

## 키토산/젤라틴 블랜드 필름의 열적특성에 관한 연구

김병호 · 박장우\* · 홍지향<sup>1</sup>

국립한경대학교 식품생물공학과 및 식품생물산업연구소, <sup>1</sup>서울대학교 농업생명과학연구원

### Studies on the Thermomechanical Characteristics of the Blend Film of Chitosan/Gelatin

Byung-Ho Kim, Jang-Woo Park\*, and Ji-Hyang Hong<sup>1</sup>

Department of Food and Biotechnology, and Food and Bio-industrial Research Center, Hankyong National University  
<sup>1</sup>Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University

Compatibility of films made of chitosan, gelatin, and their blends prepared by aqueous solution casting was investigated using a thermogravimetric analyzer (TGA) and a dynamic mechanical analyzer (DMA). TGA showed gelatin is more thermally stable than chitosan, and thermal stability of chitosan in blends was higher than that of pure chitosan due to interaction among functional groups of component polymers in blend. Glass transition temperature ( $T_g$ ) of blends was dependent on chitosan content of blends. Blend films exhibited good miscibility. Moisture and glycerol contents of blend strongly affected thermal properties of two component polymers.

**Key words:** biopolymer, chitosan, gelatin, thermomechanical characteristics, dynamic mechanical analysis

### 서 론

최근 플라스틱 포장재의 사용 및 폐기에 대한 법적인 규제가 강화되면서 각 분야에서 자연환경의 오염을 최소화하기 위한 연구에 관심이 높아지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법으로 환경친화적인 포장재 개발이 절실히 요구되면서 탄수화물, 단백질 및 지질 등의 물질로부터 생고분자 분해성 필름의 개발에 관한 연구가 활발하게 이루어져 왔다. 이들 생고분자 필름은 사용 후에는 동물의 사료로 쓰거나 폐기하더라도 쉽게 분해되어 퇴비가 가능한 환경친화적인 포장재로서 최근 이의 이용 및 개발에 대한 관심이 높아지고 있다(1-3).

키토산(poly-β-1,4-N-D-glucosamine)은 키틴을 탈아세틸화 시킨 것으로 키틴은 N-acetyl-D-glucosamine이 β-(1,4) 결합한 다당류로 계, 새우 등의 갑각류 껍질이나 곤충류의 표피, 버섯, 균류의 세포벽 등에 널리 분포되어 있는 천연고분자 물질이다(4). 탈아세틸화 된 키토산은 주쇄인 polysaccharide ring에 히드록시기, 히드로메틸기 및 아미노기를 갖는 다관능성기 친수성 고분자이다. 키토산의 관능기 중에서 아미노기는 금속과 생체 재료와 착물(complex)을 형성할 수 있는 능력을 가지고 있고, 수분에 대한 강한 친수성과 함께 chelating 능력을 보유하고 있어서 식품분야, 의용재료, 약품 원료, 산업폐수 처리용 응집제,

섬유제조, 화장품 소재 등 각 분야에서의 연구가 활발히 진행되고 있다(5,6). 이외에도 키토산은 분자량이 약  $1 \times 10^7$  Dalton의 고분자로서 고도의 결정구조를 갖고 있어 일반적인 유기용매나 알칼리용액에는 잘 용해되지 않으나, pH 6 이하의 유기산에는 용해되어 점도가 높은 용액을 형성하므로 이러한 성질을 이용하여 생분해성 필름을 제조하는 연구가 수행되고 있다. Kienzle-Sterzer 등(7)은 키토산의 농도와 용매의 종류에 따른 키토산 필름의 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하였으며, Caner 등(8)은 용매로 사용한 산의 농도와 가스제의 농도에 따른 키토산 필름의 특성을 조사하였다. Kim 등(9)은 키토산 필름이 식품산업에서 요구하고 있는 생분해성, 유연성, 낮은 산소 투과도를 동시에 만족시키는 장점을 가지고 있고, 가교제나 가스제 및 기타 다른 물질 등을 첨가하거나 또는 키토산 유도체를 변형시킴으로써 더욱 우수한 물성을 갖는 필름제조가 가능하다고 하였다. 이외에도 키토산 필름의 물성을 개선하기 위해 키토산을 다른 고분자와 함께 혼합하여 복합필름을 제조한 시도도 있었다. Lazaridou 등(10)은 chitosan/starch, chitosan/pullulan 혼합필름의 thermophysical 특성을 조사하였으며, Arvanitoyannis 등(11)은 chitosan/gelatin 가식성 필름의 기계적 및 투과 특성에 대하여 연구하였다. Begin 등(12)은 HCl과 formate에 녹여서 제조한 키토산 필름의 생분해성 포장이나 항균제를 포함하는 필름 제조용으로의 사용 가능성을 제시하였으며, Hoagland 등(13)은 chitosan/pectin 적층필름을 개발하였고, Wong 등(14)은 chitosan/lipid 필름을 개발하였다. 그러나 키토산을 용매에 용해시켜 필름을 제조할 수 있으나 키토산은 가교가 되지 않은 경우나 가교가 되더라도 필름상태에서는 기계적인 강도가 낮아서 실제응용에는 많은 제한이 있다. 또한 키토산은 대량생산시

\*Corresponding author: Jang-Woo Park, Department of Food and Biotechnology, Hankyong National University 67, Sukjung-dong, Ansung-si, Kyonggi-do 456-749, Korea  
Tel: 82-31-670-5157  
Fax: 82-31-670-5157  
E-mail: jangwoo\_park@hotmail.com

단독으로는 사용이 불가능하다는 열성형 단점을 지니고 있기 때문에 현재까지 키토산의 여러 기능들을 이용한 필름제조는 실험실적인 방법을 탈피하지 못하고 있다. 반면에 생고분자 원료로 사용 할 수 있는 물질들 중 투명한 젤라틴은 첨가되는 가소제의 종류 및 농도에 따라 용융점의 변화가 많기 때문에 키토산과 젤라틴을 중합 반응시키면 젤라틴이 열에 녹는 물질로 작용하여 키토산의 열적 단점을 보완하므로 대량생산의 가능성이 높을 것으로 판단된다.

