으로 Branson1200 초음파기를 이용하여 20kHz의 초음파로 sonication시켰다. 이와 같이 얻은 겔형의 용액을 원통형 유리관에 일정 높이로 적하한 후 40°C에서 감압건조하여 무게혼합비율이 다른 블랜드필름을 제조하였다. 그러나 PVA에 대한 알긴의 무게혼합비율이 25wt%를 넘으면 제조한 블랜드필름이 육안적으로 상분리 현상을 나타내어 알긴과 키토산 혼합비율을 20wt%까지로만 국한시켜 실시하였다.

### 물리적 성질 측정

블랜드필름의 구조적 성질을 관찰하기 위하여 각각의 시료량을 10.0mg을 취하여 질소기류하에서 승온속도를 30°C/min로 하여 열시차분석을 하였다. 또한, 형상변화 및 표면구조를 관찰하기 위하여 gold coating (IB-5, Eiko Co, Japan)하여 SEM(P-75, RJ, Lee Group, USA)을 이용하여 관찰하였으며 기계적 성질을 관찰하기 위하여 우선, 시편제작기로 한국공업규격(KS, M3503)에 의한 시편을 제작(13)하고 두께측정기(PG-02, Teclock, Japan)를 사용하여  $125 \pm 15\mu$ 의 정압하에서 시편의 두께를 위치에 따라  $10^{-3}$ mm의 치수까지 5회 측정하고 그 중 최소값을 취하였다. 인장, 신장강도는 측정기(Instron 4301, England)를 이용하여 시편물림부의 이동속도는 500mm/min, load cell 50kg의 하중으로 다음의 (1)과 (2)식에 의하여 계산하였고, 각각의 시편 10개를 측정하여 산술평균하였다.

$$\text{Tensile strength(kg/cm}^2\text{)} = \frac{\text{maximum load to cutting(kg)}}{\text{thickness of specimen (cm)} \times \text{width of specimen(cm)}} \quad (1)$$

$$\text{Elongation(\%)} = \frac{\text{length in marking sign to cutting(mm)} - \text{length in marking sign before Exp.(mm)}}{\text{length in marking sign before Exp.(mm)}} \quad (2)$$

**분해도 측정**

pH변화에 따른 분해성을 관찰하기 위하여 무계혼합 비율별로 블랜드필름을 일정두께와 크기로 제조하여 실온에서 pH 4.0, 7.0과 10.0 완충용액에 각각 담근 다음 시간에 따른 분해정도를 TOC법(14)으로 측정하였다. 즉 일정 시간마다 시료용액을 채취하고 sink condition을 유지하기 위하여 관바로 같은 부피의 완충용액을 첨가하였다. 채취한 시료용액은 pore size 0.2 $\mu$ m의 membrane filter를 통과시킨 후 TOC 측정기(70mp0361, Secoman Pastel, France)를 이용하여 pH 완충용액 중에서 용출된 총유기탄소량을 측정하였고 담고있던 블랜드필름을 건조해서 분해형상을 SEM을 이용하여 관찰하였으며 또한, 제조한 효소용액(5unit/mg) 20ml에 각각의 블랜드필름을 담고고서 위의 분해실험과 같은 방법으로 측정하였다.

**결과 및 고찰**

**상용성 연구**

알긴과 키토산은 일반 다당류와 같이 단단한 사슬구조를 가지고 있으므로 이들의 블랜드효과를 잘 이용한다면 물리적성질의 단점을 보완할 수 있다고 생각한다. 블랜드의 상용성을 조사하는 방법 중에 하나로 열적성질( $T_g$ , 유리전이온도)을 관찰하는 방법이 있다(15). 상용성이 없는 블랜드는 순수 단일성분의  $T_g$ 를 그대로 나타내며 상용성이 우수한 블랜드는 한 개의  $T_g$ 를 나타내고 부분적인 상용성을 나타내는 블랜드물은 상대편  $T_g$ 쪽으로 이동된 두 개의  $T_g$ 를 나타낸다고 한다.

