

공학석사 학위논문

키토산/PVA, 키토산/세리신 및
PVA/세리신 생체 블렌드 필름의
구조 및 특성



2009년 2월

부산대학교대학원

바이오소재공학과

노창환

공학석사 학위논문

키토산/PVA, 키토산/세리신 및
PVA/세리신 생체 블렌드 필름의
구조 및 특성

지도교수 이 재 호



2009년 2월

부산대학교대학원

바이오소재공학과

노 창 환

노창환의 공학석사 학위논문을 인준함

2009년 월 일



위원장 이언필인

위원 이재호인

위원 정영진인

목 차

I. 서 론	1
II. 실험 및 측정방법	5
1. 원료 물질 및 시약	5
2. 블렌드 필름의 제조	5
2.1 키토산/PVA, PVA/세리신 블렌드 필름의 제조	5
2.2 키토산/세리신 미가교 및 가교 막의 제조	7
3. 역학적 특성 측정	10
4. 열적특성	10
4.1. 열중량 측정	10
4.2. 시차주사열량 측정	10
5. X-ray 회절 측정	11
6. FT-IR 측정	11
7. SEM 측정	11
8. 질량손실률의 측정	11
9. 흡수성 실험	12
10. 항균 실험	12
III. 결과 및 토론	14
1. 역학적 특성	14
1.1. 키토산/PVA 블렌드 필름	14
1.2. 키토산/세리신 블렌드 필름	14
1.3. PVA/세리신 블렌드 필름	14
1.4. 가교 키토산, 키토산/세리신 블렌드 필름	15
2. 열중량 분석	27
2.1. 키토산/PVA 블렌드 필름	27

2.2. 키토산/세리신 블렌드 필름	27
2.3. PVA/세리신 블렌드 필름	28
2.4. 가교 키토산, 키토산/세리신 블렌드 필름	28
3. 시차주사열량분석	33
3.1 키토산/PVA 블렌드 필름	33
3.2. 키토산/세리신 블렌드 필름	33
3.3. PVA/세리신 블렌드 필름	34
3.4. 가교 키토산, 키토산/세리신 블렌드 필름	34
4. X-ray 회절 분석	39
5. FT-IR 분석	45
6. 흡수성	51
7. 질량 손실률	56
8. SEM	61
9. 항균성시험	66
IV. 결론	71
참고문헌	74
Abstract	78

I. 서 론

최근 생물공학과 생체의학 분야의 발달에 따라 특정한 용도에 사용될 수 있는 기능성 고분자에 대한 수요가 증가하면서 생체 및 자연환경과의 친화성, 생분해성, 그리고 생체적합성을 가지는 천연 고분자에 대한 연구가 점차 활발히 이루어지고 있으며, 천연고분자의 합성고분자를 블렌드하여 의료용이나 생분해성 재료로의 사용가능성에 대한 연구 또한 광범위하게 이루어지고 있다[1]. 이러한 고분자 블렌드는 새로운 고분자 재료의 용도 확대와 다양화라는 측면에서 매우 중요한 수단이며, 두 가지 이상의 재료의 장점을 모두 갖는 새로운 재료를 개발할 수 있는 방법으로 상용성은 고분자 블렌드의 물리적 특성들의 결과에 따라 많은 영향을 받는다[2-4].

키틴 및 키토산은 지구상에 풍부하게 존재하는 게나 새우 등의 갑각류나 세포벽 등에 함유되어 있는 천연고분자이다. 이중 키토산은 키틴(chitin)을 고온, 강알칼리의 조건하에서 탈아세틸화 함으로써 얻어지는 다수의 아미노기를 가지는 다당계열의 고분자이다[5]. Poly[β -(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose)]를 주성분으로 조성된 천연고분자인 키토산은 분자구조 중에 아민기(NH_2)를 포함하고 있기 때문에 쉽게 양이온화(NH^{+3}) 하며 미생물 세포벽을 구성하는 시알산, 인지질 등의 음이온을 끌어당겨 미생물의 자유도를 구속하여 증식을 억제하기 때문에 항균특성을 나타내며[6, 7], 화학잔기 단위당 전하, 극성기 밀도가 크기 때문에 비교적 높은 수분율과 함수율을 가지고, 또한 분자구조 내에 수소결합을 일으킬 수 있는 다양한 수산기와 아민기를 동시에 가지고 있으므로 비교적 타 고분자와의 상용성(compatibility)도 큰 것으로 알려져 있다[8].

이와 같이 키토산은 생분해성, 생체적합성, 항균성, 무독성, 다관능성, 지혈작용 등의 생체학적 특징이 있는 것으로 알려져 있어[9] 상처치료용 붕대, 수술용 봉합사, 지혈제 인공피부, 인공혈관 등의 의료용 및 섬유와 제지산업, 생명공학, 농업, 식품, 화장품, 폐수처리제, 복합재료 등의 산업용으로 널리 사용되는 기능성 천연고분자물질이다[10-12].

그러나 키토산을 용매에 용해시켜 필름을 제조할 수 있으나 키토산은 가교가 되지 않은 경우나 가교가 되더라도 필름상태에서는 기계적인 강도가 낮아서 필

름상태로 실제응용에는 많은 제한이 있어 다른 재료와의 복합화에 의한 새로운 기능성소재의 개발이 다각도로 이뤄지고 있다[7, 13-21].

분자구조가 키토산과 유사한 셀룰로오스도 지구상에 가장 풍부한 천연자원으로 두 물질의 복합에 의한 재활용이 기대된다. 두 물질을 복합화한 필름의 역학 특성, 생분해성과 분리 막으로의 응용 등에 관한 연구가 보고되고 있지만[7, 16-21] 셀룰로오스, 키토산은 모두 흡수성이 높기 때문에 복합화 필름의 습윤 강도의 저하도 피할 수 없다.

Kim 등은 p-아미노 살리실산과 키틴, 키토산 혼합물을 이용하여 수용성 약물의 방출 지연성에 대하여 키틴과 키토산의 적용성을 검토한 바 있으며, 폴리(비닐알코올)과 키토산 유도체인 N-(2-하이드록시) 프로필-3-트리메틸 키토산 클로라이드(HTCC)를 블렌드 하여 혼화성 및 항미생물성을 확인하였다[22].

Hasegawa 등은 trifluoroacetic acid를 용매로 셀룰로오스에 키토산을 블렌드 하여 필름화 하고 그 미세구조와 물성을 조사한 결과, 키토산의 함량이 증가 할수록 셀룰로오스의 결정성이 감소하는 경향을 보고하였으며, 키토산이 30% 함유되었을 때 기계적 성질이 가장 높게 나타났다고 보고하였다[15]. Kim 등, Miya 등은 폴리(비닐알코올)과 키토산의 블렌드를 glutaraldehyde를 사용하여 가교한 필름에 대한 특성을 조사한 결과 팽창도가 감소하고 결정성이 낮아지는 반면에 기계적 성질은 향상된다고 보고하였다[14, 23].

실크는 피브로인과 세리신이라는 두 가지의 단백질로 이루어져 있다. 이중 세리신은 누에가 고치를 만들 때의 고치층 접착물질로서 두 가닥의 피브로인 주위를 감싸고 있으며 전체 실크의 25%를 차지하고 있다. 세리신은 극성 아미노산을 많이 포함하고 있어 물에 잘 용해되며, 특히 세린의 함량이 30% 이상인 특이적인 단백질이다[24, 25].

이제까지 세리신은 견직물 제조과정에서 제사 폐수나 정련 폐수와 함께 폐기되고 피브로인만 이용되어 왔다[3]. 따라서 종래의 연구에서도 키토산/피브로인[26], 피브로인/셀룰로오스[16] 복합화 필름에 관한 연구 등 피브로인에 관한 것이 있지만 세리신에 관한 연구는 그다지 많지 않다. 그러나 현재에는 새로운 추출법이 개발되어 공업적으로 대량의 세리신을 회수하는 것이 가능하게 되어 있다.

한편 주성분이 serine, threonine, glycine으로 되는 실크단백질의 일종인 세리신은 고흡수성에 의한 보습기능, 항산화성, 자외선 흡수기능 등 우수한 특성

이나 항산화작용, 암 억제, 피부염에 대한 생리적 작용을 가지는 것이 보고되어 있고, 화장품 첨가물이나 식품분야에서의 응용 연구가 행해지면서 폐기 천연자원인 세리신의 재활용이 주목되고 있다[21, 27-31].

일반적으로 세리신은 고농도의 수용액으로 얻기가 어려우며 기계적 성질과의 관계에 대해서는 그것이 건조 상태에서 극히 약해 필름이나 막 등의 시료제작에 많은 어려움이 있다. 특히 세리신은 수분이나 열의 영향을 받아 그 성질은 민감하게 변화하기 때문에 이것을 적극적으로 이용하도록 하기 위해서는 아직 많은 문제점이 남아있다[21, 25, 32].

폴리(비닐알코올)(polyvinyl alcohol, PVA)은 수용성의 폴리히드록시 고분자(polyhydroxy polymer)로 필름제조가 용이하고, 유연한 문자사슬을 가지는 선형결정성 고분자이다. 독성이 없고, 생체적합성과 생분해성을 가지며 역학적 성질 및 내화학성이 우수하여 그 응용범위가 매우 광범위하며, 석면 대체용 고탄성을 유기섬유, 편광필름, 포장지, 분리용 필터, 접착제, 호제, 코팅제, 유화제, 혼탁안정제, 콘크리트 및 시멘트 보강제, 그리고 해양수산물 양식용 어망 등의 고기능성 산업용 자재나 수술용 봉합사, 약물전달 시스템(drug delivery system), 항암제, 지혈제, 인체장기 대체용 하이드로겔, 생체반응기, 색전재료 등의 의료용 고분자 재료로 광범위하게 적용되는 기능성 합성 고분자 물질이다. 이러한 PVA는 표면활성도 및 용해도가 높고, 문자구조내 수산기(hydroxyl group)를 함유하고 있어 타 고분자와 블렌드 시 혼화성(miscibility)이 비교적 우수하다[33-36].

PVA는 알데히드, 카르복실산, 무수물 등 화학적으로 개질할 수 있으며, 가교 반응을 통하여 PVA와 친수도, 내열성 및 기계적인 강도를 변화시킬 수 있다 [37]. 특히 PVA는 수용성 고분자로 섬유형태로 만들었을 경우 다른 유기 섬유에 비해서 높은 인장강도와 뛰어난 탄성계수를 가지고 있다. 이런 PVA는 기존의 콩섬유의 제조에 있어서도 콩 단백질과 블렌드 하여 이용되었으며 세리신과 블렌드 하였을 경우 세리신의 단점인 약한 물성을 보완해줄 수 있을 것으로 기대된다[38, 39]. 하지만 세리신과 PVA를 블렌드 한 선행 연구 중 Miyaka 등은 세리신의 함량을 10% 이상으로 하였을 경우 플라스틱을 제조하기 힘든 것으로 보고하였다[40].

Miya 등의 연구결과에 따르면, PVA는 유연한 문자사슬을 갖는 결정성 고분자이므로 키토산과 블렌드 할 경우 키토산 문자사슬이 강직하여 일어나는 깨지

기 쉬운 역학적 성질의 단점을 보완할 수 있으며, PVA의 OH와 키토산의 NH₂ 사이의 수소결합에 의한 분자간 상호작용으로 혼화성이 비교적 우수한 것으로 보고하였다[41]. 또한 Nakatsuka 등은 가교된 키토산과 키토산/PVA 블렌드 막을 제조한 후 비타민 용액을 투과시켜 투과율 및 확산도에 관하여 연구한 바 있으며[42], Koyano 등은 PVA/키토산 블렌드 하이드로겔을 제조하여 fiber-blast 세포의 부착과 성장에 대해 연구하였다[43].

따라서 본 연구에서는 위에서 나열한 바와 같이 독성이 없고, 생분해성과 생체적합성을 가지는 키토산, 세리신과 PVA를 키토산/PVA, 키토산/세리신, PVA/세리신 등으로 블렌드 하여 필름을 제조하고, 이들 블렌드 막의 혼화성과 용융온도, 결정화온도, 열분해거동과 같은 열적 특성 및 역학적 특성을 조사하여 의료용 생체재료로 사용하고자 한다. 또한 키토산과 세리신 블렌드 용액에 가교제를 첨가하여 가교와 미가교 필름의 열적특성과 역학적 특성도 조사하고자 한다.



II. 실험 및 측정방법

1. 원료 물질 및 시약

키토산은 태훈 바이오텍에서 생산되는 550 cps 등급을 사용하였으며, PVA는 Junsei Chemical Co.(중합도 1500)에서 구입하여 사용했고, 세리신은 Bioland Ltd.에서 구입하여 사용하였다. 가교제는 Wako Pure Chemical, Industries, Ltd.에서 구입한 Ethylene Glycol Diglycidyl Ether (이하 EGDE)를 사용하였다. 그 외 시약들인 아세트산 (CH_3COOH), 수산화나트륨(NaOH), Daejung Chemical Co.에서 구입한 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2. 블렌드 필름의 제조

2.1 키토산/PVA, PVA/세리신 블렌드 필름의 제조

PVA를 90°C에서 12시간 동안 교반하여 PVA수용액을 제조한 후 키토산과 2w% 아세트산을 첨가하여 그들의 혼합 비율을 키토산/PVA 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100으로 변화시켜 키토산/PVA 블렌드 용액을 제조하였고. 농도는 4w%로 고정시켰으며. 제조된 키토산/PVA 블렌드 용액은 필름 형태로 캐스팅하여 50°C에 48시간 동안 건조되었다. 건조 후 블렌드 필름에 잔존하는 아세트산을 제거하고자 1w% 수산화나트륨 (NaOH) 수용액을 이용하여 6시간 동안 중화처리하고, 중류수로 수세 처리 후 다시 50°C에서 48시간 동안 건조하였다. 위와 동일한 조건으로 PVA/세리신 필름을 제조하였으며, 블렌드 비율은 PVA/세리신 75:25, 50:50으로 변화시켜 제조하였다. 제조된 필름의 두께는 0.03~0.04mm 이었으며, 90°C 이상의 열내수에서 용해되지 않는 불용성의 블렌드 필름을 제조하였다.

키토산/PVA, PVA/세리신 블렌드 필름제조 조건을 Table1에 상세히 나타내었고, 제조 공정을 Fig.1에 나타냈었다.

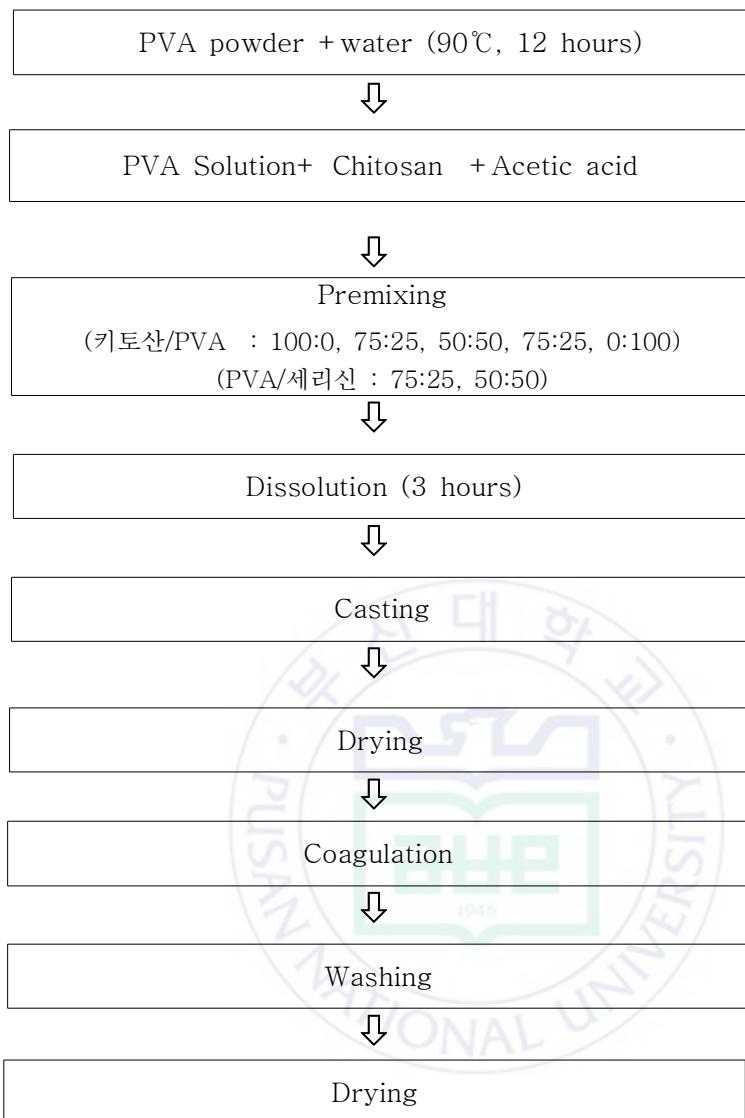


Fig.1. The manufacture process of Chitosan/PVA and PVA/Sericin blend film.

Table 1. Composition of the blend membrane Chitosan/PVA and PVA-sericin blend film

Blend ratios	Chitosan(%)	PVA(%)
C	100	0
CP 75/25	75	25
CP 50/50	50	50
CP 25/75	25	75
P	0	100
Blend ratios	PVA(%)	Sericin(%)
PS 75/25	50	50
PS 50/50	75	25

2.2 키토산/세리신 미가교 및 가교 막의 제조

키토산과 세리신에 각각 2w% 아세트산을 첨가하여 그들의 혼합 비율을 키토산/세리신 100:0, 75:25, 50:50으로 변화시켜 실온에서 3시간 교반하였다.

가교혼합 필름의 경우 키토산/세리신 혼합비율을 100:0, 85:15, 75:25, 65:35, 50:50로 하였으며, 혼합물에 가교제 EGDE를 가하여 실온에서 3시간 교반 하였다. 키토산과 세리신의 농도는 4w%로 고정시켰으며, 제조된 키토산/세리신 블렌드 용액은 필름 형태로 캐스팅하여 50°C에 48시간 동안 건조되었다. 건조 후 블렌드 필름에 잔존하는 아세트산을 제거하고자 1w% 수산화나트륨 (NaOH) 수용액을 이용하여 6시간동안 중화처리하고, 중류수로 수세 처리

후 다시 50°C에서 48시간 동안 건조하였다. 제조된 필름의 두께는 0.03~0.04mm 이었다.

키토산/세리신 필름의 제조 조건과 가교제첨가 키토산/세리신 필름의 제조 조건을 Table. 2에 상세히 나타내었고, 그 제조 공정을 Fig. 2에 나타냈었다.

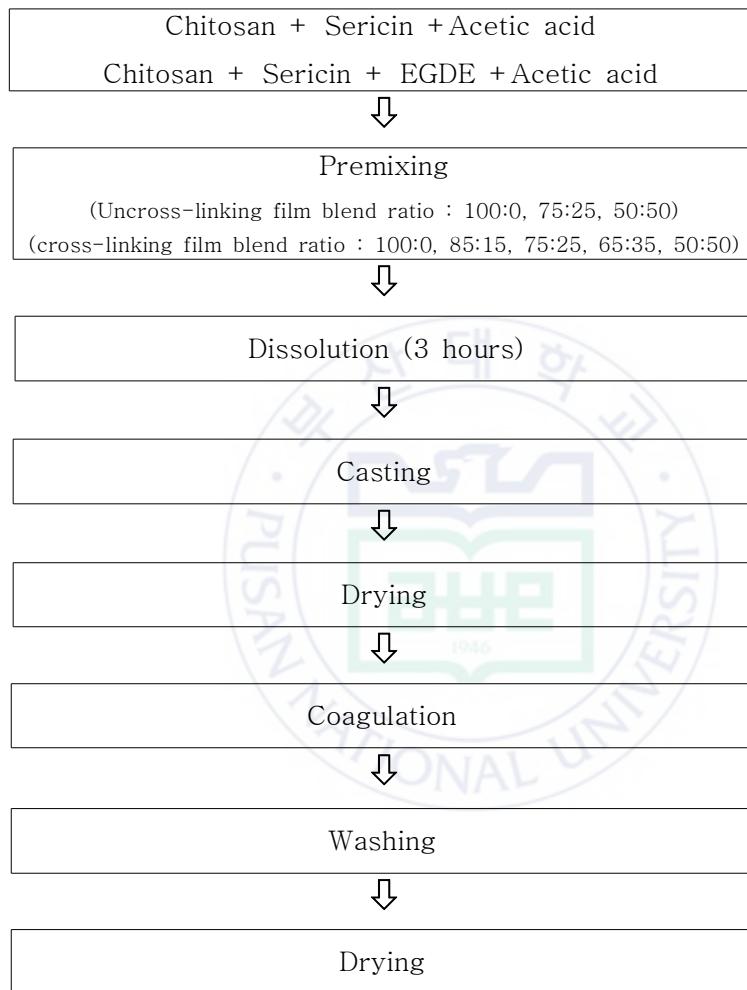


Fig. 2. The manufacture process of uncross-linking and cross-linking Chitosan/Sericin blend film blend film.

