

덱스트란 필름의 제조 및 개질에 관한 연구

김성현 · 김병훈 · 김도만 · 조동련[†]

전남대학교 응용화학공학부, 공업기술연구소
(2002년 5월 4일 접수, 2002년 7월 6일 채택)

A Study on the Preparation of Dextran Film and Its Modification

Sung-Hyun Kim, Byung Hoon Kim, Doman Kim, and Dong Lyun Cho[†]

Faculty of Applied Chemical Engineering and The Engineering Research Institute,
Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

[†]e-mail : dlcho@chonnam.ac.kr

(Received May 4, 2002; accepted July 6, 2002)

요약 : 덱스트란 용액으로 필름을 제조하여 여러 가지 특성들을 살펴보았으며, 가소제 및 가교제를 첨가하거나 저온 플라즈마로 표면을 처리함으로써 이러한 특성들을 향상시킬 수 있는 지를 살펴보았다. 덱스트란 필름은 기계적 강도는 우수하였으나 부서지기 쉽고 수분에 대단히 약한 특성을 보였다. 가소제를 첨가할 경우에는 유연성이 크게 개선되는 대신에 기계적 강도가 크게 약화되었다. 하지만, 가소제를 첨가한 다음 가교제로 가교시키거나 함께 첨가할 경우에는 비교적 우수한 기계적 강도와 함께 유연성을 지닌 필름이 제조되었으며, 수분에 대한 저항성도 향상되었다. 또한, 아세틸렌 플라즈마로 처리할 경우 필름 자체의 특성은 크게 변하지 않으나 친수성인 표면이 소수성으로 바뀌었다.

ABSTRACT : Chemical modification of a dextran film to improve its physical properties was carried out by addition of plasticizers and crosslinking agents. Moreover, low-temperature plasma treatment with acetylene gas was done. The dextran film showed high mechanical strength but was brittle and vulnerable to moisture. When plasticizer was added, it became very soft but with large reduction of mechanical strength. However, a flexible film with fairly high mechanical strength and water resistance was prepared when the film was crosslinked by adding crosslinking agent with or after the addition of plasticizer. Treatment with an acetylene plasma changed the dextran film surface from hydrophilic to hydrophobic with little influence on the bulk properties of the film.

Keywords : dextran film, plasticizer, crosslinking, tensile strength, elongation.

서 론

천연 고분자는 기계적 특성, 화학적 안정성, 가공성 등에 있어서 대체적으로 합성 고분자에 못 미치는 단점 때문에 한동안 큰 관심을 끌지 못하였다. 하지만, 분해되는데 수 백년이 걸리는 합성 고분자 폐기물이 환경오염에 심각한 문제로 대두됨에 따라 분해성 기

능을 지닌 고분자 물질에 대한 관심이 높아지면서 생분해성이 우수한 천연 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

덱스트란은 이러한 천연 고분자 중의 하나로 1861년 Pasteur에 의하여 연구가 시작되어 1874년 실험식을 결정한 Scheubler에 의하여 명명된 물질이다.^{1,2} D-glucose의 중합체로 sucrose를 배양액으로 하여

Leuconostoc mesenteroides 등의 세균을 배양하면 배양액 속에 축적되며, 분자량은 천연 상태에서 400만 정도이다. 녹말이나 글리코젠과 유사한 분자구조를 가지고 있지만, 녹말이나 글리코젠은 D-glucose가 α -1,4 결합으로 이어지고 α -1,6 결합에 분지되어 있는 반면에 덱스트란은 α -1,6 결합으로 곧은 사슬모양으로 이어지고 군데군데에 α -1,4 결합이 분지되어 있는 것이 대조적이다. 이 밖에 α -1,2 결합과 α -1,3 결합의 존재도 알려져 있으나, 그 양과 종류는 덱스트란의 생산 균주에 따라 다르다.³

이러한 덱스트란은 시럽제 등의 원료로 사용되고 있으며, 생리 식염수에 6% 정도 용해시켜 대용혈청으로 사용되기도 한다. 또한, 최근에는 덱스트란의 우수한 생분해성, 생적합성 등의 성질로 인해 약물전달체로서의 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁴⁻⁶

본 연구에서는 덱스트란을 최근에 분해성이 절실히 요구되고 있는 각종 필름들의 원료로 이용할 수 있는지를 알아보고자 덱스트란 필름을 제조하여 여러 가지 특성들을 살펴보았으며, 가소제 및 가교제를 첨가하거나 저온 플라즈마로 표면을 처리하여 개질시킴으로써 이러한 특성들을 향상시킬 수 있는 지를 살펴보았다.