Fig. 1의 DSC thermogram을 보면 순수 PVA필름, 알긴과 키토산의 필름상태에서의  $T_g$ 는 각각 약 120, 86, 98 $^{\circ}$ C이며,  $T_m$ 은 약 327, 248, 273 $^{\circ}$ C이다. 그리고 블랜드필름은 무계혼합 비율에 따라  $T_g$ ,  $T_m$ 값에 약간의 차이는 있으나 대체적으로  $T_g$ 값은 110 $^{\circ}$ C 이상이며  $T_m$ 값은 324 $^{\circ}$ C 이하로 순수 PVA의  $T_m$ 값보다 낮은  $T_m$ 값을 나타내고 있다. Florry-Huggins의 이론식에 의하면

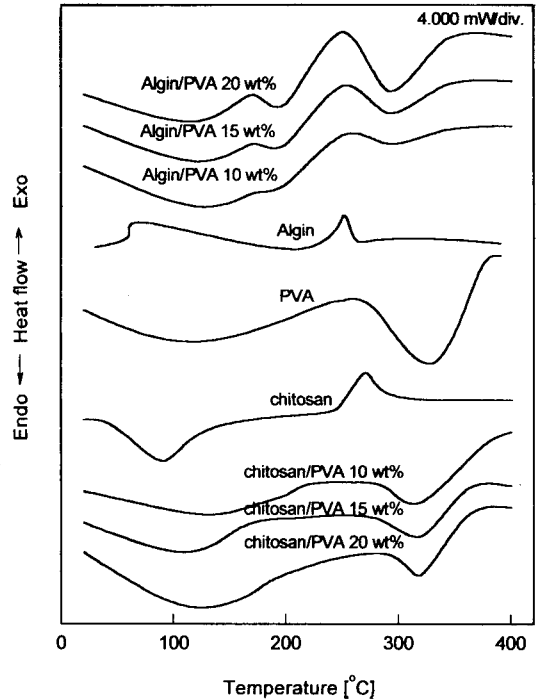


Fig. 1. DSC thermogram of PVA, algin, chitosan, PVA/chitosan films and PVA/algin films.

상용성이 있는 블랜드물은  $T_m$ 의 저하가 나타나며 고분자간의 상용성이 없으면  $T_m$ 은 아무런 변화가 나타나지 않는다고 보고되어 왔다(16-18). 그러므로 단일성분의 PVA와 블랜드물과의 열적성질에 따른 가공온도의 결정이 가능하며 이들은 어느 정도 상용성을 지닌다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2의 제조한 PVA/algin필름의 SEM( $\times 2000$ )으로 관찰해 보면 순수 PVA필름[A] 표면사진과 20wt% 블랜드필름[B] 표면사진에서는 비교적 표면이 균일하나 30wt% 블랜드필름[C]은 마치 층분리가 일어난 것 같이 상분리가 일어나 있다. 만약, 상용성이 없다면 분자간 계면접착력 저하에 의하여 분상상 입자의 크기가 크며 상분리 현상이 나타나 육안적으로도 구별이 가능하다. 그러므로 제조한 알긴 혼합 20wt%내의 블랜드필름은 phase mixing이 비교적 양호한 부분적 상용성을 나타내고 있다.

또한, 상용화를 위한 블랜드계에서는 기준 단일 고분자와의 유사한 기계적 물성이 요구된다. 비록, 상용성은 떨어지더라도 기계적 물성이 유지되면 상용화할 수 있는 고분자 블랜드로서의 가치가 있다. 본 실험에서는 키토산의 양이 15~20wt% 조성을 나타낼 때 인장강도가 최대를 나타낸다는 Miya 등(19)의 문헌을 응용

