J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 16. No. 3. Sep. 1998. 21~26

PVA/Chitosan 블랜드필름의 효소와 pH 변화에 따른 분해효과

조 형 재 · 김 종 완 · 황 성 규 · 이 기 창 · 정 덕 채*

명지대학교 화학공학과
인천대학교 화학과*

Effects of Degradation according to Enzyme and pH changes of PVA/chitosan blend films

Hyung-Jae Cho · Jong-Woan Kim · Sung-Kwy Hwang · Ki-Chang Lee · Duck-Chae, Jung*

Dept. of chemical engineering, Myong Ji University
**Dept. of chemistry, University of Inchon*

ABSTRACT

Polyvinyl alcohol(PVA) is useful for the production of water-soluble packaging, paper, textile sizes. PVA and Chitosan are known as biodegradable polymers. PVA/chitosan blend films were prepared by solution blends method in the weight ratio of chitosan for the purpose of useful biodegradable films. Thermal and mechanical properties of PVA/chitosan 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 blend films were similar to PVA. Blend films were completely degraded pH 4.0 better than 7.0, 10.0 in the buffer solution. Also, Blend films were rapidly degraded enzyme(β-glucosidase) solution better than pH solution by Enzymolysis.

Ⅰ. 서 론

현대 문명생활의 각 분야에서 널리 사용되고 있는 합성플라스틱은 내구성, 투명성, 내약품성 등의 우수한 물성을 지니고 있다. 그러나 이들은 토양 또는 미생물 등에 의하여 분해되는 속도가 매우 느리기 때문에 환경오염 문제를 나타내고 있으나 다른 재료에 비하여 경제성이 있어서 그 생산량은 계속적으로 증가되고 있으며 이로 인하여 생태계의 질서를 변화시키고 있다. 이러한 환경오염 문제해결의 일환으로 생분해성 플라스틱의 개발이 국내·외에서 활발히 연구되고 있다. 그 중에서도 전분을 포함하는 블랜드 또는 복합물들의 연구가 많이 있다[1~3]. 그러나 전분은 생분해성이 우수하고 천연물로서 대량 생산되지만 전분만으로는 합성플라스틱과 같은 우수한 물성을 나타내지 못한다[4]. 고분자는 에스테르, 에테르, 펩티드 등의 가수분해가 가능한 구조를 나타내고 있으면 생분해성을 나타낸다[5]. 이러한 생분해성 고분자로는 지방족 polyester, poly ethylene glycol, poly vinyl alcohol(PVA) 등이 알려져 있으며 이들은 토양이나 수중에 존재하는 미생물에 의하여 분해되거나 효소에 의하여 분해되는 것으로 알려져 있다[6]. 생분해성 고분자의 개발과 이것에 대한 평가 기준은 매우 중요한 문제로서 생분해성 고분자의 분해 메카니즘의 규명, 분해 및 안전성의 평가에 대한 연구가 병행되어야 한다. 그러나 아직까지는 명확한 평가방법이 없고, 일반적으로 효소에 의한 방법[7], 토양 매립에 의한 방법[8], 동위원소에

의한 방법[9], 미생물에 의한 방법[10]등이 사용되고 있다. 한편, 고분자 산업기술의 발달로 새로운 고분자 재료의 개발이 요구되고 있으나 모노머에 대한 새로운 중합체의 개발은 한계에 달하여 기존 고분자들과의 물리 · 화학적 방법을 이용한 블랜드 기술과 이들의 물성에 관련된 연구가 많이 진행되고 있다[11~13]. 이러한 방법을 통하여 기존 고분자의 단점을 개선시키고 더 나아가 새로운 기능을 지닌 고분자를 얻는 방법은 이미 공업적으로 응용되고 있다. 그러므로 고분자 신소재 개발의 대부분이 이 블랜드를 응용하는 방법으로 전환되고 있다.

본 연구에서는 생분해성을 지닌 것으로 알려져 있는 PVA와 chitosan을 1.0wt%아세트산수용액을 용매로 하여 무게혼합비율에 따라 블랜드시킨 필름을 제조하고 pH 변화와 효소에 의한 PVA/chitosan 블랜드필름의 분해성 정도를 인장, 신장강도등의 기계적 성질을 측정하여 평가하여 보았다.