Table 2. Composition of the blend film and weight ratio of the cross-linking agent against the weight of the blend film.

Blend ratios	Chitosan(%)	Sericin(%)	
C	100	0	
CS 75/25	75	25	
CS 50/50	50	50	
Blend ratios	Chitosan(%)	Sericin(%)	EGDE(n=1,%)
E C	100	0	1
E CS 90/10	85	15	0.9
E CS 75/25	75	25	0.8
E CS 60/40	65	35	0.7
E CS 50/50	50	50	0.6

3. 역학적 특성 측정

블렌드 필름의 블렌드 비율에 따른 인장강신도 특성을 측정하기 위하여 (Instron 5582, Instron, Co. LTD, U.S.A)에 의해 측정되어 졌고, 각각 블렌드 필름의 시험편의 크기는 길이 40mm, 폭 5mm, 두께 0.03~0.04mm, 파지거리 20mm 인장속도 5mm/min 측정온도 25°C로 하였다.

4. 열적특성

4.1. 열중량 측정

블렌드 필름의 열 안정성과 열분해 거동을 관찰하기 위하여 열중량분석기(Thermal Gravimetric Analysis, TGA7, U.S.A.)를 사용하여 질소기류 하에서 시료 4mg 취하여 5°C/min. 승온속도로 0~570°C 범위에서 막의 중량감소 변화를 조사하였다.

4.2. 시차주사열량 측정

블렌드 필름의 열적 특성을 조사하기 위해 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC-50 Shimadzu, Japan)를 사용하였으며, 시료는 각각 2.5mg 정도씩 취하여 질소기류 하에서 10°C/min.의 승온속도로 30~260°C 까지 승온시켜 열적 특성을 조사하였다.

5. X-ray 회절 측정

블렌드 필름의 결정구조를 확인하기 위하여 Diffractometer (Rigaku III, Rigaku Corp., Japan)를 사용, 시료는 필름 형태로 측정하였으며, CuK α radiation에서 40 kV, 30mA에서 scan range는 $2\theta = 5\text{~}40^\circ$ 에서, scan speed는 $3^\circ/\text{min}$ 로 설정하여 결정 구조를 분석하였다.

6. FT-IR 측정

블렌드 필름의 화학구조에 미치는 영향을 분석하기 위하여 적외선 분광분석기 (Infrared spectro meter) (Spectrum GX, U.S.A)을 사용하였으며, 그 파장 범위는 $4000\text{~}600\text{cm}^{-1}$ 이며, 투과 법에 의해 측정하였다.

7. SEM 측정

필름의 단면 형태 및 상 분리 거동을 관찰하기 위하여 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM) (HITACHI S-4200, Hitachi, japan)을 사용하여 15kV의 가속 전압을 가하면서 필름의 표면 및 단면을 관찰하였다.

8. 질량손실률의 측정

제조한 필름으로부터 1.5cm각의 시험편을 잘라내어 진공건조기에서 충분히 건조한 후, 질량을 정밀 칭량하였다. NaOH 수용액으로 세정 후, 수세를 행하고, 다시 진공건조기에서 충분 건조한 후 질량을 정밀 칭량하여, 세정 전후의 질량감소율을 식(1)로부터 산출 하였다

$$\text{질량감소율}(\%) = (1 - W_2 / W_1) \times 100 \quad (1)$$

W_1 = 세정 전의 질량

W_2 = 세정 후의 질량

9. 흡수성 실험

세정 후의 시험편을 30°C의 증류수 중(욕비 1:2000)에 24시간 침지하였다. 침지 후 필름의 표면에 부착하여 있는 물을 여과지로 가볍게 닦아 내어 각 시료의 질량을 측정하였다. 흡수비는 식 (2)로부터 산출하였다. 사용한 필름은 NaOH 수용액으로 세정한 것이다.

$$\text{흡수비}(\%) = W_2 / W_1 \quad (2)$$

W_1 = 흡수 전의 질량

W_2 = 흡수 후의 질량

10. 항균 실험

항균실험을 하기 위해 사용된 균은 Escherichia coli O-157 대장균(독소형 식중독) <E.coli>, Staphylococcus aureus 화농구균<S.aureus>, Listeria monocytogenes (식중독균) 3가지이다.

clean bench에서 UV를 10분간 쪐 다음 알코올램프로 소독된 핀셋으로 필름을 뒤집고 UV를 10분간 더 쪐다. 10분이 지나고 나면 준비된 배지 dish에 번호를 적고 멸균된 면봉으로 S.aureus, E.coli, Listeria monocytogenes 균을 바른다. 균을 바르고 난 뒤 균이 마르도록 조금 기다렸다 필름을 순서대로 배지 위에 올린다음 균에 맞는 배양 온도에 맞춘 인큐베이터에 하루 동안 보관하였다.



III. 결과 및 토론

1. 역학적 특성

1.1. 키토산/PVA 블렌드 필름

키토산 필름과 키토산/PVA 블렌드 필름의 Stress-Strain curve를 Fig. 3에 나타내었다. 순수 키토산 필름보다 PVA 혼합비율이 높을수록 향상된 강도와 신도를 보였다. 이러한 강도증가는 PVA의 OH와 키토산의 NH₂ 또는 OH 사이의 강한 수소결합에 의한 상호작용으로 분자간 결합력이 증가하여 일어난 것으로 생각되며, 신도증가는 유연쇄 고분자인 PVA가 강직쇄 고분자인 키토산의 인장강도에 영향을 주는 것으로 보인다. 이상의 결과로부터 키토산에 PVA를 혼합시킴으로써 인장강도와 신장률과 같은 물성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

1.2. 키토산/세리신 블렌드 필름

키토산 필름과 키토산/세리신 블렌드 필름의 Stress-Strain curve를 Fig. 4에 나타내었다. 블렌드 필름의 경우 순수 키토산 필름보다 충분한 신장을 보이지 못하였고, 세리신의 혼합비율이 적을수록 신장도는 뛰어나다. 즉 블렌드 필름에서 세리신의 혼합비율이 높아짐에 따라 딱딱하게 되고 신장도는 감소한다. 세리신의 함량이 증가할수록 부숴지기 쉬운 성질이 크게 나타나고 있으며, 세리신 함유량이 70wt% 이상이 되면 균열이 생겨 필름의 제조가 불가능하였다.

1.3. PVA/세리신 블렌드 필름

PVA와 PVA/세리신 블렌드 필름의 Stress-Strain curve를 Fig. 5에 나타내었다. 신도는 순수 PVA일 때 가장 높게 나타났지만, 강도는 PVA/세리신 블렌드 필름 75/25일 때 가장 높게 나타났다. 이와 같이 세리신의 혼합비율이 낮은 경우 신도는 약간 감소하지만 강도는 높일 수 있는 것으로 나타났다. 그러나

세리신의 혼합비율의 증가와 함께 딱딱하게 되어 강도와 신도 모두 극단으로 감소한다. 이상의 결과로 PVA에 세리신 혼합비율은 낮게 블렌드 했을 경우 인장강도의 물성을 향상 시킬 수가 있음을 알 수 있었다.

1.4. 가교 키토산, 키토산/세리신 블렌드 필름

가교된 키토산, 키토산/세리신 블렌드 필름의 Stress-Strain curve를 Fig. 6에 나타내었다. 가교된 키토산 단독 필름은 미가교된 필름과 비교하면, 그 강도는 증가했지만, 낮은 신장을 보인다. 이것은 2관능성 가교제인 EGDE 길이가 짧기 때문에, 필름의 유연성이 저하하였기 때문이라고 보여 진다. 또 EGDE로 가교된 혼합 필름에 대해서는 응력, 변형률 모두가 미가교의 혼합 필름보다도 저하하고, 그 역학적 성질은 개선되지 않았다.

이상의 결과들로부터 블렌드 필름에 따른 강도와 신도의 변화를 키토산 함량과 세리신 함량에 따라 쉽게 비교하기 위해 Fig. 7에서 9에 강도의 변화를, Fig. 10에서 12에 신도의 변화를 보였다.

Fig. 7에서 키토산/PVA 블렌드 필름에서는 키토산 함량이 증가함에 따라 강도가 직선적으로 감소한다. 반면 키토산/세리신 블렌드 필름은 50/50 보다 75/25 비율에서 다소 강도가 증가하였다가 키토산 100%에서 감소함을 보였다.

Fig. 8에 PVA/세리신, 키토산/세리신 블렌드 필름에서 세리신 함량의 증가에 따른 강도를 보였는데, 모두 75/25 비율에서 가장 높은 강도를 보였다. PVA/세리신 블렌드 필름에서는 75/25 비율에서 순수 PVA 필름보다 강도가 크게 증가하였다가 50/50에서 다시 크게 감소하여 순수 PVA 필름보다 낮은 강도를 보였다. 키토산/세리신 블렌드 필름에서는 75/25에서 순수 키토산보다 강도의 증가는 보였으나 PVA/세리신 블렌드 필름보다는 그 증가 폭은 크지 않았으며, 50/50에서는 PVA/세리신 블렌드 필름보다 다소 낮은 강도를 보였다.

Fig. 9에서는 미가교 키토산/세리신 블렌드 필름과 가교 키토산/세리신 블렌드 필름의 키토산 함량에 따른 강도변화를 보인다. 가교 키토산/세리신 블렌드 필름은 미가교 키토산/세리신 블렌드 필름보다 낮은 강도를 보였으나, 순수 키토산 필름에서는 미가교 키토산 필름보다 가교 키토산 필름의 강도가 더 높았다.

Fig. 10에서 키토산/PVA 블렌드 필름에서는 키토산 함량이 증가함에 따라

신도가 직선적으로 감소한다. 반면 키토산/세리신 블렌드 필름에서는 키토산의 함량이 많을수록 증가하는 경향을 보인다.

Fig. 11에 PVA/세리신, 키토산/세리신 블렌드 필름에서 세리신 함량의 증가에 따른 신도를 보였는데, 세리신 함량이 증가함에 따라 모두에서 신도의 감소를 보였다. 따라서 세리신이 함유되는 PVA/세리신, 키토산/세리신 블렌드 필름에서는 세리신 함량을 30% 이하로 하는것이 신도의 감소를 최소화하며 강도를 향상 시킬수 있다

Fig. 12에서는 미가교 키토산/세리신 블렌드 필름과 가교 키토산/세리신 블렌드 필름의 키토산 함량에 따른 신도변화를 보인다. 가교 키토산/세리신 블렌드 필름과 미가교 키토산/세리신 블렌드 필름 모두 키토산 함량이 증가함에 따라 신도가 증가하였다.



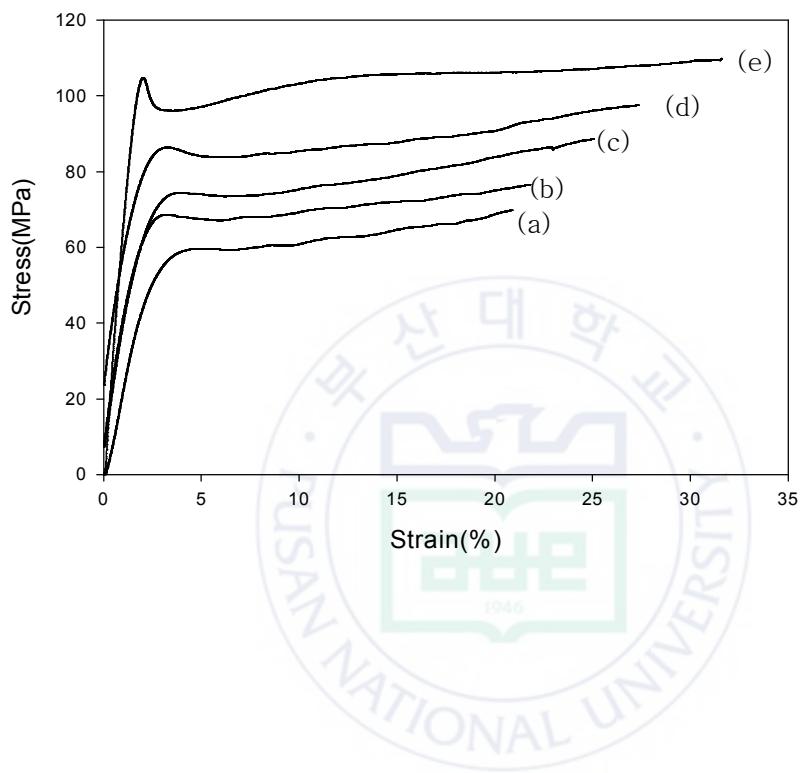


Fig. 3. Stress-Strain curve for Chitosan /PVA blend films :
(a) C (b) CP 75/25 (c) CP 50/50 (d) CP 25/75 (e) P.

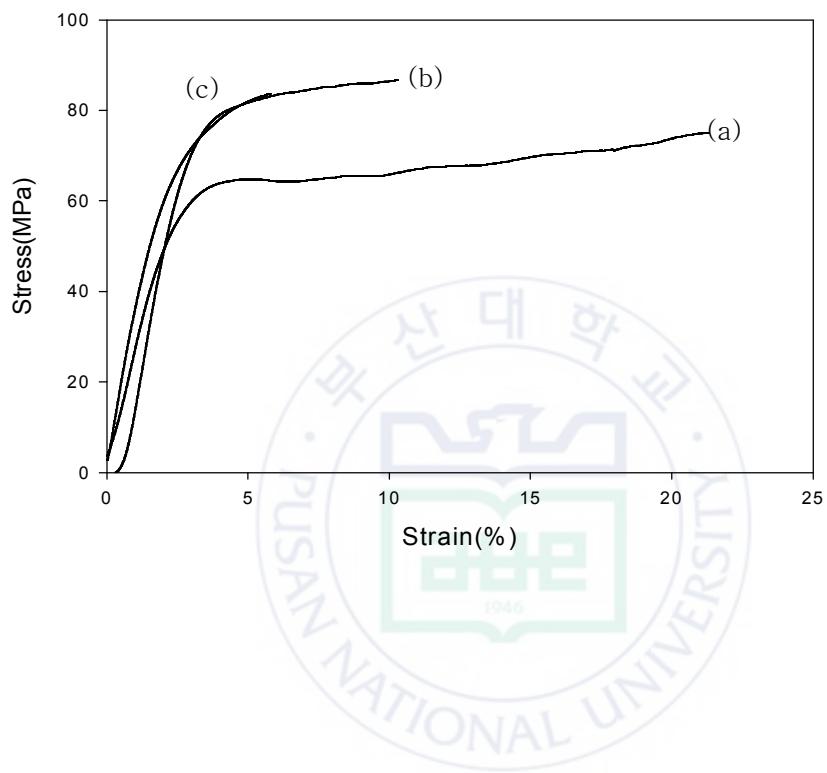


Fig. 4. Stress-Strain curve for uncross linked and Chitosan /Sericin blend films : (a) C (b) CS 75/25 (c) CS 50/50.

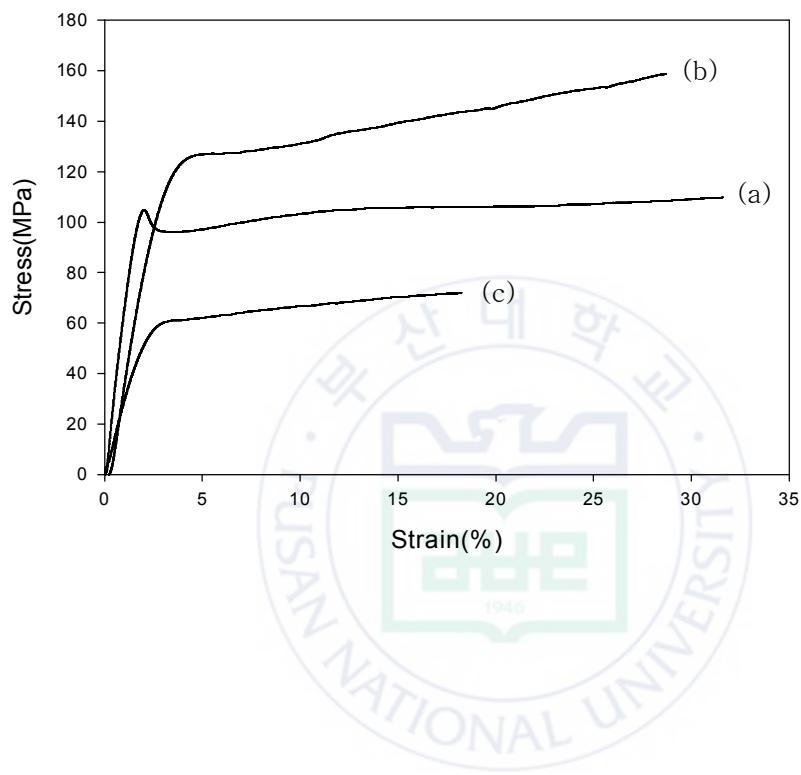


Fig. 5. Stress-Strain curve for and PVA/Sericin blend films :

(a) P (b) PS 75/25 (c) PS 50/50 .

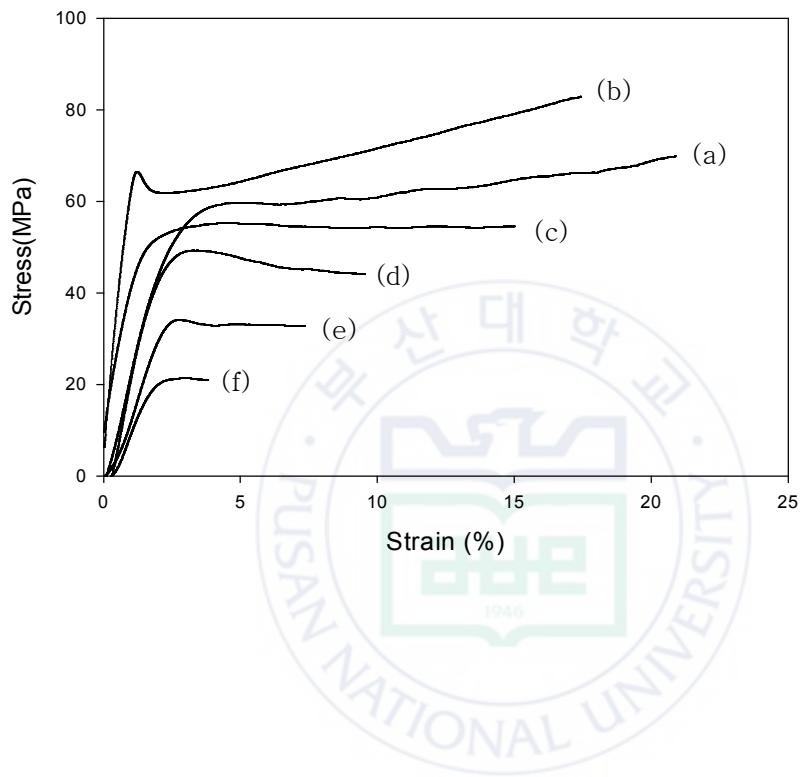


Fig. 6. Stress-Strain curve for cross linked and Chitosan /Sericin blend films by EGDE : (a) C (b) EC (c) ECS 85/15 (d) ECS 75/25 (e) ECS 65/35 (f) ECS 50/50.

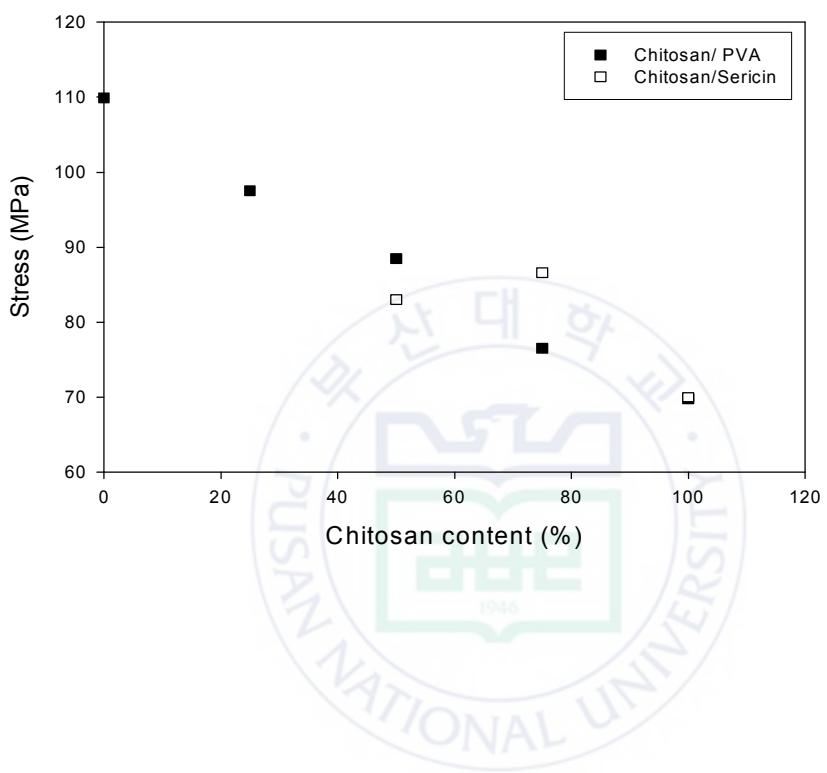


Fig. 7. Effect of chitosan content on the tensile strength of Chitosan/PVA and uncross linked Chitosan/Sericin blend films.