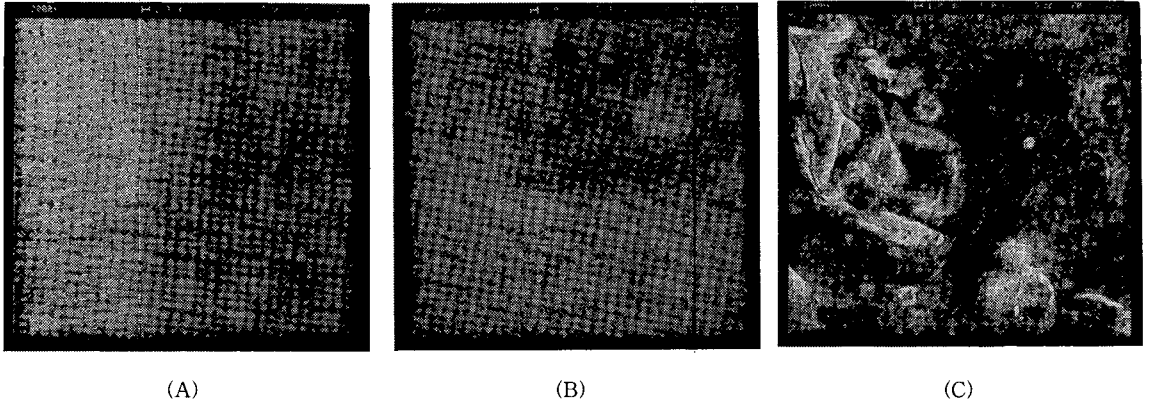


Fig. 2. SEM photographs to outer surface of PVA film[A]( $\times 2000$ ), PVA/alginate(80/20wt%) film[B]( $\times 2000$ ) and PVA/alginate(70/30wt%) film[C]( $\times 2000$ ).

하여 실험에 임하였다. Fig. 3의 인장강도를 보면 PVA와 비교하여 블렌딩 비율이 10.0wt%일 때 비교적 유사한 물성을 나타내고 있다. Fig. 4의 신장강도를 보면 역시 블렌딩 비율이 10.0wt% 정도가 비교적 PVA와 유사한 신장강도를 나타내고 있다. 이와 같이 블렌딩 비율에 따라 물성에 차이가 나타나는 것은 알긴과 키토산의 분자량과 결합력의 차이라고 할 수 있다. 블렌딩 비율이 10.0wt%일 때 비교적 PVA와 유사한 물성을 나타내고 있는 것은 분자간 상호작용에 기인하며 이러한 기계적 성질의 유사성은 천연고분자를 이용하여 블렌딩화 함으로서 합성 고분자만을 사용하는 것에 대한 대체 가능성이 있는 상용성을 증가시켜 줄 수 있다고 생각된다.

분해도 측정

고분자의 분해는 분자량과 구조에 따라 분해속도와 메카니즘이 다르다. 효소의 도움이 없이도 가수분해가 일어나기도 하며 효소가 존재할 경우 속도가 더욱 빨라

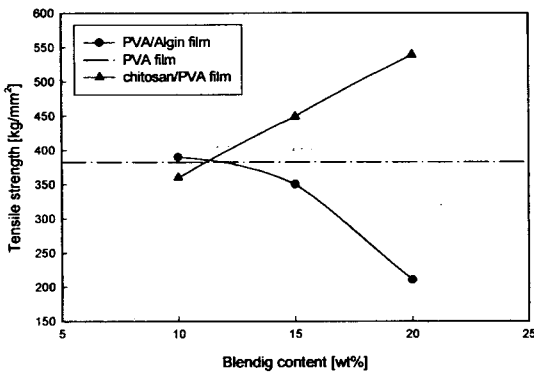


Fig. 3. Effects of composition on the ultimate tensile strength of blend films.

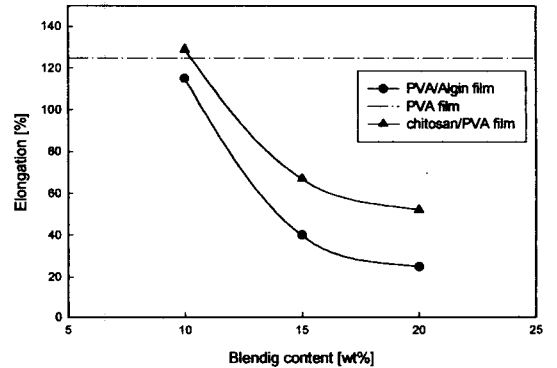


Fig. 4. Effects of composition on the ultimate elongation at break of blend films.

지기도 한다. PVA는 산화에 의하여 poly(1,3-diketene)의 tautomeric 형태인 poly(enol-ketone)이 되면 가수분해가 시작된다고 한다(20). Fig. 5의 3종의 pH변화에서의 TOC법에 의한 분해정도를 살펴보면 pH 4.0 완충용액에서 분해속도가 빠름을 알 수 있다. 이는 블렌드 중에서 특히 무계혼합비율에 따라 혼합한 천연고분자의 용해성과 관련이 있을 것으로 생각되며 효소에 의한 분해법으로 측정된 분해성은 Fig. 6의 경우 이를 더욱 명확히 설명하여 준다. 즉, pH 4.0 완충용액에서 효소활성을 나타내는  $\beta$ -glucosidase는 천연고분자의 사슬말단과 각 단위체를 공격하여 분해속도를 증가시켜 pH 변화에서보다 더욱 빠른 분해속도를 나타내고 있다. Fig. 7은 pH에 따른 분해 후 시편을 건조하여 SEM( $\times 2000$ ,  $\times 3000$ )으로 관찰한 것인데 분해전의 표면(A)은 균일하지만 분해 후(B)는 침식된 부분이 비교적 크게 분포된 것을 관찰할 수 있다. 이는 블렌드필름이 상용성을 나타낸다는 것 뿐만 아니라 pH변화에 의하여도 분