II. 실 험

1. 재료 및 측정 기기

생분해성 블랜드필름을 제조하기 위하여 PVA는 Junsei사제(중합도: 500)시약을 사용하였으며, chitosan은 Sigma사제의 Crab shells로부터 제조한 practical grade를 사용하였는데 chitosan의 점도는 1.0wt% 아세트산수용액으로 완전히 용해시킨 후, Brookfield점도계로 20℃, spindle No. 1, 6.0 rpm에서 측정한 결과 약 800cp를 나타내었다. pH 변화와 효소에 따른 분해성 측정을 위하여 덕산화학의 아세트산, 제일인산칼륨, 제이인산칼륨과 수산화나트륨을 사용하여 pH4.0, pH7.0과 pH10.0인 완충용액을 제조하였으며, 효소로는 Sigma사제의 β-glucosidase를 사용하였고 효소활성을 유지하기 위하여 제조한 pH4.0인 완충용액을 사용하였다. 측정기기로서 Shimadzu사제의 DSC-50을 이용하여 열시차분석을 하였으며 RJ. Lee Group사제의 P-75 Personal SEM을 이용하였다. 겉보기 점도측정은 공용매로 사용한 1.0wt%아세트산수용액에 혼합비율에 따른 PVA/chitosan을 넣고 완전히 용해시킨 후, Brookfield 점도계를 이용하여 20℃, spindle No. 4, 2.0 rpm에서 측정하였다. 기계적 성질을 측정하기 위하여 두께 측정기기로써 Teclock사제의 PG-02를 사용하였으며, 인장강도와 신장강도는 Instron 4301을 이용하였다. 또한, pH 변화와 효소에 따른 블랜드 필름의 분해정도를 관찰하기 위하여 Secoman Pastel사제의 TOC(총유기탄소량) 측정기를 사용하였다.

2. Blending Film의 제조

Chitosan은 증류수에서는 용해성이 좋지않기 때문에 PVA/chitosan 블랜드필름제조용 공용매로써 1.0wt%의 아세트산수용액을 사용하였다. 우선 무게혼합비율에 따라 각각의 블랜드물을 공용매가 있는 비이커에 넣은 후 균일하게 용해되도록 기계식 교반기를 이용하여 일정시간동안 교반하였다. 이때 기포생성을 방지하기 위하여 50KHz의 초음파로 sonication시켰다. 제조한 겔형의 용액을 각각 일정 두께와 높이의 원통형 유리관 내에 적가한 후 40℃에서 감압건조하여 블랜드 비율이 다른 생분해성 필름을 제조하고 이를 에탄올에 침지시키고 재건조하여 사용할때까지 데시케이터에 보관하였다.

3. 물리적 성질 측정

3-1. 구조적 성질

블랜드물의 구조적 성질을 관찰하기 위하여 DSC는 각각의 시료를 10.0mg씩 취하여 N_2기류하에서 승온속도 30℃/min로 하여 열시차분석 하였다. 또한, 형상변화 및 표면구조를 관찰하기 위하여 solvent drying한 후, gold coating(IB-5, Eiko Co.)하여 SEM을 이용하여 관찰하였다.

3-2. 기계적 성질

$$\text{Tensile strength(Kg/㎠)} = \frac{\text{maximum load to cutting(kg)}}{\text{thickness of specimen(㎝)} \times \text{width of specimen(㎝)}} \quad \cdots\cdots\cdots(1)$$

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

기계적 성질을 관찰하기 위하여 우선, 시편제작기로 한국공업규격(KS, M3503)에 따라 여러개의시편을 제작[14]하고 두께 측정기기를 사용하여 125±15G/㎠의 정압하에서 시편의 두께를 위치에 따라 10^{-3}mm까지 정확하게 5회 측정하고 그중 최소값을 취하였다. 인장, 신장강도는 시편 물림부의 이동속도를 500mm/min, load cell 50kg의 하중에서 측정하여 다음의 (1)과 (2)식에 의하여 계산하였고, 각각의 시편 10개씩을 측정하여 산술평균하였다.

4. 분해도 측정

4-1. pH 변화에 따른 분해성

pH를 변화시켰을때 분해성을 관찰하기 위하여 PVA와 chitosan의 무게혼합비율별로 일정두께와 크기의 블랜드필름을 제조하여 실온에서 pH 4.0, pH 7.0과 pH 10.0인 완충용액에 각각 담근다음 시간에 따른 분해정도를 TOC법[15]으로 측정하였다. 즉 일정시간마다 시료용액을 채취하고 sink condition을 유지하기 위하여 곧바로 같은 부피의 완충용액을 첨가하였다. 채취한 시료용액은 pore size 0.2㎛의 membrane filter를 통과시킨 후 TOC 측정기를 이용하여 pH 완충용액중에서 용출된 총유기탄소량을 측정하였다. 또한 담그었던 블랜드필름을 건조해서 분해형상을 SEM을 이용하여 관찰하였다.