젤라틴은 동물의 뼈, 연골, 가죽 등 결합조직의 주요 단백질 성분인 콜라겐(collagen)의 부분적인 가수분해에 의해 얻어지는 유도단백질로서 주로 식품의 단백질 겔화제(gelling agent)로 사용되고 있다(15). 젤라틴은 비교적 낮은 온도와 농도에서도 점성을 부여하며, 냉각될 때 젤라틴 용액은 선명하고 탄력성 있는 열가역적 겔(thermoreversible gel)을 형성하기 시작한다(16). 이러한 과정을 젤라틴의 겔화(gelation)라고 하며, 일반적으로 젤라틴의 겔화는 온도, pH, 회분함량, 제조방법 및 농도 등에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려졌다(17). Bigi 등(18)은 젤라틴과 hydroxyapatite 혼합필름의 구조와 기계적인 특성에 대하여 연구하였고, 또한 Bigi 등(19)은 glutaraldehyde로 가교결합시켜 젤라틴 필름의 기계적인 특성을 향상시키고, 그 필름의 열적 성질을 연구하였다. Sobral 등(20)은 sorbitol의 작용에 따라 bovine hide와 pigskin 젤라틴 가식성 필름에 있어서의 수분 투과도, 기계적 및 열적 특성에 관하여 연구하였다.

고분자 블랜드(polymer blend)에서 중요한 특성은 블랜드 구성고분자 사이의 상용성으로 이것은 기계적 특성, 미세구조 및 열안정성에 영향을 미친다. 상용성을 평가하는 효율적인 방법은 블랜드 조성비율에 따른 유리전이온도(glass transition temperature,  $T_g$ )의 변화를 조사하는 것이다. 그러나 키토산은 주쇄가 갖는 고유한 경직구조(rigid structure) 때문에 유리전이온도에 해당하는 완화온도에 대해서 특히 많은 논란이 있어 왔다(21). 따라서, 본 연구에서는 키토산/젤라틴 블랜드 필름의 상용성을 평가하기 위하여 solution casting 방법으로 필름을 제조하여, 키토산/젤라틴 블랜드 분자수준에서 블랜드 조성비율에 따른  $T_g$ 의 변화를 측정하였다. 또한 단일 및 블랜드 필름 제조 시 가소제로 사용된 glycerol과 고분자내에 존재하는 수분이 키토산, 젤라틴 및 이들 블랜드 필름의  $T_g$ 에 미치는 영향을 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

키토산(average molecular weight 40 KDa, degree of deacetylation 90%)은 목포시에 소재한 Bio-Tech. Co.(Korea)로부터 구입하였으며, 젤리강도(jelly strength)가 240-260 bloom인 젤라틴은 UNIGEL Co.(Korea)에서 구입하였다. 키토산 용매인 acetic acid 및 필름의 가소제로 사용한 glycerol은 Showa Chemical(Japan), 인용액( $P_2O_5$ )은 Kanto Chemical(Japan)에서 구입하였고, 물은 증류수(distilled water)를 사용하였다.

### 블랜드 필름 제조

키토산은 젤라틴과 달리 증류수에서 용해성이 좋지 않기 때문에 2%(v/v) acetic acid를 용매로 사용하였다. 먼저 키토산 및 젤라틴의 최종농도가 각각 3%(w/w)가 되도록 용질 30g을 칭량하고, 가소제인 glycerol 9g을 가한 뒤, 준비된 물은 2%(v/v) acetic acid 용액 및 80-90°C로 가열된 증류수 1000 mL를 채웠

다. 또한 순수한 필름을 제조하기 위해 가소제를 첨가하지 않았다. 이 키토산 및 젤라틴 용액을 hot plate stirrer에서 80-90°C로 가열교반 시켜 각각의 3%(w/w) 키토산 용액과 젤라틴 용액을 제조하였다. 블랜드 필름을 제조하기 위해 이미 제조된 각각의 3%(w/w) 키토산 및 젤라틴 용액을 키토산/젤라틴의 조성비율(0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 100/0%)에 따라 필름을 조제하였다. 즉, 조성비율별로 조질된 각각의 혼합용액들은 균질기를 이용하여 6,000 rpm에서 2분간 중합반응 후 hot plate stirrer에서 80-90°C로 재가열교반 시켜 블랜드 필름 용액을 제조하였다. 이 블랜드 필름 용액 110 mL를 수평한 teflon glass plate(22×22 cm)에 기포가 생기지 않도록 casting한 후 상온에서 약 72시간 동안 건조시켰다. 건조된 블랜드 필름의 두께는 0.001 mm의 정밀도를 지니는 hand-held micrometer(Tecklock Co., Japan)를 이용하여 측정하였으며, 평균두께는 약 80  $\mu$ m이었다.

### 시료 전처리

가소제인 glycerol이 첨가된 것과 첨가되지 않은 각각의 키토산, 젤라틴 및 이들의 블랜드 필름들은 실험 전에 25°C, 50% RH로 조질된 항온항습기(SE-96HP, Sang Woo Scientific Co., Korea)에서 48시간 이상 수분함량을 조절시킨 후 실험에 사용하였다. 또한 순수한 필름을 제조하기 위해 가소제가 첨가되지 않은 필름들을 인용액이 들어있는 데시케이터(desiccator)에서 보관하면서 수분을 완전히 제거시켰다.

### 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)

키토산, 젤라틴 및 블랜드 필름의 열안정성과 열적거동 분석은 thermogravimetric analyzer(TG/DTA 6200, Seiko Instruments, Japan)를 이용하여 분석하였다. 측정은 질소 순환조건에서 약 10-12 mg의 시료를 30°C에서 600°C까지 20°C/min의 가열속도(heating rate)로 측정하였다.