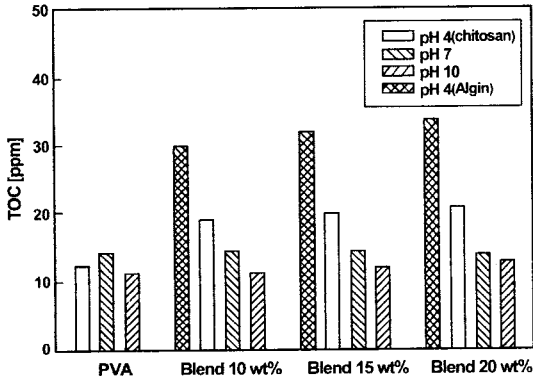


Fig. 5. Effects of pH degradation to blend films after 4hr at various pH by TOC method.

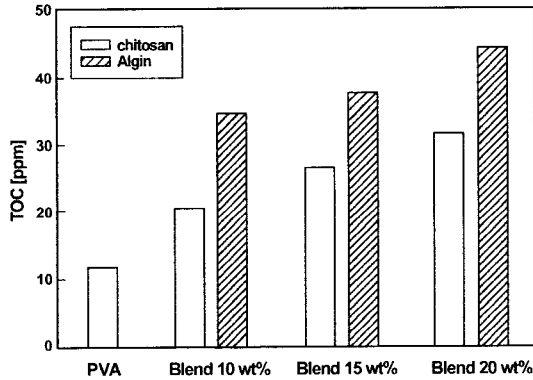
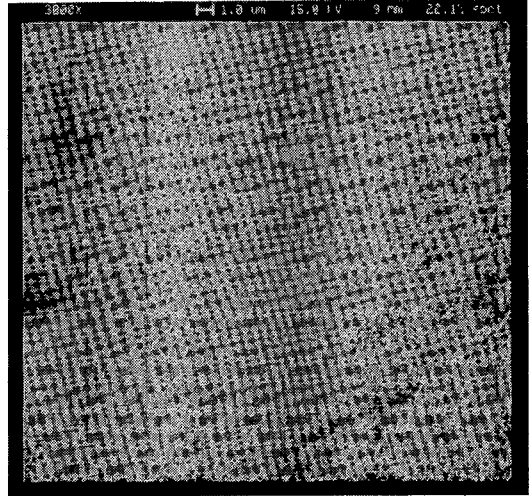


Fig. 6. Effects of enzyme degradation to blend films after 4hr at pH 4.0 by TOC method.

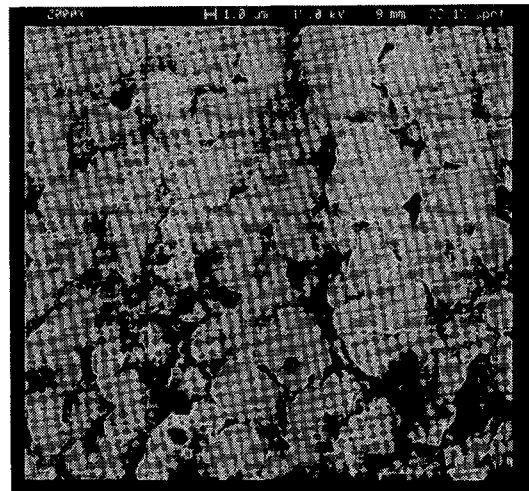
해성을 지닌다는 것으로 설명할 수 있다.