실 험

재 료. 덱스트란은 Leuconostoc mesenteroides B-512에 의해 생산된 평균 분자량이 5000000~40000000인 것을 사용하였으며, 가소제로는 glycerol, sorbitol, 분자량 400인 polyethyleneglycol (PEG)가 사용하였으며, 가교제로 glutaraldehyde (GA)를 사용하였다. 가교 촉매로는 염산을 사용하였으며, 모든 재료는 Sigma Co. 제품을 정제없이 사용하였다.

덱스트란 필름의 제조. 일정량의 덱스트란을 증류수에 녹여 40 mL 용액을 만들고 직경 85 mm의 petri dish에 casting한 후 40 °C에서 24시간 동안 건조시켜 제조하였다. 제조한 필름은 물성을 측정하기 전에 25 °C, 50% RH로 조절된 항온항습기 (Sangwoo, Korea)에 48시간 동안 보관하여 수분함량을 조절하였다.⁷ 가소제 및 가교제는 용액 제조시 덱스트란과 함께 증류수에 첨가하였다.

플라즈마 처리. 플라즈마 처리에는 자체 제작한 관

형 R. F. 플라즈마 반응기를⁸ 사용하였으며, 처리기체로서는 아르곤과 아세틸렌 (Daesung Gas Co., Korea)을 사용하였다.

측정 및 분석. 필름두께는 0.001mm의 정밀도를 가진 digimatic micrometer (Mitutoyo, Model 293-561)를 사용하여 측정하였으며, 10번 측정 후 평균값을 내었다. 인장강도 및 신장율은 만능 인장 시험기 (TIRA test 27025)를 사용하여 측정하였다. Grip의 거리는 30 mm, grip의 이동속도는 5 mm/min이었으며, 필름의 너비는 10 mm이었다.

필름의 표면형태는 주사전자현미경 (Hitachi, Model S-4700)으로 관찰하였으며, 친수성은 접촉각 측정기 (ERMA, Model G-1)를 사용하여 분석하였다.

필름의 수분 용해도는 30 mL 증류수에 시료를 넣은 후 25 °C 물에 24시간 동안 용해되는 고형분의 양을 백분율로 하여 나타내었는데 Tsuzuki의 방법을⁹ 응용하여 측정하였으며 아래의 식에 따라 계산하였다.

$$\text{용해도}(\%) = VW/SP \times 100$$

여기서, S 는 시료의 무게 (g), P 는 시료의 고형분 비율 (%), V 는 전체 용액의 부피 (mL), W 는 용액중의 고형분 함량 (g)이다. 수분에 의한 필름의 팽윤비는 30 mL 증류수에 시료를 넣은 후 25 °C에서 6시간 동안 방치한 후 팽윤에 의해 증가한 부피를 팽윤 전의 부피로 나누어 계산하였다.

결과 및 고찰

순수한 덱스트란 필름의 특성. Figure 1은 0.5, 1.0, 2.0, 4.0% 농도의 순수 덱스트란 용액으로 제조된 필름의 인장강도와 신장율을 보여주고 있다. 인장강도는 용액의 농도가 증가함에 따라 증가하여 4.0% 용액으로 제조된 필름의 경우 50 MPa 정도의 높은 값을 보이고 있는데, 이는 탄수화물 필름의 경우 대체적으로 두께가 두꺼워질수록 인장강도가 증가한다는 일반적 사실과 일치한다.¹⁰ 하지만, 신장율은 농도에 관계없이 0.8% 이하로 매우 낮은 값을 보이고 있다.

