

## Chitosan 첨가가 Poly(3-hydroxybutyric acid) 필름의 물리적 특성 및 결정구조에 미치는 영향

구진경 · 김미라<sup>†</sup>

경북대학교 식품영양학과

## Effects of Chitosan Addition on Physical Properties and Crystallization of Poly(3-hydroxybutyric acid) Film

Jin-Kyung Gu and Meera Kim<sup>†</sup>

Dept. of Food Science and Nutrition, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

### Abstract

Blend films of poly(3-hydroxybutyric acid) (PHB) with chitosan were prepared, and their physical properties and crystallization were investigated. The degree of crystallinity of PHB/chitosan films by X-ray diffraction decreased with increasing chitosan concentration. In the fourier-transformed infrared spectra, carbonyl peak of PHB became lower with increasing the amount of chitosan. The addition of chitosan to PHB film decreased thermal stability and crystallinity of the blend films. The granular sizes of the films were reduced with the addition of chitosan to the film in the microstructural observation by a scanning electron microscope. Mechanical properties, including tensile strength and percent elongation, of the blend films increased with increasing chitosan ratio in the films. For color of the films, L and b values generally decreased with increasing chitosan ratio, but transparency of the films increased.

**Key words:** poly(3-hydroxybutyric acid), chitosan, physical properties, crystallization

### 서 론

석유화학 원료로부터 생산되어지는 합성 플라스틱은 가볍고 가격이 저렴하며 성형이 용이하여 특히 포장재 등 일회용으로 많이 사용되어 왔고 그 사용량은 해마다 증가하는 추세이다(1-3). 그러나 플라스틱은 사용된 후 폐기되었을 때에 쉽게 분해되지 않으므로 대량의 플라스틱 폐기물은 지구상에 계속 축적되어서 자연 생태계의 파손, 매립지의 고갈 등 환경오염을 야기하고 있다(4,5). 이러한 환경오염을 해결하기 위한 대책의 하나로서 분해성 플라스틱의 개발이 절실히 요구되어 전세계적으로 많은 연구가 이루어지고 있는데, 현재까지 여러 가지의 생분해성 고분자, 예를 들면 셀룰로오스, 키틴, 키토산 등의 천연고분자나 그 유도체들, 다당류나 폴리아미노산과 같은 발효생성물, 합성고분자의 화학적 변성물 등을 이용한 연구들이 수행되었다(2,5-7).

생분해성 플라스틱인 poly(3-hydroxybutyric acid)(PHB)는 미생물이 만들어내는 생고분자(biopolymer) 물질로서, D-3-hydroxybutyric acid가 1만개 이상 직선상으로 연결된 단일 중합체 형태인 천연 열가소성 polyester이다(8). PHB는 생분해성, 생접합성과 광학적 특성이 있고, 자연환경에서 분해

된다(7,9). PHB는 공기, 수분, 자외선에 대한 안정성과 인체 무독성, 생체조직과의 용화성 등의 특성을 가지고 있어 생체의학 분야에서 수술용 봉합사, 수술용 솜, 인공장기 등의 제조에 사용되고 있다(9,10). 식품분야에서는 PHB의 기체차단 효과 및 무독성을 이용하여 식품포장용 필름, 특수포장재 등의 제조에 이용하려는 연구가 진행 중이다(11,12). PHB는 생분해성 주형 플라스틱의 우수한 잠재력을 가지고 있지만 딱딱함(stiffness)과 부서러짐(brittleness) 특성은 실제 응용면에서 장애요인으로 작용한다(7). 더욱이 PHB는 hydroxyl기와 carboxyl기 이외의 다른 화학적 변형에 이용될 수 있는 기능기가 없어 사용에 제한이 되어 왔다(9).

한편 키토산은 키틴의 탈아세틸화(deacetylation)에 의하여 생산되는 탄수화물로서 2-amino-2-deoxy- $\beta$ -D-glucan이 5,000개 이상  $\beta$ -1,4 결합을 하고 있는 다당류이며(13,14), 생체적합성, 항미생물성, 생분해성, 금속이온흡착성 등의 가능성을 가지고 있기 때문에 섬유고분자산업, 의용분야, 폐수처리분야, 농업분야, 식품분야 등에서 활용되고 있는 물질이다(15-19). 그 중 식품분야에서는 식품 보존기간의 연장과 가식성 필름의 제조분야에서 크게 주목받고 있다(20,21). 특히 chitosan의 필름형성 능력은 합성 플라스틱과 비슷하고, 제

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: meerak@knu.ac.kr  
Phone: 82-53-950-6233, Fax: 82-53-950-6229

조된 필름은 식품산업에서 요구하는 생분해성과 낮은 산소 투과도를 동시에 만족시킨다는 점에서 매우 큰 장점을 지니고 있으나(13,15,22,23), 필름의 기계적 성질이 만족스럽지 못하여 응용에 제한을 받고 있다.