### 열동적분석(dynamic mechanical analysis, DMA)

시료(11.1×3.7×0.08 mm)의 열동적 분석은 dynamic mechanical analyzer(DMA 2980, TA Instruments, USA)를 이용하여 Park 등(22)과 Yoo 등(23)의 방법으로 측정하였다. 즉, 인장형태(tensile mode)의 측정모드에서 주파수(frequency) 1 Hz와 5  $\mu$ m 진폭의 점탄성 변형(amplitude)하에서, 질소를 순환시키면서 온도 -30°C에서 250°C까지 2°C/min의 가열속도로 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 열중량분석(TGA)

**키토산 및 젤라틴 필름:** 고체필름의 열안정성 및 열적거동은 thermogravimetric analyzer로 분석할 수 있는데 이 방법은 블랜드 필름의 상용성을 평가하는 효율적인 방법으로 보고되었다(24). Fig. 1은 순수한 키토산, 젤라틴 필름과 수분 및 가소제가 필름에 미치는 열적거동에 관하여 시차열중량함수(differential thermogravimetric, DTG)로 나타낸 것이고, Table 1은 Fig. 1로부터 얻어진 고분자 필름의 peak 값들을 요약한 것이다. Fig. 1(I)에서 A는 수분과 가소제인 glycerol이 모두 첨가된 키토산 필름으로 DTG 곡선에서 3개의 다른 peak를 갖고 있으며, 이들 온도는 각각 78.4, 195.7, 281.6°C로 측정되었다. 이 분해는 복합적인 고분자 분해과정으로 당류고리(saccharide rings)들의 탈수, 아세틸화 및 탈아세틸화(acetylated and deacetylated)된 고분자 단위에 의해 중합과 분해과정을 포함하기 때문이다(25).

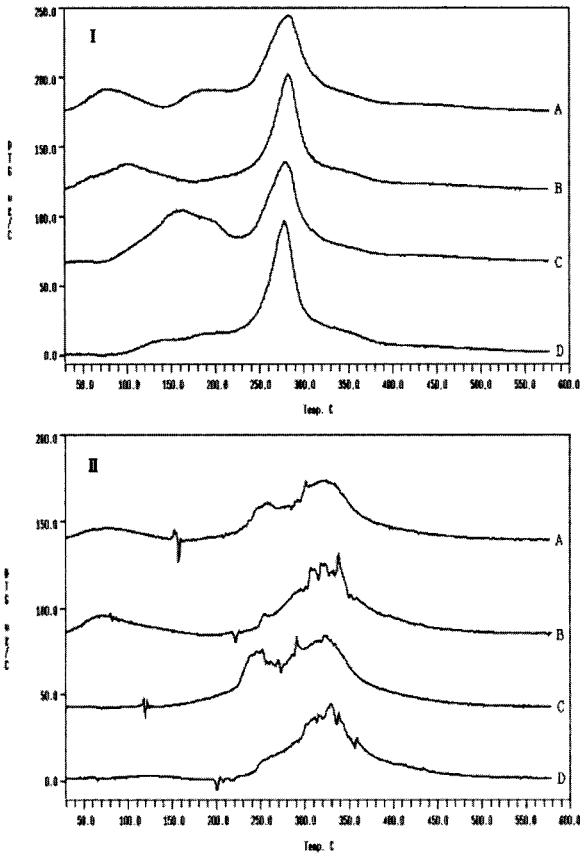


Fig. 1. Differential thermogravimetric analysis curve of chitosan (I) and gelatin (II) films at a 20°C/min heating rate under nitrogen flow.

Notation of chitosan and gelatin films are following: A (with H<sub>2</sub>O and glycerol), B (with H<sub>2</sub>O), C (with glycerol), and D (pure film).

Table 1. Result of differential thermogravimetric analysis of chitosan (I) and gelatin (II) films obtained from Fig. 1

Films	Samples	Peak 1 (°C)	Peak 2 (°C)	Peak 3 (°C)
Chitosan	A <sup>1)</sup>	78.4	195.7	281.6
	B <sup>2)</sup>	100.5	-	282.1
	C <sup>3)</sup>	-	160.5	279.1
	D <sup>4)</sup>	-	-	277.7
Gelatin	A	75.2	257.2	319.5
	B	69.6	-	337.9
	C	-	246.2	324.0
	D	-	-	328.8

<sup>1)</sup>Film with H<sub>2</sub>O and glycerol.

<sup>2)</sup>Film with H<sub>2</sub>O.

<sup>3)</sup>Film with glycerol.

<sup>4)</sup>Pure film without H<sub>2</sub>O and glycerol.

B는 수분만 첨가된 것이고, C는 수분을 제거하여 가소제만 첨가시킨 키토산 필름이다. 이들을(A-C) 순수한 키토산 필름(D)의 DTG 곡선과 비교하면, 수분 및 가소제의 첨가유무에 따라 peak 값들의 변화가 측정되었지만, 고분자 주쇄의 분해개시 온도(230°C 부근)에는 영향을 미치지 않았다. 또한 A-D 키토산 필름의 분해속도가 최대로 되는 온도는 각각 281.6, 282.1, 279.1°C 및 277.7°C로 수분 및 가소제에 의해 큰 차이는 보이지 않았다. Fig. 1(II)는 순수한 젤라틴 필름과 수분 및 가소제