이 결과를 분석하여 보면 덱스트란 필름은 기계적 강도면에 있어서는 충분하다고 볼 수 있으나 (참고적

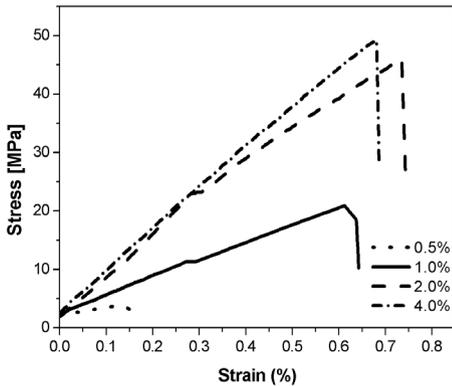


Figure 1. Stress-strain curves of films prepared from various concentrations of dextran solution.

으로 폴리에틸렌 필름의 인장강도는 13-28 MPa이다), 낮은 신장율 때문에 유연성이 없어 실용성이 부족하다는 것을 알 수 있다. 실제로, 필름을 다룰 때 쉽게 부서져 다루기가 매우 까다로웠을 뿐만 아니라 물에 쉽게 용해되는 문제점을 드러냈다. 따라서, 개질을 통하여 이러한 점들을 개선하고자 하였다.

유연성을 높이기 위하여 가소제를 첨가하였으며, 기계적 강도를 향상시키고 물에 녹는 것을 방지하기 위해 가교제를 첨가하였고, 플라즈마 표면처리를 통하여 필름의 내수성 향상시키고자 하였다.

가소제를 첨가한 덱스트란 필름의 특성. 가소제로는 덱스트란과 같이 hydroxyl group을 가지고 있는 sorbitol, glycerol, PEG를 사용하였다. 덱스트란의 농도는 2.0%로 고정시키고 가소제의 양을 변화시키면서 그에 따른 기계적 특성 변화를 관찰하였다.

Sorbitol의 경우 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0%를 첨가하였는데, 0.5% 이하에서는 필름이 쉽게 부서져 측정이 불가능하였으며 2% 이상에서는 Figure 2에서 보는 바와 같이 신장율은 매우 증가하였으나 인장강도가 크게 낮아졌다. 3.0%의 경우에는 연성이 너무 커서 petri dish에서 떼어내는 것조차 어려웠다. Glycerol은 0.25~2.00%를 첨가하였는데, 1.0% 이상에서는 강도가 너무 낮고 연성이 너무 커서 측정이 불가능하였으며 0.5% 이하에서는 Figure 3에서 보는 바와 같이 sorbitol에 비하여 신장율 증가폭이 줄어든 대신에 인장강도 감소폭 또한 줄어들었다.

Sorbitol과 glycerol의 첨가효과가 인장강도와 신

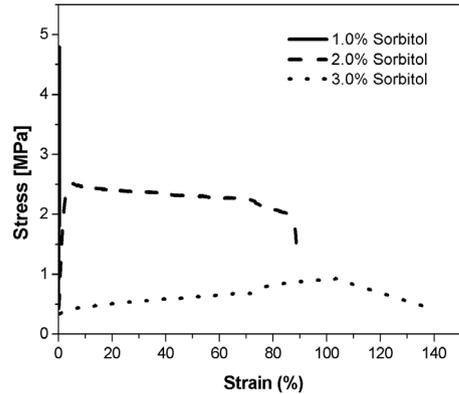


Figure 2. Stress-strain curves of sorbitol added dextran films.

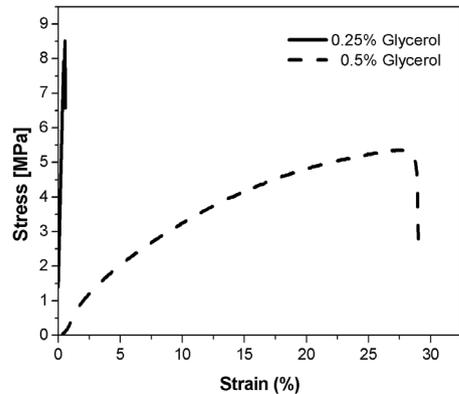


Figure 3. Stress-strain curves of glycerol added dextran films.

