

키토산/젤라틴 블랜드 폴리머를 이용한 생분해성 필름의 대량생산 시스템에 관한 기초 연구

김병호 · 박장우** · 우문제

광동제약(주) 중앙연구소

*국립한경대학교 식품생물공학과 및 식품생물산업연구소

Studies on the Mass-production System for Making Biodegradable Film Based on Chitosan/gelatin Blend

Byung Ho Kim, Jang Woo Park** and Moon Jea Woo

Kwang Dong Pharmaceutical Co., Ltd. R&D Center

*Department of Food and Biotechnology, and Food and Bio-industrial Research Center, Hankyong National University

Abstract To mass-product useful biopolymer films, chitosan/gelatin blend films were prepared by solution casting method. Effect of mixing ratio, tensile strength(TS), elongation(ΔE) at break, total color difference(E), water vapor permeability(WVP) and oxygen permeability(OP) on chitosan/gelatin blend films properties were investigated. TS, ΔE , E, WVP and OP values of chitosan/gelatin blend films were 43.43-38.30 MPa, 9.02-15.09%, 1.28-3.81, 0.8420-0.9673 ng·m/m²·s·Pa and 1.5472×10^{-7} - 1.5424×10^{-7} mL· μ m/m²·s·Pa, respectively. TS of the blend films decreased, while E and E of the blend films increased with increasing chitosan content. WVP and OP of the blend films did not show any significant relationship with mixing ratio and thickness of the blend films. OP of the blend films were lower than those of low density polyethylene and oriented polypropylene.

Key words Chitosan, Gelatin, Biopolymer, Physical properties, Mass-product

서 론

고분자 블랜드는 다양한 응용을 위해 새로운 특성을 갖는 고분자 재료를 만드는 효과적인 방법이다. 특히 기계적 성 및 가공성이 우수한 젤라틴 천연고분자와 기능성이 뛰어난 키토산 천연고분자를 이용하여 블랜드 시키면 기능성이 우수한 고분자재료를 용이하게 만들 수 있다^(1,4).

키토산(poly- β -1,4-N-D-glucosamine)은 키틴을 탈아세틸화 시킨 것으로 키틴은 N-acetyl-D-glucosamine이 β -^(1,4) 결합한 다당류로 게, 새우 등의 갑각류의 껍질이나 곤충류의 표피, 버섯, 균류의 세포벽 등에 널리 분포되어 있는 천연고분자 물질이다⁽⁵⁾. 키토산에 대한 연구는 식품분야, 의용재료, 약품 원료, 산업폐수 처리용 응집제, 섬유제조, 화장품 소재 등 각 분야에서의 연구가 활발히 진행되고 있다⁽⁶⁾.

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 가소제의 농도에 따른 키토산 필름의 특성을 조사하였다. 이외에도 키토산 필름의 물성을 개선하기 위해 키토산을 다른 고분자와 함께 혼합하여 복합필름을 제조한 시도도 있었다. Lazaridou 등⁽⁹⁾은 chitosan과 starch, chitosan과 pullulan 혼합 필름의 thermophysical 특성을 조사하였으며, Arvanitoyannis 등⁽¹⁰⁾은 chitosan과 gelatin 가식성 필름의 기계적 및 투과 특성에 대하여 연구하였다. Begin 등⁽¹¹⁾은 HCl과 formate에 녹여서 제조한 키토산 필름의 생분해성 포장이나 항균제를 포함하는 필름 제조용으로의 사용 가능성을 제시하였으며, Hoagland 등⁽¹²⁾은 chitosan/pectin 적층 필름을 개발하였고, Wong 등⁽¹³⁾은 chitosan/lipid 필름을 개발하였다.

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^(14,15). 젤라틴은 비교적 낮

†Corresponding Author : Jang Woo Park
Dept of Food and Biotechnology, Hankyong National University
67, Sukjung-dong, Ansong-si, Kyonggi-do 456-749, Korea
E-mail : <jangwoo_park@hotmail.com>

은 온도와 농도에서도 점성을 부여하며⁽¹⁶⁾, 냉각될 때 젤라틴 용액은 선명하고 탄력성 있는 열가역적 겔(thermo-reversible gel)을 형성하기 시작한다⁽¹⁷⁾. 이러한 과정을 젤라틴의 겔화(gelation)라고 하며, 일반적으로 젤라틴의 겔화는 온도, pH, 회분함량, 제조방법 및 농도 등에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려졌다⁽¹⁸⁾. Bigi 등⁽¹⁹⁾은 젤라틴과 hydroxyapatite 혼합필름의 구조와 기계적인 특성에 대하여 연구하였고, 또한 Bigi 등⁽²⁰⁾은 glutaraldehyde로 가교결합시켜 젤라틴 필름의 기계적인 특성을 향상시키고, 그 필름의 열적성질을 연구하였다. Sobral 등⁽²¹⁾은 sorbitol의 작용에 따라 bovine hide와 pigskin 젤라틴 가식성 필름에 있어 수분 투과도, 기계적 및 열적 특성에 관하여 연구하였다.