4-2. 효소 분해 실험

제조한 pH4.0인 완충용액 1리터에 β-glucosidase 0.04g을 용해시켜 효소용액(5unit/mg)을 제조한 후 사용하였다. 각각의 PVA/chitosan 블랜드필름을 20ml의 효소용액에 담근 다음 시간별로 채취하여 위의 pH변화에 따른 분해실험과 같은 방법으로 측정하였다.

III. 결 과 및 고 찰

1. 구조적 성질

PVA[16]는 선형 결정성고분자로서 섬유, 접착제, 호제등에 이용되는 중요한 고분자이다. PVA의 모노머인 비닐알코올은 불안정하여 존재하지 않으므로 폴리비닐아세테이트(PVAc)로부터 가수분해반응에 의하여 제조한다. chitosan은 일반 다당류와 같이 단단한 사슬구조를 가지고 있으므로 이들의 블랜딩효과를 잘 이용한다면 물리적성질의 단점을 보완할 수 있다고 생각한다.블랜드의 상용성을 조사하는 방법중에 하나는 블랜드의 T_g를 관찰하는 방법이 있다[17]. Fig. 1의 DSC thermogram을 보면 순수 PVA와 chitosan의 필름상태에서의 T_g는 각각 약 120, 98℃이며, T_m은 약 327, 273℃이다. 그리고 블랜드필름은 무게혼합비율에 따라 T_g, T_m값에 약간의 차이는 있으나 대체적으로 T_g값은 110℃이상이며 T_m값은 324℃이하로 순수 PVA의 T_m값보다 낮은 T_m값을 나타내고 있다. Florry-Huggins의 이론식(3)에 의하여 상용성이 있는 블랜드물은 T_m의 저하가 나타나며 고분자간의 상용성이 없으면 T_m은 아무런 변화가 나타나지 않는다고 보고되어 왔다[18~19].

여기서 1은 비결정성 성분이며 2는 결정성성분을

$$1/T_m - 1/T_m^{U} = -RV_2/\Delta H^{U}V_1[\ln\phi_2/m_2 + (1/m_2 - 1/m_1)\phi_1 + X_{12}\phi_1^2] \quad \cdots\cdots(3)$$

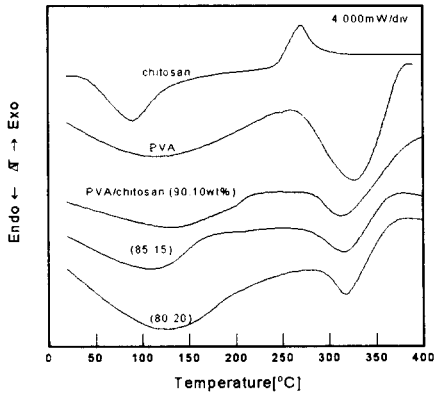


Fig. 1. DSC thermogram of (a)PVA, (b)chitosan and (c)PVA/chitosan blend films.

나타내며 T_m, T_m^0는 순수 고분자와 블랜드에서의 결정성 성분의 T_m, V_1은 반복단위의 몰부피, ϕ는 부피분율, m은 중합도, X_{12}는 두 고분자간의 상호작용 파라미터를 나타낸다. 그러므로 단일성분의 PVA와 블랜드물과의 열적성질에 따른 가공온도의 결정이 가능하며 이들은 어느정도 상용성을 지닌다는 것을 확인할 수 있었다.

2. 기계적 성질

상용화를 위한 블랜드계에서는 기준 단일고분자와의 유사한 물성이 요구된다. 비록, molecular Level의 상용성은 떨어지더라도 기계적 물성이 유지되는 상용성(compatibility)을 나타내면 상용화할 수 있는 고분자블랜드로서의 가치가 있다. 본 실험에서는 chitosan의 양이 15~20wt% 조성을 나타낼 때 인장강도가 최대를 나타낸다는 Miya등[20]의 문헌을 응용하여 실험에 임하였다. Fig. 2의 인장강도를 보면 PVA와 비교하여 블랜딩비율이 10.0wt%일때 비교적 유사한 물성을 나타내고 있다. Fig. 3의 신장률을 보면 역시 블랜딩비율이 10.0wt%정도가 비교적 PVA와 유사한 신장률을 나타내고 있다. 이와같이 블랜딩비율에 따라 물성에 차이가 나타나는 것은 chitosan의 분자량과 수소결합력의 차이라고 할 수 있다. 또한 블랜딩비율이 10.0wt%일때 비교적 PVA와 유사한 물성을 나타내고 있는 것은 PVA와 chitosan의 분자간 상호작용에 기인하며 이러한 기계적 성질의 유사는 천연고분자를 이용하여 블랜딩화함으로서 PVA만을 사용하는 것에 대한 대체 가능성이 있는 상용성을 증가시켜줄 수 있다고 생각된다.