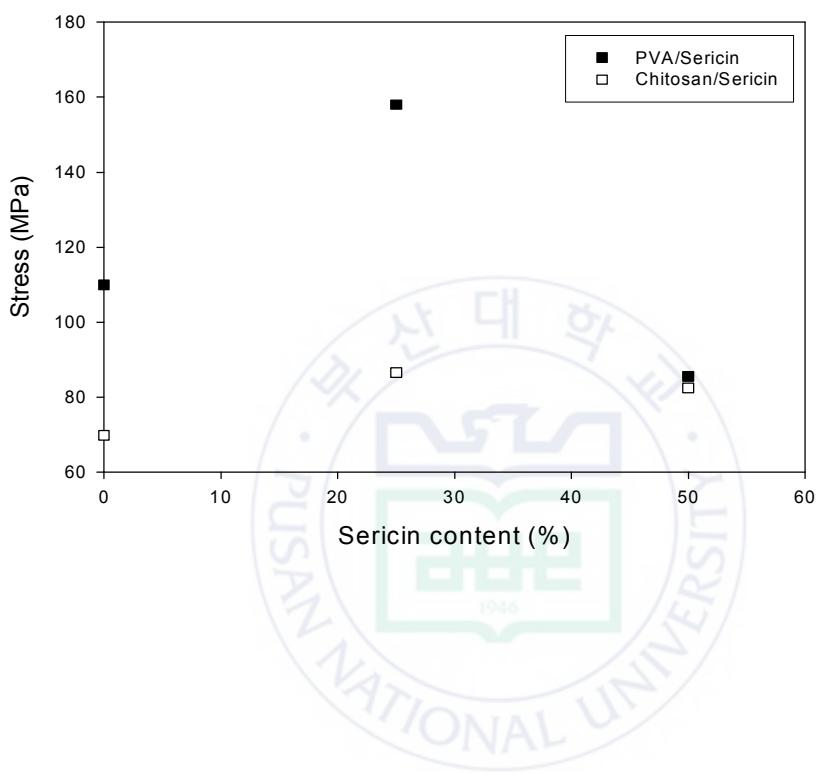


Fig. 8. Effect of sericin content on the tensile strength of PVA/Sericine blend films.

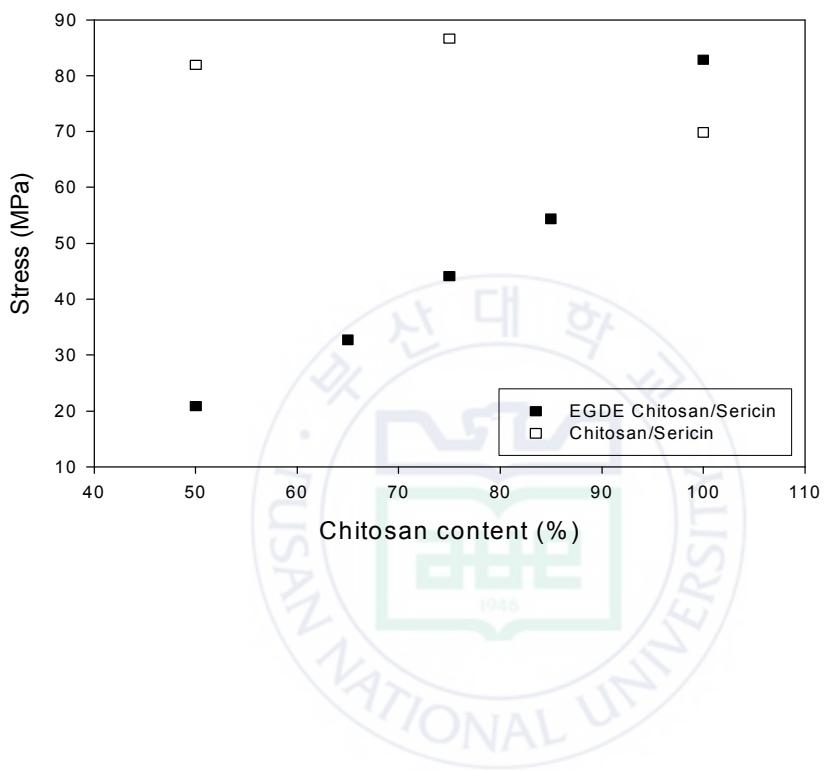


Fig. 9. Effect of sericin content on the tensile strength of uncross linked and cross linked Chitosan /Sericin blend films by EGDE.

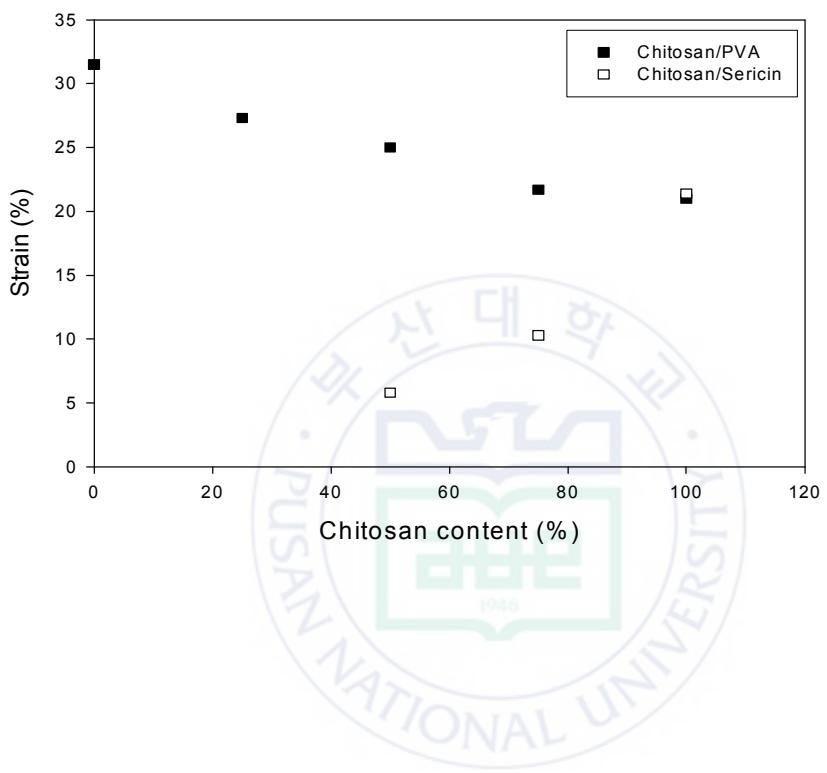


Fig. 10. Effect of chitosan content on the tensile strain of Chitosan/PVA and uncross linked Chitosan/Sericin blend films

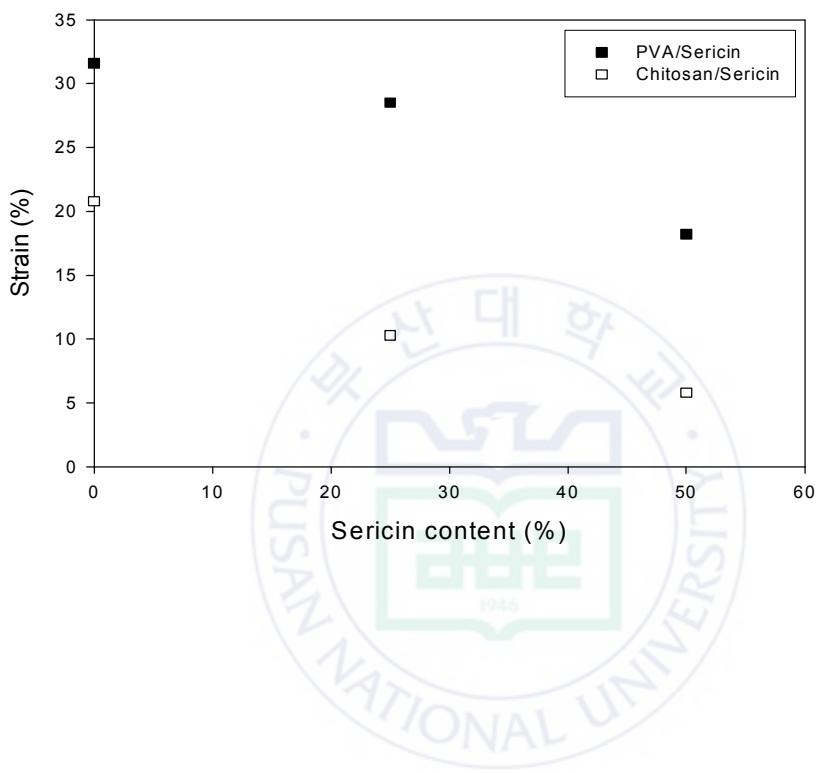


Fig. 11. Effect of sericin content on the tensile strain of PVA/Sericine and uncross linked Chitosan/Sericin blend films.

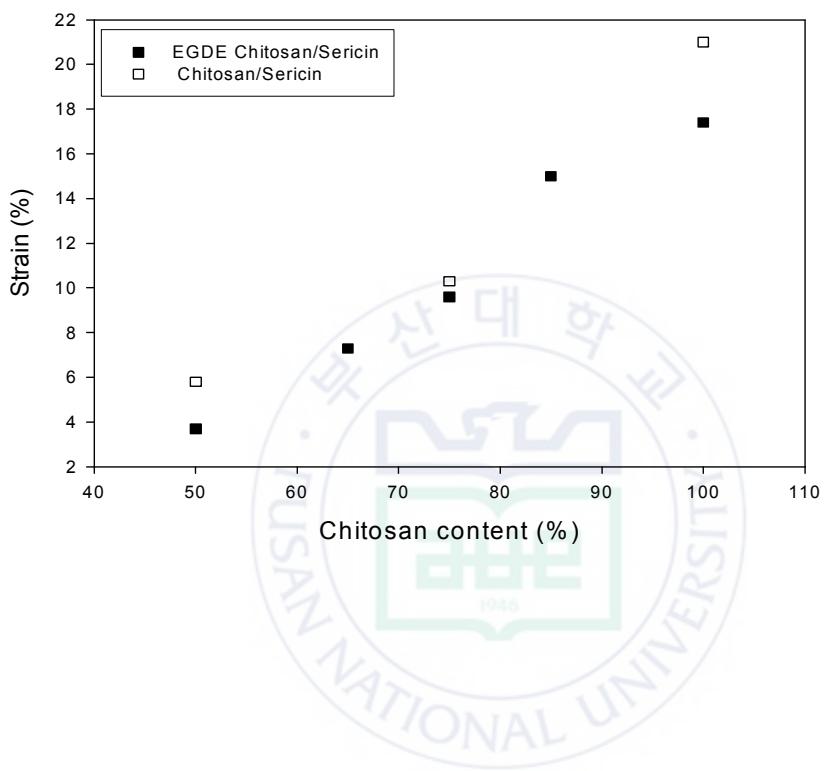


Fig. 12. Effect of sericin content on the tensile strength of uncross linked and cross linked Chitosan /Sericin blend films by EGDE.

2. 열중량 분석

2.1. 키토산/PVA 블렌드 필름

키토산/PVA, 키토산/세리신 및 PVA/세리신 블렌드 필름의 열적 안정성 (Thermal stability)과 열분해 거동(Thermogravimetric degradation behavior)을 확인하고자 열중량 분석기를 사용하였다. 선행 연구 결과에서 열중량 분석은 고분자 블렌드의 상용성을 평가하는데 적용한다고 보고하였다 [44]. 일반적으로 키토산의 초기 열분해 온도는 250~350°C의 범위에서 분해 된다고 알려져 있고[45, 46], PVA의 경우 초기 열분해 온도는 240°C로 알려져 있다[47].

키토산/ PVA 블렌드 필름의 열안정성과 열분해 거동을 Fig. 13에 나타내었다. 약 200°C 부근까지의 무게 손실은 물의 증발에 의한 것으로 보인다. 그래프에서 보이듯이 PVA의 초기 분해온도는 참고 된 연구에서와 같이 240°C이며, 키토산의 분해 온도는 약 275°C 근처에서 분해한다. 키토산은 PVA 보다 열적으로 더 안정하며, 블렌드 필름 내에서 키토산의 함유량이 증가할수록 열 안정성이 증가함을 알 수가 있고, 블렌드 필름 내에서의 PVA의 열안정성은 순수 PVA의 열안정성과 비교하여 더 안정하였는데 이것은 천연 다당체인 키토산에 의해 PVA의 열안정성이 증가한 것으로 블렌드 필름의 구성고분자 사이에 상호작용이 존재함을 가리킨다.

2.2. 키토산/세리신 블렌드 필름

키토산/세리신 블렌드 필름의 열분해 거동을 Fig. 14에 나타내었다. 키토산의 초기 열분해 온도는 250~350°C이고, 순수 세리신의 초기 열분해 온도는 230°C 알려져 있다[48]. 선행 연구와 마찬가지로 200°C 부근까지의 무게 손실은 물의 증발에 의한 것으로 보인다. 키토산/세리신 블렌드 필름은 순수 키토산과 같이 275°C 이후부터 키토산 분해가 시작되는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 키토산/세리신 블렌드 필름에서 세리신 함량이 증가할수록 열안전성이 감소하는 경향을 보이는 것으로 나타나고 있다.

2.3. PVA/세리신 블렌드 필름

PVA의 경우 초기 열분해 온도는 240°C로 알려져 있고, 세리신의 열분해 온도는 230°C로 알려져 있다. PVA/세리신 블렌드 필름의 열안정성과 열분해 거동을 Fig. 15에 나타내었다.

200°C 부근까지 무게 손실은 물의 증발에 의한 것으로 보인다. 블렌드에 따른 변화는 크게 나타나지 않으며, 240°C 이후로부터 분해가 시작되는 것을 확인할 수 있었다. PVA/세리신 블렌드 필름의 열안정성은 순수 PVA와 비교하여 증가하지는 않았다.

2.4. 가교 키토산, 키토산/세리신 블렌드 필름

가교된 키토산과 키토산/세리신 블렌드 필름의 열안정성과 열분해 거동을 Fig. 16에 나타내었다. 가교된 키토산과 키토산/세리신 블렌드 필름의 열안정성은 미가교 키토산과 키토산/세리신 필름의 열분해거동인 Fig.14와 큰 차이는 보이지 않았으나 열안정성은 가교 필름의 쪽이 더 불안정하였다.

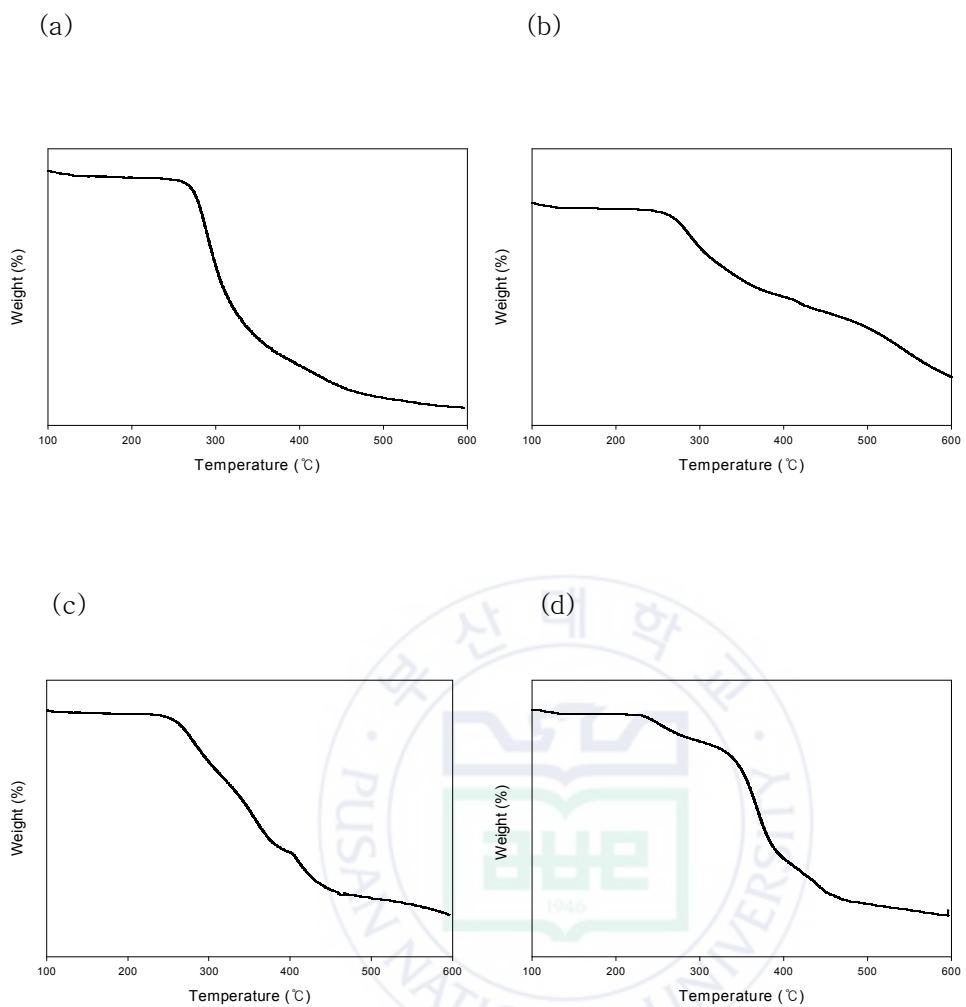


Fig. 13. TGA curves of Chitosan/ PVA blend film: (a) C (b) CP 50/50 (c) CP 25/75 (d) P

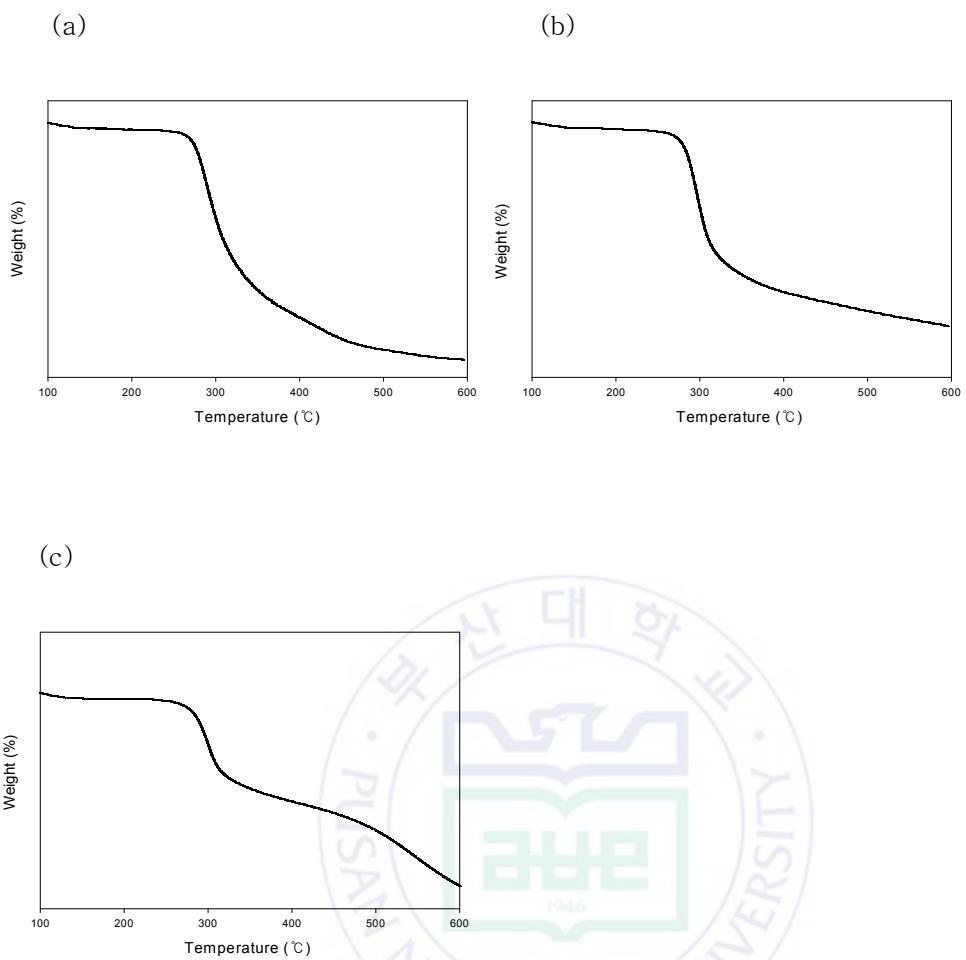


Fig. 14. TGA curves of Chitosan/Sericin blend films: (a) C (b) CS 75/25
(c) CS 50/50