장율에 미치는 영향이 서로 다른 점을 감안하여 두 가지 가소제를 혼합하여 첨가하여 보았다. 하지만 Figure 4에서 보는 바와 같이 전혀 개선되지 않고 오히려 glycerol만을 첨가한 경우보다 못한 결과를 초래하였는데, 이는 혼합가소제를 사용할 경우 가소제가 덱스트란에 고루 분산되지 않았기 때문으로 추정된다. Figure 5는 순수 덱스트란 필름(a)과 단일 가소제가 첨가된 덱스트란 필름(b, c) 및 혼합가소제가 첨가된 덱스트란 필름의 표면을 찍은 주사현미경 사진을 보여주고 있는데, 순수 필름과 단일 가소제가 첨가된 필름의 경우에는 표면이 매끈한 반면에 혼합가소제가 첨가된 필름의 표면에는 가소제로 추정되는 물질들이 뭉쳐있는 것을 볼 수 있다.

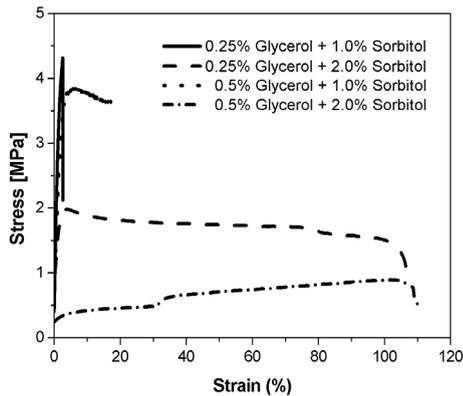


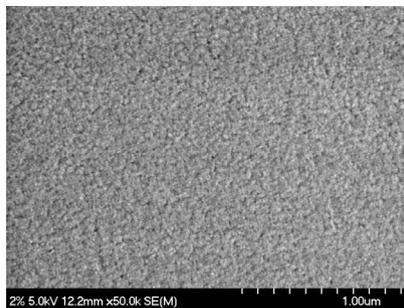
Figure 4. Stress-strain curves of sorbitol and glycerol added dextran films.

PEG를 사용한 경우에는 제조과정에서 상분리가 일어나서 필름으로 제조하기가 어려웠다. 물과 PEG, 덱스트란의 혼합 용액에서 물의 농도가 감소함에 따라 상분리가 발생하였다.

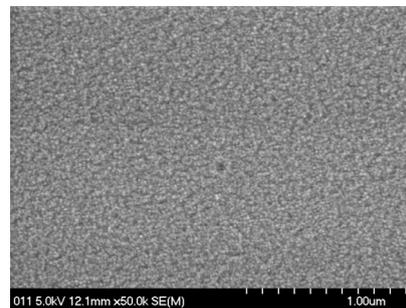
가교제를 첨가한 덱스트란 필름의 특성. 수용성 재료로 제조된 필름은 공기중의 수분에 민감하고 물에 쉽게 용해된다. 이러한 특성을 개선하기 위해 가교제와 GA를 첨가하여 덱스트란을 가교시켜 보았다. GA는 일찍이 PVA의 가교에 사용되어 왔다.¹¹

먼저 GA를 glycerol과 함께 첨가하여 보았는데, 가교제의 양이 증가할수록 가교도가 증가하여 인장강도가 증가할 것으로 예상하였으나 Figure 6에서 보는 바와 같이 오히려 인장강도는 낮아지고 신장율이 증가하는 결과를 보였다. 이는 GA가 덱스트란의 주 사슬간의 가교반응이외에도 glycerol이 덱스트란에 균일하게 혼합되기 이전에 이미 덱스트란과 glycerol 간 또는 glycerol과 glycerol간의 가교반응에 상당량 참여했기 때문으로 보인다. Glycerol 대신 sorbitol를 첨가한 경우도 Figure 7에서 보는 바와 같이 이와 유사한 결과를 보였다.

