

균질화한 Cellulose와 Chitosan 유래의 생분해성 플라스틱

Masashi Nishiyama/ Shikoku National Industrial Research Institute

1. 서 론

최근, 폐플라스틱으로 야기된 환경오염이 세계적으로 문제시 되어왔다. 그 대응책들 중에 하나가 토양속에서 분해되는 생분해성 플라스틱이다. cellulose와 같은 천연 고분자는 토양중의 미생물에 의해 분해되고 그 분해된 물질은 환경을 오염시키지 않는다. 분해되는 능력으로 볼 때 자연적으로 풍부한 천연 고분자는 가장 좋은 생분해성 플라스틱 물질이 될 것이다. 이 점에 관해서, 우리는 천연 고분자들을 복합체로 만들어 새로운 생분해성 플라스틱을 개발했다. 우리가 개발한 이 새로운 생분해성 플라스틱과 그 응용을 여기에 보고했다.

2. Cellulose-Chitosan 유래의 생분해성 Film

물속에 현탁된 cellulose는 hydroxyl group과 미량의 carboxyl group의 작용으로 표면이 음이온성을 띄게 된다. 반면에 chitosan은 물에 불용성이고, 그 염(초산 등과 함께)은 수용성이며 양이온성이다. chitosan은 구조적(그림 1) 유사성때문에 cellulose에 좋은 친화력을 가진다. 이러한 성

질의 장점을 이용하여, 우리는 cellulose와 chitosan으로부터 생분해성 플라스틱을 개발하였다.

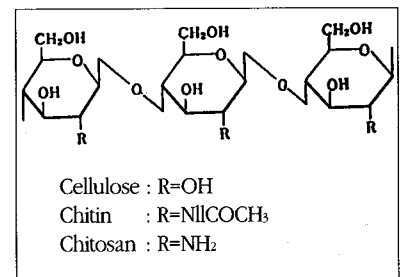
원료 cellulose는 Diacel Chemical Industries Ltd.에서 Micro Fibril Cellulose(MFC)로서 구입하여 이들 중에서 직경 0.1 μ m 이하, 길이 100~500 μ m의 것을 사용하였다. 원료 chitosan은 99.8% deacetylation 된 것으로 Katokichi Co., Ltd.에서 새우 껍질로부터 제조한 것이다.

복합 cellulose-chitosan film은 다음 공정에 의해 제조되었다. chitosan을 초산에 용해시킨 용액을 MFC의 수용액상의 분산액과 섞는다. 생성된 거품을 제거한 후, 이 혼합물을 평판 위에 붓는다. 다음으로, 건조와 열처리 과정을 거쳐 투명 film이 생성된다. 가열 건조는 두가지 물질이 방수성을 지니는 강도 높은 film으로 변하기 위해서 필수적인 공정이다.

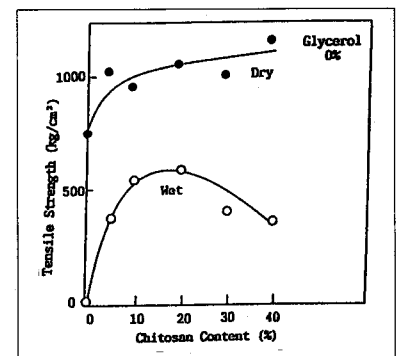
chitosan의 양이 film의 인장강도에 미치는 영향을(그림 2)에 나타냈다. 건조 상태에서의 강도는 chitosan 함량이 증가함에 따라 증가한다. chitosan 함량이 5% 또는 그 이상일 때 그 강도는 1000 kg/cm²에 달한다. 이는 시판되는 폴리에틸렌 film보다 몇 배 강한 것이다. 완전히 분리된

cellulose 또는 chitosan이 단독으로 는 젖은 상태에서 강도가 매우 약하고 성형하기가 어려운 반면, 복합 film은 젖은 상태에서는 chitosan 함량이 10~20%일 때 최대의 강도를 가진다. chitosan이 cellulose보다 비교적 고가이기는 하지만 chitosan 함량 10~

[그림 1] Chemical Structures of Cellulose, Chitin and Chitosan



[그림 2] Effect of the Chitosan content on the Tensile Strength of a Composite Film



20%의 film은 경제적으로 타당성이 있다.

복합체에서 강도가 증가하는 것을 몇가지 견해로 이해할 수 있다. ▲ cellulose와 chitosan 사이의 높은 친화력과, chitosan의 amino group과 cellulose표면의 carbonyl 및 carboxyl group 사이에 cross-link가 형성 ▲chitosan염의 물에 녹지 않는 amine 형태로 전환 ▲chitosan의 자가응축의 발생한다.