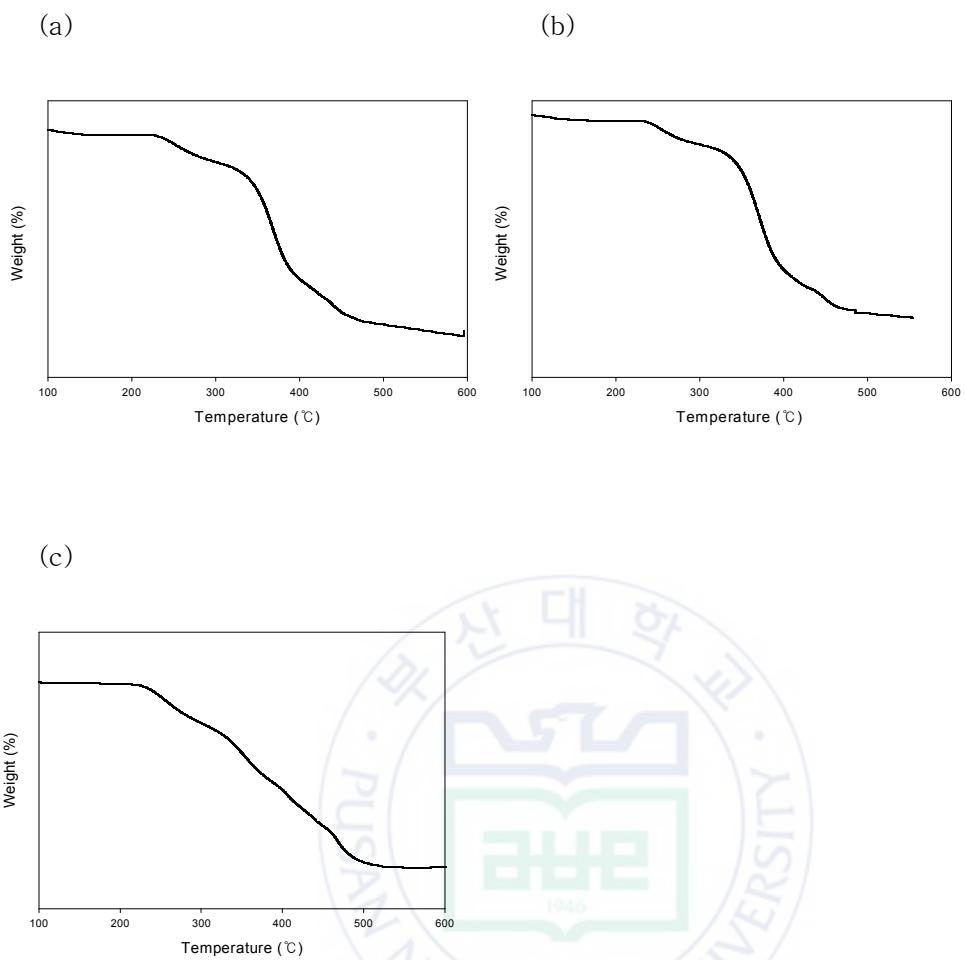


Fig. 15. TGA curves of PVA/Sericin blend films: (a) P (b) PS 75/25 (c) PS 50/50

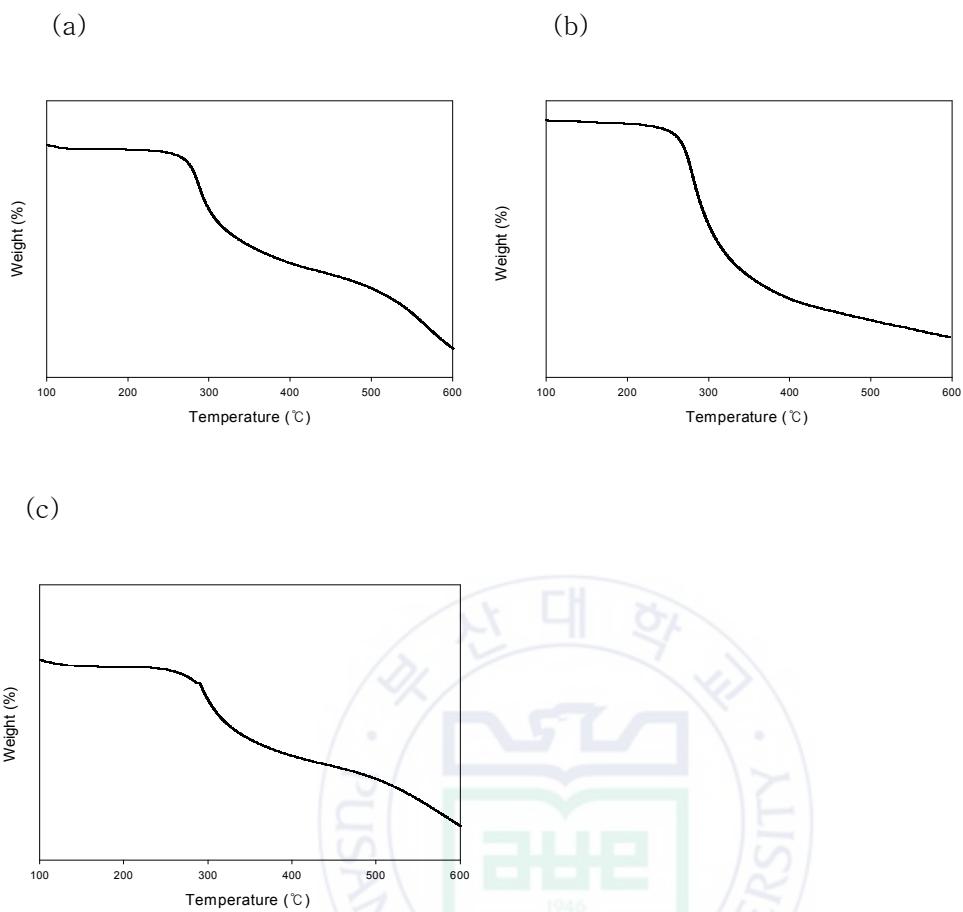


Fig. 16. TGA curves of cross linked Chitosan/Sericin blend films by
(a) EGDE (b) EC (c) ECS 75/25 (d) ECS 50/50

3. 시차주사열량분석

고분자 블렌드의 혼화성은 주로 두 고분자 사이의 상호작용에 의해 영향을 받으며, 이러한 혼화성은 고분자 블렌드의 물리적 특성을 결정하는 많은 중요한 인자 중에 하나이다. 시차주사열량계(Differential scanning calorimetry, DSC)는 고분자 블렌드의 혼화성을 평가하는데 광범위하게 사용된다[49, 50].

키토산과 같은 다당계열의 천연 고분자들은 일반적으로 뚜렷한 유리전이온도를 나타내지 않는다. 그러므로 이것은 천연고분자를 함유하는 블렌드의 열적거동 및 열 안전성의 차이를 결정하는데 필요하다[51, 52].

3.1 키토산/PVA 블렌드 필름

Fig. 17은 키토산/PVA 블렌드 필름의 열 특성을 알아보기 위하여 시차열분석을 행하여 나타내었다. 80~100°C 부근의 흡열거동은 시료의 필름에 흡수된 수분의 이탈에 의한 것으로 생각된다. 이는 키토산의 열적 안정성과 열분해에 대한 보고와 같은 경향으로 나타났으며[53, 54], PVA의 용융온도(T_m)는 약 230°C 부근에서 상대적으로 크고 날카로운 용융흡열 피크를 나타내며, 블렌드 내에서는 키토산의 함량이 증가할수록 크고 날카로운 흡열피크는 서서히 감소하고 브로드해지는 경향을 보인다. Florry-Huggins의 이론식에 의하면 상용성이 있는 블렌드물은 T_m 의 저하가 일어나며 고분자간의 상용성이 없으면 T_m 은 아무런 변화가 나타나지 않는다고 보고되어 왔다[55-57]. 그러므로 이들은 어느 정도 상용성을 지닌다는 것을 확인할 수 있다.

3.2. 키토산/세리신 블렌드 필름

Fig. 18은 키토산/세리신 블렌드 필름이의 열 특성을 알아보기 위하여 시차열분석을 행하여 나타내었다. 80~100°C 부근의 흡열거동은 시료의 필름에 흡수된 수분의 이탈에 의한 것으로 생각되고, 키토산의 용융온도 (T_m)는 약 30°C 부근에서 상대적으로 크고 브로드한 용융흡열 피크를 나타내었다. 블렌드 내에서는 용융온도가 350°C로 세리신의 함량이 증가할수록 넓은 흡열피크는 서

서히 증가하는 경향을 보인다.

3.3. PVA/세리신 블렌드 필름

Fig. 19는 PVA/세리신 블렌드 필름이의 열 특성을 알아보기 위하여 시차열 분석을 행한 것이다. 80~100°C 부근의 흡열거동은 시료의 필름에 흡수된 수분의 이탈에 의한 것으로 생각된다. PVA의 용융온도 (T_m)는 약 230°C 부근에서 상대적으로 크고 날카로운 용융흡열 피크를 나타내며, PVA/세리신 블렌드 필름에서는 세리신 함량이 많아질수록 용융흡열피크는 감소한다. 선행 연구결과와 마찬가지로 이 그래프 역시 상용성을 지닌다고 것을 확인할 수 있다.

3.4. 가교 키토산, 키토산/세리신 블렌드 필름

가교된 키토산과 키토산/세리신 블렌드 필름의 시차열분석 결과를 Fig. 20에 보였다. 가교된 키토산과 키토산/세리신 블렌드 필름은 약 280°C에서 용융흡열피크가 나타나 미가교 키토산과 키토산/세리신 블렌드 필름의 용융온도 305°C에 비해 낮았다. 따라서 가교 키토산/세리신 블렌드 필름의 결정성은 미가교 키토산/세리신 블렌드 필름에 비해 좋지 않은 것을 알 수 있고, 가교된 블렌드 필름이 가교되지 않은 블렌드 필름보다 주 사슬이 더 유연하다는 것을 나타낸다.

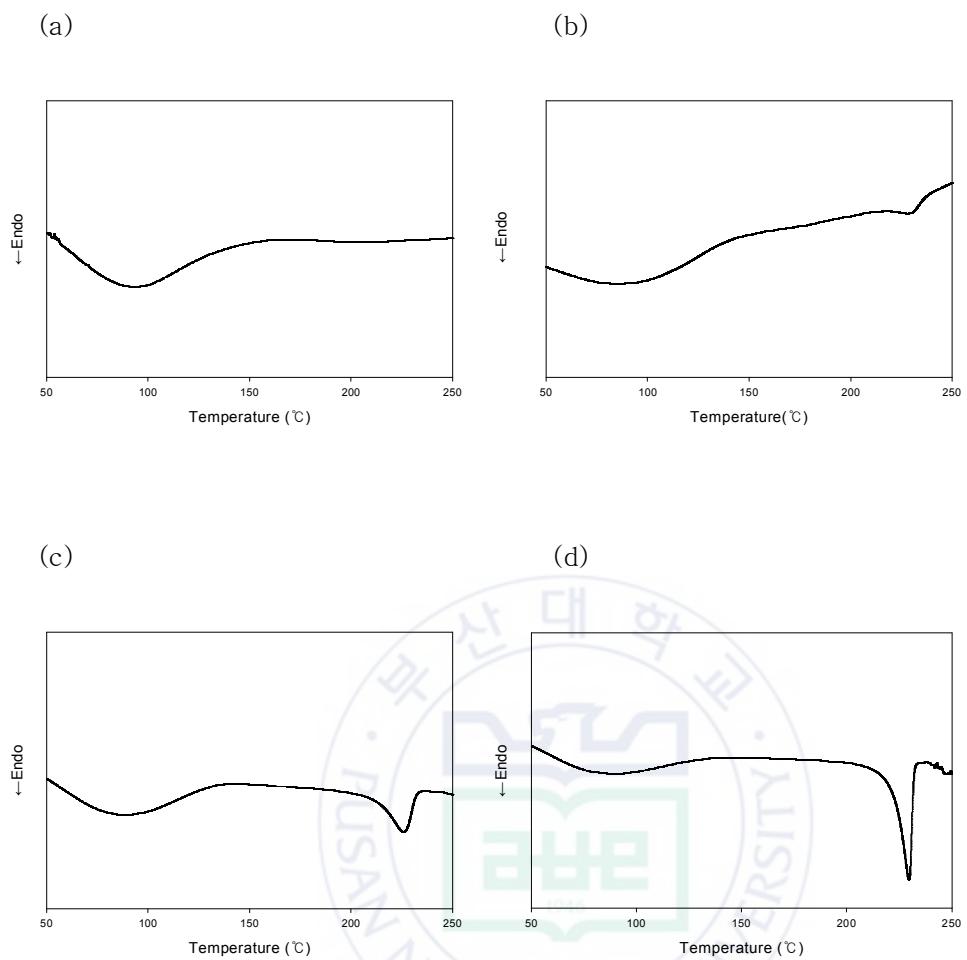


Fig. 17. DSC thermograms of Chitosan/ PVA blend films: (a) C (b) CP 50/50 (c) CP 25/75 (d) P

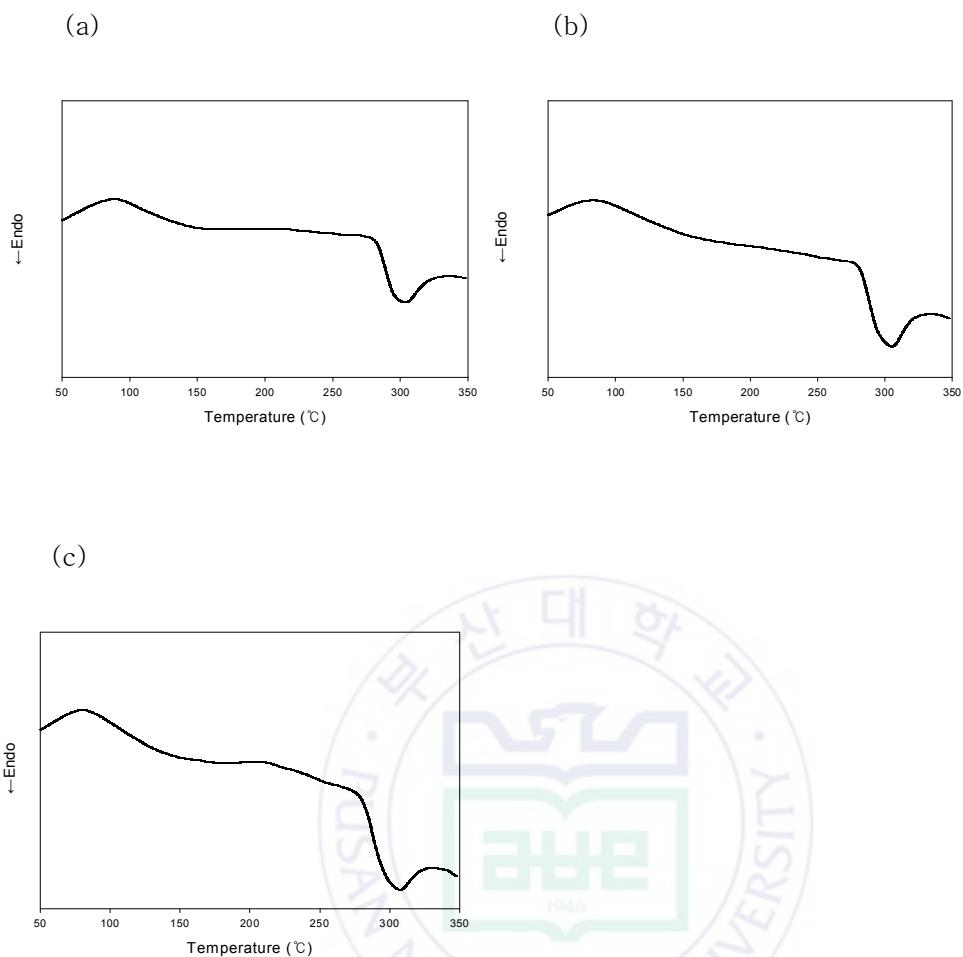


Fig. 18. DSC thermogram of Chitosan/Sericin blend films: (a) C (b) CS 75/25 (c) CS 50/50

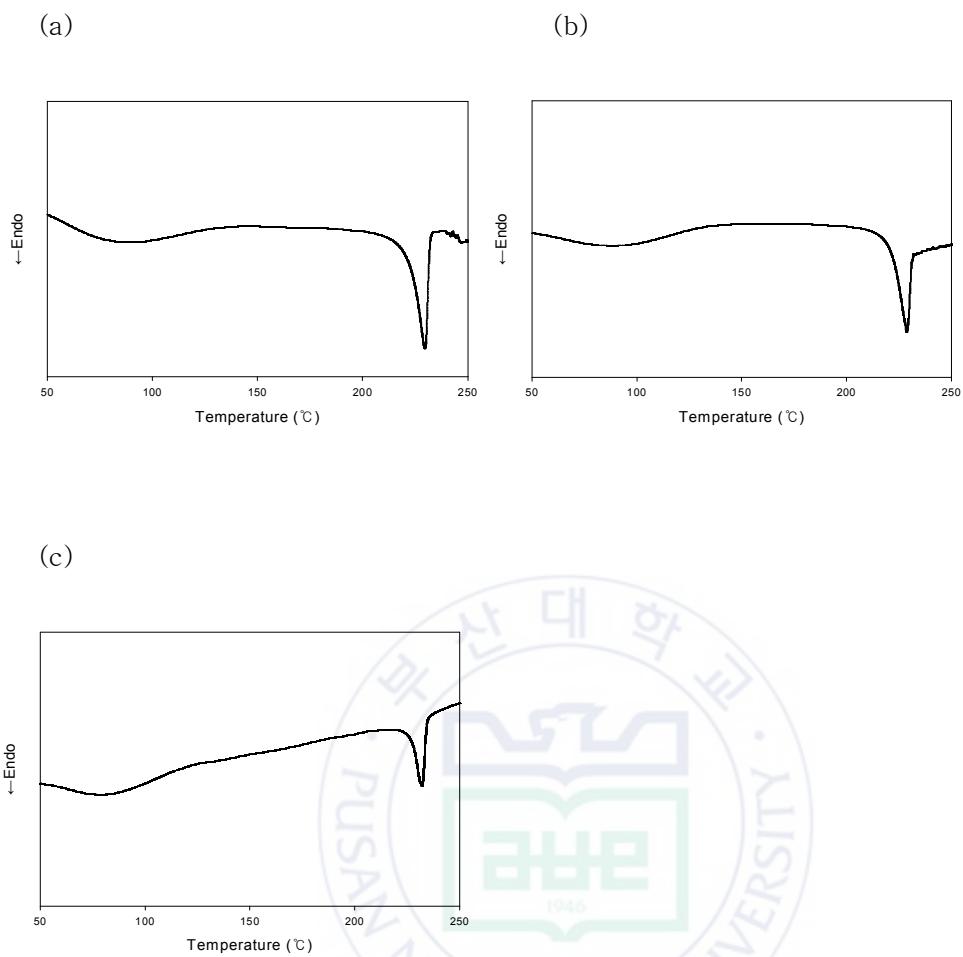
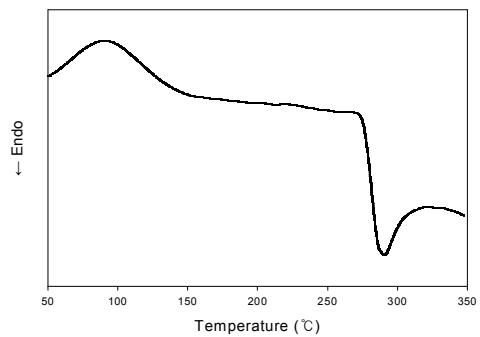
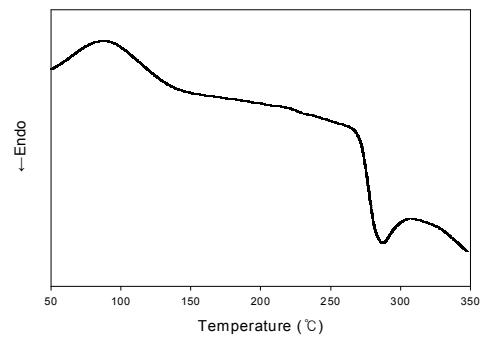


Fig. 19. DSC thermogram of PVA/Sericin blend film: (a) P (b) PS 75/25
(c) PS 50/50

(a)



(b)



(C)

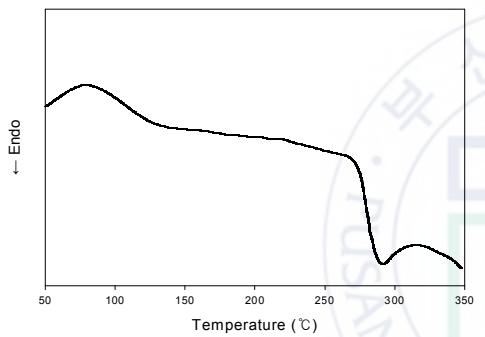


Fig. 20. DSC thermogram of cross linked Chitosan/Sericin blend films by EGDE (a) EC (b) ECS 75/25(c) ECS 50/50

4. X-ray 회절 분석

X-선 회절패턴을 직접적으로 결정 구조 사이의 원자의 배열에 영향을 받는다. 회절빔과 투과빔 사이의 회절각 2θ 를 측정하였다. 피크 (peak) 극대치는 결정면의 간격을, 높이는 결정의 크기를 나타낸다.