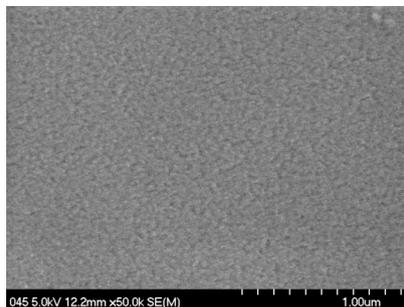
이를 개선하기 위해 PVA 가교방법을 응용한 Yeom과 Lee의 방법을¹² 사용하였다. 먼저, glycerol이 첨



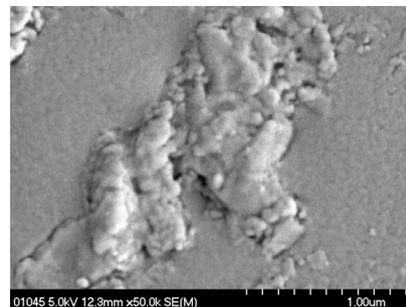
(a) 2.0% dextran



(b) 2.0% dextran + 0.25% glycerol



(c) 2.0% dextran+1.0% sorbitol



(d) 2.0% dextran+0.3% glycerol+1.0% sorbitol

Figure 5. SEM pictures ($\times 50000$) of various dextran films.

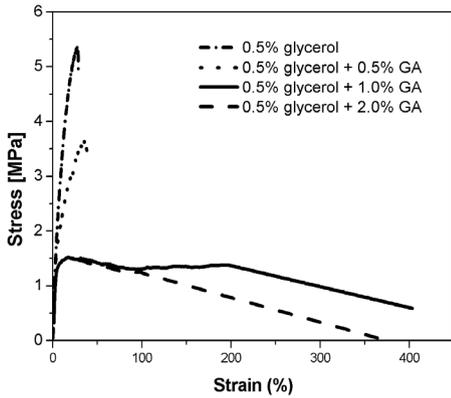


Figure 6. Stress-strain curves of glycerol added dextran films crosslinked with GA.

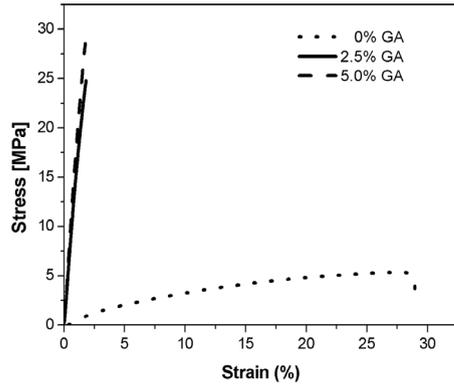


Figure 8. Stress-strain curves of glycerol added dextran films crosslinked with GA in acetone.

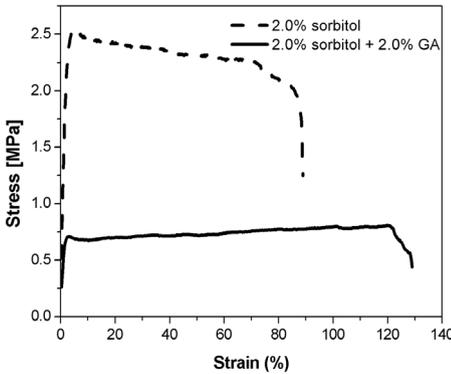


Figure 7. Stress-strain curves of sorbitol added dextran films crosslinked with GA.

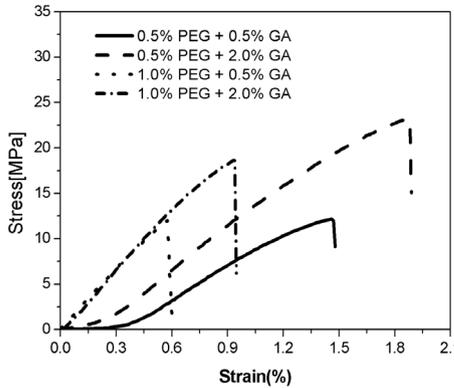


Figure 9. Stress-strain curves of PEG added dextran films crosslinked with GA.