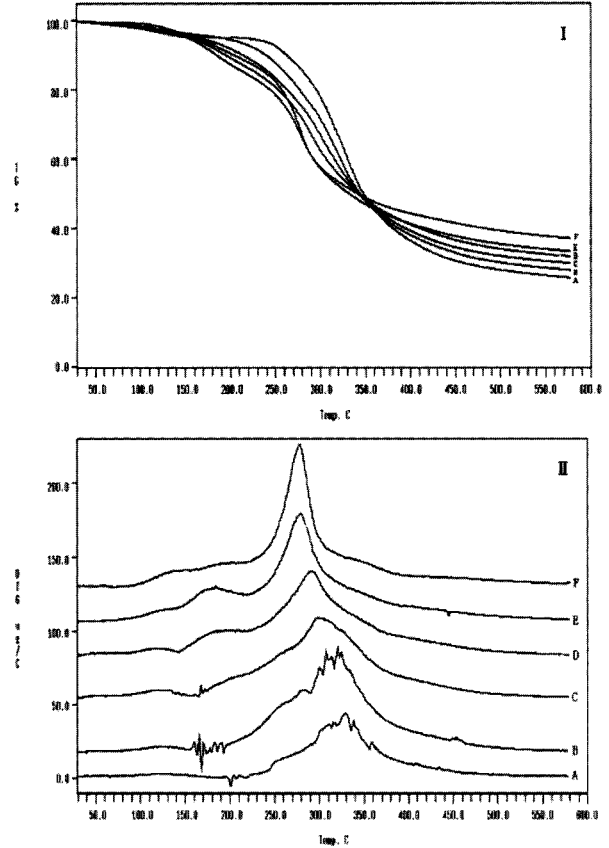
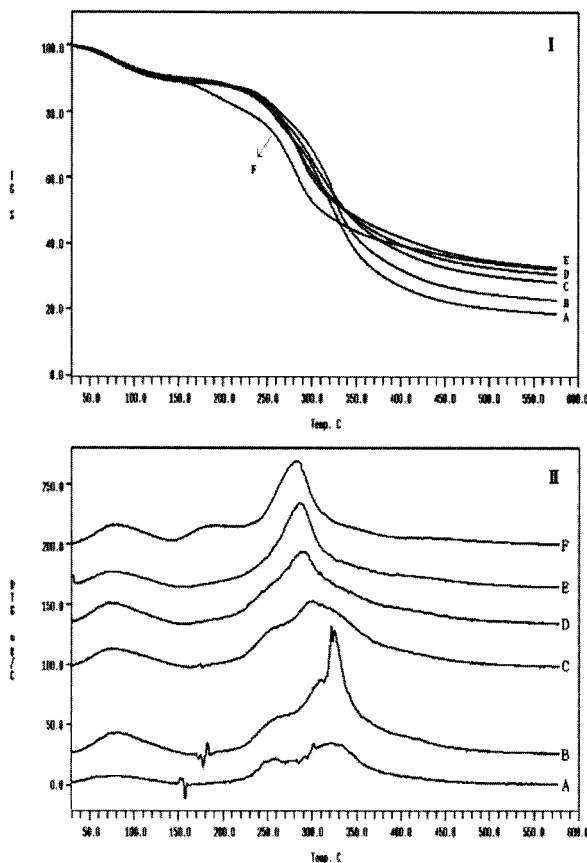


Fig. 2. Effect of mixing ratio on the thermal gravity (I) and differential thermogravimetric (II) analysis of chitosan/gelatin blends without H<sub>2</sub>O and glycerol at a 20°C/min heating rate under nitrogen flow.

Notation of blends of chitosan/gelatin are following: A (0/100), B (20/80), C (40/60), D (60/40), E (80/20), F (100/0).

가 젤라틴 필름에 미치는 열적거동에 관하여 나타내었다. A는 수분과 가소제가 모두 첨가된 젤라틴 필름으로 각각 75.2, 257.2, 319.5°C에서 3개의 peak를 나타내었다. B는 수분만 첨가된 것이고, C는 수분을 제거하여 가소제만 첨가시킨 젤라틴 필름으로 각각 69.6, 337.9°C 및 246.2, 324.0°C에서 peak가 측정되었다. 순수한 젤라틴 필름(D)의 peak 값과 비교하면, 키토산 필름과 마찬가지로 수분 및 가소제의 첨가유무에 따라 분해온도에는 영향을 미치지 않았다.

**키토산/젤라틴 블랜드 필름:** Fig. 2는 수분과 가소제를 첨가하지 않은 순수한 키토산, 젤라틴 및 블랜드 필름의 열적 안정성을 분석한 것이며, 시료의 온도상승에 따른 중량의 변화 및 열분해를 나타내고 있다. Fig. 2(I)는 순수한 젤라틴 필름(A)의 TG(thermal gravity) 곡선으로 주쇄의 분해가 250°C 이상에서 일어나고 있음을 보여주고, 순수한 키토산(F)의 주쇄 분해는 230°C 부근에서 나타났다. 이러한 결과를 볼 때 젤라틴이 키토산보다 열안정성이 우수함을 알 수 있었다. 두 순수 성분의 블랜드 필름(B-E)에서는 조성비율에 따라서 열안정성의 차이를 나타내고 있다. 전체적으로 370°C 이상에서는 급격한 분해를 나타내지 않았으며, 550°C 이상에서는 완전연소가 되었다. 잔유물의 중량은 키토산의 함량이 증가함에 따라 25.7%에서 37.2%로 점차적으로 증가하였다. 이는 젤라틴의 펩타이드 구조사슬 사이의 강한 수소결합이 키토산의 아미노기와 혼합되면서 수소결합력



**Fig. 3. Effect of mixing ratio on the thermal gravity (I) and differential thermogravimetric (II) analysis of chitosan/gelatin blends with H<sub>2</sub>O and glycerol at a 20°C/min heating rate under nitrogen flow.**

Notation of blends of chitosan/gelatin are following: A (0/100), B (20/80), C (40/60), D (60/40), E (80/20), F (100/0).

이 약화되었기 때문으로 판단된다. 또한 Fig. 2(II)는 DTG 곡선으로 고분자의 열분해가 일어나는 정도를 알 수 있다. 젤라틴 필름(A)의 측정결과는 불안정하게 보이지만, 120°C 부근에서의 작은 peak는 저분자 성분의 열분해이고, 330°C 부근에서의 큰 peak는 주쇄의 열분해가 있음을 보여주고 있다. F는 순수한 키토산의 DTG 곡선으로 137, 193°C 및 277.7°C에서 peak 값이 측정되었다.