따라서 천연 고분자 물질로 제조된 필름이 가지고 있는 단점을 보완하고자 최근에는 천연 고분자 물질들을 혼합하여 향상된 특성을 갖는 블렌드 필름에 관한 연구가 진행되고 있다. 이는 블렌드의 물성이 개개의 고분자 물질보다 우수한 상승효과를 가질 수 있을 뿐만 아니라, 여러 가지 기능을 갖는 새로운 고분자 재료를 얻을 수도 있기 때문이다. Hasegawa 등(24)은 trifluoroacetic acid(TFA)를 공용매로 하여 chitosan과 셀룰로오스 블렌드 필름을 제조하였는데 이때 블렌드 필름의 기계적 성질이 향상되었고 이것은 두 고분자 사이에 특별한 상호 작용에 의한 것이라고 하였다. Miya 등(25)은 chitosan과 polyvinyl alcohol(PVA) 블렌드로부터 제조된 필름의 인장강도는 chitosan의 양이 20%일 때 최대를 나타낸다는 결과를 얻었으며, 이러한 기계적 성질의 향상은 chitosan과 PVA 분자사이의 상호작용에 기인하며 상호작용은 두 고분자 사이의 상용성을 증가시켜 준다고 보고하였다. Ikejima 등(18)은 PHB와 PVA의 블렌드 필름을 제조하였고 순수 PHB 필름보다 블렌드 필름의 경우 생분해도와 물성이 증진되었다고 보고하였다. Scandola 등(26)도 PHB와 셀룰로오스의 블렌드 필름을 제조하여 블렌드 필름의 기계적 성질이 순수 물질의 필름보다 향상된 결과를 얻었다.

생분해성 고분자를 이용하여 제조한 필름은 자연 중에서 분해되므로 날로 늘어가는 비분해성 고분자의 폐기물양도 감소시킬 수 있으며 합성수지의 원료로 사용되어 온 석유 화학계 물질을 대체할 수 있는 가능성을 지니고 있다. 따라서 본 연구에서는 자연에서 쉽게 분해되지 않는 합성고분자의 문제 해결을 위해 합성고분자와 유사한 물리적 특성을 나타내며 분해성이 우수한 천연소재의 PHB와 chitosan을 이용하여 블렌딩하여 분해성 필름을 제조하고 식품포장재로서 중요한 특성인 필름의 물성, 열적 특성 및 결정구조에 대하여 평가하였다.

## 재료 및 방법

### 재료 및 시약

본 연구에 사용한 poly((R)-3-hydroxybutyric acid)(MW=400,000~700,000)는 Fluka(Buchs, Switzerland)에서 구입하였고, chitosan(viscosity 550 cp)은 태훈 바이오(주)(울진, 한국)로부터 공급받았으며, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol(HFIP)은 Acros Organic(USA)에서 구입하여 사용하였다.

### PHB/chitosan 필름의 제조

PHB와 chitosan을 일정비율로 Table 1과 같이 혼합하였고, 각 시료의 용해도를 고려하여 PHB 1 g당 HFIP 1.5 mL, chitosan 1 g당 증류수 60 mL, acetic acid 0.4 mL, HFIP 5

Table 1. Mixing ratio of PHB/chitosan films

| Type of Film | PHB (g) | Chitosan (g) |
|--------------|---------|--------------|
| PHB          | 1.50    | 0            |
| PHB(H)       | 1.20    | 0.30         |
| PHB(M)       | 0.75    | 0.75         |
| PHB(L)       | 0.30    | 1.20         |
| Chitosan     | 0       | 1.50         |

mL를 사용하여 시료를 용해하였다. 시료를 용매에 넣고 교반한 후 기포를 없애기 위하여 sonicator에서 degasing을 하였으며 Teflon 필름으로 코팅한 평평한 판 위에서 casting하여 24°C에서 2일간 건조시켜 실험용 필름으로 사용하였다.

### 필름의 두께 측정

PHB/chitosan으로 제조한 필름의 두께는 0.01 mm의 정밀도를 지닌 micrometer(Peacock, Mfg. Co., LTD., Ozaki, Japan)를 이용하여 필름의 다른 지점을 8회씩 측정하여 평균값을 구하였다.

### 필름의 X-선 회절도 측정

X-선 회절도는 X-선 회절기(Philips, X'pert PW3710, Netherlands)를 이용하여 scanning speed: 2.4 2 $\theta$ /min, voltage: 30 kV, current: 20 mA, angle: 5~35°까지 회절시켜 분석하였다.

### FT-IR 측정

FT-IR(IFS 120 HR, Bruker, Germany)을 이용하여 600 cm<sup>-1</sup>~4000 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 필름을 측정하였다.

### Differential scanning calorimeter (DSC) 측정

제조된 필름의 열적 특성은 DSC(DSC 2910, TA Instrument Co., USA)를 사용하여 측정하였다. 측정 조건은 범위 -50~200°C에서 승온속도 20°C/min로 하였고 시료량은 0.7 mg으로 충분한 질소조건하에서 측정하였으며 열량 측정은 indium metal(27)을 이용하여 열량을 보정한 후 측정하였다.

