

키토잔-젤라틴가교중합물을 식료품포장종이용 도포제로 리용하기 위한 연구

최철훈, 변재성, 박은별

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《포장재생산기지를 튼튼히 꾸리고 여러가지 포장재를 많이 생산하며 포장방법을 끊임 없이 개선하도록 하여야 하겠습니다.》(《김정일선집》 증보판 제10권 359페이지)

식료품의 안전성문제에 대한 사람들의 관심과 환경보호의식이 높아짐에 따라 포장재 생산에서는 생물분해성을 가진 포장재료를 개발리용하는것을 기본과제로 내세우고있다.

우리는 생물분해성재료인 키토잔과 젤라틴을 리용하여 가교중합물을 합성하고 식료품 포장종이용도포제로 리용하기 위한 연구를 하였다.

실 험 방 법

먼저 가교반응조건을 검토하였다. 키토잔과 젤라틴의 가교반응조건을 밝히기 위해 2% 키토잔+0.5% 초산수용액과 10% 젤라틴수용액을 만들고 이것들을 묽게 하는 방법으로 각 이한 농도를 가진 용액계열을 준비하고 이것들을 방온도에서 혼합하였다. 이때 글루타르알데히드의량을 변화시키는 방법으로 가교제의 함량을 결정하였다. 다음 키토잔과 젤라틴, 가교반응물의 적외선흡수스펙트르분석을 진행하고 빛흡수특성을 대비평가하였다.

점도측정방법으로 가교반응의 진행성을 평가하였다.[1]

회전원통점도계(《RHEOTEST-2》)를 리용하여 자름속도를 변화시키면서 키토잔과 젤라틴용액, 가교반응물의 자름응력, 점도변화를 측정하였다.

가교반응의 진행성을 평가하기 위하여 가교제를 넣기 전과 후의 점도변화로 가교반응 단계와 반응종점을 평가하였다.

도장성시험은 국규 7746.23-87(《칠감시험법, 도장성채기》)에 준하여 진행하였다.

다기능열봉합실험장치에서 막형성재료를 도포한 종이를 맞접고 200~250℃사이에서 접합부온도를 변화시키면서 시험을 진행한 후 접합정도를 육안적감시와 수동적인 개봉시험을 진행하여 주어진 재료의 열용융접합성을 평가하였다.

실험결과 및 고찰

1) 키토잔-젤라틴가교중합물의 겔형성특성과 열용융접착성

키토잔-젤라틴가교중합물의 겔형성특성 키토잔과 젤라틴의 가교반응성에 대하여서는 많이 연구되었으며 그 중합물을 식료품포장재료와 생분해성재료, 자외선방지재료 등 여러 부문의 재료로 리용하였다.[3] 가교반응이 진행되면 키토잔-젤라틴분자사이에 겔이 형성되면서 류동성이 낮아지며 일정한 시간이 지나 거의 류동하지 않는 상태로 넘어간다. 이러한 현상을 리용하여 키토잔과 젤라틴의 가교반응이 진행되어 겔이 형성되는 시간을 측정하여 겔형성특성을 평가하였다.

겔형성시간은 가교반응개시후 시험관을 거꾸로 뒤집었을 때 액체가 흘러내리지 않는 상태로 될 때까지의 시간으로 평가하였다.(표 1)

표 1. 키토잔용액과 젤라틴용액의 배합비와 가교제의 첨가량변화에 따른 겔형성시간(min)

가교제첨가량/mL	CS : G용액의 배합비							
	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 1	1 : 2
0.01	5	7	10	4	5	6	2	2
0.02	3	6	7	2	3	4	1	1.5
0.03	2	5	6	1	2	3	1	1
0.04	1	3	4	1	2	2	0.5	0.5
가교제첨가량/mL	용액의 농도							
	0.5 : 5	0.5 : 5	0.5 : 5	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1.5 : 10	1.5 : 10
0.01	5	7	10	4	5	6	2	2
0.02	3	6	7	2	3	4	1	1.5
0.03	2	5	6	1	2	3	1	1
0.04	1	3	4	1	2	2	0.5	0.5

CS-키토잔, G-젤라틴

표 1에서 보는바와 같이 키토잔용액과 젤라틴용액의 배합비가 증가함에 따라 가교반응시간이 짧아지며 가교제의 첨가량이 증가함에 따라 가교반응이 매우 빠르게 진행된다는 것을 알수 있다.

키토잔-젤라틴가교중합물을 도포한 포장종이의 열용융접착성평가 종이도포액으로 리용할 수 있는 가교반응물형성조건을 검토하기 위하여 열용융접착실험을 진행하고 접착성이 좋은 시편을 찾아 가교제의 량을 확정하는 실험을 진행하였다.(표 2)

표 2. 키토잔용액과 젤라틴용액의 배합비에 따른 열용융접착성

G : CS	배합비					
	1.5 : 5	1 : 5	0.5 : 5	1.5 : 10	1 : 10	0.5 : 10
1 : 1	⊗	⊗	⊗	○	⊗	○
2 : 1	○	⊗	⊗	○	⊗	⊗
3 : 1	⊗	⊗	●	○	⊗	⊗

○-접착된 상태, ⊗-접착되지 않은 상태, ●-부분적인 접착상태

표 2에서 보는바와 같이 키토잔용액의 농도 1%, 젤라틴의 농도 5, 10%인 시험관에서는 겔은 형성되었으나 접착성은 나타나지 않았다.