이 복합 Film은 신축성이 없으나 plasticizer를 첨가함으로써 신축성을 증진시킬 수 있다. 이 결과로 만들어진 film은 신축성이 있으며 강도가 약간 감소하나 이용성에는 전혀 영향을 미치지 않는다.

3. 생분해성 Film의 가속화 분해 시험

현재로서는 생분해성 플라스틱에 대한 표준 분해시험이 확립되어 있지 않지만, 우리는 이 복합 film이 땅속에서 수개월 이내에 분해되기를 기대하기 때문에 분해시간은 실질적으로 중요한 문제이다.

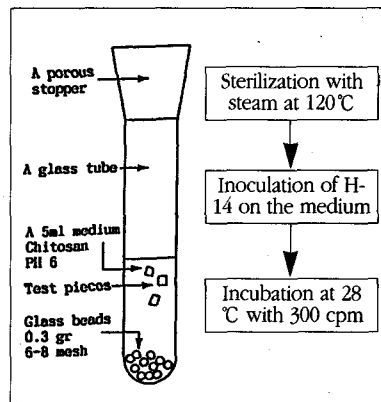
우리는 film의 구성 성분인 cellulose와 chitosan을 분해하는 미생물을 이용한 가속화된 분해 시험을 적용하였다. 이 복합 film의 분해 초기단계에 화학 분석을 실시한 결과 chitosan이 더 잘 분해됨이 증명되었다. chitosan을 분해하는 미생물들을 조사하여 우리는 일본 각지의 토양에서 chitosan 분해균을 발견하였다. 이 균은 한개의 편모를 가지는 간균으로서 Pseudomonas속으로 규명되어 Pseudomonas sp.H-14(줄여서 H-14라

함)라고 명명되었다. H-14는 chitosan을 유일한 탄소원과 질소원으로 이용하여 생육하며 cellulose는 영양원으로 이용하지 않는다. 따라서 복합 film의 분해 초기단계는 chitosanase에 의해 일어날 것이다.

가속화된 분해 시험에서 순수 배양한 H-14를 [그림 3]에서 나타낸 상태에서 이식시킨 후 적당히 진동시키면서 film이 잘게 분해될 때까지 배양시킨다. 이 식에서부터 분해에 이르는 시간을 기록한다. 유리구슬은 film에 광선 충격을 주기 위한 것이고, chitosan은 H-14가 증식하고 chitosanase를 분비하는 것을 돕기 위하여 첨가한다. cellulose와 chitosan의 기본적인 복합 film은 3~4일내에 미세한 조각으로 붕괴된다. 이 가속화 시험은 분해과정을 실제 자연에서보다 10배나 빨리 관찰할 수 있게 해준다. 게다가 가속화 시험을 시판되는 cellulose를 이용하여 실시할 경우 완전한 분해를 관찰할 수도 있다. H-14나 cellulose가 없으면 film의 완전 분해를 관찰할 수 없다.

분해 시간은 복합체 생산 조건과 원료의 혼합 비율에 따라 변한다. 좀더 고온에서 열처리를 하거나 cellulose에 oxidative group이 많으면 분해가 시작되기까지의 시간이 증가하는데 이는 복합 film내에 cross-link가 증가하여 미생물과 효소가 film을 공격하기 힘들게 되기 때문이다. 원료 cellulose 중의 carboxyl group과 carbonyl group들이 분해 기간에 미치는 영향을 상세히 고찰하였다. 결과에 따르면 carbonyl group은 분해 기간에 높은 상관 관계를 가지지만 carboxyl group은 그렇지 않다. 이러

[그림 3] Accelerated Degradation Test, SNIRI method



한 사실은 cellulose의 carbonyl group과 chitosan의 amino group이 Schiff base를 형성하여 cross-link를 이루게 됨을 의미한다. 분해 기간은 이러한 성질들을 조정하여 조절 가능할 것이다.

4. 공동 연구

이들 물질은 석유 유래의 plastic과는 달리 열 가소성이 아니며, 따라서 plastic 성형과 가공에 이용되는 일반 기계로는 가공이 불가능하다. 이 문제를 극복하기 위해, 사기업체와 연계하여 새로운 제조 장치와 상업화를 개발, 추진중에 있다. 이 일들을 요약하면 다음과 같다.