### 필름의 주사전자현미경 측정

제조된 필름의 표면상태를 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4200, Japan)을 이용하여 500배 확대비율로 관찰하였다.

### 필름의 물성 측정

제조한 필름을 항온항습기에서 25°C, 50% 상대습도로 40 시간 동안 유지하여 수분함량을 조절한 후 인장강도(tensile strength)와 신장율(percent elongation)을 Rheometer(Compac-100, Sun Scientific Co., Japan)를 이용하여 load cell 10 kg, speed 100 mm/min의 조건으로 10회 반복하여 측정하였다.

### 필름의 색도 측정

PHB/chitosan으로 제조한 필름의 색은 색차계(Whiteness Checker RF-1, Nippon Denshoku Kogyo Co., Japan)를

이용하여 L(lightness), a(redness), b(yellowness)값을 측정하였다. 이때 사용한 표준백판(standard plate)은 L값이 92.5, a값이 0.7, b값이 3.0이었다.

#### 필름의 투명도 측정

제조된 필름을 quartz cell에 부착시키고, spectrophotometer(Beckman DU Series 600 Instruments INC., USA)를 이용하여 400~800 nm의 파장영역에서 빛을 통과시키며 흡광도를 측정하였다.

#### 통계처리

실험결과는 SAS 프로그램(28)을 이용하여 통계처리하였다. 각 실험값의 평균, 표준편차를 구하였고 분산분석과 Duncan's multiple range test를 실시하였다( $p < 0.05$ ).

## 결과 및 고찰

#### 필름의 두께

PHB와 chitosan으로 제조된 필름의 두께를 측정한 결과는 Table 2와 같다. PHB 필름의 두께가 0.16 mm로 가장 두꺼웠으며, PHB 필름을 제외한 다른 필름들의 두께는 유의적인 차이가 없었다.

#### 필름의 X-선 회절도 분석

제조된 PHB/chitosan 필름의 결정상태를 살펴보기 위하여 X-선 회절도를 측정하고 결과 PHB 필름은 13.5°와 17°에 주된 피크가 나타났고 22° 주위에 넓은 피크가 관찰되었다(Fig. 1). 한편 Chitosan 필름은 11.5°와 17° 주위에 약한 피크가 나타났으며 PHB 필름에 chitosan이 첨가됨으로써 순수 PHB 필름에서 나타난 회절이 점점 약해지는 경향을 보였다. 이렇게 PHB 필름의 피크가 약해지는 것은 PHB의 결정요소가 chitosan의 회절에 중복되기 때문으로 생각되었다. 또한 PHB/chitosan 필름의 상대결정화도를 계산한 결과 PHB 필름의 상대결정화도가 59.5%로 가장 높았는데(Table 3), 필름의 상대결정화도가 높다는 것은 결정성 영역이 많다는 것을 의미한다. PHB 필름에 chitosan의 함량이 높아질수록 상대결정화도는 점차 낮아지는 경향을 나타내었는데 이렇게 chitosan 첨가에 의해 PHB 회절이 약해지고 상대결정화도가 낮아지는 것은 결정성이 낮은 chitosan의 비율이 증가하였기

Table 2. Thickness of PHB/chitosan films

| Type of film | Thickness (mm)           |
|--------------|--------------------------|
| PHB          | $0.16 \pm 0.006^{1(a2)}$ |
| PHB(H)       | $0.11 \pm 0.005^b$       |
| PHB(M)       | $0.10 \pm 0.002^b$       |
| PHB(L)       | $0.10 \pm 0.007^b$       |
| Chitosan     | $0.10 \pm 0.002^b$       |

<sup>1)</sup>Means  $\pm$  SEM.

<sup>2)</sup>Means with different superscript within the same column are significantly different ( $p < 0.05$ ).

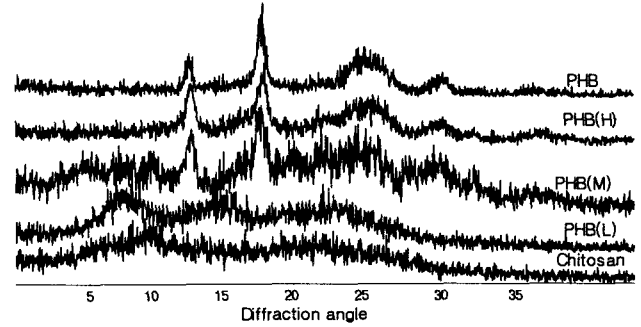


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of PHB/chitosan films.

Table 3. Relative crystallinity (%)<sup>1)</sup> of PHB/chitosan films

| Type of film |        |        |        |          |
|--------------|--------|--------|--------|----------|
| PHB          | PHB(H) | PHB(M) | PHB(L) | Chitosan |
| 59.50        | 47.90  | 38.84  | 35.82  | 17.12    |

<sup>1)</sup>Relative crystallinity (%) =  $\{Ac/(Ac + Aa)\} \times 100$ .

Ac: crystalline area.

Aa: amorphous area.

때문으로 생각되었다.