Fig. 3은 수분 및 가소제가 모두 첨가된 키토산, 젤라틴 및 이들 블렌드 필름의 열적 안정성 및 열적거동을 나타낸 것이다. Fig. 3(I)에서 키토산 필름(F)의 TG 곡선은 젤라틴의 함량이 증가함에 따라 열적 안정성이 증가되었다. 또한 잔유물의 중량은 키토산의 함량이 증가함에 따라 18.6%에서 32.1%로 점차적으로 증가하였다. Fig. 2(II)의 순수한 블렌드 필름과 Fig. 3(II)의 수분 및 가소제가 첨가된 블렌드 필름의 DTG 곡선들을 비교하면(Table 2) 고분자 주쇄의 최대분해온도는 큰 차이를 나타내지 않았다. 또한 곡선들은 젤라틴의 성분이 증가함에 따라 최대분해온도는 점차적으로 증가하였다. 이는 키토산과 젤라틴 고분자들 관능기(functional groups)사이 상호작용(molecular interaction)이 존재하며, 키토산과 젤라틴의 구성 고분자가 상용성이 있음을 시사하는 것이다.

**열동적분석(DMA)**

**키토산 및 젤라틴 필름:** 고분자 블렌드에서 분자들의 상용성

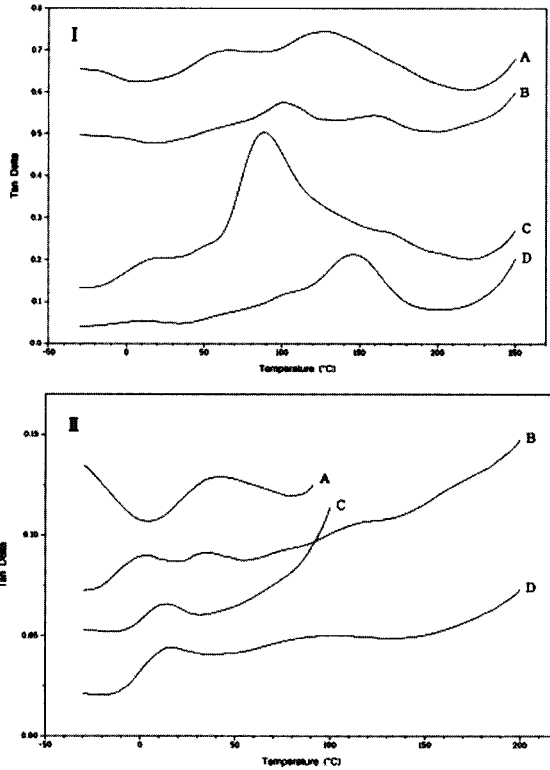
**Table 2. Result of differential thermogravimetric analysis of chitosan/gelatin blend films obtained from Fig. 2 (II), 3 (II)**

Films	Samples	Peak 1 (°C)	Peak 2 (°C)	Peak 3 (°C)
Chitosan/ Gelatin <sup>1)</sup>	100/0(F)	137.0	193.0	277.7
	80/20(E)	127.0	184.4	278.0
	60/40(D)	117.6	199.0	291.0
	40/60(C)	117.9	-	298.6
	20/80(B)	120.0	-	320.4
	0/100(A)	121.5	-	328.8
Chitosan/ Gelatin <sup>2)</sup>	100/0(F)	78.4	195.7	281.6
	80/20(E)	75.2	-	285.7
	60/40(D)	73.0	-	291.0
	40/60(C)	74.9	257.1	299.8
	20/80(B)	79.6	260.5	309.2
	0/100(A)	75.2	257.2	319.5

<sup>1)</sup>Fig. 2 (II).

<sup>2)</sup>Fig. 3 (II).

은 미세구조의 분석법이나 유리전이온도와 같은 고체상태의 특성에 의해서 판단을 할 수 있다(26). 고분자 블렌드에서 상용성을 판단하는데 중요한 판단기준으로는 블렌드의 단일유리전이온도(glass transition temperature, T<sub>g</sub>)의 존재여부이다. T<sub>g</sub>는 여러 가지 방법으로 측정을 할 수 있는데 그 중에서 DMA 방법은 측정된 저장탄성율(storage modulus, E'), 손실탄성율(loss modulus, E'') 및 기계적인 댐핑변수(damping parameter, tan δ) 등 다양한 점탄성 변수들에 대한 결과와 분석으로부터 고분자의 특정한 영역에서 주사슬이나 결사슬의 움직임과 국부적인 완화거동(relaxation behaviour) 및 고분자들 사이의 상용성을 정량화 할 수 있는 가장 민감한 방법으로 간주되고 있다. 고체상태에서 키토산의 분자움직임과 완화거동에 대해서 서로 상반되는 결과와 함께 오랫동안 논쟁이 되어왔다(27,28). Fig. 4(I)는 순수한 키토산 필름과 수분 및 가소제가 첨가된 키토산 필름의 역학완화(mechanical relaxation) 스펙트럼을 나타낸 것으로 각각의 tan δ 곡선을 용이하게 비교를 할 수 있도록 곡선들의 겹침(overlay)으로 나타내었다. 또한 tan δ 곡선에서 최대점 및 전이에 대응하는 온도를 완화온도(relaxation temperature, T<sub>β</sub>) 및 이차완화온도(secondary relaxation temperature, T<sub>γ</sub>)로 간주하였다. 순수한 키토산 필름(D)의 tan δ 곡선에서 3개의 전이는 10.6, 101.4 및 144.7°C에서 나타났고, 이것을 각각 β<sub>2</sub>, β<sub>1</sub> 및 α로 표시하였다. 144.7°C에서 측정된 완화곡선은 순수한 키토산 필름의 유리전이에 해당되며, 이때 E'이 크게 감소함을 알 수 있었다. A-C 곡선은 키토산 고분자 필름의 완화거동에 수분 및 가소제가 미치는 영향을 나타낸 것이다. 친수성 고분자내에 잔존하고 있는 수분 및 가소제는 고분자의 물리적 또는 화학적인 특성에 크게 영향을 미친다. 가소된 키토산 필름(C)의 tan δ 곡선에서 β<sub>2</sub>, β<sub>1</sub> 및 α 전이 peak는 각각 16.5, 51.3°C 및 88.4°C에서 나타났다. 이를 순수한 키토산 필름(A)과 비교하면 α 및 β<sub>1</sub>를 각각 144.7°C에서 88.4°C까지, 101.4°C에서 51.3°C까지 변화를 시키므로 가소제는 키토산의 T<sub>g</sub>에 크게 영향을 미쳤다. 수분이 첨가된 키토산 필름(B)은 1.2, 100.6°C 및 159.5°C에서 3개의 전이가 측정되었다. β<sub>2</sub> 전이는 10.6°C에서 1.2°C로 낮아졌고, α는 144.7°C에서 159.5°C로 변화시켰다. 이것은 고분자의 주쇄에 결합되어 있는 많은 히드록시기들에 기인하는데, 이웃하는 히드록시기나 물분자와 수소결합을 할 수 있기 때문이다(29). 또한 수분과 가소제 모두 첨가된 키토산 필름(A)은 -15.6,