가된 텍스트란 필름을 제조한 후 텍스트란의 비용매인 아세톤에 필름을 가교제와 함께 넣어 가교반응을 시도하였다. 가교반응은 40 °C에서 24시간 실시하였다. 그 결과, Figure 8에서 보는 바와 같이 가교제의 농도가 증가할수록 인장강도가 증가함을 볼 수 있었다. 이는 가교제가 필름 속에서 고정화된 상태로 가교가 이루어짐에 따라 텍스트란 주 사슬 간의 가교가 증가하기 때문이라고 해석된다.

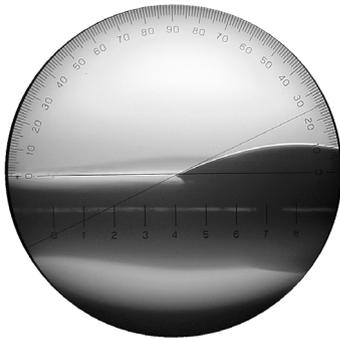
PEG를 가교제로 첨가한 경우에는 glycerol 및 sorbitol의 경우와 다른 경향을 보였다. Figure 9에서 보는 바와 같이 함께 첨가하여 필름을 제조한 경우에도 가교제의 농도가 증가할수록 인장강도가 증가하였다. 이는 PEG가 sorbitol이나 glycerol보다 분자량이 크면서도 hydroxyl group의 숫자가 적어 텍스트란과

혼합되기 이전에 가교제에 의해 가교될 확률이 낮기 때문에 풀이된다. 따라서, PEG의 경우에는 가교제와 함께 첨가할 경우에도 비교적 높은 인장강도와 어느 정도의 유연성을 지닌 필름을 제조할 수 있었다. 가교제와 함께 첨가한 경우에는 상분리 문제도 극복할 수 있었는데, 이는 가교반응이 진행됨에 따라 상분리 현상이 억제되었기 때문으로 생각된다. 하지만, PEG의 양이 많아지면 상분리 현상이 발생할 가능성을 보였다. PEG 양이 0.5%에서 1.0%로 증가함에 따라 인장강도와 신장율이 동시에 더 낮아진 사실이 이를 뒷받침해주고 있다.

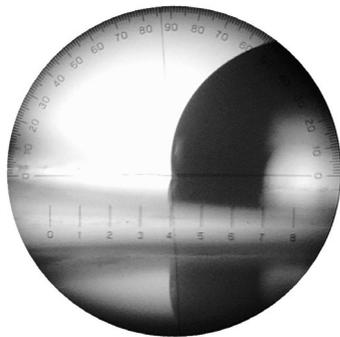
가교된 필름은 물속에서 용해도가 급격히 줄어들면서 대신에 팽윤현상을 보였다. Table 1은 가교제로서 PEG 및 glycerol이 첨가되고 GA로 가교된 필름의

Table 1. Swelling Ratio(SR) and Solubility of Crosslinked Dextran Films

type of dextran film	SR	solubility (%)
0.5% PEG + 0.5% GA	12.82	16.88
0.5% PEG + 2.0% GA	11.17	13.50
0.5% glycerol / 2.5% GA (crosslinked in acetone)	7.00	9.01
0.5% glycerol / 5.0% GA (crosslinked in acetone)	3.10	6.53



(a) before treatment



(b) after treatment

Figure 10. Water contact angles of dextran films before and after acetylene plasma treatment.

팽윤비 및 용해도를 보여주고 있는데, 가교제의 양이 많을수록 용해도와 팽윤비가 줄어들고 있음을 볼 수 있다. 또한, PEG가 첨가된 필름보다는 glycerol이 첨가된 필름을 아세톤에서 가교된 필름의 팽윤비와 용해도가 더 작음을 볼 수 있다. 이는 가교도가 높아짐에 따라 팽윤비와 용해도가 줄어들었음을 의미하고 인장강도에 대한 결과와 일치하고 있다.