여기에서 기능성이 우수한 키토산은 대량생산시 단독으로는 사용이 불가능하다는 열성형 단점을 지니고 있기 때문에 현재까지 키토산의 여러 기능들을 이용한 필름제조는 실험실적인 방법(casting method)을 탈피하지 못하고 있다. 하지만, 생고분자 원료인 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 대량생산할 수 있는 가능성이 많을 것으로 판단하였다. 저자는 키토산과 젤라틴을 이용하여 일정한 비율로 블렌드 시켜 혼합 용액의 항균활성 효과⁽²²⁾, 단일 또는 복합 필름의 물리적인 특성⁽²³⁾, 그리고 블렌드 시켰을 때 열적 분석을 이용하여 천연고분자들의 상용성⁽²⁴⁾을 평가하였다. 본 연구에서는 생분해성 필름의 대량생산 시스템의 기초연구로 키토산과 젤라틴을 이용하여 일정한 비율로 혼합레진(blend resin) 제조하고, 그 레진을 열 압축기(heat press)로 혼합필름을 제조하였다. 또한 제조된 혼합필름의 기계적(인장강도 및 신장률), 외적(색도) 및 투과(수분 및 산소투과도) 특성에 있어 혼합비율이 미치는 효과에 대하여 조사하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 실험에 사용한 키토산(average molecular weight 100 KDa, degree of deacetylation 99%)은 경기도 시흥시에 소재한 (주)삼성 키토피아(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 Co.(Japan)에서 구입하였고, 물은 증류수(distilled water)를 사용하였다.

2. 혼합레진 제조

키토산은 젤라틴과 달리 증류수에서는 용해성이 좋지 않기 때문에 2%(v/v) acetic acid를 용매로 사용하였다. 먼저

Table 1. Mixing ratio of chitosan/gelatin film

Sample No.	5%(w/w) Chitosan solution concentration (%)	10%(w/w) Gelatin solution concentration (%)
1	5	95
2	10	90
3	15	85
4	20	80
5	25	75

키토산 및 젤라틴의 최종농도가 각각 5%(w/w) 및 10%(w/w) 되도록 칭량하여 가소제인 glycerol(용질 함량의 30%)을 가한 후 각각의 용매를 채우고, 용액들을 hot plate stirrer에서 80~90°C로 가열교반 시켜 5%(w/w) 키토산 및 10%(w/w) 젤라틴 용액을 제조하였다. 혼합레진을 제조하기 위해 이미 제조된 각각의 5%(w/w) 키토산 및 10%(w/w) 젤라틴 용액을 Table 1과 같은 혼합비율에 따라 혼합레진을 조제하였다. 즉, 혼합비율로 조절된 각각의 혼합용액들은 균질기를 이용하여 6,000 rpm에서 2분간 중합반응 시킨 후 hot plate stirrer에서 80-90°C로 재가열 교반시켜 혼합레진 용액을 제조한 다음, 이 혼합레진 용액 300 mL을 수평한 teflon glass plate(22 cm × 22 cm)에 기포가 생기지 않도록 casting한 후 상온에서 약 72시간 동안 건조 시켰다. 건조된 레진을 teflon glass plate로부터 떼어내어 약 7mm(가로가섭(E))의 크기로 자른 것을 혼합레진으로 사용하였다.

3. 혼합필름 제조

혼합레진을 이용하여 혼합필름을 제조하기 위해 열 압축기(heat press)를 이용하였다. 열 압축기(heat press)의 온도를 45°C로 한 후, 두개의 teflon plate(15 cm × 15 cm) 사이에 4 g의 혼합레진을 일정한 간격으로 넣은 후 열 압축기(heat press)를 이용하여 50 MPa의 압력으로 압축하여 혼합필름을 제조하였다. 제조된 혼합필름을 상온에서 약 48시간 동안 건조시켰다. 건조된 필름을 teflon plate로부터 떼어내어 시료로 사용하였다. 또한 모든 혼합필름 시료는 실험전에 25°C, 50% RH로 조절된 항온항습기(SE-96HP, Sang Woo Scientific Co., Korea)에서 48시간 이상 수분함량을 조절시킨 후 실험에 사용하였다(Fig. 1).

4. 두께 측정

혼합레진으로부터 제조된 혼합필름의 두께는 0.001 mm의 정밀도를 지니는 hand-held micrometer(Tecklock Co., Japan)를 이용하여 측정하였다. 인장강도 및 신장률, 색도, 수분투과도 및 산소투과도 측정용 혼합필름의 중심부와 다른 주변부분을 측정하여 최대 및 최소값을 제외시키고, 나머지 값들을 이용하여 평균 및 표준편차 값으로 나타내었다.