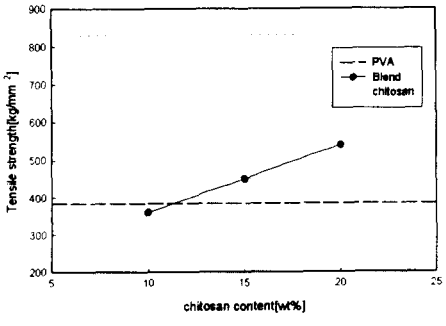


Fig. 2. Effects of composition on the ultimate tensile strength of blend films.

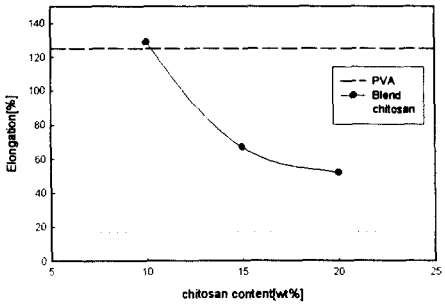


Fig. 3. Effects of composition on the ultimate elogation at break of blend films.

3. 분해도 측정

고분자의 분해는 분자량과 구조에 따라 분해속도와 메카니즘이 다르다. 효소의 도움이 없이도 가수분해가 일어나기도 하며 효소가 존재할 경우 속도가 더욱 빨라지기도 한다. PVA는 산화에 의하여 poly(1,3-diketene)의 tautomeric형태인 poly(enol-ketone)이 되면 가수분해가 시작된다고 한다[6]. Fig. 4의 3종의 pH변화에서의 TOC법에 의한 분해정도를 살펴보면 pH4.0 완충용액에서 분해속도가 빠름을 알 수 있다. 이는 블랜드 중에서 특히 무게혼합비율에 따라 혼합한 천연다당류인 chitosan의 용해성과 관련이 있을 것으로 생각되며 효소에 의한 분해에서 측정된 분해성은 Fig. 5에서 보는바와 같이 명확히 설명하여 준다. 즉, 산성인 pH4.0의 완충용액에서 효소활성을 나타내는 β-glucosidase는 chitosan 사슬의 말단과 단위체인 glucosamine을 공격하여 분해속도를 증가시켜 pH 변화에서 보다 더욱 빠른 분해속도를 나타내고 있다. Fig. 6은 pH에 따른 분해 후 시편을 건조하여 SEM으로 관찰한 것인데 분해전(a)의 표면은 균일하지만 분해 후(b)는 침식된 부분이 비교적 고르게 분포된 것을 관찰할 수 있다. 이는 블랜드필름이 상용성을 나타낸다는 것뿐만 아니라 pH 변화에 의하여도 분해성을 지닌다는 것으로 설명할 수 있다.

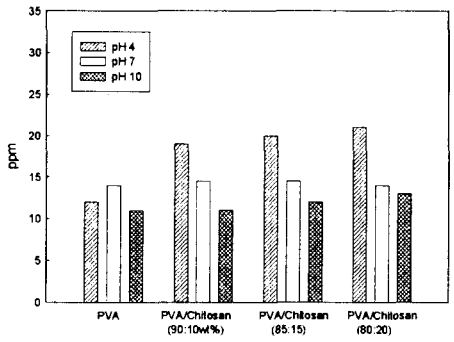


Fig. 4. Effects of pH degradation to blend films after 4hr at various pH by TOC method.