#### FT-IR 측정

제조된 필름에서 PHB와 chitosan의 상호작용을 관찰하기 위하여 FT-IR을 측정하였다(Fig. 2). FT-IR 측정 결과 PHB 필름은 1730  $\text{cm}^{-1}$ 에서 carbonyl stretching( $\text{Vc}=\text{o}$ )을 보였고, chitosan 필름은 1650  $\text{cm}^{-1}$ 에서 N-acetyl secondary amide group(amide I) 피크와 1550  $\text{cm}^{-1}$ 에서 -NH bonding 피크가 나타났다. PHB 필름에 chitosan의 함량이 증가할수록 carbonyl기의 피크 면적이 점차 감소하였는데 이는 필름에 PHB 함량이 상대적으로 적어져 피크가 작아진 것으로 보여졌다. 또한 PHB의 carbonyl기와 chitosan의 amine기 사이에 수소결합이 형성될 수 있다고 보고된 바(9), 본 실험에서 제조된 PHB/chitosan 필름에서도 이러한 결합이 형성되면 PHB와 chitosan의 기능기들이 결합에 참여함으로써 각 물질의 전형적인 피크가 작아질 것으로 예상되었다. 그러나 PHB와 chitosan의 비율이 피크 크기에 미치는 영향력이 커서 FT-IR

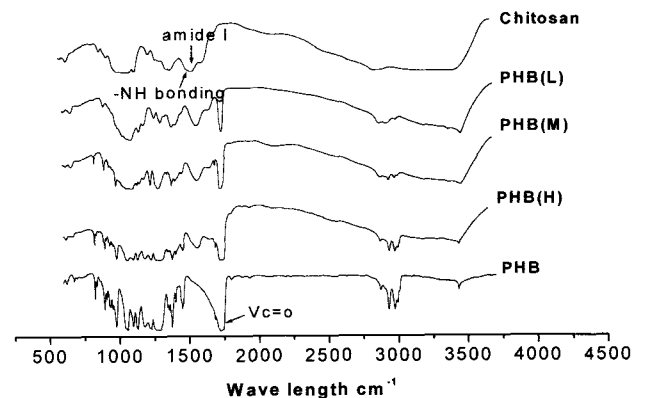


Fig. 2. FT-IR spectra of PHB/chitosan films.

스펙트럼에서 두 고분자간에 형성된 화학결합이 피크에 주는 영향력은 관찰하기가 어려웠다. 블렌드 필름에서 형성된 화학결합은 두 고분자간의 상용성을 증가시키는 것으로 보고되어 있다(29,30).

#### DSC 측정

PHB/chitosan 필름의 열적 특성을 분석하기 위하여 DSC 측정을 한 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 순수 PHB 필름에서는 175°C에서 용융점을 보였으며 PHB 필름에 chitosan이 첨가된 PHB(H)와 PHB(M) 필름에서는 PHB의 용융점 피크와 chitosan의 용융점 피크가 함께 나타났다. 또한 chitosan 함량이 증가할수록 PHB의 용융점이 낮아지고 chitosan의 용융점으로 이동했음을 알 수 있었다. 이는 Kim과 Lee(30)의 연구에서 보고한 PHB의 열적 특성 결과와 유사하였다. 고분자물질들을 블렌드할 때 구성 물질간의 조화 정도를 나타내는 상용성은 매우 중요하여 상용성이 좋은 경우 혼합된 물질들이 하나의 물질과 같은 특성을 나타낸다. 블렌드 필름의 열적 특성에서 상용성이 없는 블렌드는 각 단일성분의 용융점을 그대로 나타내며 상용성이 우수한 블렌드는 한 개의 용융점을 나타내고 부분적인 상용성을 나타내는 블렌드는 상대편 용융점쪽으로 이동된 두 개의 용융점을 나타낸다(23). 따라서 본 실험의 PHB와 chitosan 블렌드는 부분적인 상용성을 가지고 있는 것으로 보여졌으며, PHB(L) 필름이 PHB(M)과 PHB(H) 필름보다 상용성이 좋은 것으로 나타났다.

Table 4에 PHB와 chitosan의 블렌딩 정도에 따른 PHB의 용융점, 용해열, 결정화도를 나타내었으며 결정화도는 PHB가 100% 결정일 때 용해열( $\Delta H$ )인 146 J/g을 기준으로 하여 계산하였다(31). PHB, PHB(H), PHB(M) 필름의 용융점은 175.91°C, 175.28°C, 171.35°C로 PHB/chitosan 필름에서 chitosan의 함량이 증가할수록 PHB의 용융점이 낮아져 열안정성이 감소하였으며, 결정화도도 감소하였다. PHB(L) 필름에서는 PHB의 용융점이 나타나지 않았다. 필름의 결정화도는 PHB 필름이 55.88%로 결정성이 가장 높았으며, chitosan의 함량이 증가할수록 결정화도가 감소하였는데 이는 X선 회절 분석의 결과와 일치하였다. 따라서 PHB에 chitosan이 첨가

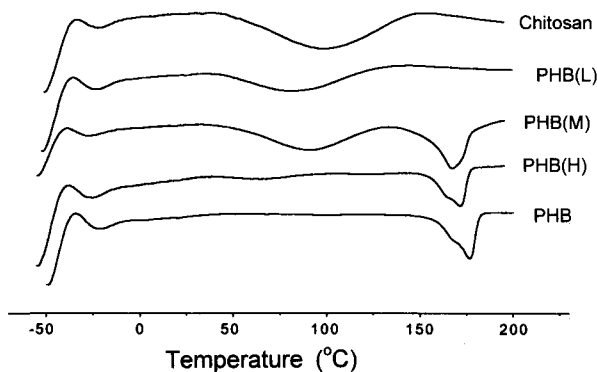


Fig. 3. Differential scanning calorimeter curves of PHB/chitosan films.