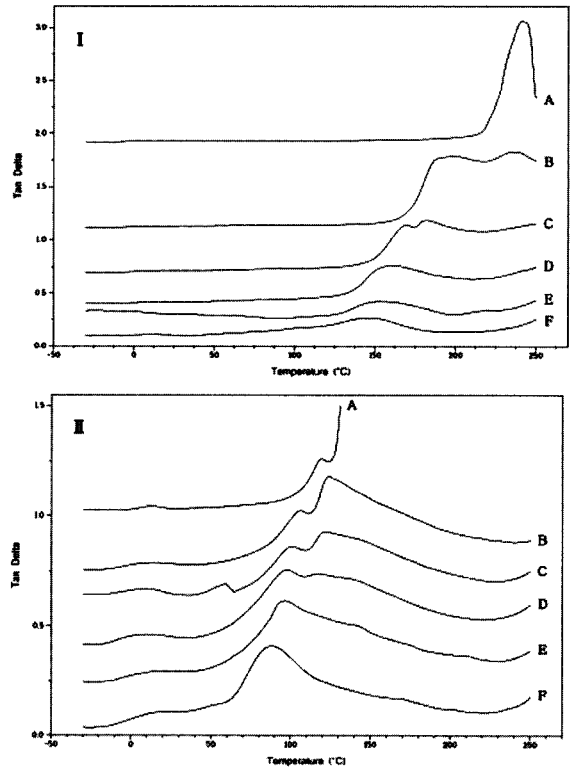


**Fig. 4.** Dynamic mechanical analysis curve of chitosan (I) and gelatin (II) films at 1 Hz and 2°C/min heating rate under nitrogen flow.  
Notation of chitosan and gelatin films are following: A (with H<sub>2</sub>O and glycerol), B (with H<sub>2</sub>O), C (with glycerol), and D (pure film).

65.5°C 및 129.3°C로 순수한 키토산 필름(D)의 β<sub>2</sub>, β<sub>1</sub> 및 α 전이곡선 온도보다 낮게 측정되었다.

키토산의 이차완화곡선(β<sub>1</sub>)은 고분자 사슬에서 결가지 기의 분자 유연성으로 설명을 할 수 있는데, 이 결가지는 주쇄인 폴리사카라이드(polysaccharide) 고리에 붙어 있는 C<sub>2</sub> 위치에 부착되어 있는 아세트아미드기(acetamide)로 아민기 보다 입체적으로 훨씬 부피가 커서 입체적으로 방해를 받는다. 또한 이차완화곡선(β<sub>2</sub>)의 기원은 잘 알려져 있지 않으나, 이것은 아세트아미드기와 아민기 영역내에서 일어나는 부분적인 사슬운동(local chain relaxation)에 의한다고 생각할 수 있다. β 완화는 주사슬 세그먼트들의 국부운동과 관계를 하는 반면에 가장 낮은 온도에서 일어나는 γ 완화는 가끔 주쇄 고리에 있는 히드록시기, 히드로메틸기 및 아미노기의 측쇄기들의 회전에 기인한다. 본 연구에서 측정된 키토산 필름에 대한 결과를 키틴(chitin)의 결과와 비교를 할 수 있는데, 키틴은 143°C와 236°C에서 각각 β와 α 전이곡선을 갖는다(30). 키틴과 키토산의 구조를 비교하면, 키틴은 N-아세틸기를 많이 갖은 반면에, 본 연구에 이용이 된 키토산은 아세틸아미드 잔류물의 불규칙한 분포와 함께 높은 탈아세틸화(90%)에 의하여 N-아세틸기를 적게 포함하고 있다. 그것은 키토산이 키틴에 비하여 훨씬 유연해서 키토산이 더 낮은 완화곡선(Tg)을 갖는 것으로 사료된다.

Fig. 4(II)는 순수한 젤라틴 필름과 수분 및 가소제가 첨가된 젤라틴 필름의 역학완화(mechanical relaxation) 스펙트럼을 측정된 결과이다. 젤라틴은 대부분의 단백질과는 달리 온도가 증가됨에 따라 겔(gel) 상태로 변화되는 생고분자 물질이다. 겔화(gelation) 과정을 살펴보면, 가열 용액내에서 불규칙한 coil 형



**Fig. 5.** Effect of mixing ratio on the dynamic mechanical analysis of chitosan/gelatin blends without glycerol (I) and with glycerol (II) in the dry state at 1 Hz and 2°C/min heating rate under nitrogen flow.  
Notation of blends of chitosan/gelatin are following: A (0/100), B (20/80), C (40/60), D (60/40), E (80/20), and F (100/0).