두개의 개인 회사가 공동으로 film 제조 연구에 참여하고 있다. Okura Industrial Co.사는 새로 개발한 test plant 규모의 기계를 이용하여 film을 두루마리 형태로 연속 생산에 성공했다. Aicello Chemical사는 1966년에 완성될 예정인 3개년 project에 참여하여 폭 1m, 길이 500m의 film을 개발하였다.

이 사업은 일본의 연구개발협회

(Research Development Corporation)에 의해 개발 과제(development project)로서 선정되었다.

Kanai Juyo Kogyo사는 이 물질을 건조한 부직포 조직의 결합물질(binder)로 이용하는 공정을 개발했다. 이 부직포 조직은 면이나 레이온과 같은 천연 섬유가 포함되어 제조 되기 때문에 생분해성이며, 이것은 기존의 장치로 제조 가능하고 필요한 결합물질(binder)의 양이 적기 때문에 약간의 비용 추가로서 제조될 수 있다. 이러한 부직포 조직은 땅에 묻히면 여름에는 1달, 겨울에는 2달이면 완전히 분해된다. 원예에 필요한 화분이나 관자, 생리대와 같은 위생 용품, 포장재 등이 그 밖의 적용 목표들이다. 상처 치료를 위한 의약품들 또한 목표중의 하나이다.

Nishikawa Rubber사는 cellulose와 chitosan의 유도체 물질을 이용하여, open-cell과 closed-cell의 생분해성 foam을 개발 하였다(표 1). Open-cell foam은 화장 퍼프와 같은 유연성과 높은 흡습성을 가진다. Closed-cell foam은 벌집과 유사하며 일반 plastic foam과 거의 같은 경도와 강도를 가진다. 이들의 가벼움, 보온성, 투과성, 흡습성 등의 훌륭한 특성은 이들을 농

[표 2] The healed area after 1 week of treatment, cm²

구 분	Mean
* Untreated	0.41
* 100% chitin nonwoven fabric	2.50
10% chitosan-cellulose foam	2.75
25% chitosan-cellulose foam	3.71
50% chitosan-cellulose foam	3.10
80% chitosan-cellulose foam	3.19
1% chitosan-cellulose nonwoven fabric	0.51
2% chitosan-cellulose nonwoven fabric	0.62
6% chitosan-cellulose nonwoven fabric	2.17
8% chitosan-cellulose nonwoven fabric	2.42

* Control


업, 산업적 활용에 이용되도록 하고 있다. 이들의 생물학적 적응성 또한 새로운 활용 방안에 유용하다.

Chitin과 Chitosan은 그들의 생물학적 적응성과 상처 치유 가속화 성질의 견지에서 의약품에 활용되기를 기대되고 있다. 100% chitin 섬유로 구성된 부직포 조직이 상처 치료용으로 상업화되어 있으나 매우 비싸다. Chitosan으로 이루어진 생분해성 부직포 조직은 Chitin보다 다루기가 쉽고 레이온 섬유 위에 코팅되며, Chitosan으로 구성된 생분해성 foam이 상처 치료용으로 적용할 수 있는지 검사하기 위해 제조 되었다. [표 2]는 그 결과를 나타냈다. 이 실험들이 수축과 함께 상처 치유에 강했지만 쥐에게 실시된 것이기 때문에 인간에게 적용

하기 이전에 세심한 연구가 필요하다. 그러나 의학적 적용에는 충분한 가능성이 엿보인다.

5. 결 론

생분해성 플라스틱은 이산화탄소와 물로 분해되며, 그 과정중에 혼합물이 되기도 한다. 혼합물은 토양속의 미생물들에게는 값진 탄소원이 되며, 토양을 활성화하는데 도움이 될 것으로 보인다. 이 혼합 film의 제조 비용 절감과 품질 개선이 미래의 과제로 남아있다.

우리는 폐기되면 자연으로 환원되는 생분해성 플라스틱이 쓰레기 문제를 해결할 뿐 아니라 새로운 기능성 물질로서도 작용하리라 믿고 있다. 

[표 1] Properties of biodegradable foams

구 분	Closed cell foams	Open cell foams	Film
Apparent density, g/cm ³	0.1~0.3	0.02~0.05	1.3
Tensile strength, kgf/cm ²	5~20	0.5~10	1,000
Elongation, %	10~20	15~40	10
Water-absorbing capacity, %	50~200	1,000~4,000	
Water-holding capacity, %	10~50	50~400	
Calorific value, cal/g	4,010	4,150	
Hardness, degree(Asker F)	60~80	5~70	
Biodegradable time, days*	9	4~6	15~18

*Acceleration test, SNIRI method