키토산/ PVA의 다양한 블렌드 비율에 따른 X-선 회절패턴을 Fig. 21에 나타내었다. 일반적으로 키토산의 경우 $2\theta=10^\circ$ 부근에서 (001)면과 (100)면에 해당하는 피크가 나타나며, $2\theta=20^\circ$ 부근에서 (101)과 (002)면에 해당하는 피크가 나타난다. $2\theta=10^\circ$ 부근에서 (100)면에 해당하는 피크가 나타나고, $2\theta=19.7^\circ$ 에서 (101), (101)면의 회절 피크가 나타난다고 보고되어져 있다[54].

Fig. 21에서 X-선 회절에서 (a) 키토산의 경우 $2\theta=10^\circ$ 부근에서 (001)면과 (100)면에 해당하는 피크가 나타났고, $2\theta=20^\circ$ 부근에서 (101)과 (002)면에 해당하는 피크가 나타났다. (c) PVA의 경우 $2\theta=10^\circ$ 부근에서 (100)면에, $2\theta=19.6^\circ$ 에서 (101), (101)면에 해당하는 피크가 나타났다. 블렌드 내에서, $2\theta=10^\circ$ 부근에서 PVA의 (100)면과 키토산의 (101)면과 (100)면에 중첩된 형태로 나타나고, $2\theta=19^\circ$ 부근에서 PVA의 (101), (101)면에 해당하는 결정피크가 나타나며, 키토산의 결정피크가 뚜렷하게 나타나지 않는다.

이것은 PVA와 키토산 사이의 분자간 상호작용이 블렌드 상태의 키토산 결정을 분쇄하여 결정피크가 뚜렷하게 나타나지 않는 것으로 생각된다.

키토산의 함량이 50% 일 때는 키토산이 오히려 PVA의 결정성을 방해하여 결정성장속도의 감소와 결정화 온도의 감소로 피크형태가 broad하고, 키토산의 결정피크와 중첩된 형태로 나타나는 것 같다. 블렌드 필름의 회절패턴에서 키토산의 결정피크가 뚜렷하게 나타나지 않는 것으로 미루어 보아 상용성이 우수한 것으로 생각된다.

PVA/세리신의 다양한 블렌드 비율에 따른 X-선 회절패턴을 Fig. 22에 나타내었다. 블렌드 비율에 따른 결정화도의 차이는 보이지 않았다. 선행연구에서 폴리비닐 알코올과 세리신을 블렌드한 후 X-선 회절분석을 하였는데, 블렌드

비율에 따른 결정화도의 차이는 보이지 않았으며 이는 세리신이 PVA의 비결정 영역에 영향을 주기 때문이라고 보고된 바가 있다[59].

미가교 키토산/세리신 및 가교 키토산/세리신의 블렌드 비율에 따른 X-선 회절 패턴을 Fig. 23, 24에 나타내었다.

키토산/세리신 블렌드 필름에서 순수 키토산의 경우 $2\theta=10^\circ$ 부근에서 (001)면과 (100)면에 해당하는 피크가 나타났고, $2\theta=20^\circ$ 부근에서는 (101)과 (002)면에 해당하는 피크가 나타났다. 세리신 함량이 25w% 일 때 $2\theta=10^\circ$ 부근과 $2\theta=20^\circ$ 부근의 피크는 약화 되었지만, 그 이상에서는 피크가 뚜렷하며 그 폭이 넓게 나타났다. 이는 산성수용액의 환경에서 강직한 키토산 고분자 사슬과의 이차결합의 영향으로 생각되며, 세리신의 분자는 펼쳐진 사슬구조로 결정화하는 것으로 생각되는 β 형 결정구조에 키토산의 회절이 중첩되어 나타난 것이며, 블렌드 필름에서 전반적으로 회절피크의 폭이 증가하는 동시에 회절 강도는 감소하는 경향을 나타낸다.

가교 키토산/세리신 블렌드 필름의 경우, 세리신의 경우 $2\theta=10^\circ$ 부근과 $2\theta=10^\circ 19.2$ 에서 피크 값이 나타나고, 이는 주로 β 형 결정구조이다.

가교제에 의해 키토산/세리신 블렌드 필름은 $2\theta=10^\circ$ 에서 피크의 증가는 β 형 결정구조의 확장에 의한 것으로 생각되며 $2\theta=20^\circ$ 부근에서는 블렌드 필름이 경우 순수 키토산에 비해 키토산의 함량에 상관없이 broad해지는 경향을 볼 수가 있다.

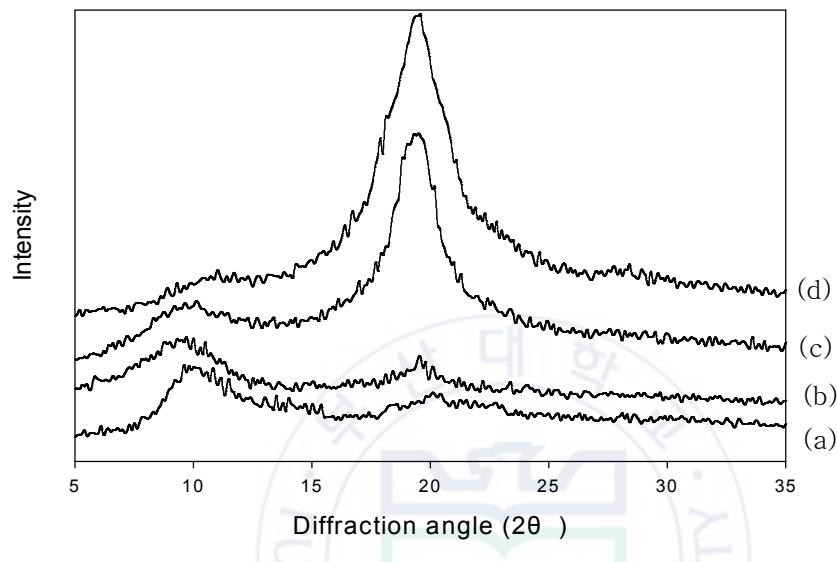


Fig. 21. Wide-angle X-ray diffraction patterns of Chitosan/PVA blendfilms; (a) C (b) PC 50/50 (c) PC 25/75 (d)P.

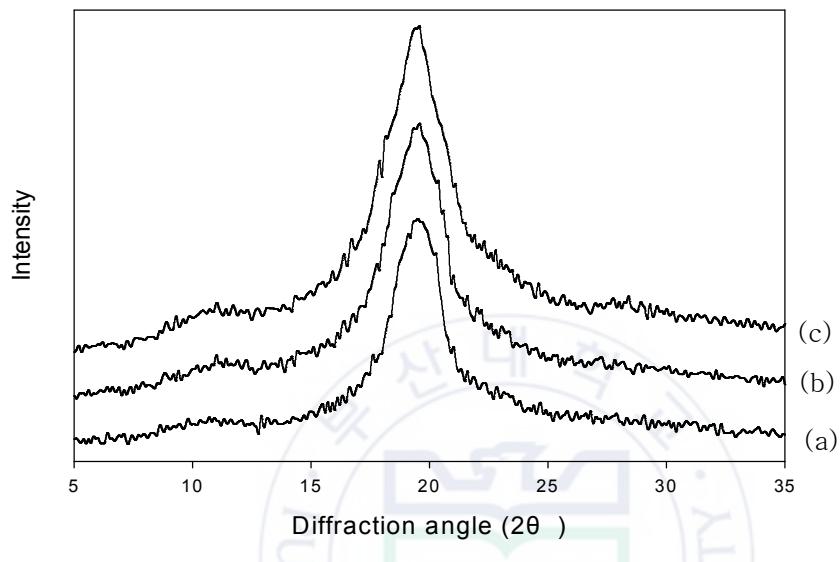


Fig. 22. Wide-angle X-ray diffraction patterns of PVA/Sericin blend films; (a) PS 50/50 (b) PS 75/25 (c) P.

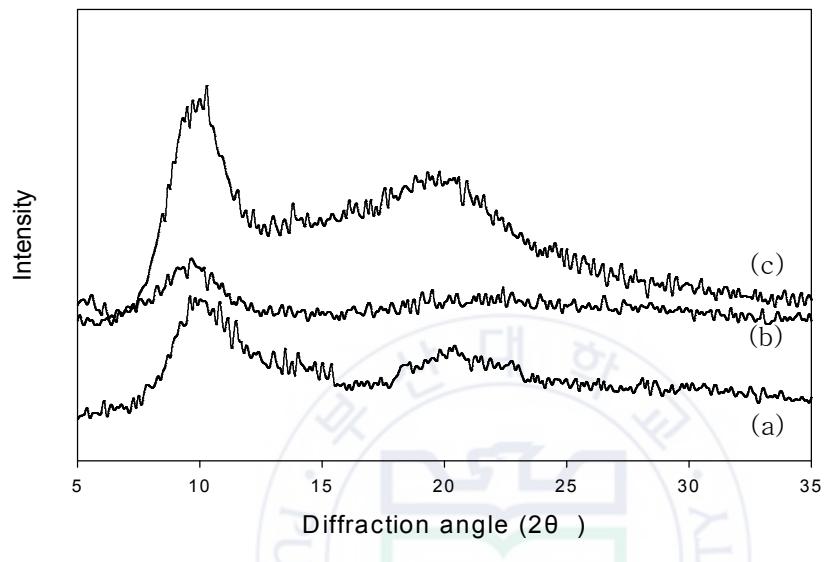


Fig. 23. Wide-angle X-ray diffraction patterns of uncross linded Chitosan/Sericin blend films; (a) C (b) CS 75/25(c) CS 50/50

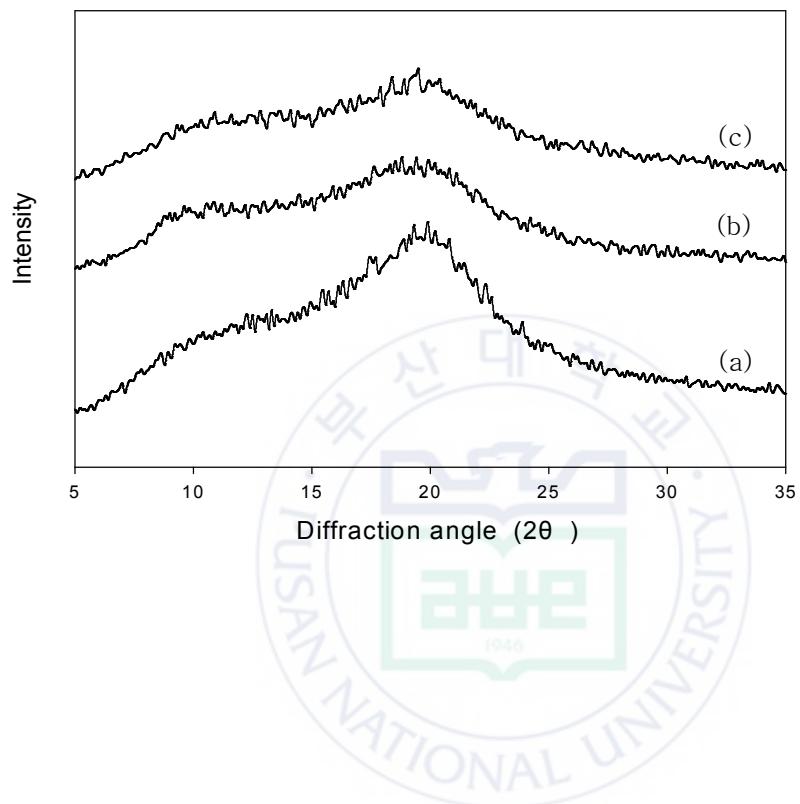


Fig. 24. Wide-angle X-ray diffraction patterns of cross linked Chitosan/Sericin blend films by EGDE (a) EC (b) ECS 75/25 (c) ECS 50/50

5. FT-IR 분석

블렌드 필름의 화학 구조적 특성 및 혼화성 등을 고찰 하자 적외선 분광분석법을 사용하였다. Coleman등의 선행된 연구결과에 따르면, 적외선 분광분석법은 (IR-spectroscopy)은 고분자 블렌드의 화학구조를 분석하는데 유용한 방법이라고 보고하고 있다[14].

적외선 분광 분석에서 고분자가 나타내는 분자의 진동과 파수는 분자내부의 환경에만 의존하는 것이 아니고 이웃하는 분자들의 분자 간 상호작용에 의해서도 영향을 받는다. 따라서 고배향 결정영역에서 분자나 원자단들과 저배향의 비결정상의 존재를 특정 흡수밴드로부터 확인 할 수 있다.

Chitosan/PVA필름의 조성을 FT-IR spectroscopy 의해 조사하였고, 그 결과를 Fig. 25에 나타냈었다. 여기서 (a) Chitosan, (b) CP 75/25 (c) CP 50/50 (d) CP 25/75 (e) PVA spectrum 이다.

Fig. 25에 보는 바와 같이 (a) 키토산 spectrum에서 특성 피크들은 각 3290cm^{-1} 에서 O-H 신축진동, 3360cm^{-1} 에서 N-H 신축진동이 나타나고, 1588cm^{-1} N-H 굽힘진동, 1150 과 1160cm^{-1} 에서 C-O 굽힘진동을 확인하였다. (e)의 PVA spectrum에서 경우 특성 피크들은 3269cm^{-1} 에서 O-H 신축진동, 2907cm^{-1} 에서 C-H 신축진동, 1085 , 1141cm^{-1} 에서 C-O 굽힘진동 피크가 나타났다. (a) 키토산의 3360cm^{-1} 피크는 블렌드 필름 내에서는 나타지 않고, 3290cm^{-1} 에서의 O-H 신축진동 피크와 중첩되어 나타나는 것으로 보여 지며, 더 낮은 주파수 영역으로 이동하는 것으로 생각된다. Mima 등[60]의 연구에서와 같이 블렌드 내 PVA의 결정화의 관계에 의해 3360 , 2871 , 1026cm^{-1} 의 비 분리된 어깨 형태나 피크의 사라짐이 나타난다.

이는 수소 결합에 의한 분자 간 상호 작용이 블렌드 상태의 키토산 결정을 분쇄하는 것으로 생각된다. PVA의 결정피크인 1141cm^{-1} 가 블렌드 내에서 주파수가 변함이 없는 것은 블렌드 상태나 순수한 PVA상태나 비슷한 결정체를 가지는 것을 알 수 있다.

O-H 신축진동 영역에서의 밴드 모양의 변화와 낮은 주파수 영역으로의 이동은 블렌드 상태에서 PVA의 OH와 키토산의 OH 또는 NH_2 사이의 강한 수소결

합에 의해 상호작용이 일어난 것이며, 수소결합은 신축진동의 낮은 주파수 영역으로 이동한다[14]. 이러한 상호작용은 PVA와 키토산 혼화성을 결정하는 인자로소 모든 블렌드 비에서 혼화성이 비교적 우수한 것으로 생각된다.

PVA/세리신 블렌드 필름의 조성을 FT-IR spectroscopy 의해 조사하였고, 그 결과를 Fig. 26에 나타내었다. 여기서 (a) PVA, (b) PS 50/50 (c) PS 75/25 spectrum이다.

단백질의 일종인 세리신은 1630cm^{-1} 근처에서 amide I C=O 신축진동, 1521cm^{-1} 근처에서 amide II N-H 굽힘진동과 C=O 신축진동, 1236cm^{-1} 근처에서 amide III C-N 신축진동과 N-H 굽힘진동의 상호 작용파크가 나타난다. PVA와 세리신의 블렌드 비율이 100/0, 75/50, 50/50 제조하여 적외선 분광분석을 한 결과 단백질이 아닌 PVA에서는 amide I, II 파크가 보이지 않고 세리신에서 찾아 볼 수 없는 1730cm^{-1} 의 특징적인 파크가 나타났다. 블렌드 필름에서도 역시 1730cm^{-1} 에서 나타났지만 PVA 비율이 적을수록 약해지는 경향이 나타났다. 세리신이 함유된 블렌드 필름에서는 세리신의 특징적인 amide I, II를 확실하게 찾아볼 수 있었다.

키토산/세리신 블렌드 필름의 FT-IR 분석결과를 Fig. 27에 나타내었다. 1630cm^{-1} 부근에서의 분자 간 강한 수소결합에 의한 C=O 결합의 신축진동에 나타나는 amide I peak의 흡수 밴드가 나타났으며, 이것은 단백질의 β -sheet 형성하는 경우에 나타나는 것으로 세리신이 β -sheet를 형성한다고 보여 진다. 그리고 $1,521\text{cm}^{-1}$ 에 부근에서 N-H 굽힘진동 amide II peak 흡수밴드가 나타났다. (a) 키토산의 경우는 1630cm^{-1} 에서 낮은 흡수 파크를, 세리신의 경우에는 큰 흡수 파크를 나타내었다. 이것은 세리신 분자내의 amide 결합의 C=O 가 다양 존재한다는 것을 알 수 있고, 키토산은 C=O 결합이 없음을 알 수가 있다. 또한 $1,521\text{cm}^{-1}$ 에 N-H 흡수 파크는 세리신과 키토산에 각각 존재하는 관능기이며 세리신이 보다 높게 나타난다.

가교제 첨가 세리신/키토산 블렌드 필름의 FT-IR을 Fig. 28에 나타내었다. 미가교 세리신/키토산 블렌드 필름이나 차이는 없었으며 어떤 필름의 경우에도 2870cm^{-1} 부근에 메틸기를 기초하는 파크가 보이고, 어느 필름도 초산수 용액에는 용해되지 않았던 것으로 확인되었다

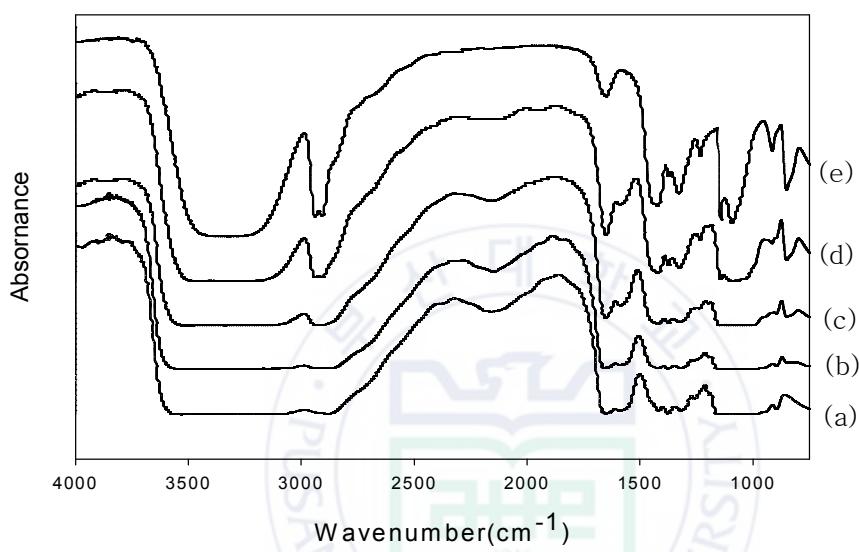


Fig. 25. Infrared spectra of Chitosan/PVA blend films: (a) C (b) CP 75/25 (c) CP 50/50 (d) CP 25/75 (e) P.

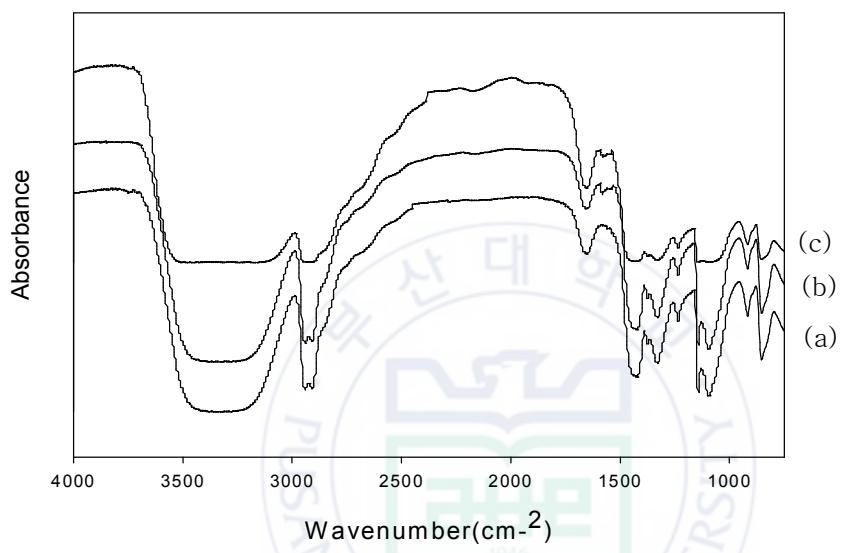


Fig. 26. Infrared spectra of PVA/Sericin blend films ;
(a) P (b) PS 50/50 (c) PS 75/25.