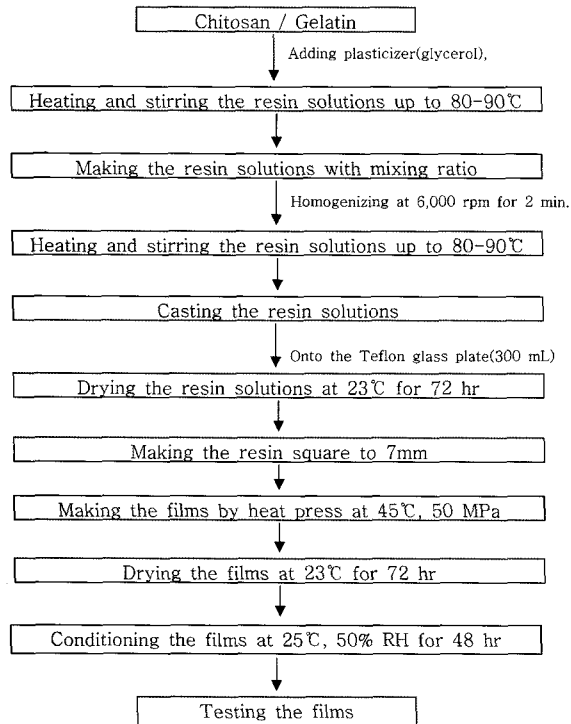


Fig. 1. Flow chart for the preparation of chitosan/gelatin film.

5. 기계적 특성 측정

전처리로 수분함량을 조절시킨 후 혼합필름(7 cm × 2.54 cm)을 ASTM D 822-97 표준시험법⁽²⁵⁾에 따라 Texture Analyzer (TA-HDi 500, Stable Micro System, England)을 이용하여 인장강도 및 신장률을 측정하였다. 이때 Texture Analyzer 측정조건에서 초기 grip간의 거리는 50 mm, crosshead 속도는 500 mm/min으로 조절하였다. 인장강도 및 신장률(Elongation)은 각각 다음 식 (1)과 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$TS(\text{MPa}) = \text{Maximum tensile force} / \text{Cross section area} \quad (1)$$

$$\text{Elongation}(\%) = (\Delta L / L) \times 100 \quad (2)$$

여기에서 maximum tensile force(N)는 혼합필름을 인장시켜 필름이 절단될 때까지의 작용한 가장 큰 힘을 말하며, cross section area는 혼합필름의 평균 단면적(average thickness × width, m²)을 의미한다. 또한 L은 Texture analyzer 초기 grip 사이의 거리(mm)이며, ΔL은 혼합필름이 절단될 때까지 움직인 grip간의 거리(mm)를 나타낸다.

6. 색도 측정

제조된 혼합필름(4 cm × 4 cm)의 색도는 색차계(COLOR-EYE 7000, Macbeth, USA)를 사용하여 Hunter scale에 의한 L(lightness, 명도), a(redness, 적색도) 및 b(yellowness, 황색도) 값을 측정하였다. 여기에서 L 값은 색의 밝기를 나

타내는 것으로 L=0(black)에서 L=100(white)을 나타내고, a값은 색의 초록과 적색도를 나타내는 것으로 a=-80(greenness)에서 a=100(redness)을 나타낸다. 그리고 b 값은 청색과 황색도를 나타내는 것으로 b=-80(blueness)에서 b=70(yellowness)을 나타낸다. 색도 측정은 필름 시료를 색좌표 값이 L=95.91, a=0.00 및 b=2.27인 표준 백색판(Calibration plate) 위에 놓고, 혼합비율이 동일한 필름 3 종류를 각 3회씩 측정하여 평균 및 표준편차 값으로 표시하였다. 이들 Hunter L, a 및 b 값으로부터 표준 백색판과의 총색차(Total Color Difference; E)와 황색지표(Yellowness Index; YI)를 다음의 식 (3)과 (4)에 의하여 계산하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(L_{\text{film}} - L_{\text{standard}})^2 + (a_{\text{film}} - a_{\text{standard}})^2 + (b_{\text{film}} - b_{\text{standard}})^2} \quad (3)$$

$$YI = 142.86 \times b/L \quad (4)$$

7. 수분투과도 측정

혼합필름(7 cm × 7 cm)의 수분투과도는 ASTM E 96-95 표준시험법⁽²⁶⁾에 따라 Cup Method를 이용하여 측정하였다. 이때 cup은 공기의 누출을 방지하기 위해 고무 O-ring을 장착시켰으며, 내경이 4.6 cm, 깊이가 2.1 cm인 polymethyl methacrylate(Piedmont plastic, Inc., Geenville, SC) 재질이다. cup 내부에 증류수를 넣고, 이를 혼합필름으로 덮은 후 용기의 직경과 같은 직경을 가진 뚜껑으로 덮고, 대칭으로 놓여 있는 4개의 나사를 조여 용기내의 수증기가 직경 4.6 cm의 원형 필름층을 통해서만 외부로 이동하도록 하였다. 이를 상대습도가 50%로 조절된 25°C의 항온항습기에 방치하면서, 14시간 동안 매 2시간 간격으로 cup의 무게 감소를 0.0001 g 단위까지 측정하였다. 시간에 따른 cup의 무게 감소의 관계로부터 cup의 시간에 따른 무게 감소율을 구하였다. 수증기 투과율(water vapor transmission rate, WVTR)은 식 (5)과 같이 cup의 시간에 따른 무게 감소율을 필름의 면적으로 나누어 구하였으며, 이 수증기 투과율로부터 다음 식 (6)를 이용하여 수분투과도(water vapor permeability, WVP)를 구하였다.