Table 4. Melting point, heat of fusion and degree of crystallinity of PHB/chitosan films

| Type of film | Melting point (°C) | Heat of fusion ( $\Delta H$ ) (J/g) | Crystallinity <sup>1)</sup> (%) |
|--------------|--------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| PHB          | 175.91             | 81.59                               | 55.88                           |
| PHB(H)       | 175.28, 71.82      | 65.85                               | 45.10                           |
| PHB(M)       | 171.35, 96.13      | 60.71                               | 41.58                           |
| PHB(L)       | 94.90              | - <sup>2)</sup>                     | -                               |
| Chitosan     | 99.58              | -                                   | -                               |

<sup>1)</sup>Calculated  $\Delta H$  by assuming  $\Delta H$  of 100% crystalline PHB is 146 J/g.

<sup>2)</sup>Not estimated.

될수록 필름의 열안정성은 감소하였지만 결정화도가 낮아져 단단하고 부서지기 쉬운 PHB 필름의 물성이 개선된 것으로 생각되었다.

#### 필름의 주사전자현미경 분석

주사전자현미경으로 관찰된 PHB/chitosan 필름의 표면상태는 Fig. 4와 같다. Chitosan 필름의 경우 표면이 깨끗한 반면, PHB 필름과 블렌드 필름에서는 chitosan의 첨가비율이 증가할수록 입자의 크기가 작아짐을 볼 수 있었다. 그리고 PHB의 비율이 높은 필름은 손으로 만졌을 때 필름이 거친 것을 느낄 수 있었는데, 이러한 큰 입자들로 인해 필름의 표면이 거칠어졌을 것으로 생각되었다.

#### 필름의 기계적 특성

PHB와 chitosan의 함량을 달리하여 제조한 필름의 인장

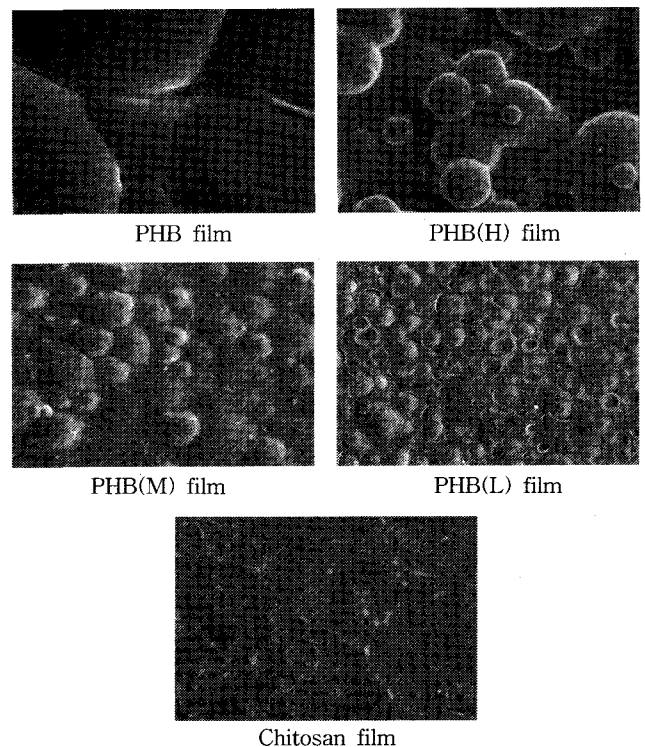


Fig. 4. Scanning electron micrograph ( $\times 500$ ) of PHB/chitosan films.

강도 측정 결과 필름들은 11.37~46.94 MPa의 인장강도를 가지고 있는 것으로 나타났다(Fig. 5). PHB 필름의 경우 11.37 MPa로 인장강도가 가장 낮았으며 chitosan의 함량이 증가할수록 인장강도가 증가하였다. 따라서 chitosan의 블렌딩으로 PHB 필름의 강도가 향상된 것을 확인할 수 있었는데, 이는 DSC 측정과 FT-IR 분석 결과에서 보여진 것과 같이 두 고분자 사이의 상용성이 증가되었기 때문으로 생각되었다. 블렌드 필름의 사용 확대를 위해서는 필름의 기계적 물성이 유지되어야 하는데(23), 본 실험의 PHB/chitosan 필름의 인장강도와 다른 PHB 블렌딩 필름의 인장강도를 비교하여 보면 PHB와 acetic poly(methyl methacrylate)(aPMMA)를 블렌드 한 필름의 인장강도는 45~53 MPa이었으며(32), PHB와 polyalcohol 블렌딩 필름의 인장강도는 124 MPa로써(33) PHB/chitosan 블렌드 필름의 인장강도는 PHB/aPMMA 필름과 비슷하였지만, PHB/polyalcohol 필름보다는 낮았다.