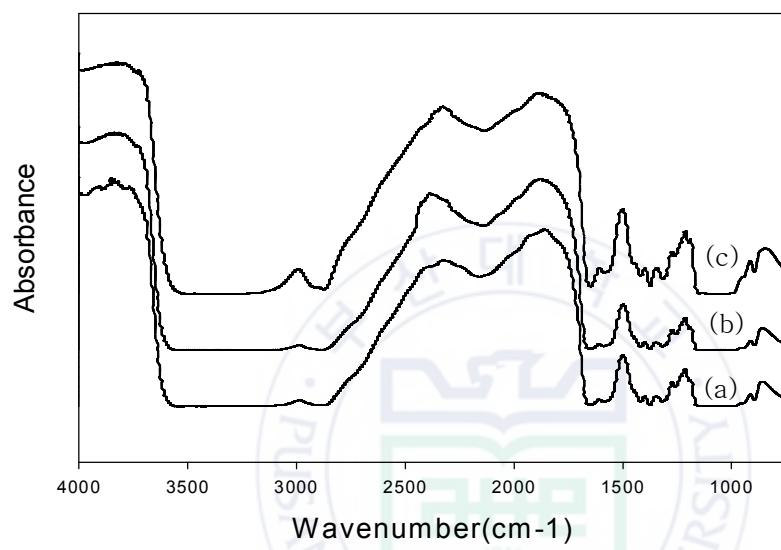


Fig. 27. Infrared spectra of Chiosan/Sericin blend films ; (a) C (b) CS 75/25 (c) CS 50/50

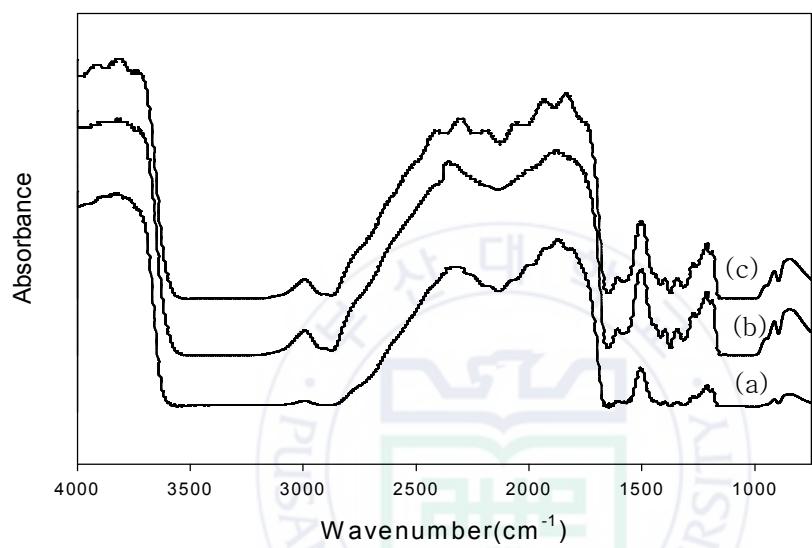


Fig. 28. Infrared spectra of cross linked Chiosan/Sericin blend films by EGDE (a) EC (b) EC 75/25 (c) EC 50/50

6. 흡수성

키토산/PVA 블렌드 필름 및 PVA/세리신 블렌드 필름의 흡수성을 측정한 결과를 Fig. 29에 나타내었다. (a) 키토산/PVA 블렌드 필름의 경우 키토산 경우 흡수성 2.51% 이고, PVA 경우는 4.62% 값을 보인다. PVA가 키토산에 비해 많은 흡수성 보이는 것은 PVA의 경우 수산기 (OH) 영향으로 하이드로 젤을 형성함으로써 수분이 분자 간 응집력을 떨어뜨려 수분 침투할 공간이 커지므로 흡수성이 크다. 블렌드 필름의 경우 PVA 비율이 높을수록 흡수성은 증가한다. (b) PVA/세리신 블렌드 필름의 경우에는 세리신의 함량이 많을수록 흡수성이 많은 것을 확인 할 수 있다. 이는 친수성이 큰 아미노산 결사슬의 증가와 두 고분자 사이의 상호작용으로 비결정성이 증가하였기 때문이라 생각된다.

(a)의 경우와 달리 PVA 비율이 높으면 그 흡수성이 낮아진다. 세리신이 다른 고분자 보다 흡수성이 뛰어나다는 것을 확인 할 수가 있다.

미가교 키토산/세리신 블렌드 필름 및 가교 키토산/세리신 필름의 흡수성을 측정한 결과를 Fig. 30에 나타내었다.

블렌드 필름의 흡수성은 세리신의 블렌드 비율이 증가 할수록 높게 된다. 블렌드 비율이 높게 되면 NaOH 세정에 의한 세리신의 용출이 많게 되고 필름은 다공성이 되는 것으로 생각된다.

EGDE 가교에 의한 블렌드 필름은 세리신 블렌드 비율이 30% 이하의 경우에 치밀한 구조를 가지고, 세리신의 용출도 작아 흡수 비는 낮아서 대략 일정하다. 그러나 세리신 함유량이 50% 이상으로 되면 세리신의 용출량이 증가하기 때문에 흡수비는 뚜렷하게 증가한다.

키토산/PVA, PVA/세리신의 흡수율을 Table 3에, 미가교 키토산/세리신 블렌드 필름 및 가교 키토산/세리신 필름의 흡수율을 Table 4에 나타내었다.

Table. 3. The Moisture absorption ratio of the Chitosan/PVA blend film and PVA/Sericin blend films by

Blend ratios	Moisture absorption ratio(%)					
	1	2	3	4	5	Average
Chitosan/PVA						
CP 100/0	2.59(%)	2.48(%)	2.56(%)	2.52(%)	2.43(%)	2.51(%)
CP 75/25	2.77(%)	2.86(%)	2.85(%)	2.93(%)	2.82(%)	2.87(%)
CP 50/50	3.4(%)	3.25(%)	3.61(%)	3.4(%)	3.42(%)	3.41(%)
CP 25/75	4.12(%)	4.1(%)	3.94(%)	3.81(%)	3.85(%)	3.96(%)
P 0/100	4.86(%)	4.51(%)	4.63(%)	4.58(%)	4.6(%)	4.62(%)
PVA/Sericin	1	2	3	4	5	Average
PS 75/25	4.9(%)	5.12(%)	5.06(%)	4.81(%)	4.86(%)	4.9(%)
PS 50/50	5.84(%)	5.23(%)	5.6(%)	5.48(%)	5.5(%)	5.5(%)

Table. 4. The Moisture absorption ratio of the uncross linked Chitosan/Sericin blend films and cross linked Chitosan/Sericin blend films by

Blend ratios	Moisture absorption ratio(%)					
	1	2	3	4	5	Average
Uncross linked Chitosan/Sericin						
CS 100/0	2.49(%)	2.62(%)	2.46(%)	2.53(%)	2.50(%)	2.51(%)
CS 75/25	2.94(%)	3.14(%)	2.96(%)	3.3(%)	3.24(%)	3.16(%)
CS 50/50	3.35(%)	3.78(%)	3.41(%)	3.42(%)	3.58(%)	3.45(%)
Cross linked Chitosan/Sericin	1	2	3	4	5	Average
EC 100/0	2.12(%)	1.84(%)	1.93(%)	1.84(%)	1.87(%)	1.90(%)
ECS 85/15	1.93(%)	1.87(%)	2.13(%)	1.96(%)	1.84(%)	1.93(%)
ECS 75/25	2.1(%)	1.95(%)	1.93(%)	1.89(%)	1.98(%)	1.97(%)
ECS 65/35	1.99(%)	2.18(%)	2.4(%)	2.16(%)	2.5(%)	2.14(%)
ECS50/50	2.66(%)	2.41(%)	2.59(%)	2.5(%)	2.7(%)	2.57(%)

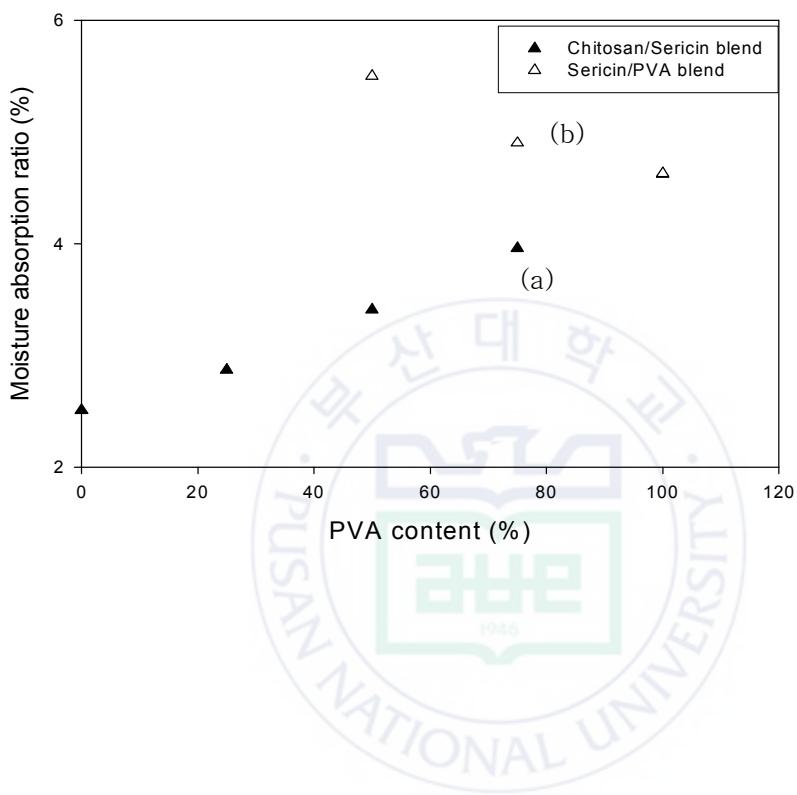


Fig. 29. Relation between the water absorbency and the PVA content mixed (a) CP (b) PS.

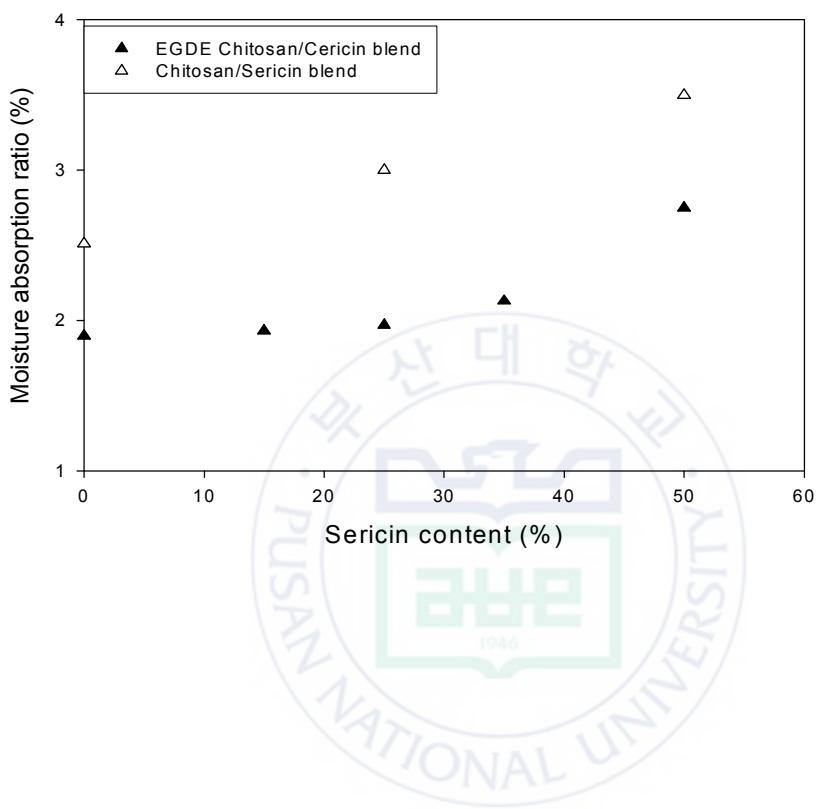


Fig. 30. Relation between the water absorbency and the sericin content mixed (a) CS (b) ECS.

7. 질량 손실률

미가교 키토산/세리신 블렌드 필름과 가교 블렌드 필름의 NaOH 세정에 의한 질량 손실률을 세리신 함량에 따라 Fig. 31에 그 값을 Table. 5 나타내었다.

NaOH 세정에 의해서 14.6%의 질량 손실이 순수 키토산 필름에서 확인 할 수 있었다. 이것은 필름을 제조할 때 키토산을 용해하기 위해 사용한 초산이 필름 형성 후에도 잔존하여 있고, 이것이 NaOH 세정에 의해 제거되기 때문이다.

블렌드 필름에 대해서는 세리신이 증가할수록 손실이 증가한다. 이것은 세리신의 분자량이 키토산의 1/5 분자량이고, NaOH에 용해되기 때문에 블렌드 필름의 경우 주인 손실성분은 초산과 세리신의 손실이라 생각된다. 하지만 FT-IR의 결과로부터 블렌드 필름에서 세리신이 잔존하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

가교 블렌드 필름의 질량손실은 세리신의 비율이 30%까지는 기존 블렌드 필름보다 손실이 작지만, 세리신 함량이 50% 이상 일 때는 그 손실은 높아진다. 세리신중의 아미노기 함유량이 키토산 아미노 함유량보다 작기 때문이고, 세리신의 증가는 가교체의 반응의 저하 때문이라 생각된다[32].

키토산/PVA 및 세리신/PVA 필름의 NaOH 세정에 의한 질량 손실률을 PVA 함량에 따라 Fig. 32에 그 값을 Table. 6에 나타내었다.

키토산/PVA 및 PVA/세리신 블렌드 필름은 PVA 비율이 증가 할수록 손실이 줄어든다. PVA는 분자량이 다른 물질인 키토산/세리신 보다 커 손실이 작으며, PVA/세리신 블렌드 필름의 경우 세리신의 함량이 증가할수록 손실이 많 것은 선행 결과와 일치한다.

Table 5. The Weight loss ratio of the uncross linked Chitosan/Sericin blend film and cross linked Chitosan/Sericin blend films by cleaning with aqueous sodium hydroxide.

Blend ratios	Weight loss (%)					Average
	1	2	3	4	5	
Uncross linked Chitosan/Sericin						
CS 100/0	15.2(%)	14.3(%)	14.5(%)	13.4(%)	14.9(%)	14.6(%)
CS 75/25	20.9(%)	23.8(%)	22.3(%)	23.1(%)	23.5(%)	22.7(%)
CS 50/50	58(%)	54.6(%)	56(%)	57.2(%)	55.6(%)	56.2(%)
Cross linked Chitosan/Sericin	1	2	3	4	5	Average
EC 100/0	14(%)	13.2(%)	13.5(%)	14.2(%)	13.9(%)	13.8(%)
ECS 75/25	16(%)	17.9(%)	15.3(%)	16.2(%)	16.89(%)	16.5(%)
ECS 50/50	76(%)	83.5(%)	77.2(%)	78(%)	77(%)	78.9(%)

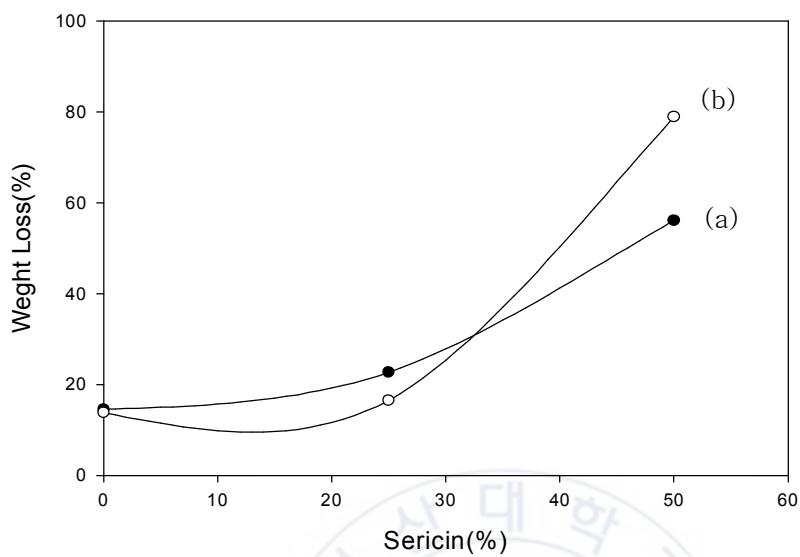


Fig. 31. Weight loss of the uncross linked Chitosan/Sericin blend film and the cross linked Chitosan/Sericin blend films by cleaning with aqueous sodium hydroxide (a) uncross linked Chitosan/Sericin blends (b) cross linked Chitosan/Sericin blend films.

Table 6. The Weight loss ratio of the Chitosan/PVA blend film and PVA/Sericin blend films by

blend ratios	Weight loss (%)					
Chitosan/PVA	1	2	3	4	5	Average
100/0	15.2(%)	14.3(%)	14.5(%)	13.4(%)	14.9(%)	14.6(%)
75/25	13.5(%)	11.8(%)	12.4(%)	12.9(%)	12.2(%)	12.8(%)
50/50	11.8(%)	12.3(%)	12.7(%)	13.2(%)	13(%)	12.6(%)
25/75	9.2(%)	10.5(%)	10.8(%)	9.4(%)	8.85(%)	9.75(%)
0/100	4.3(%)	5.4(%)	4.7(%)	5.9(%)	5.7(%)	5.2(%)
PVA/Sericin	1	2	3	4	5	Average
25/75	32.4(%)	34.8(%)	33.2(%)	35.7(%)	36.4(%)	34.5(%)
50/50	49.4(%)	50.1(%)	46.2(%)	47.4(%)	47.9(%)	48.2(%)
0/100	4.3(%)	5.4(%)	4.7(%)	5.9(%)	5.7(%)	5.2(%)

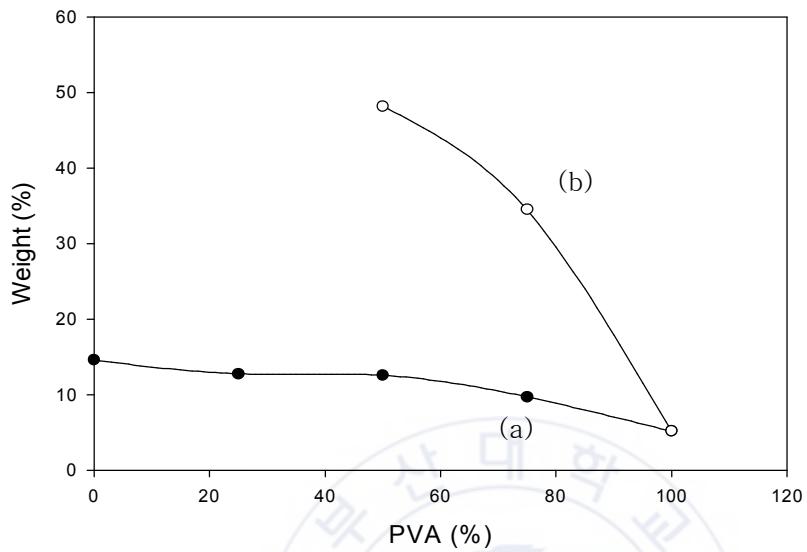


Fig. 32. Weight loss of Chitosan/PVA and PVA/Sericin blend films by cleaning with aqueous sodium hydroxide (a) Chitosan/PVA blend films (b) PVA/Sericin blend films.

8. SEM

일반적으로 고분자 블렌드에서 블렌드 비는 상분리 거동이나 필름 제조 시 물리, 화학적 성질에 가장 크게 영향을 주는 요인으로 알려져 있다[61]. 따라서 본 실험에서는 다양한 블렌드 소재 및 비에 따른 형태학적 상분리 (Microphase separation) 거동 및 단면형태를 중심으로 고찰하였다.

키토산/PVA, 키토산/세리신, PVA/세리신 및 가교 키토산/세리신 블렌드 필름을 액체질소에 급냉시켜 파단한 후 주사전자현미경으로 15kV의 가속전압을 가하면서 파단면의 형태학적 특성을 관찰하고 그 결과를 Fig. 33-36에 나타내었다. Fig. 33에서 알 수 있듯이 키토산과 PVA 사이에 상분리가 일어나지 않는 것으로 보이며, 이러한 결과로 미루어 보아 수소결합에 의한 상호작용으로 혼화성이 비교적 우수한 것으로 생각된다. 순수 키토산 필름의 경우 단면형태가 거칠고, 키토산/PVA 블렌드 필름 내에서 PVA의 함량이 증가함에 따라 매끄러운 형태를 나타내어 순수 PVA의 경우 파단면은 키토산에 비해 매끄러운 형태를 나타내고 있다.