$$\text{WVTR} = \text{Slope} / \text{Film area} \quad (5)$$

$$\text{WVP} = \text{WVTR} / (L/P) \quad (6)$$

이때, 식 (5)에서의 WVTR은 수증기 투과율(g/m²·24hr), slope는 시간에 따른 cup의 무게 감소율(g/24hr), film area는 수분 이동이 일어나고 있는 필름의 넓이(m²)를 말하며, 식 (6)에서의 WVP는 필름의 투과계수(ng·m/m²·s·Pa), L은 필름의 평균 두께(μm), ΔP는 필름을 사이에 둔 cup 내부와 외부의 수증기 부분압의 차이(Pa)이다. 필름의 수분투과도 측정은 각 조건에서 3회 반복실험을 실시하여 평균

및 표준편차 값으로 나타내었다. 또한, 필름하부의 수증기 압을 필름의 하부와 증류수의 표면사이에 있는 공기의 저항에 의한 영향을 McHugh 등⁽²⁷⁾과 Gennadios 등⁽²⁸⁾의 방법에 따라 보정하여 이를 수분투과도의 보정값(water vapor permeability by correction method, WVPC)으로 하였다.

8. 산소투과도 측정

산소투과도는 OX-Tran 100A(Mocon Inc. Minneapolis, MN, USA)을 사용하여 ASTM D 3985-81 표준시험법⁽²⁹⁾으로 측정하였다. 시료(5 cm × 5 cm)를 1장의 aluminum foil mask(5 cm² uncovered area) 사이에 접착시키고, 이를 testing cell에 넣어 산소투과도를 측정하였다. Aluminum foil mask는 기계적인 지지체이며, 시료에 보다 일정한 투과 면적을 유지하는데 도움이 된다. 측정온도는 25°C로 고정시키고, 시료가 장착된 후에 일단 혼합가스(98% N₂ + 2% H₂)로 측정 cell 내부 양면을 16시간 정도 분사하며, 이후 산소를 상층부에 주입시키면 시료를 통과한 산소는 산소농도 측정 센서에 의해 측정된다. 투과 cell 상층부에 노출된 산소의 유량은 15 cc/min이며, 혼합가스의 유량은 10 cc/min으로 고정하였다. 산소투과도의 측정은 1시간 동안에 1% 이하로 측정이 변화되지 않을 때의 값을 측정하였다. 이때 필름을 사이에 둔 산소의 부분압력을 1기압으로 가정하였다.

9. 통계적 분석

혼합필름의 인장강도, 신장률, 색도, 수분 및 산소투과도 측정값들은 평균값과 표준편차로 나타내었고, 각 실험 평균값의 유의적인 차이 검정은 SAS(Statistical Analysis System) 통계 package⁽³⁰⁾를 이용하여 Duncan's Multiple Range Test로 검증하였다.

결과 및 고찰

1. 기계적 특성

고분자 필름의 품질을 결정하는 요소 중에서 기계적인 특성은 대단히 중요하다. 대부분의 필름은 연포장으로 사용될 때 인장응력을 가장 많이 받기 때문에 동일한 두께 및 기능에서 인장강도가 높은 것이 기계적인 성능측면에서 고려할 때 유리하다고 할 수 있다. Table 2는 혼합비율에 따른 키토산/젤라틴 혼합필름의 인장강도 및 신장률 측정값을 나타낸 것이다. 키토산의 농도가 증가함에 따라 인장강도는 43.43 MPa에서 38.30 MPa로 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었고, 신장률은 9.02%에서 15.09%로 인장강도 결과와는 다르게 증가되었다. 일반적으로 필름의 인장강도와 신장률 사이에는 반비례 관계가 있는데, 이는 본 실험의 결과와 일치하였다. 고분자의 콜로이드 용액은 겔을 형성한 후

Table 2. Effect of mixing ratio on tensile strength and elongation at break point of chitosan/gelatin film

Sample ¹⁾ No.	Thickness (mm)	Tensile strength ²⁾ (MPa)	Elongation (%)
1	7.65 ± 2.54	43.43 ± 19.17 ^a	9.02 ± 3.60 ^b
2	6.68 ± 2.06	42.90 ± 8.76 ^a	10.53 ± 6.51 ^{ab}
3	18.45 ± 6.27	40.30 ± 2.46 ^a	14.34 ± 2.78 ^{ab}
4	6.93 ± 2.35	40.18 ± 10.56 ^a	14.76 ± 1.22 ^{ab}
5	26.8 ± 8.13	38.30 ± 9.16 ^a	15.09 ± 4.03 ^a

¹⁾ Notation of blends of chitosan/gelatin are following. 1(5/95), 2(10/90), 3(15/85), 4(20/80), 5(25/75).