PHB/chitosan 블렌드 필름의 신장율을 Fig. 6에 나타내었다. PHB 필름의 신장율은 104.4%이었으며, PHB(H), PHB(M), PHB(L) 필름의 신장율은 각각 105.0%, 105.1%, 106.4%로서 chitosan의 첨가율이 높을수록 신장율이 다소 증가하는 경향을 보였다. Chitosan 필름의 신장율은 106.1%이었는데

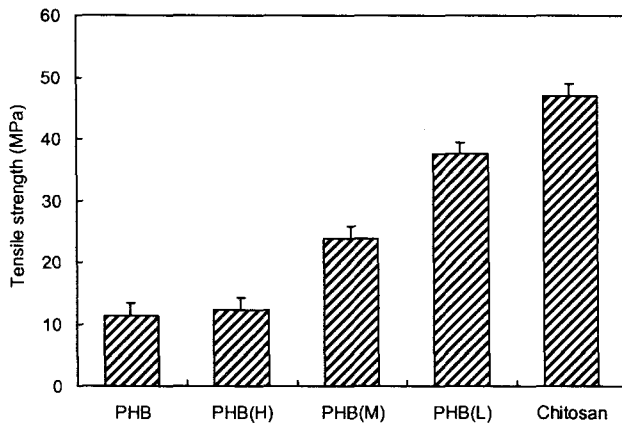


Fig. 5. Tensile strength of PHB/chitosan films.

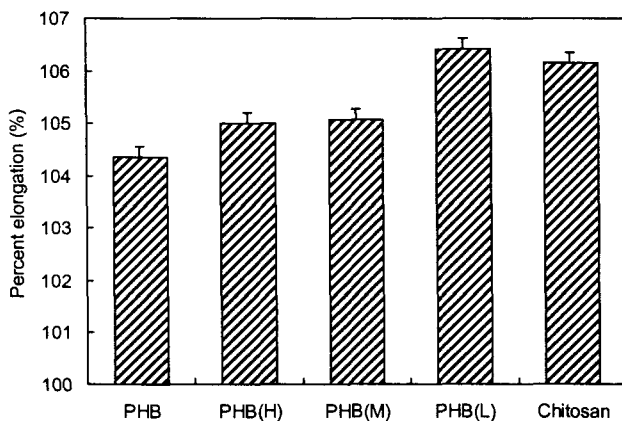


Fig. 6. Percent elongation of PHB/chitosan films.

Table 5. Color values of PHB/chitosan films

| Type of film | L                            | a                      | b                        |
|--------------|------------------------------|------------------------|--------------------------|
| PHB          | 48.30±1.12 <sup>1)ab2)</sup> | 0.34±0.14 <sup>b</sup> | 0.60±0.10 <sup>a</sup>   |
| PHB(H)       | 59.48±0.88 <sup>a</sup>      | 0.72±0.19 <sup>b</sup> | -0.22±0.15 <sup>b</sup>  |
| PHB(M)       | 48.82±0.48 <sup>b</sup>      | 0.32±0.11 <sup>b</sup> | -0.30±0.14 <sup>b</sup>  |
| PHB(L)       | 34.12±2.21 <sup>c</sup>      | 0.32±0.17 <sup>b</sup> | -0.66±0.31 <sup>bc</sup> |
| Chitosan     | 15.40±0.52 <sup>d</sup>      | 2.10±1.94 <sup>a</sup> | -1.08±0.87 <sup>c</sup>  |

<sup>1)</sup>Means ± SEM. Each value is the mean for ten replicates.

<sup>2)</sup>Means with different superscript within the same column are significantly different ( $p < 0.05$ ).

통계학적 분석 결과 PHB(L) 필름의 신장율과 유의하게 다르지 않은 것으로 나타났다( $p < 0.05$ ). PHB/chitosan 블렌딩 필름의 평균 신장율은 105.4%로 메틸셀룰로오스 필름 18.5%(34), 유청 단백질 필름 31%(35)과 비교하였을 때 다른 천연 고분자 필름 또는 가식성 필름보다는 신장율이 높았지만, linear low density polyethylene과 같은 합성 플라스틱 필름보다는 낮은 것으로 나타났다(36). 전체적으로 볼 때 블렌드 필름내에서 chitosan의 비율이 높을수록 인장강도와 신장률이 높게 나타나 chitosan의 첨가로 PHB 필름의 물성이 개선되었음을 확인할 수 있었다.