태로 용해되어 있는 젤라틴은 냉각됨에 따라 3중 나선구조(triple helix structure)로 되돌아가려는 3개의 polypeptide 사슬로부터 형성된 작은 영역들이 가교결합(cross-linking)을 통해 접합지역(cross-linking site)을 형성하므로, 최종적으로 3차원의 네트워크(network)를 형성하는 준결정성 고분자(semi-crystalline polymer)이다. 젤라틴 필름은 젤라틴 분자가 겔을 형성한 후 분자 중에 존재하는 물분자가 건조과정을 거치는 동안 더욱 조밀한 구조를 형성하기 때문에 구조상 2중 나선구조나 8중 나선구조를 형성하는 키토산 필름보다 열적 안정성이 우수하여 젤라틴 필름은 DMA 측정에서 유리전이를 관측할 수 없었다. 이는 높은 유리전이온도 이전에 열분해가 발생하기 때문인 것으로 사료된다.

**키토산/젤라틴 블렌드 필름:** Fig. 5(I)는 순수한 키토산, 젤라틴 및 이들 블렌드 필름들의 분자전이(molecular relaxation)에 관한 결과를 나타내고 있다. 일반적으로 DMA는 고분자와 고분자 사이의 상호작용을 연구할 수 있는 정밀한 기기로서 상용성이 있는 고분자 블렌드 필름에서 구성 고분자의 유리전이 온도는 구성 고분자사이의 조성에 따라서 유리전이온도가 변화하는데 비하여 상용성이 없는 경우에는 구성 고분자의 고유한 유리전이온도를 각각 나타낸다(31). Fig. 5(I)에서 보는 것과 같이 순수한 키토산 필름(F)의 경우 유리전이온도는 144.7°C로 나타났고, 반면에 젤라틴 필름의 tan δ 곡선은 240°C 부근에서 나타났다. 젤라틴의 경우 TG/DTA 분석결과에서 보듯이 젤라틴의 분해에 따른 relaxation의 곡선이고, 젤라틴의 유리전이온도는 젤라틴 구조의 경직성에 따라 분해온도보다 높아서 측정

**Table 3. Primary relaxation temperature ( $\alpha$ ) and secondary relaxation temperature ( $\beta$ ) for chitosan/gelatin blends without glycerol (I) and with glycerol (II) in the dry state obtained from Fig. 5**

Films	Samples	$\beta_2$ (°C)	$\beta_1$ (°C)	$\alpha$ (°C)
Chitosan/ Gelatin <sup>1)</sup>	0/100(A)	17.0	93.1	-
	20/80(B)	6.0	68.5	191.1
	40/60(C)	15.5	78.0	169.6
	60/40(D)	4.8	64.5	161.7
	80/20(E)	0.1	62.35	153.0
	100/0(F)	10.6	101.4	144.7
Chitosan/ Gelatin <sup>2)</sup>	0/100(A)	12.85	-	119.3
	20/80(B)	14.8	-	106.0
	40/60(C)	10.8	59.1	100.7
	60/40(D)	8.3	-	98.0
	80/20(E)	16.2	-	96.7
	100/0(F)	17.3	51.6	88.2

<sup>1)</sup>Fig. 5 (I).

<sup>2)</sup>Fig. 5 (II).

이 어렵다. 또한 키토산과 젤라틴의 블랜드 조성비율이 20/80인 경우 2개의 relaxation 곡선을 나타내었는데, 200°C 부근에서 나타나는 것이 블랜드 필름의 유리전이온도이고, 240°C 부근의  $\tan \delta$  곡선은 젤라틴의 분해에 따른 relaxation 곡선이다. 또한 블랜드 조성비율이 40/60의 경우도 이와 동일하다. Fig. 5(II)는 가소된 키토산, 젤라틴 및 이들 블랜드 필름들의 분자 전이에 관한 결과이며, 가소제의 영향으로 완화곡선이 급격하게 낮아졌다. Fig. 5의 전체적인  $\tan \delta$  곡선을 관찰할 때 블랜드 조성비율에 따라 유리전이온도는 단일 곡선을 나타내었고, 젤라틴의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도는 증가하였다 (Table 3). 이렇게 되기 위해서는 구성고분자들의 세그먼트들 사이에서 바람직한 상호작용(interaction)이 있어야 한다. 키토산과 젤라틴 사이의 높은 상용성은 젤라틴의 히드록시기와 키토산의 히드록시기 또는 아미노기 등의 극성기들 사이의 분자내 및 분자간에 존재하는 강한 상호작용에 기인한다. 따라서 키토산과 젤라틴 고분자들 사이에 상용성이 있음을 나타내고 있다.

## 요 약

본 연구에서는 키토산/젤라틴 블랜드 필름의 상용성을 평가하기 위하여 solution casting 방법을 이용하여 필름을 제조하였고, 키토산/젤라틴 블랜드 필름의 분자수준에서 블랜드 조성비율에 따른 유리전이온도의 변화를 측정하였다. 또한 블랜드 필름 제조시 가소제로 사용된 glycerol과 고분자내에 존재하는 수분이 키토산, 젤라틴 및 이들의 블랜드 필름에 미치는 영향을 조사하였다. TGA 분석결과, 젤라틴이 키토산 보다 열적 안정성이 우수하였고, 블랜드 내에서 두 구성고분자의 관능기 사이에 상호작용이 일어나기 때문에 블랜드 된 키토산 필름의 열적 안정성은 수분과 가소제가 첨가되지 않은 순수한 키토산 필름 보다 우수하였다. 또한 수분 및 가소제의 첨가유무에 따라서 고분자 주쇄의 분해개시 온도에는 영향을 미치지 않았다. DMA 분석결과, 키토산/젤라틴 블랜드 필름에서 키토산의 함량이 증가할수록  $T_g$ 는 변화하였다. 전체적인  $\tan \delta$  곡선을 관찰할 때 블랜드 조성비율에 따라  $T_g$ 는 단일 곡선을 나타내었고, 젤라틴의 함량이 증가함에 따라  $T_g$ 는 증가하였다. 젤라틴의 히

드록시기와 키토산의 히드록시기 또는 아미노기 등의 극성기들 사이의 분자내 및 분자간에 존재하는 강한 상호작용에 의해서 키토산과 젤라틴 고분자들 사이에 우수한 상용성이 나타났다. 또한 키토산, 젤라틴 및 블랜드 필름에서 수분과 가소제는 두 구성고분자의 열적특성에 큰 영향을 미쳤지만, 블랜드의 상용성에는 크게 영향을 미치지 않았다. 따라서 키토산/젤라틴 블랜드 필름을 이용하여 의료부문이나 식품포장 등 다양한 분야에 응용을 할 수 있을 것으로 판단된다.