²⁾ Mean ± Standard deviation(n = 5).

^{a-ab)} Means with the different letter in same column are significantly different(p < 0.05) by Duncan's multiple test.

일정한 온도 및 습도 조건하에서 건조시키면 필름이 형성된다. 젤라틴은 대부분의 단백질과는 달리 온도가 증가됨에 따라 겔(gel) 상태로 변화되는 생고분자 물질로 겔화(gelation) 과정을 살펴보면, 가열 용액내에서 불규칙한 coil 형태로 용해되어 있는 젤라틴은 냉각됨에 따라 3중 나선구조(triple helix structure)로 되돌아 가려는 3개의 polypeptide 사슬로부터 형성된 작은 영역들이 가교결합(cross-linking)을 통해 접합지역(cross-linking site)을 형성하므로, 최종적으로 3차원의 네트워크(network)를 형성하는 것으로 보고되었다^(31,32). 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 높은 인장강도를 갖는 것이다. 따라서 키토산의 농도가 증가할수록 키토산/젤라틴 혼합 필름의 인장강도가 감소되는 경향을 나타내었다고 판단된다. 또한 본 연구에서 사용한 가소제인 glycerol이 첨가되면서 키토산과 젤라틴 사이에 일부 결합하여 인장강도는 저하시키지만, glycerol 원료 자체의 물성 때문에 혼합필름의 신장률은 증가되었다고 판단된다.

2. 색도

혼합비율에 따른 혼합필름의 Hunter L(lightness), a(redness), b(yellowness), ΔE(total color differences) 그리고 YI (yellow index) 값들을 Table 3에 나타내었다. L 값의 경우 키토산 함량이 증가할수록 혼합필름의 L 값은 감소되었고, b 값은 키토산 함량 15%를 제외하고는 L 값에 반비례로 증가되었다. 또한, 키토산의 함량이 증가함에 따라 제조된 혼합필름의 ΔE 및 YI 값들은 키토산 함량 15%를 제외하고는 보다 높은 값들로 측정되었다. 혼합필름의 YI 값은 황색도 값이 가장 높은 Sample No. 5 필름의 YI가 7.65로 가장 높았으며, 높은 명도(95.38)와 낮은 황색도(2.61)를 나타낸 Sample No. 1 혼합필름의 YI가

Table 3. Color spectrophotometer values of mixing ratio on Hunter values(L, a and b), total color differences(E) and yellow index(YI) of chitosan/gelatin film

Sample ¹⁾ No.	Thickness (μm)	L ²⁾	a	b	ΔE	YI
1	10.58 ± 8.02	95.38 ± 001 ^a	0.24 ± 0.01 ^c	2.61 ± 0.01 ^c	1.28 ± 0.01 ^c	3.90 ± 0.01 ^c
2	16.88 ± 4.01	95.22 ± 0.12 ^{ab}	0.28 ± 0.02 ^{bc}	3.05 ± 0.11 ^{bc}	1.72 ± 0.15 ^{bc}	4.58 ± 0.16 ^{bc}
3	25.38 ± 11.29	95.20 ± 0.01 ^{ab}	0.29 ± 0.02 ^{bc}	2.91 ± 0.08 ^c	1.61 ± 0.07 ^{bc}	4.36 ± 0.12 ^c
4	12.54 ± 9.56	95.12 ± 0.21 ^b	0.35 ± 0.09 ^b	3.52 ± 0.59 ^b	2.19 ± 0.62 ^b	5.29 ± 0.89 ^b
5	61.25 ± 10.28	94.64 ± 0.02 ^c	0.66 ± 0.03 ^a	5.07 ± 0.26 ^a	3.81 ± 0.24 ^a	7.65 ± 0.39 ^a

¹⁾ Notation of blends of chitosan/gelatin are following. 1(5/95), 2(10/90), 3(15/85), 4(20/80), 5(25/75).

²⁾ Mean ± Standard deviation(n = 9).

^{a-c)} Means with the different letter in same column are significantly different(p < 0.05) by Duncan's multiple test.

3.90으로 가장 낮았다. 이러한 키토산/젤라틴 혼합필름의 색깔 차이는 Hunter L, b 값들의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 혼합필름의 색깔을 육안으로 직접 관찰하여도 키토산의 양이 증가할수록 투명한 필름에서 점차적으로 짙은 노랑색의 혼합필름으로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 키토산 용액 제조시 키토산을 묽은 초산용액에 용해시켜 키토산의 -NH₂기가 산성염 상태로 변화되는 단계이기 때문에 가수분해시간이 증가함에 따라 황색도가 증가한다고 생각된다.