플라즈마 처리를 이용한 표면개질. 상기의 방법으로 제조된 필름들은 친수성이 강하여 내수성이 약한 면을 지니고 있어 아르곤과 아세틸렌 플라즈마로 표면을 처리하여 내수성을 향상시키고자 하였다. 아르곤 플라즈마의 경우에는 기체압력 100 mtorr와 방전 전력 30 W의 조건에서 5분 동안 처리하였으며, 아세틸렌 플라즈마의 경우에는 기체압력 70 mtorr와 방전 전력 20 W의 조건에서 5분 동안 처리하였다.

아르곤 플라즈마로 처리했을 경우에는 인장강도가 증가함을 볼 수 있었으나 그 차이가 미미하였으며 팽윤비나 용해도에 있어서는 차이를 보이지 않았다. 아세틸렌 플라즈마로 처리했을 경우에는 Figure 10에서 보는 바와 같이 물과의 접촉각이 증가하여 표면이 친수성에서 소수성으로 개질되었음을 알 수 있었다. 하지만, 인장 강도, 팽윤비, 용해도 등은 변화가 없었다. 이는 플라즈마 처리의 효과가 표면층에 국한되어 필름자체의 물성변화에는 영향을 주지 못한다는 것을 의미한다.

결 론

본 연구의 결과들을 종합하여 보면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1. 생분해성 천연고분자의 하나인 덱스트란 필름은 우수한 기계적 강도에도 불구하고 유연성이 부족하여 실용성이 별로 없다.
2. 덱스트란 필름에 sorbitol, glycerol, PEG 등과 같은 가소제를 첨가할 경우, 유연성은 크게 향상되나 기계적 강도가 크게 감소한다.
3. GA와 같은 가교제를 가소제와 함께 사용하여 덱스트란을 가교시키면 비교적 높은 기계적 강도를 가지면서도 유연성을 지닌 필름을 제조할 수 있다.
4. 가교제를 sorbitol, glycerol과 같이 분자량이 작고 hydroxyl group 수가 많은 가소제와 함께 사용할 때는 가소제를 첨가한 필름을 먼저 제조한 후 아세톤과 같은 비용매에 필름과 가교제를 넣어 가교시키는 것이 좋다.
5. PEG와 같이 분자량이 크고 hydroxyl group 수가 작은 가소제를 사용할 경우에는 가소제와 가교제를 함께 첨가하더라도 필름 제조가 간편하다는 장점이 있으나 가소제의 양이 많을 경우 상분리가 일어나

서 필름 제조가 불가능해질 수 있다.

6. 제조된 필름을 아세틸렌 플라즈마로 처리하면 필름 자체의 특성은 크게 변하지 않으나 친수성인 표면을 소수성으로 개질시킬 수 있다.

감사의 글 : 이 논문은 2000년도 한국학술재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-Y00-290).

참 고 문 헌

1. L. Pasteur, *Bull. Soc.Chim.*, 30 (1861).
2. C. Scheubler, *Z. Ver. Dtsch. Zucker-Ind.*, 24 (1874).
3. P. Monsan, F. Paul, R. Remaud, and A. Lopez-Munguia, *Food Biotechnology*, **3**, 111 (1981).
4. L. Molteni, *Biopolymer*, **6**, 107 (1981).
5. M. Kobayashi, K. Shishido, T. Kikuchi, and K. Matsuda, *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 2763 (1973).
6. L. Molteni, *Biopolymer*, **6**, 108 (1981).
7. ASTM: Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting (D882-91), in "Annual Book of ASTM Standards", Vol. 8.01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA., 1995.
8. D. L. Cho and T. S. Yun, *Polymer(Korea)*, **25**(4), 594 (2001).
9. T. Tsuzuki, in "Collagen films in Edible Coatings and Soluble Packaging", ed. by R. Daniels, Noyes Data Co., New Jersey, 1973.
10. Y.-H. Kim, H.-J. Park, D.-M. Kim, and K.-H. Kim, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **26**(2), 133 (1994).
11. Y. Ogata, M. Okano, and T. Ganke, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2962 (1956).
12. C. K. Yeom and K. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, **109**, 257 (1996).