요 약

알긴과 키토산은 생분해성 천연고분자로 알려져 있다. PVA는 수용성 패키징, 종이, 섬유산업에서 사용한다. PVA/alginate, PVA/chitosan 필름을 생분해성 필름으로 사용하기 위하여 알긴, 키토의 무게혼합비율에 따라 용액블렌딩법에 의하여 제조하였다. 제조한 블랜드필름의 열적, 기계적 성질을 DSC, 인장강도, 신장강도와 SEM에 의한 형태 변화로 확인하였다. 결과적으로 10wt% PVA/chitosan일 때가 순수 PVA와 유사한 열적, 기계적 성질을 가졌으며, PVA/alginate는 알긴의 혼합비율이 25wt%를 넘으면 상분리현상을 나타내었다. PVA/Algin은 혼합비율이 10wt% 이내일 때 부분적인 상용성을 나타냄을 DSC, 기계적 성질과 SEM으로 확인하였다. TOC법에 의한 분해실험에서 블랜드필름은 pH 7.0, 10.0 완충용액에서보다 pH 4.0 완충용액에서 빠르게 분해가



(A)



(B)

Fig. 7. SEM photographs to degradational behavior of blend films[A](×3000) outer surface before degradation, [B](×2000) after degradation at pH 4.0 buffer solution.

일어났으며 pH 완충용액에서보다 효소용액에서는 더욱 빠른 분해를 나타내었다.

문 헌

- Muzzarelli, R. A. A. : Introduction of chitin. In "Chitin" Pergamon press, Oxford, p.5(1977)
- Roberts, G. A. : Structures. In "Chitin chemistry" Macmillan, p.212(1992)
- Hirano, S. : Application of chitosan. In "Chitin and ch-

- itosan" Skjak-Braek ed., Elsevier Applied Science, p.37(1988)
4. Ko, S. W. and Cho, Y. W. : Chitin(or chitosan) blends and their application. *Polmer Science and Technology*, **8**, 538-545(1997)
  5. Askar, A. : Introduction and application of alginates. *Alimenta*, **21**, 165-169(1982)
  6. Lim, D. L. and Im, S. S. : Structures and tensile properties of starch-g-poly(methyl acrylate) Films. *Polymer(Korea)*, **18**, 368-375(1994)
  7. Kang, H. J., Park, T. W. and Lim, Y. T. : Biodegradable aliphatic polyester(II) : Evaluation of biodegradability of copolyesterethylene. *Polymer(Korea)*, **20**, 960-970(1996)
  8. Otake, Y., Kobayashi, T. and Hyakutake, K. : Biodegradation of SBR by C<sup>14</sup> isotope chaser. *J. Japan Rubber Soc.*, **64**, 688-692(1991)
  9. Park, T. W., Kang, H. J., Kim, Y. J. and Lee, C. G. : Study on the biodegradable aliphatic polyester(III) compatibility of copolyesterethylene/EVA(VA15%) blends. *J. Korean Ind. Eng. Chemistry*, **5**, 889-898(1994)
  10. Paul, D. R. and Newman, S. : *Polymer blend*. 2nd ed., Academic Press, New York, Chap. 12(1978)
  11. Utracki, L. A. : *Polymer alloys and blends*. Hanser, Munich, p.16(1989)
  12. Lee, S. J., Kim, W., Oh, Y. S. and Lee, H. S. : Graft copolymerization of vinylic monomers on cellulose acetate containing vinyl groups. *Polymer(Korea)*, **20**, 1014-1023(1996)
  13. Korean Standards Committee : Testing Methods For Mechanical Characteristics of Polyethylene Films. M3001, M3503, M3512, KS(Korean Standards), Korean Standards Association(1993)
  14. Andrew, D. E. and Lenore, S. C. : TOC, Standard Methods for the Examination of Water and Waste water. 19th ed., A.P.H.A., Washington D.C., p.2505(1995)
  15. Olabish, O. and Robeson, L. M. : High temperature polymer matrix composites. In "*Polymer-polymer miscibility*" Academic Press, New York, p.213(1979)
  16. Avella, M. : Martuscelli. *Polymer*, **29**, 1731-1735(1988)
  17. Olabish, O. and Robenson, L. M. : *Polymer-polymer miscibility*. Academic Press, New York, p.120(1979)
  18. Kim, B. S. and Lee, D. S. : Structure development in thermose/thermoplastic blends. *Polymer Science and Technology*, **8**, 12-23(1997)
  19. Miya, M., Iwamoto, R. and Mima, S. : Structures and tensile properties of chitosan films. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1149-1153(1984)
  20. Sakurada, I. : *Structure and characteristics of polyvinyl alcohol, PVA Fibers*. Marcel Dekler, New York, p.36(1985)

(1998년 11월 27일 접수)