그러나 키토잔용액의 농도 1.5%, 젤라틴의 농도 5%, 배합비 2 : 1인 시험관에서는 겔형성은 물론 열용융접착성도 충분히 나타났다. 또한 젤라틴의 농도 10%, 키토잔의 농도 1.5%, 배합비 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1인 시험관들에서는 겔형성과 함께 접착성도 잘 보장되었으며 키토잔의 농도 0.5%, 배합비 1 : 1인 시험관에서도 역시 잘되었다.

따라서 키토잔용액과 젤라틴용액의 배합비 1 : 1, 키토잔의 농도 1.5%, 젤라틴의 농도 10%일 때 열용융접착성이 제일 좋다는것을 확인하였다.

적외선흡수스펙트르분석 키토잔과 젤라틴의 가교반응특성을 해명하기 위하여 키토잔, 젤라틴, 키토잔-젤라틴가교중합물에 대한 적외선스펙트르분석을 진행하였다.(그림 1)

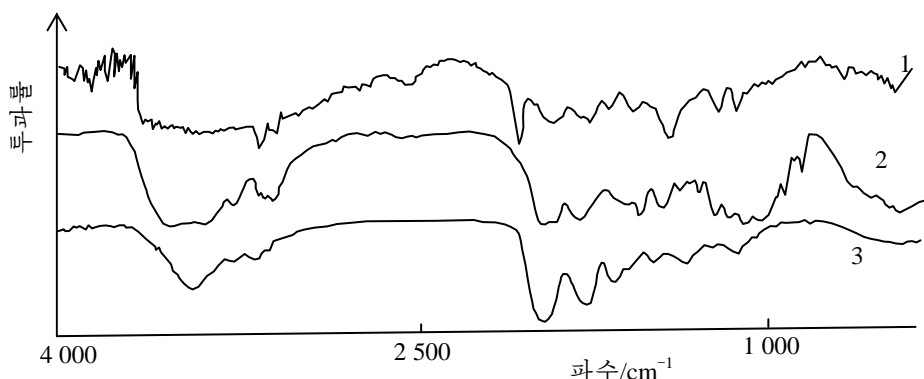


그림 1. 키토잔, 젤라틴, 키토잔-젤라틴의 적외선흡수스펙트르
1-키토잔-젤라틴가교중합물, 2-키토잔, 3-젤라틴

그림 1에서 보느냐와 같이 키토잔분자에서는 1663cm^{-1} 에서 아미드기의 $\text{C}=\text{O}$ 기의 신축진동, 1558cm^{-1} 에서 $\text{N}-\text{H}$ 기의 변각진동, 1322cm^{-1} 에서 $-\text{OH}$ 기의 변각진동, 1076cm^{-1} 에서 다당류사슬에서의 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 의 신축진동흡수띠가 나타났다.

젤라틴분자에서는 1652 , 1533 , 1450cm^{-1} 에서 각각 단백질의 $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, 탄화수소사슬의 신축진동, 변각진동흡수띠가 나타났다.

가교반응물에서는 키토잔과 젤라틴의 적외선투과스펙트르특성이 그대로 나타나지만 그것들의 위치가 약간 이동한 결과 $2930\sim 2850\text{cm}^{-1}$ 에서 $-\text{CH}_2$ 기의 신축진동, 1627cm^{-1} 에서 아미드기의 $\text{C}=\text{O}$ 기의 신축진동, 1521cm^{-1} 에서 아미드기, 1460cm^{-1} 에서 $-\text{CH}_2$ 기의 변각진동에 대한 흡수띠가 나타났으며 키토잔과 젤라틴에 반영된 일부 흡수띠들이 없어지고 1733 , 1286 , 1133cm^{-1} 등에서 새로운 흡수띠가 나타났다. 이것은 키토잔과 젤라틴의 화학반응이 진행된 결과 새로운 결합이 형성되었다는것을 의미한다. 따라서 선행연구[1, 2]와 분석결과를 종합하여보면 키토잔-젤라틴가교중합물이 형성되었다는것을 알수 있다.

2) 가교중합물의 점도와 도장성

키토잔분자와 젤라틴분자사이에 가교반응이 진행되면 사슬들사이의 호상결합에 의하여 3차원그물구조를 가진 키토잔-젤라틴가교중합물이 생성된다. 이때 가교중합물용액의 점도는 개별적인 용액의 점도에 비해 커지게 되며 점도증가과정을 통하여 가교반응의 진행성과 도포액의 물성을 정확히 평가할수 있다.

실험에서는 1.5% 키토잔용액과 10% 젤라틴용액의 점도를 측정하고 가교반응조건을 지어주었을 때 중합물의 점도변화과정을 측정하였으며 가교반응단계와 도포액의 도장성이 좋은 때의 점도를 평가하였다.