3. 수분 투과도

혼합 비율에 따라 제조된 키토산/젤라틴 혼합필름의 수분투과도는 Fig. 2에서와 같이 0.9673 ng·m/m²·s·Pa에서 0.8420 ng·m/m²·s·Pa로 측정되었다. 키토산과 젤라틴의 혼합 비율 25 : 75인 Sample No. 5의 수분투과도(0.8420 ng·m/m²·s·Pa)가 가장 낮았으며, 혼합 비율 20 : 80인 Sample No. 4의 수분투과도(1.0295 ng·m/m²·s·Pa)

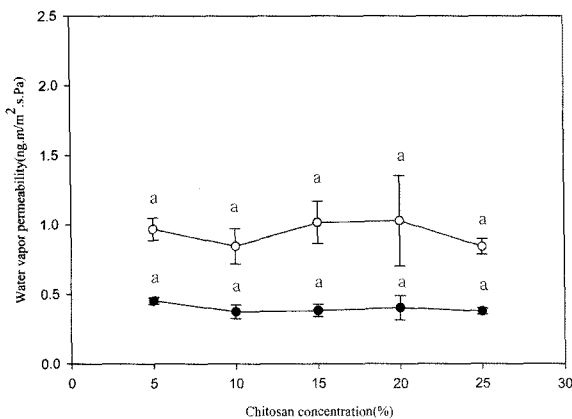


Fig. 2. Effect of mixing ratio on water vapor permeability of chitosan/gelatin film.

○-○ : Corrected water vapor permeability value(Correction Method), ●-● : Measured water vapor permeability value (ASTM Method)

^{a)} Means with the different letter in same column are significantly different(p < 0.05) by Duncan's multiple test.

가 가장 높았다. 하지만, Duncan의 다중비교 분석결과로 키토산의 농도가 증가함에 따라 혼합필름의 수분투과도는 유의적인(P < 0.05) 차이를 나타내지 않았으므로, 키토산/젤라틴 혼합필름의 수분투과도에 있어 혼합 비율이 미치는 영향은 거의 없는 것으로 판단된다. 생고분자 필름의 투과도에 미치는 대표적인 요인으로는 생고분자 원료의 분자량, 필름용액 제조에 필요한 적정한 용매 그리고 첨가되는 가소제의 종류 및 농도 등으로 구분할 수 있다. 단백질과 같은 친수성 고분자 필름은 가소제가 첨가되는 양이 증가함에 따라 무정형 부분의 고분자 사슬의 밀집된 정도가 약해져 수분투과도는 증가하는 것으로 보고되었는데⁽³³⁾, 키토산/젤라틴 혼합필름에 첨가된 가소제(glycerol)의 양은 혼합 비율별로 모두 동일하였기 때문에 혼합필름의 수분투과도에 미치는 영향을 미치지 못한 것으로 판단된다. 불용성 키토산과 수용성 젤라틴을 이용하여 제조한 키토산/젤라틴 혼합필름에서 키토산이 묽은 초산용액에 용해되어 친수성인 염의 형태로 전환되어 젤라틴과 더불어 전체적으로 혼합필름은 친수성 고분자 필름의 성질을 나타내는 것으로 사료된다. Banker 등⁽³⁴⁾은 친유성 고분자 필름의 수분투과도는 두께의 변화와는 관계없이 일정하였지만, 친수성 고분자 필름의 수분투과도는 필름의 두께와 직선적인 비례관계에 있으며, 이는 흡습으로 인해 팽윤된 필름내 무정형 부분을 통해 필름 내부에서의 수분확산이 친수성기와 물 분자의 친화력에 의해서 빠른 속도로 일어나기 때문인 것으로 보고하였다. 하지만, 키토산/젤라틴 혼합필름은 혼합 비율별 두께가 37.94 μm에서 52.48 μm의 범위로 두께에 따른 수분투과도의 영향은 없는 것으로 측정되었다. 또한, Park 등⁽³⁵⁾은 키토산 필름의 수분투과도는 용매에 의하여 영향을 받고, 또한 가소제의 농도가 증가할수록 수분투과도가 증가한다고 보고하였는데, 본 연구에서 키토산/젤라틴 혼합필름의 혼합 비율 및 두께는 수분투과도에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

4. 산소투과도

키토산/젤라틴 혼합필름의 산소투과도는 혼합비율에 따라

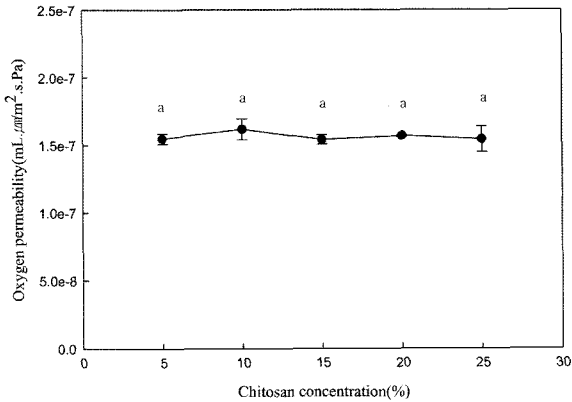


Fig. 3. Effect of mixing ratio on the oxygen permeability of chitosan/gelatin film.

a) Means with the different letter in same column are significantly different ($p < 0.05$) by Duncan's multiple test.