#### 필름의 색도

PHB/chitosan으로 제조한 필름의 L, a, b값을 Table 5에 나타내었다. 명도를 나타내는 L값은 대체로 필름에 PHB의 함량이 높을수록 증가하는 경향을 보였고, 블렌드 필름 중에서 PHB(H) 필름의 L값이 가장 높게 나타났다. 이는 PHB의 비율이 높아질수록 필름이 더 밝은색을 띠는 것을 의미한다. a값에서는 순수한 chitosan 필름은 다른 필름들보다 유의적으로 높게 나타났지만 그 외의 필름들 사이에서는 유의적인 차이가 없어 chitosan의 첨가가 PHB/chitosan 블렌드 필름의 a값에 유의적인 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. b값은 PHB의 함량이 높을 때 높게 나타났다.

#### 필름의 투명도

PHB/chitosan 필름의 투명도 측정결과 각 파장에서의 흡광도는 파장에 따라 큰 차이가 없었지만 400 nm에서 최대 흡광도를 나타내었고 파장이 길수록 흡광도가 낮아졌다(Table 6). 블렌드 필름간에는 chitosan 함량이 증가할수록 흡광도가 낮아져 필름의 투명성이 증가되었음을 알 수 있었다.

#### 요약

분해성 천연 고분자인 PHB와 chitosan을 블렌드하여 필름을 제조한 뒤 필름의 결정특성 및 물리적 성질을 측정하고 결과 PHB/chitosan 필름의 X선 회절도 측정에서 상대 결정화도는 chitosan의 함량이 증가할수록 낮아졌으며 FT-IR 측정에서는 chitosan 비율이 증가할수록 PHB의 carbonyl기의 피크가 작아졌다. DSC 측정에 의한 필름의 열적 특성에서는 chitosan의 첨가로 인해 열안정성과 결정성이 낮아지는 경향을

Table 6. Absorbance for PHB/chitosan films

| Type of film | 400 nm    | 500 nm    | 600 nm    | 700 nm    | 800 nm    |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| PHB          | 1.26±0.01 | 1.22±0.01 | 1.21±0.01 | 1.21±0.01 | 1.20±0.01 |
| PHB(H)       | 0.50±0.01 | 0.43±0.01 | 0.38±0.01 | 0.36±0.01 | 0.33±0.01 |
| PHB(M)       | 0.47±0.01 | 0.34±0.01 | 0.28±0.01 | 0.24±0.01 | 0.22±0.01 |
| PHB(L)       | 0.22±0.01 | 0.17±0.01 | 0.14±0.01 | 0.12±0.01 | 0.11±0.01 |
| Chitosan     | 0.19±0.01 | 0.14±0.01 | 0.12±0.01 | 0.11±0.01 | 0.11±0.01 |

보였다. 시차주사현미경을 이용하여 관찰한 필름의 표면상 태에서는 chitosan의 비율이 증가할수록 입자크기가 감소하 는 것으로 나타났다. 필름의 물성은 PHB에 대한 chitosan의 함량이 증가할수록 인장강도와 신장률이 증가하여 chitosan 첨가로 인해 필름의 물성이 향상된 것을 알 수 있었다. PHB/ chitosan 필름의 색도 측정 결과 PHB에 chitosan의 함량이 증가할수록 L값과 b값은 낮아지고 필름의 투명도는 높아졌다.

### 감사의 글

본 연구는 과학재단 목적기초연구(과제번호: R04-2000-000-00064-0)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 문헌