## 문 헌

- Krochta JM, Mulder-Johnson CD. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technol.* 51: 61-74 (1997)
- Deveaufort F, Quezada-Gallo J, Voilley A. Edible films and coatings: Tomorrow's packagings: A review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 38: 299-311 (1998)
- Guilbert S, Gontard N, Gorris LGM. Prolonging the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 29: 10-17 (1996)
- Kim DH, Lee C, Kim KO, Lee YC. Physicochemical and sensory properties of water soluble chitosan. *Korean. J. Food Sci. Technol.* 31: 83-90 (1999)
- Cho JM, Park SK, Lee YS, Rhee CO. Effect of soy protein isolate and calcium chloride on the properties of water soluble chitosan film. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* 46: 113-116 (2003)
- Rathke TD, Hudson SM. Review of chitin and chitosan as fiber and film formers. *J. Macromol. Sci. Part C: Rev. Macromol. Chem. Phys.* 34: 375-386 (1994)
- Kienzie-Sterzer CA, Rodriguez-Sanchez D, Rha C. Mechanical properties of chitosan films: Effect of solvent acids. *Makromol. Chem.* 183: 1353-1359 (1982)
- Caner C, Vergano PJ, Wiles JL. Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer and storage. *J. Food Sci.* 63: 1049-1059 (1998)
- Kim JJ, Kim MJ, Jeon DW. Industrial application of chitin/chitosan. *Polymer Sci. Technol.* 8: 579-590 (1997)
- Lazaridou A, Biliaderis CG. Thermophysical properties of chitosan, chitosan-starch and chitosan-pullulan films near the glass transition. *Carbohydr. Polymers* 48: 179-190 (2002)
- Arvanitoyannis IS, Nakayama A, Aiba S. Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydr. Polymers* 37: 371-382 (1998)
- Begin A, Calsteren MR. Antimicrobial films produced from chitosan. *Int. J. Biol. Macromol.* 26: 63-67 (1999)
- Hoagland PD, Parris N. Chitodan/pectin laminated films. *J. Agric. Food Chem.* 44: 1915-1919 (1996)
- Wong DWS, Gastineau FA, Gregorki KS, Tillin SJ, Pavlath AE. Chitodan-lipid films: Microstructure and surface energy. *J. Agric. Food Chem.* 40: 540-544 (1992)
- Clark AH, Ross-Murphy SB. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. *Adv. Polymer Sci.* 83: 57-192 (1987)
- Normand V, Muller S, Ravey JC, Parker A. Gelation kinetics of gelation: a master curve and network modeling. *Macromolecules* 33: 1063-1071 (2000)
- Wu J, Chiu SC, Rearece EM, Kwei TK. Effects of phenolic compounds on gelation behavior of gelatin gels. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 39: 224-231 (2000)
- Bigi A, Panzavolta S, Roveri N. Hydroxyapatite-gelatin films: a structural and mechanical characterization. *Biomaterials* 19: 739-744 (1998)
- Bigi A, Bracci B, Cojazzi G, Panzavolta S, Roveri N. Drawn gelatin films with improved mechanical properties. *Biomaterials* 19: 2335-2340 (1998)
- Sobral PJA, Menegalli FC, Hubinger MD, Roques MA. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids* 15: 423-432 (2001)
- Sakurai K, Maegawa T, Takahashi T. Glass transition temperature

- of chitosan and miscibility of chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone) blends. *Polymer* 41: 7051-7056 (2000)
22. Park JS, Park JW, Ruckenstein E. Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels. *Polymer* 42: 4271-4280 (2001)
23. Yoo SM, Park JS, Chung HY, Shim JY, Kim BH, Park JW. Effect of grape seed extract on methylcellulose film characteristics. *Food Engin. Prog.* 7: 242-247 (2003)
24. Sato H, Tsuge S, Ohtani H, Aoi K, Takasu A, Okada M. Characterization of chitin based polymer hybrids by temperature-programmed analytical pyrolysis techniques. 1. Chitin graft poly(2-methyl-2-oxazoline)/poly(vinyl chloride) blends. *Macromolecules* 30: 4030-4037(1997)
25. Park JS, Shin KH. Studies on the miscibility of methylcellulose/chitosan blends by thermogravimetric analysis and thermodynamic mechanical analysis. *J. Korea Soc. Packaging Sci. Tech.* 8: 18-26 (2002)
26. Arvanitoyannis I, Kolokuris I, Nakayama A, Yamamoto N, Aiba SI. Physico-chemical studies of chitosan-poly(vinyl alcohol) blends plasticized with sorbitol and sucrose. *Carbohydr. Polym.* 34: 9-19 (1997)
27. Kaymin IF, Ozolinya GA, Plisko YA. Investigation of temperature transitions of chitosan. *Polym. Sci. USSR.* 22: 171-177 (1980)
28. Pizzoli M, Ceccorulli G, Scandola M. Molecular motions of chitosan in the solid state. *Carbohydr. Res.* 222: 205-213 (1991)
29. Montes H, Mazeau K, Cavaille JY. Secondary mechanical relaxations in amorphous cellulose. *Macromolecules* 30: 6977-6984 (1997)
30. Kim SS, Kim SJ, Moon YD, Lee YM. Thermal characteristics of chitin and hydroxypropyl chitin. *Polymer* 35: 3212-3216 (1994)
31. Park JS, Park JW, Ruckenstein E. A dynamic mechanical and thermal analysis of unplasticized and plasticized poly(vinyl alcohol)/methylcellulose blends. *J. Polymer Sci.* 80: 1825-1834 (2001)

---

(2005년 2월 5일 접수; 2005년 6월 9일 채택)