Fig. 3과 같이 $1.5472 \times 10^{-7} \text{ mL} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 에서 $1.5424 \times 10^{-7} \text{ mL} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 나타났다. 키토산과 젤라틴의 혼합 비율 15:85인 혼합필름의 산소투과도($1.5397 \times 10^{-7} \text{ mL} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)가 가장 낮았으며, 혼합 비율 10:90의 산소투과도($1.6173 \times 10^{-7} \text{ mL} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)가 가장 높았다. 일반적으로 고분자 필름의 투과도는 고분자의 밀도, 분자량, 결정도, 가소제의 종류 및 양, 습도, 필름의 두께 등에 따라 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 상업 및 공업포장 재료로서 사용되기 위한 생고분자 필름은 포장 내용물을 보호하기 위하여 외부의 습기 및 산소를 차단하는 효과가 있어야 한다. Fellows⁽³⁶⁾는 25°C, 45% RH에서 두께가 0.025~0.200 mm인 LDPE(low density polyethylene) 필름의 산소투과도가 $8,000 \text{ mL}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 이며, 25°C, 45% RH에서 두께 0.020~0.030 mm OPP(oriented polypropylene) 필름의 산소투과도는 $1,600 \sim 2,000 \text{ mL}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 라고 보고하였다. 이는 본 실험에서의 결과가 범용 필름인 LDPE와 OPP 필름의 산소투과도 보다 월등히 낮은 산소투과 특성을 나타내므로 내투기성이 필요한 식품포장에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

요 약

유용한 생분해성 필름의 대량생산 시스템에 관한 기초 연구로 키토산과 젤라틴을 이용하여 solution casting 방법으로 비율에 따라 혼합레진을 제조한 후 이를 열 압축기(heat press)로 혼합필름을 제조하였다. 또한, 키토산/젤라틴 혼합필름의 인장강도, 신장률, 색도, 수분 및 산소투과도와 같은 물리적인 특성에 있어 혼합비율이 미치는 효과에 대하여 조사하였다. 혼합비율로 제조된 키토산/젤라틴 혼합필름의 인장강도는 43.43 MPa에서 38.30 MPa로 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었고, 신장률은 9.02%에서 15.09%로 인장강

도 결과와는 다르게 증가되는 경향을 보였다. 필름의 외관을 결정하는 중요한 특성인 색도측정 결과, L값의 경우 키토산 함량이 증가할수록 혼합필름의 L값은 감소되었고, b값은 L 값에 반비례로 증가되었다. 또한, 키토산의 함량이 증가함에 따라 제조된 혼합필름의 ΔE 및 YI 값들은 키토산 함량 15%를 제외하고는 보다 높은 값들로 측정되었다. 수분투과도는 $0.9673 \text{ mL} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 에서 $0.8420 \text{ mL} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 측정되었고, 산소투과도는 혼합비율에 따라 $1.5472 \times 10^{-7} \text{ mL} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 에서 $1.5424 \times 10^{-7} \text{ mL} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 측정되었다. Duncan의 다중비교 분석결과로 키토산의 농도가 증가함에 따라 혼합필름의 수분 및 산소투과도는 유의적인($P < 0.05$) 차이를 나타내지 않았다.

참고문헌

1. Krochta, J.M., Mulder-Johnson, C.D. 1997. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technol.* 51(2): 61-74.
2. Park, J.S., Park, J.W., Kim, B.H. 2005. Thermomechanical characteristics of poly(vinyl alcohol)/chitosan films and its blend hydrogels. *Polymer(korea)* 29(2): 183-189.
3. Park, J.S., Park, J.W., Ruckenstein, E. 2001. Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels. *Polymer* 42: 4271-4280.
4. Yoo, S.M., Park, J.S., Chung, H.Y., Shim, J.Y., Kim, B.H., Park, J.W. 2003. Effect of grape seed extract on methylcellulose film characteristics. *Food Engineering Progress* 7(4): 242-247.
5. Kim, D.H., Lee, C., Kim, K.O., Lee, Y.C. 1999. Physico-chemical and sensory properties of water soluble chitosan. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 83-90.
6. Cho, J.M., Park, S.K., Lee, Y.S., Rhee, C.O. 2003. Effect of soy protein isolate and calcium chloride on the properties of water soluble chitosan film. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* 46(2): 113-116.
7. Kienzle-Sterzer, C.A., Rodriguez-Sanchez, D., Rha, C. 1982. Mechanical properties of chitosan films: Effect of solvent acids. *Makromol. Chem.* 183: 1353-1359.
8. Caner, C., Vergano, P.J., Wiles, J.L. 1998. Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer, and storage. *J. Food Sci.* 63(6): 1049-1053.
9. Lazaridou, A., Biliaderis, C.G. 2002. Thermophysical properties of chitosan, chitosan-starch and chitosan-pullulan films near the glass transition. *Carbohydrate Polymers* 48: 179-190.
10. Arvanitoyannis, I.S., Nakayama, A., Aiba, S. 1998. Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate Polymers* 37: 371-382.
11. Begin, A., Calsteren, M.R. 1999. Antimicrobial films produced from chitosan. *Int. J. Biol. Macromol.*, 26: 63-67.
12. Hoagland, P.D., Parris, N. 1996. Chitosan/pectin laminated films. *J. Agric. Food Chem.* 44: 1915-1919.
13. Wong, D.W.S., Gastineau, F.A., Gregordki, K.S., Tillin, S.J.,