- Al-Malaika S, Chohan S, Coker M, Scott G, Arnaud R, Dabin P, Fauve A, Lemaire J. 1995. A comparative study of the degradability and recyclability of different classes of degradable polyethylene. *Plast Eng* 29: 117-138.
- Cage JK. 1991. Introduction to food packaging. In *Food packaging technology*. Henyon DK, ed. American Society for Testing and Materials, Philadelphia. p 28-32.
- Cho KY, Cho KS, Lee HM. 1998. Relationship between biodegradation of biosynthetic plastics, poly-β-hydroxybutyrate, and soil temperature. *Korean J Ecol* 21: 277-282.
- Son HJ, Kim HG, Kim JK, Lee SJ. 1997. Assessment of biodegradability of poly-β-hydroxybutyrate by pot-test. *J Korean Enviro Sci Soci* 6: 379-384.
- Xiao C, Gao S, Wang H, Zhang L. 2000. Blend films from chitosan and konjac glucomannan solutions. *J Appl Polym Sci* 76: 509-515.
- Lee, DH. 1991. Structures and properties of biodegradable polymer. *Polym Sci Technol* 2: 332-340.
- Dieter S, Zuger MF. 1985. On the preparation of methyl and ethyl (R)-(-)-3-hydroxy-valerate by depolymerization of a mixed PHB/PHV biopolymer. *Tetrahedron Letters* 25: 2747-2750.
- Nozirov F, Fojud Z, Szczesniak E, Jurga S. 2000. Molecular dynamics in poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] biopolymer as studied by NMR. *Appl Magn Reson* 18: 37-45.
- Ikejima T, Inoue Y. 2000. Crystallization behavior and environmental biodegradability of the blend films of poly(3-hydroxybutyric acid) with chitin and chitosan. *Carbohydrate Polymers* 41: 351-356.
- Pizzoli M, Scandola M, Ceccorulli G. 1994. Crystallization kinetics and morphology of poly(3-hydroxybutyrate)/cellulose ester blends. *Macromolecules* 27: 4755-4761.
- Iordanskii AL, Kamaev PP, Hanggi UJ. 2000. Modification via preparation for poly(3-hydroxybutyrate) films: water-transport phenomena and sorption. *J Appl Polym Sci* 76: 475-480.
- Yim GB. 1994. Biodegradable polymer: PHB. *Polym Sci Technol* 5: 5-12.
- Chatelet C, Damour O, Domard A. 2001. Influence of the degree of acetylation on some biological properties of chitosan films. *Biomaterials* 22: 261-268.
- Kam, HM, Khor E, Lim LY. 1999. Storage of partially deacetylated chitosan films. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 48: 881-888.
- Olabarrieta I, Forsstrom D, Gedde UW, Hedenqvist MS. 2001. Transport properties of chitosan and whey blended with poly(ε-caprolactone) assessed by standard permeability measurements and microcalorimetry. *Polymer* 42: 4401-4408.
- Sandford PA. 1989. Chitin and chitosan: commercial uses and potential applications in chitin and chitosan: sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications. Skjak-braek G, Anthonson T, Sandford P, eds. Elsevier Applied Science, New York.
- Luessen HL, Lehr CM, Rentel CO, Noach AB, de Boer AG, Verhoef JC, Junginger HE. 1994. Bioadhesive polymers for the peroral delivery of peptide drugs. *J Controlled Release* 29: 329-337.
- Ikejima T, Cao A, Yoshie N, Inoue Y. 1998. Surface composition and biodegradability of poly(3-hydroxybutyric acid)/poly(vinyl alcohol)blend films. *Polym Degrad Stabil* 62: 463-469.
- Hirano S, Seino H, Akiyama Y, Nonaka I. 1990. Chitosan: a biocompatible material for oral and intravenous administrations. In *Progress in biomedical polymers*. Gebelein CG, Dunn RL, eds. Plenum Press, New York. p 283-289.
- Remunan-Lopez C, Bodmeier R. 1997. Mechanical, water uptake and permeability properties of crosslinked chitosan glutamate and alginate films. *J Controlled Release* 44: 215-225.
- Wool RP, Cole MA. 1988. Microbial degradation. In *Engineered materials handbook*. ASM International, Ohio. p 783-788.
- Lim LY, Khor E, Ling CE. 1999. Effects of dry heat and saturated steam on the physical properties of chitosan. *J Biomed Mater Res* 48: 111-116.
- Ryu JW, Lee HY, Oh SY. 1999. Degradation and preparation of blend films using natural polymers chitosan and algin. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 417-422.
- Hasegawa M, Isogai A, Wang H, Cheng S. 1992. Characterization of cellulose-chitosan blend films. *J Appl Polym Sci* 45: 1873-1879.
- Miya M, Iwamoto R, Mima S. 1984. Structures and tensile properties of chitosan films. *J Polym Sci Polym Phys Ed* 22: 1149-1153.
- Scandola M, Ceccorulli G, Pizzoli M. 1992. Miscibility of poly(3-hydroxybutyrate) with cellulose esters. *Macromolecules* 25: 6441-6446.
- Perry RH, Chilton CH. 1973. *Chemical engineers' handbook*. 5th ed. McGraw-Hill, New York. p 3-111.
- SAS Institute Inc. 2000. Statistical analysis system. User's

- guide, version 6.12. SAS Institute Inc., Cary, NC, USA.
29. Jo WH. 1988. Analysis of polymers by FTIR. Presented at 10th Polymer Summer Conference. Korea.
  30. Kim MN, Lee AR. 1999. Effect of roughness on biodegradability of poly(3-hydroxybutyrate). *Korean J Environ Biol* 17: 249-255.
  31. Barham PJ, Keller A, Otun EL, Holmes PA. 1984. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. *J Mater Sci* 19: 2781-2794.
  32. Cimmino S, Iodice P, Silvestre C, Karasz FE. 2000. Atactic poly(methyl methacrylate) blend with poly(3-D(-)hydroxybutyrate): miscibility and mechanical properties. *J Appl Polym Sci* 75: 746-753.
  33. Cyras VP, Fernandez NG, Vazquez A. 1999. Biodegradable films from PHB-8HV copolymers and polyalcohols blends: crystallinity, dynamic mechanical analysis and tensile properties. *Polymer Int* 48: 705-712.
  34. Park HJ, Weller CL, Vergano PJ, Testin RF. 1994. Permeability and mechanical properties of cellulose-based whey protein edible films; Water vapor permeability properties. *J Food Sci* 59: 416-419.
  35. McHugh TH, Krochta JM. 1994. Sorbitol-vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *J Agric Food Chem* 26: 138-140.
  36. Briston JH. 1998. *Plastic films*. 3rd ed. Wiley, New York. p 135-137.

(2002년 3월 2일 접수; 2002년 5월 24일 채택)