젤라틴, 키토잔, 가교중합물용액의 자름속도에 따르는 점도변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보느냐와 같이 자름속도가 증가함에 따라 점도가 낮아지고 키토잔의 점도가 젤라틴에 비해 매우 높으며 젤라틴과 키토잔을 혼합한 초기용액의 점도는 젤라틴, 키토잔용액의 점도를 합친것보다 더 높고 가교반응이 진행됨에 따라 더 높아진다는것을 알수 있다.

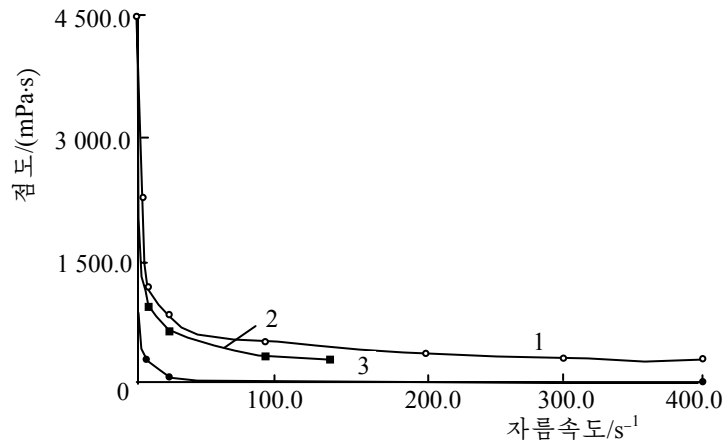


그림 2. 젤라틴(1), 키토산(2), 가교중합물용액(3)의
자름속도에 따르는 점도변화

반응시간에 따르는 가교중합물용액의 점도변화는 그림 3과 같다.

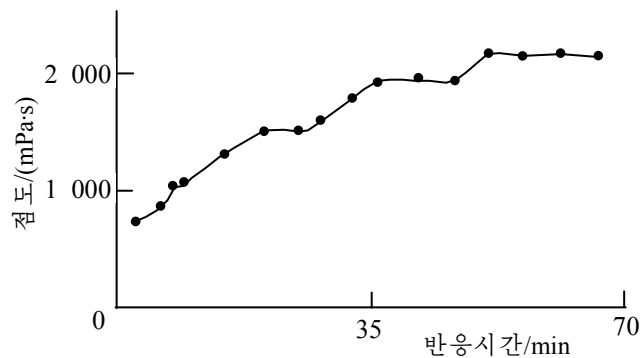


그림 3. 반응시간에 따르는 가교중합물용액의 점도변화

그림 3에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 가교중합물의 점도는 계단적으로 증가하였으며 일정한 시간이 지난 후 즉 겔형성의 마감단계에 해당하는 점도는 8 594.69mPa·s에 달하였다. 이것은 젤라틴의 점도(32.09mPa·s)와 키토산용액의 점도(344.67mPa·s)에 비해 대단히 큰 값으로서 가교반응의 진행성평가와 화학결합형성에 대한 뚜렷한 실증으로 된다.

가교중합물을 식품포장종이용도포제로 리용하는데서 도장성이 중요한 인자로 되며 이것은 가교중합물의 점도와 밀접한 연관을 가진다.(표 3)

표 3. 키토산-젤라틴가교중합물의 점도와 도장성의 호상관계

가교중합물의 점도 /(mPa·s)	730.14	791.84	822.70	1 275.18	1 501.41	2 148.67	8 594.69
가교반응시간/min	2	4	5	14	21	51	2 226
도장성	○	○	○	⊗	⊗	×	×
○— 좋은 상태, ×— 나쁜 상태, ⊗— 중간 상태							

실험결과로부터 도장성을 보장하자면 1 275.18mPa·s(가교반응시간 10min)보다 낮은 조건을 보장하여야 한다는것을 알수 있다.

맺 는 말

키토잔과 젤라틴용액의 농도가 각각 1.5, 10%, 키토잔용액과 젤라틴용액의 배합비 1 : 1, 10min동안에 가교반응시킨 키토잔-젤라틴가교중합물은 식료품포장종이용도포제로 리용할수 있으며 좋은 열용융접착성과 도장성을 가진다는것을 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] 안광수 등; 키토잔 1, 33~47, 주체100(2011).
- [2] Shakeel Ahmed et al.; Journal of Photochemistry & Photobiology, B : Biology, 163, 115, 2016.
- [3] Luis J. Pérez-Córdoba et al.; Food Hydrocolloids, 79, 544, 2018.

주체109(2020)년 4월 5일 원고접수

On Utilizing Chitosan-Gelatin Crosslinked Polymer for Coating Agent of Food Packing Paper

Choe Chol Hun, Pyon Jae Song and Pak Un Byol

The chitosan-gelatin crosslinked polymers crosslinked under the conditions of the concentrations of chitosan and gelatin solutions 1.5, 10%, respectively, the mixing ratio 1 : 1 and the reaction time 10min, is possible to be used as the coating agent of food packing paper and has good properties of heat sealing and painting.

Keywords: chitosan, crosslink