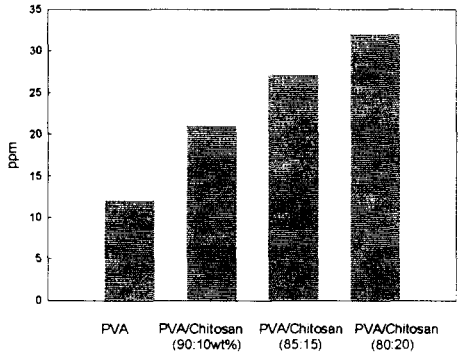


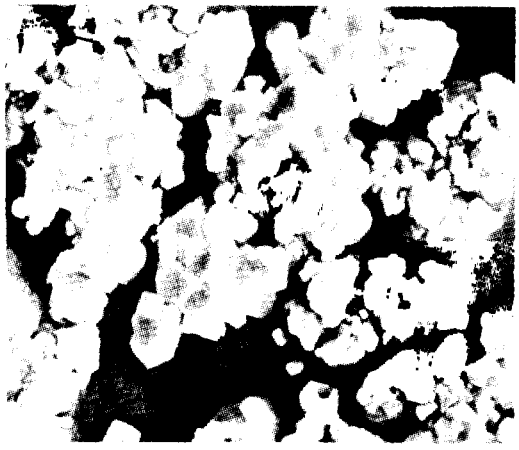
Fig. 5. Effects of enzyme degradation to blend films after 4hr at pH4.0 by TOC method.

IV. 결 론

Chitin의 탈아세틸화물인 chitosan과 PVA를 무게혼합비율에 따라서 블랜딩필름을 제조하여 기계적, 열적 성질을 측정하여 상용성을 연구하고 효소와 pH변화에 따른 분해정도를 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Chitosan과 PVA를 무게혼합비율에 따라서 블랜드필름을 제조하여 물리, 화학적 성질을 측정하였는데 chitosan의 PVA에 대한 무게혼합비율이 10.0wt%일 때 순수 PVA와 유사한 열적, 기계적 성질을 나타내었다. 특히 열적성질에서 T_g값은 110℃ 이상이며 T_m값은 순수 PVA보다 저하되었

(a) outer surface before degradation,



(b) after degradationat pH 4.0 buffer solution.

Fig. 6. SEM photographs to degradational behavior of blend films

으므로 블랜드필름은 일부 상용성을 지닐 수 있으리라 생각되었다.

2. TOC법에 의한 블랜드필름의 pH변화에 의한 분해결과, 산성인 pH4.0의 완충용액에서 우수한 분해속도를 나타내었는데 이는 블랜드필름에 무게혼합비율로 혼합시킨 chitosan의 용해성과 관련이 있는 것으로 생각되었다.

3. 효소에 의한 분해 결과 pH4.0인 완충용액에서의 분해속도보다 빠른 분해속도를 나타내었는데 이는 산성(pH4.0)에서 효소활성을 나타내는 β-glucosidase가 chitosan의 사슬말단과 단위체인 glucosamine을 공격하여 분해를 촉진시키기 때문

이라고 생각되었다.

문 헌

1. R. J. Dennenberg, T. p. Abbott, J. Appl. Polm. Sci., 22, 459(1978).
2. D. R. Patil and G. F. Fanta, "Synthesis and Processing of thermoplastic Graft copolymers", in Proceedings of Corn Utilization conference Ⅳ, St. Luois, Misouri, June 24(1992).
3. 김성민, 임승순, 폴리머, 20(6), 949(1996).
4. 최용석, 장원석, 김우식, 폴리머, 18(3), 376(1994).
5. W. Schnabel, "Polymer Degradation", Hansen International, Muchen, 78(1981).
6. 유영태, 허정림, 고분자과학과 기술, 2(5), 341(1991).
7. T. Tanio, T. Fukui, T. Saito, Eur. J. Biochem., 124, 71(1982).
8. Y. Tokiwa, T. Ando, J. Ferment. Technol., 54, 603(1976).
9. Y. Otake, T. Kobayashi, K. Hyakutake, J. Japan Rubber Soc., 64, 688(1991).
10. A. C. Albertsson, Z. G. Banhidi, J. Appl. Poly. Sci., 25, 1655(1980).
11. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser, Munich, (1989).
12. D. R. Paul, S. Newmann, "Polymer Blend", Ed.2, Chap 12, Academic Press, New York,(1978).
13. O. Olabish, L. M. Robenson, "Polymer-Polymer Miscibility" Academic Press, New York, 81(1979).
14. 한국공업표준심의회, M3001, M3503, M3512, 한국공업규격, 한국공업표준협회, (1993).
15. D. E. Andrew, S. C. Lenore, Standard Methods for the Examination of Water and Waste water, 19th Ed., A.P.H.A., Washington D.C., 2505(1995).
16. I. Sakurada, "PVA Fibers", Marcel Dekler, New York, (1985).
17. O. Olabish, L. M. Robenson, "Polymer-Polymer Miscibility" Academic Press, New York, 120(1979).
18. F. Gassner, A. J. Owen, Polymer, 33, 2508(1992).
19. 김봉섭, 이두성, 고분자과학과 기술, 8(2), 12(1997).
20. M. Miya, R. Iwamoto, S. Mima, J. Polym. Sci., Polym. Phys., 22, 1149(1984).