일반적으로 단면 형태가 매끄러운 것은 유리와 같은 깨지는 형태로 toughness가 낮고, 반대로 단면 형태가 거친 것은 toughness가 큰 것을 의미한다. 그러므로 PVA가 키토산에 비해 비교적 낮은 toughness를 나타내며, 키토산 함량이 증가할수록 toughness가 증가하는 것이라 할 수 있다.

Fig. 34의 PVA/세리신 블렌드 필름 역시 세리신의 함량이 증가할수록 단면이 거칠어지는 것을 알 수 있다.

Fig. 35에 미가교 키토산/세리신 블렌드 필름의 단면을, Fig. 36에 가교 키토산/세리신 블렌드 필름의 단면을 보였다. 미가교나 가교 키토산/세리신 블렌드 필름 모두에서 키토산의 함량이 높을수록 단면이 매우 거친 형태를 보인다. 또한 미가교에 비해 가교 키토산/세리신 블렌드 필름의 단면은 조직이 치밀하지 않은데 이는 세리신의 용출에 더하여 미반응 가교제가 용출하였기 때문이라 생각된다.¹

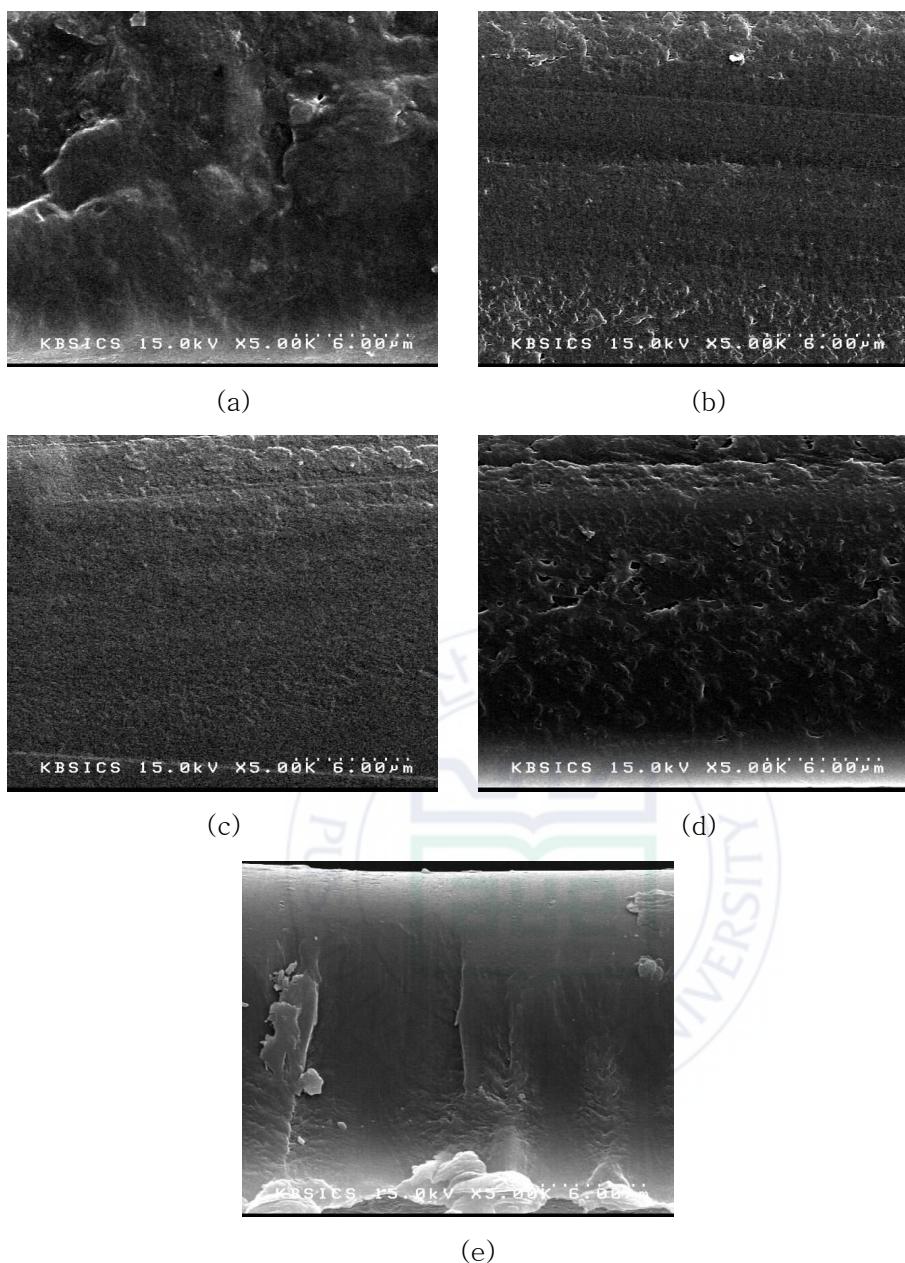
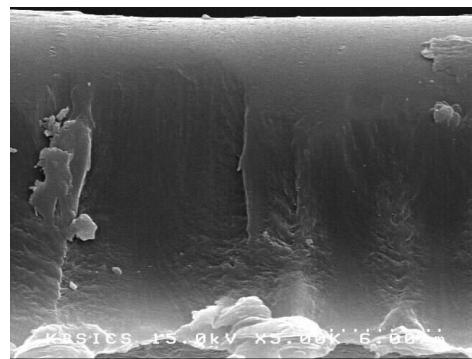
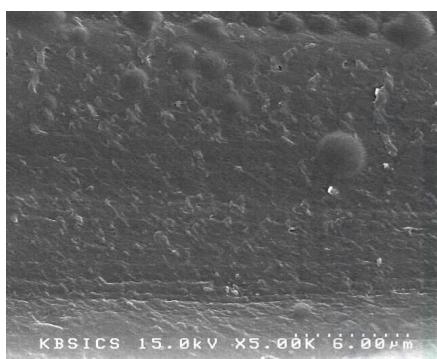


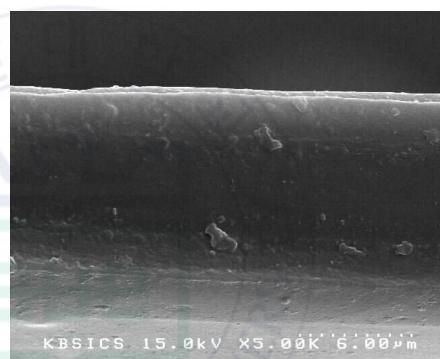
Fig. 33. SEM photographs of cross-sections of Chitosan/PVA blend films
: (a) C (b) CP 75/25 (c) CP 50/50 (d) CP 25/75 (e) P



(a)

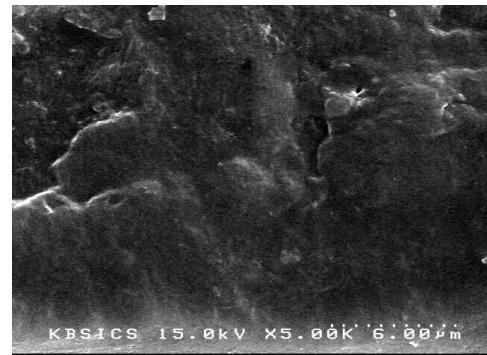


(b)

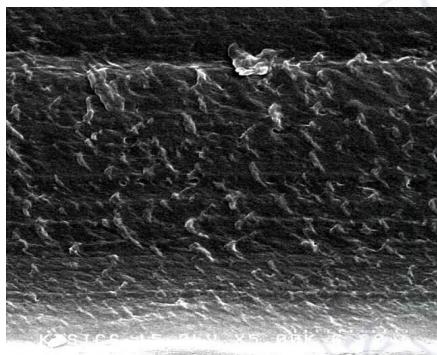


(c)

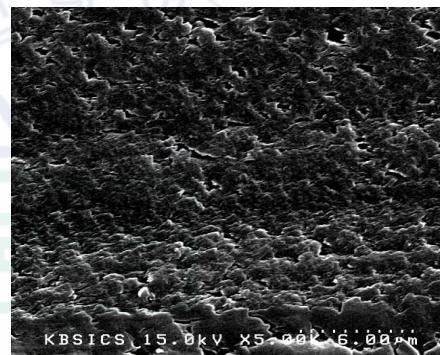
Fig. 34. SEM photographs of cross-sections of PVA/Sericin blend films
: (a) P (b) PS 75/25 (c) PS 50/50



(a)

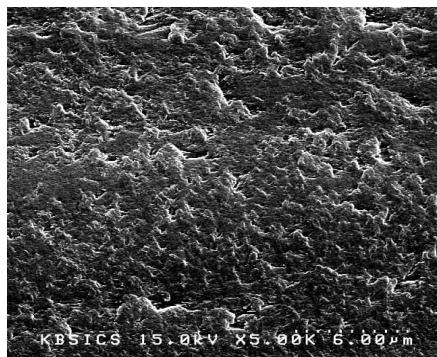


(b)

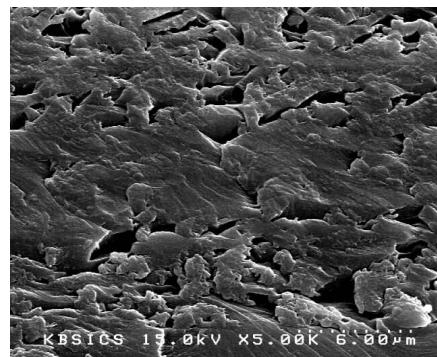


(c)

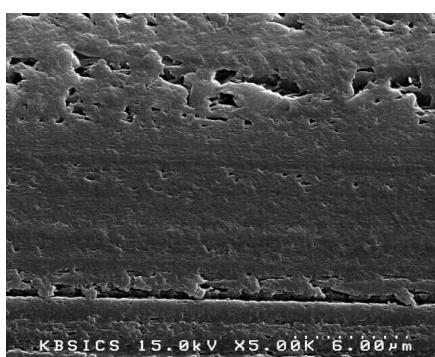
Fig. 35. SEM photographs of cross-sections of uncross linked Chitosan/Sericin blend films: (a) C (b) CS 75/25 (c) CS 50/50



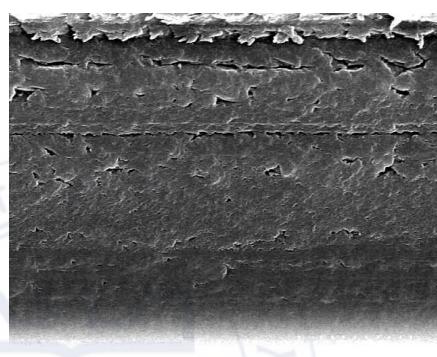
(a)



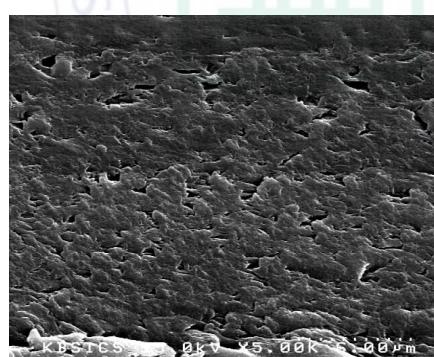
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 36. SEM photographs of cross-sections of cross linked Chitosan/PVA blend films by EGDE : (a) EC (b) ECS 85/15 (c) ECS 75/25 (d) ECS 65/35 (e) ECS 50/50

9. 항균성시험

항균성 시험결과를 Fig. 37-39에 보였다. 그리고 그 판정을 Table. 7에 보였다. Table. 7에서 - 작용안함, + 항균효과가 조금 있음, +⁺ 항균효과 있음을 타나내고 △는 항균작용을 하였지만 뚜렷하지 않음을 나타낸다. 키토산 단독 필름과 키토산/PVA, 키토산/세리신 블렌드 필름인 경우 대장균 *Escherichia coli* O-157, 화농구균 *Staphylococcus aureus*, 식중독균 *Listeria monocytogenes* 모두에 대해 어느 정도 항균성이 있는 것으로 나타났다. 또한 키토산 블렌드 필름의 경우 키토산의 함량이 많아 질수록 강한 항균성보였다. 반면에 PVA 순수 필름이나 PVA/세리신 블렌드 필름에서는 PVA 농도가 높을 수록 항균효과는 떨어지는 것으로 나타났다. 이상의 결과로 PVA나 세리신 보다는 키토산의 항균성이 더 큰 것을 알 수 있다. 키틴과 그의 유도체에서 나타나는 항균성은 이들 물질이 지닌 폴리양이온성 및 단백질과의 친화성으로부터 유래되며 그 결과 세균과 곰팡이에 대한 선택적인 항균력이 나타난다. 특히 키토산과 같이 키틴에 아민기를 도입함으로써 키틴에서는 발현되지 않는 항균성을 나타낼 수 있으며, 또한 항균능력은 분자량에도 영향을 받는다고 보고하고 있다 [62].

보고된 아민기를 지닌 높은 양이온송 고분자인 키토산의 항균메커니즘으로는 미생물의 세포구성 성분인 sialic acid와 인지질 등의 음이온성과 정전기적으로 결합되기 때문에 미생물의 자유도가 저하되어 성장을 억제한다는 것과[63], 세포내의 DNA에서의 RNA로 전사하는 것을 방해하여 성장을 억제한다[64]는 두 가지로 크게 요약 할 수 있다.

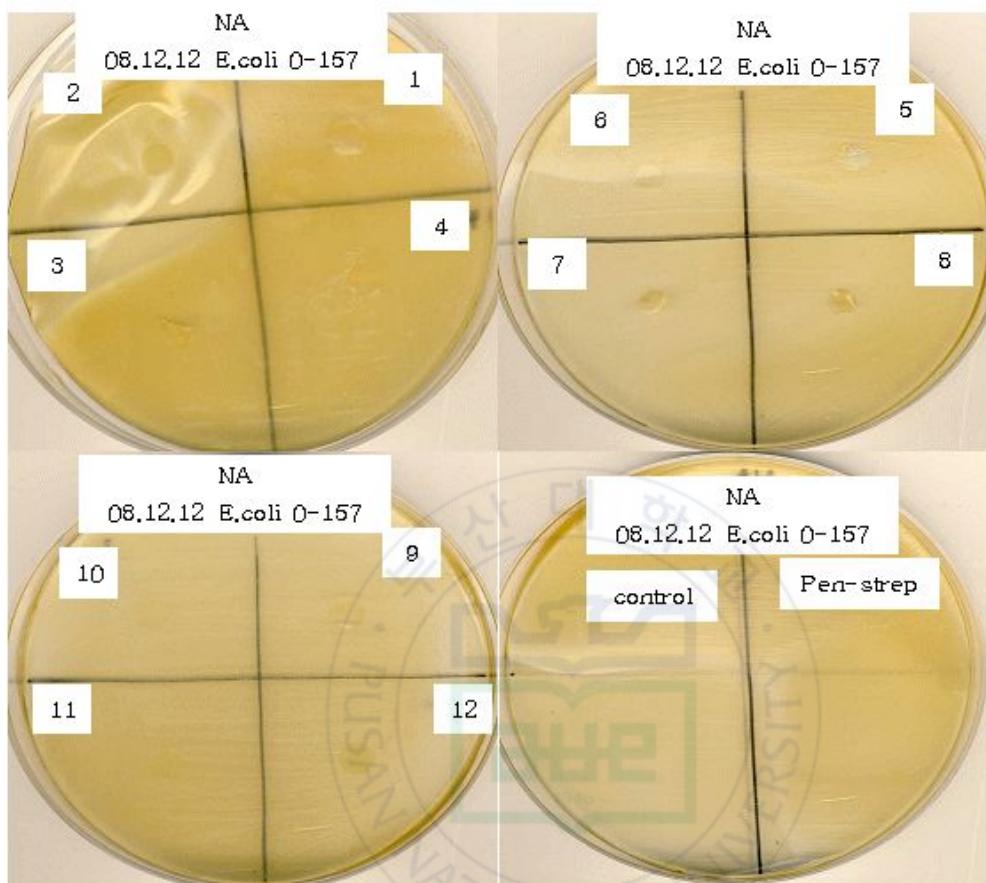


Fig. 37. Photographs of blending films on *Escherichia coli* by Disk susceptibility ; (1) C (2) CP 75/25 (3) CP 50/50 (4) CP 25/75 (5) P (6) PS 50/50 (7) PS 75/25 (8) CS 75/25 (9) CS 50/50 (10) EC (11) ECS 75/25 (12) ECS 50/50.

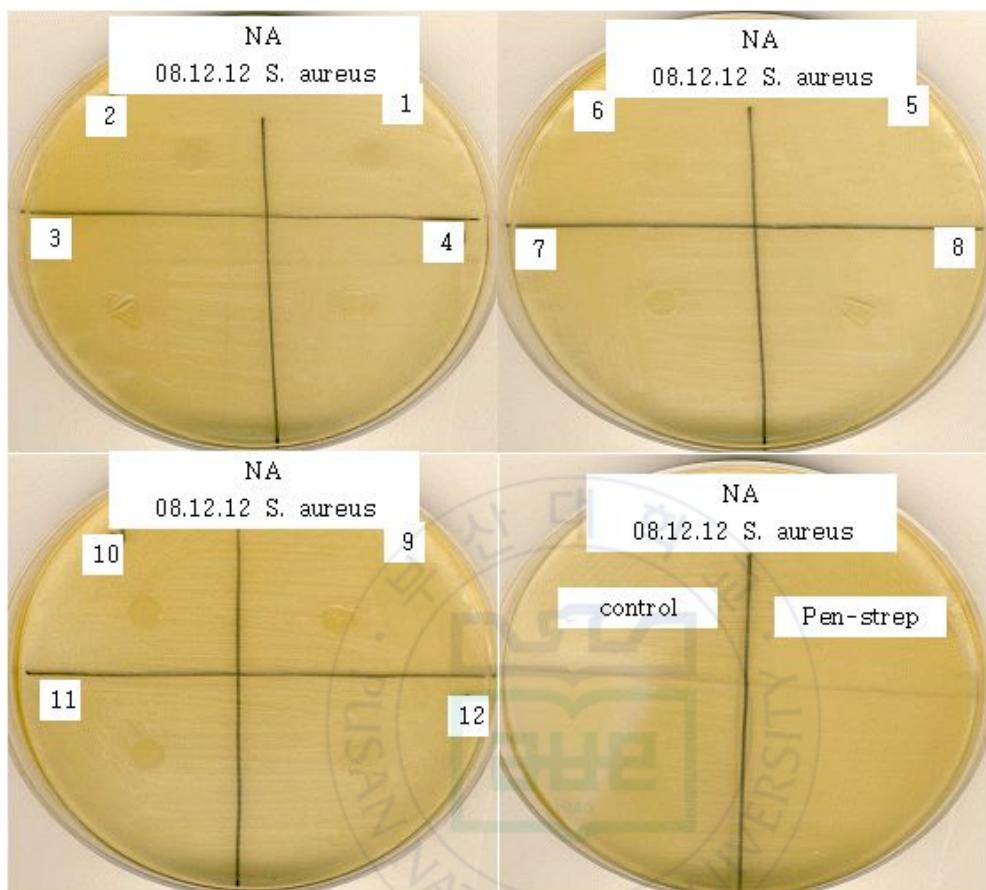


Fig. 38. Photographs of blending films on *Staphylococcus aureus* by Disk susceptibility ; (1) C (2) CP 75/25 (3) CP 50/50 (4) CP 25/75 (5) P (6) PS 50/50 (7) PS 75/25 (8) CS 75/25 (9) CS 50/50 (10) EC (11) ECS 75/25 (12) ECS 50/50.

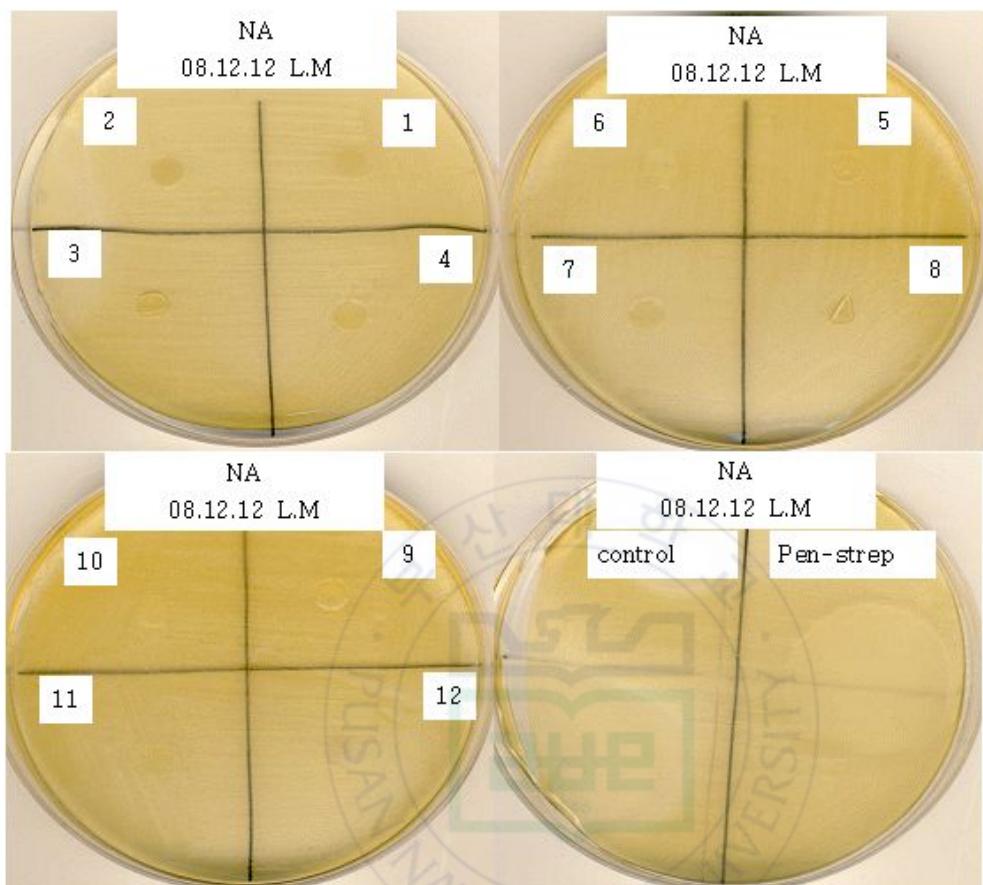


Fig. 39. Photographs of blending films on *Listeria monocytogenes* by Disk susceptibility ; (1) C (2) CP 75/25 (3) CP 50/50 (4) CP 25/75 (5) P (6) PS 50/50 (7) PS 75/25 (8) CS 75/25 (9) CS 50/50 (10) EC (11) ECS 75/25 (12) ECS 50/50.