- Pavlat, A.E. 1992. Chitodan-lipid films: Microstructure and surface energy. *J. Agric. Food Chem.* 40: 540-544.
14. Ledward, D.A. 2000. Gelatin. pp.67-86. In: Handbook of Hydrocolloid. Phillips, P.O. AND Williams, P.A.(eds.). CRC Press, USA.
 15. Clark, A.H., Ross-Murphy, S.B. 1987. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. *Adv. Polymer Sci.* 83: 57-192.
 16. Oakenfull, D., Pearce, J., Burley, W. 1997. Protein gelation. pp.111-142. In: Food Proteins and Their Applicatins. Da, pd.aram, S.and Paraf, A.(eds). Marcel Dekker. USA.
 17. Normand, V., Muller, S., Ravey, J.C., Parker, A. 2000. Gelation kinetics of gelation: a master curve and network modeling. *Macromolecules.* 33: 1063-1071.
 18. Wu, J., Chiu, S.C., Rearce, E.M., Kwei, T.K. 2000. Effects of phenolic compounds on gelation behavior of gelatin gels. *J. Polym. SCI. Part A: Polym. Chem.* 39: 224-231.
 19. Bigi, A., Panzavolta, S., Roveri, N. 1998. Hydroxyapatite-gelatin films: a structural and mechanical characterization. *Biomaterials* 19: 739-744.
 20. Bigi, A., Bracci, B., Cojazzi, G., Panzavolta, S., Roveri, N. 1998. Drawn gelatin films with improved mechanical properties. *Biomaterials* 19: 2335-2340.
 21. Sobral, P.J.A., Menegalli, F.C., Hubinger, M.D., Roques, M.A. 2001. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids* 15: 423-432.
 22. Kim, B.H., Park, J.W., Hong, J.H. 2005. Study on the effect of blending ratios on the antibacterial activities of chitosan/gelatin blend solution. *Korean J. Food Sci. Technol.* 37(3): 405-411.
 23. Kim, B.H., Park, J.W. 2005. Studies on the physical and thermal properties of the chitosan/gelatin blend. *Korean J. Food Sci. Technol.* 37(1): 30-37.
 24. Kim, B.H., Park, J.W., Hong, J.H. 2005. Studies on the thermomechanical characteristics of the blend films of chitosan/gelatin. *Korean J. Food Sci. Technol.* 37(4): 567-573.
 25. ASTM. 1999. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting (D 882-97). Vol. 8.01, pp. 163-171. In: Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA.
 26. ASTM. 1995. Standard test methods for water vapor transmission of materials (E 96-95). Vol. 4.06, pp.697-704. In: Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA.
 27. McHugh, T.H., Avena-Bustillos, R., Krochta, J.M. 1993. Hydrophilic edible films: Modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *J. Food Sci.* 58: 899-903.
 28. Gennadios, A., Weller, C.L., Gooding, C.H. 1994. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *J. Food Engr.* 2: 395-409.
 29. ASTM. 1991. Standard methods for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor (D3985-81). In: Annual Book of ASTM Standard. American Society for Testing and Materials, PA, USA.
 30. SAS Institute, Inc. 1990. SAS User's Guide. Statistical Analysis Systems Institute, Cary, NC, USA.
 31. Ross-Murphy, S.B. 1992. Structure and rheology of gelatin gels. *Polymer* 33(12): 2622-2627.
 32. Gilenan, P.M., Ross-Murphy, S.B. 2000. Rheology characterization of gelatins from mammalian and marine sources. *Food Hydrocolloids* 14: 191-195.
 33. Cho, S.Y., Park, J.W., Rhee, C. 1998. Edible films from protein concentrates of rice wine meal. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30(5): 1097-1106.
 34. Banker, G.S., Gore, A.Y., Swarbrick, J. 1966. Water vapor transmission properties of free polyver films. *J. Pharm. Pharmac.* 18: 457-466.
 35. Park, H.J., Park, J.W., Song, J.J., Kang, S.K., Vergano, P.J., Testin, R.F. 1997. Tensile Strength, Elongation and Water Vapor Permeability of Chitosan Based Biopolymer Film. *J. Chitin Chitosan* 2(3): 135-141.
 36. Fellows, P. 1988. Food Processing Technology Principles and Practice. pp.432-433. Ellis Horwood Ltd. Chichester, England.