Table 7. Antibacterial effect of blending films on Eschenchia coli 0-157, Staphylococcus aureus and Listeria monocytogenes by Disk susceptibility.

	C	CP 75/2 5	CP 50/5 0	CP 25/7 5	P	PS 75/2 5	PS 50/5 0	CS 75/2 5	CS 50/5 0	EC	ECS 75/2 5	ECS 50/50
E.coli 0-157	△	△	-	△	-	-	△	+	△	△	△	△
S.aureu s	+	△	-	-	-	-	-	△	△	+	△	△
L.M	+	△	△	△	-	-	-	△	△	+	△	△

IV. 결론

1. 역학적 특성에서, 키토산/PVA 블렌드 필름이 경우 PVA 혼합비율이 높을수록 향상된 강도와 신도를 보였고, 키토산에 PVA를 혼합시킴으로써 인장강도와 신장률과 같은 물성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

키토산/세리신 블렌드 필름의 경우 순수 키토산 필름보다 충분한 신장을 보이지 못 하였고, 세리신의 혼합비율이 적을수록 신장은 뛰어나다.

PVA/세리신 블렌드 필름의 신도는 순수 PVA 필름보다 낮았지만, 강도는 PVA/세리신 블렌드 필름 75/25일 때 가장 높게 나타났으며. PVA에 세리신 혼합비율은 낮게 블렌드 했을 경우 인장강도와 신장률과 같은 물성 모두 향상 시킬 수 있음을 알 수 있었다.

키토산/세리신 블렌드 필름의 경우 가교된 키토산 순수 필름은 미가교된 필름과 비교하면, 그 강도는 증가했지만, 낮은 신장을 보인다. EGDE로 가교된 블렌드 필름에 대해서는 응력, 변형률 모두가 미가교의 블렌드 필름보다도 저하하고, 그 역학적 성질은 개선되지 않았다.

2. 열적특성에서, 키토산/PVA 필름은 블렌드 내에서는 키토산의 함량이 증가할수록 넓은 흡열피크는 감소하였으며, 용융온도나 결정화 온도 모두 순수 PVA 필름에 비해 상대적으로 감소하였다. 또한 키토산/PVA 열분해 온도는 키토산 함유량이 증가함에 따라 증가하였으며, 따라서 키토산 함량이 증가 하면 열적으로 안정하고, PVA/세리신 블렌드 필름의 경우 열분해 온도는 PVA 함유량이 증가함에 따라 증가하였으며, PVA함량이 증가할수록 열안정성도 증가함을 알 수 있다.

키토산/세리신 블렌드 필름 내에서는 세리신의 함량이 증가할수록 넓은 흡열피크는 증가하는 경향을 보이며 결정화 온도 및 용융온도는 순수 키토산에 비해 증가하였다. 키토산 함량이 증가할수록 열안전성이 더 증가하는 경향을 보이는 것으로 나타나고 있다. 키토산/세리신 블렌드와 가교 첨과 블렌드 필름은 큰 차이는 찾을 수가 없었다.

3. 화학구조분석에서, 키토산/PVA필름의 경우 O-H 신축진동 영역에서의 밴드 모양의 변화와 낮은 주파수 영역으로의 이동은 블렌드 상태에서 PVA의 OH 와

키토산의 OH, NH₂ 사이의 강한 수소결합에 의해 상호작용이 일어난 것이며, 이러한 상호작용은 PVA와 키토산의 혼화성을 결정하는 인자로소 모든 블렌드 비에서 혼화성이 비교적 우수한 것으로 생각된다.

단백질이 아닌 PVA에서는 amide I, II 피크가 보이지 않고 세리신에서 찾아 볼 수 없는 1730cm⁻¹ 특징적인 피크가 나타났지만, PVA/세리신 블렌드 필름에서는 세리신의 특징적인 amideI, II을 확실하게 찾아볼 수 있었다. 블랜드 내에 혼화성을 확인할 수 있었다.

키토산/세리신필름의 경우 1630cm⁻¹ 부근에서의 분자 간 강한 수소결합에 의한 C=O 결합의 신축진동에 나타나는 amide I peak의 흡수 밴드가 나타났으며, 1,521cm⁻¹에 부근에서 N-H 굽힘진동 amide II peak 흡수밴드가 나타났다. 또한, 키토산의 함량이 증가할수록 amide I의 흡수값의 감소로써 양 물질의 친화성을 확인할 수 있었다.

가교제 첨가 세리신/키토산 블렌드 필름의 경우 세리신/ 키토산 블렌드 필름이나 차이는 없었다.

4. 질량 손실률에서, 키토산/세리신 블렌드 필름에 대해서는 세리신이 증가할수록 손실이 증가한다. 이것은 세리신의 분자량이 키토산의 1/5 분자량이고, NaOH 용해되기 때문에 블랜드 필름의 경우는 초산과 세리신의 손실이라 생각된다. 가교 키토산/세리신 필름의 질량손실은 세리신 함량이 50% 이상 일 때는 그 손실은 높아진다.

키토산/PVA 및 PVA/세리신 블렌드 필름은 PVA 비율이 증가 할수록 손실이 줄어든다. PVA는 분자량이 다른 물질인 키토산이나 세리신 보다 커 손실이 작다고 할 수가 있다.

5 항균성 시험에서, 순수 키토산 필름과 키토산/PVA, 키토산/세리신 블렌드 필름인 경우 대장균 *Escherichia coli* O-157, 화농구균 *Staphylococcus aureus*, 식중독균 *Listeria monocytogenes* 모두에 대해 어느 정도 항균성이 있는 것으로 나타났다.

6 SEM 측정에서, 키토산/PVA 블렌드 필름에서 키토산과 PVA 사이에 상분리가 일어나지 않는 것으로 보이며, 이것은 수소결합에 의한 상호작용으로 혼화성

이 비교적 우수한 것으로 생각된다.

순수 키토산 필름의 경우 단면형태가 거칠고, 키토산/PVA 블렌드 필름 내에서 PVA의 함량이 증가함에 따라 매끄러운 형태를 나타내어 순수 PVA 필름의 경우 파단면은 비교적 키토산에 비해 매끄러운 형태를 나타내고 있다.

필름의 단면이 매끄러운 것은 유리와 같은 깨지는 형태로 toughness가 낮고, 반대로 단면 형태가 거친 것은 toughness가 큰 것을 의미한다.

PVA/세리신 블렌드 필름 역시 세리신의 함량이 증가할수록 단면이 거칠어지는 것을 알 수 있다.

미가교 키토산/세리신 블렌드 필름과 가교 키토산/세리신 블렌드 필름 모두에서 키토산의 함량이 높을수록 단면이 매우 거친 형태를 보인다.

제조된 키토산/PVA, PVA/세리신, 키토산/세리신, 가교 키토산/세리신 블렌드 필름은 상분리 없이 혼화성이 우수하고, 항균성을 가지며, 열적 특성 역학적 특성 또한 순수 필름보다 우수하게 나타나므로 의료용 생체 재료 및 다양한 분야에 적용 가능성이 기대된다.

참 고 문 헌

1. M. Carenza, *Radiat. Phys. Chem.*, **39**, 485 (1992).
2. M. J. Folkes, and P. S. Hope, *Polym. Blends and Alloys*, Chapman & Hall, New York (1985).
3. N. Koyama and Y. Doi, *Polymer*, **38**, 1589 (1997).
4. C. Prashsarn and A. M. Jamieson, *Polymer*, **38**, 1273 (1997).
5. R. A. A. Muzzarelli, *Chitin*, Pergamon Press, Oxford (1997).
6. J. Rhoades, and S. Roller, *Appl. and Envir. Microbiology*, **66**, 80 (2000).
7. H. H. Lim, C. W. Nam, and S. W. Ko, "Spinning and Properties of Cellulose/ Chitosan Blend Fiber", *J. Kor. Fiber Soc.*, **34**, 444-449 (1997).
8. S. Salmon and S. M. Hudson, *Rew. Macromol. Chem. Phys.*, **37**, 199 (1997).
9. R. A. A. Muzzarelli, C. Jeuniaaux, and G. W. Gooday, *Chitin in Nature and Technology*, Plenum Press, New York (1986)
10. C. Peniche, C. Elvira, and J. S. Roman, *Polymer*, **39**, 6549 (1998).
11. J. Xu, S. P. McCarthy, and R. A. Gross, *Macromolecules*, **29**, 3436 (1996).
12. K. S. Dinesh and R. R. Alok, *Macromol. Chem. Phys.*, **40**, 69 (2000).
13. キチン, キトサン研究會編, "キチン, キトサンハンドブック" 技報堂出版, 東京 (1995).
14. M. Miya, R. Iwamoto, and S. Mima, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1149-1151 (1984).
15. X. Chen, W. Li, W. Zhong, Y. Lu and T. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2257-2262 (1997).
16. J. Hosakawa, M. Nishiyama, K. Yosihara, and T. Kubo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 800-805 (1990).
17. J. Hosokawa, M. Nishiyama, K. Toshihara, T. Kubo, and A. Terabe, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 788-792 (1991).

18. M. Hasegawa, A. Isogai, F. Onabe, and M. Usuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1857-1863 (1992)
19. M. Hasegawa, A. Isogai, F. Onabe, and M. Usuda, and R. H. Atalla, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1873-1879 (1992).
20. M. Hasegawa, A. Isogai, S. Kuga, and F. Onabe, *Polymer*, **45**, 983-987 (1995).
21. H. S. Yoon, E. S. Lee, S. I. Kim. H. G. Yoon, and K. Takahashi, "Mechanical Properties of Cellulose/Chitosan and Sericine/Chitosan Blend Films", *J. Kor. Soc. Dyers & Finishers*, **17**, 30-37 (2005).
22. K. H. Kim, K. S. Kim, J. S. Lim, J. S. Shin, and K. H. Chung, *Polymer(Korea)*, **12**, 56 (1988).
23. Y. H. Kim, J. W. Choi, and E. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **27**, 405 (2003).
24. Y. Q. Zhang, "Applications of Natural Silk Protein Sericin in Biomaterial", *Biotechnology Advances*, **20**, 91-100 (2002).
25. H. Ishikawa, M. Nagura and Y. Tsuchiya "Fine Structure and Physical of Blend Film Composed of Silk Serine and Poly(vinyl alcohol)", *SEN-I GAKKAISHI*, **6**, 283-287 (1987).
26. X. Chen, W. Li, W. Zhong, Y. Lu and T. Yu, *J. Appl. Polym.*, **65**, 2257-2262 (1997).
27. N. Katoh, S. Satoh, A. Yamanaka, H. Yamada, N. Fuwa, and M. Nomura, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **62**, 145 (1998).
28. N. Katoh and M. Sasaki, *Fragrance J.*, **4**, 28 (2000).
29. N. Katoh, presented at 64th Silk Summer Seminar, Okaya, July. 26-277 (2001).
30. N. Katoh, A. Shoji, and H. Yamada, *Bio Industry*, **15**, 15 (1998).
31. 野村正和, 山田英辛, 不破順清, *SEN-I GAKKAISHI*, **57**, 279-283 (2001).
32. H. Miyake, H. Wakisaka, T. Watanabe, Y. Shimizu, and S. Nishikawa, "Preparation of Chitosan/Sericin Blend Membrane and the Characteristics of the Resulting Membrane", *SEN-I GAKKAISHI*, **62**, 267-274 (2006).
33. I. Sakurada, Polyvinyl Alcohol Fibers, Marcel Dekker, New York,

(1985).

34. C. A. Finch, Polyvinyl Alcohol : Development, John Wiley & Sons, New York, (1992).
35. C. M. Hassan and N. A. Peppas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 2075 (2000).
36. Y. Azuma, N. Yoshie, M. Sakurai, and Y. Inoue, *Polymer*, **33**, 4763 (1992).
37. J. S. Park, J. W. Park, and B. H. Kim, "Thermomechanical Characteristics of Poly(vinyl alcohol)/Chitosan Films and its Blend Hydrogels" *Polymer(Korea)*, **29**, 183-189, (2005).
38. J. F. Su, Z. Huang, K. Liu, L. L. Fu, and H. R. Liu, "Mechanical Properties, Biodegradation and Water Vapor Permeability of Blend Films of Soy Protein Isolate and Poly(vinyl alcohol) Compatibilized by Glycerol", *Polymer Bulletin*, **58**, 913-921 (2007).
39. B. Wang and M. Sain, "Isolation of Nanofibers from Soybean Source and Their Reinforcing Capability on Synthetic Polymers", *Composites Science and Technology*, **67**, 2521-2527 (2007).
40. H. Miyake, H. Wakisaka, and M. Nagura, "Structure and Phisical Properties of Poly(vinyl alcohol)/Sericin Blended Plastic", *J. Insect Biotechnology and Sericology*, **71**, 85-89 (2002).
41. M. Miya, S. Yoshikawa, R. Iwamoto, and S. Mima, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 645 (1983).
42. S. Nakatsuka and A. L. Andrade, *J. Appl. Poly. Sci.*, **44**, 17 (1992).
43. T. Koyano, N. Minoura, M. Nagura, and K. Kobayashi, *J. Biomed. Mater. Res.*, **39**, 486 (1998).
44. N. Nishioka, Y. Nakano, T. Hrita, N. Fujiwara, and M. Uno, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1203 (1996).
45. G. C. East and Y. Qin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1773-1779 (1993).
46. X. Qu, A. Wirsén, A. C. Albertsson, *Polymer*, **41**, 4841-4847 (2000).
47. W. J. Welsh "In Physical PropertiEs of Polymers Handbook "Ed. by

- J. E. Mark American Institute of Physics Press, Woodbury, N. Y.
48. I. Aoki and T. Takeuchi, "On the thermal properties of sericin", *SEN-I GAKKISHI*, **27**, 486-494 (1971).
49. Y. M. Lee, S. H. Kim, and S. J. Kim, *Polymer*, **37**, 5897 (1996).
50. N. Nishioka, H. One, and M. Karasuno., *Polym. J.*, **24**, 301 (1992).
51. N. Nishioka, Y. Nakano, T. Hirota, N. Fujiwara, and M. Uno, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1203, (1996).
52. J. H. Kim, J. Y. Kim, Y. M. Lee, and K. Y. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1711 (1992).
53. H. Y. Kweon, I. C. um, and Y. H. Park, *Polymer*, **42**, 6651 (2001).
54. F. Jiang, W. Su, S. Caracci, T. J. Bunning, T. Cooper, and W. W. Adams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1163 (1996).
55. Avella, M. : Martuscelli, *Polymer*, **29**, 1731-1735 (1988).
56. Olabish, O. and Robenson, L. M., Polymer-polymer miscibility. Academic Press, New York, p120 (1979).
57. B. S. Kim, and D. S. Lee, "Structure development in thermos/thermoplastic blends, *Polymer Science and Technology*, **8**, 12-23 (1997).
58. J. H. Kim, and Y. M. Lee, *Polymer*, **34**, 1952 (1993).
59. H. Oh, J. Y. Lee, A. Kim, K. H. Lee, and B. S. Shin, "Preparation of PVA/Silk Sericin Blend Fiber Using LiCl/DMSO Solvent", *Tex. Sci. and Engi.*, **45**, 1-5 (2008).
60. S. Mima, M. Miya, R. Iwamoto, S. Yoshikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1507 (1979).
61. D. R. Paul, J. W, Barlow and H. Keskkula "In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" **12**, 2nd Ed., John Wiley & Sons, N. Y., 399 (1989).
62. C. H. Kim and K.S. Choi, *Polyer Bull.*, **38**, 387 (1997)
63. S. W. Fang and C. F. Li, *J. Food Protection*, **57**, 136 (1994)
64. M. G. Shepherd, "In microbial Cell Wall Synthesis and Autolysis", P. B, Elsevier Science Publisher (1984)

FINE STRUCTURE and CHARACTERISTICS of BIO BLEND FILMS COMPOSED of CHITOSAN/PVA, CHITOSAN/SERICIN and PVA/SERICIN.

Department of Biomaterials Engineering
Graduate School,
Pusan National University

Abstract

Chitosan/Poly(vinyl alcohol)(PVA), Chitosan/Sericin and PVA/Sericin blend films with non-toxicity, biodegradability, and biocompatibility were prepared by solvent blending method. Physicochemical properties of prepared blend films according to various blend ratios were investigated through to several analysis methods.

With increasing PVA mixing ratio tensile stress and tensile strain were increased for Chitosan/PVA blend films. Physical properties such as the tensile stress and tensile strain were improved by blending PVA to Chitosan.

Tensile strain of Chitosan/Sericin blend film is rather than pure

Chitosan film, and is increased with increasing Sericin ratio.

Tensile strain of PVA/Sericin film is lower than pure PVA film, but PVA/Sericin blend has 75/25 blending ratio showed the highest tensile strength.

Tensile stress of cross linked pure Chitosan film is higher but tensile strain is lower than uncross linked pure Chitosan film. For cross linked Chitosan/Sericin blend film by EGDE, both of tensile stress and strain were decreased.

From thermal behavior, the broad absorption bands of Chitosan/PVA blend films are decreased with increasing Chitosan content, and the melting and crystallization temperature are rather decreased than pure PVA film relatively. The thermal decomposition temperature of the Chitosan/PVA blend films is increased with increasing Chitosan content, and also thermal stability is increased with increasing Chitosan content.

In the PVA/Sericin blend films, the thermal decomposition temperature is increased with increasing PVA content, and also thermal stability is increased with increasing PVA content.

In the Chitosan/Sericin blend film, the broad absorption bands are increased with increasing Sericin content, and the melting and crystallization temperature are rather increased than pure Chitosan film. The thermal stability is increased with increasing Chitosan content.

In the thermal behavior of cross linked Chitosan/Sericin blend films and uncross linked Chitosan/Sericin blend films, significant difference was not observed.

In the IR-spectrum of Chitosan/PVA blend films, the changes of the band shape and the lower frequency shift of band in the OH stretching region indicate that there are inter-molecular interactions by strong hydrogen-bond between OH of PVA and OH or NH₂ of Chitosan. These interactions are factor that determine miscibility of PVA and Chitosan, from these interactions we confirmed superior miscibility relatively in all the blend ratio.

In the PVA, not protein, amide I, II peaks were not observed and characteristic peak at 1730cm⁻¹ was observed.

In the PVA/Sericin blend films, characteristic amide I, II peaks of

the Sericin were observed. These facts indicate that there are good miscibility between PVA and Sericin.

Chitosan/Sericin blend films showed absorption band of amide I peak at 1630cm^{-1} concerned with C=O stretching vibration by strong hydrogen-bond between inter-molecular and sowed absorption band of amide II peak at 1521cm^{-1} concerned with N-H bending vibration. The absorption band of amide I peak was decreased with increasing Chitosan content, and we confirmed that there are good affinity between Chitosan and Sericin.

In the IR-spectrum of cross linked Chitosan/Sericin blend films and uncross linked Chitosan/Sericin blend films, significant difference was not observed.

Weight loss of the Chitosan/Sericin blend films by cleaning with aqueous sodium hydroxide is increased with increasing Sericin content. This loss is loss of acetic acid and Sericin in the Chitosan/Sericin films, because of the molecular weight of the Sericin is 1/5 of the Chitosan and Sericin is dissolved in NaOH solution.

Weight loss is increased when Sericin content is more than 50% for cross linked Chitosan/Sericin blend films.

Weight loss of the Chitosan/PVA and PVA/Sericin blend films is decreased with increasing PVA content. This is because of the molecular weight of the PVA is bigger than that of Chitosan and Sericin.