

알지네이트-폴리비닐알콜 블렌드 항균 필름 제조를 위한 카다놀 함량의 영향

안희주¹, 강경수¹, 송윤하¹, 이다해¹, 김문호², 이재경¹, 우희철^{1,*}

¹부경대학교 화학공학과
48547 부산광역시 남구 신선로 365
²부경대학교 고분자공학과
48513 부산광역시 남구 용소로 45

(2022년 1월 28일 접수; 2022년 2월 20일 수정본 접수; 2022년 2월 21일 채택)

Effect of Cardanol Content on the Antibacterial Films Derived from Alginate-PVA Blended Matrix

Hee Ju Ahn¹, Kyung Soo Kang¹, Yun Ha Song¹, Da Hae Lee¹, Mun Ho Kim², Jae Kyoung Lee¹, and Hee Chul Woo^{1,*}

¹Department of Chemical Engineering, Pukyong National University
365 Sinseon-ro, Nam-gu. Busan 48547, Korea
²Department of Polymer Engineering, Pukyong National University
45 Yongso-ro, Nam-gu. Busan 48513, Korea

(Received for review January 28, 2022; Revision received February 20, 2022; Accepted February 21, 2022)

요 약

오늘날 다양한 용도로 사용하고 있는 석유계 플라스틱은 지구 환경 및 생태계에 큰 위협을 주는 존재로서 이를 대체하기 위한 방안을 찾기 위해 범세계적으로 각 분야에서 많은 노력이 가해지고 있다. 이런 관점에서 본 연구에서는 생분해성 특성을 지닌 해양 바이오매스 유래 알지네이트에 석유계 기반의 폴리비닐알콜(Poly vinyl alcohol; PVA)을 10 wt% 혼합하여 알지네이트 기반 폴리비닐알콜 블렌드 필름(alginate-based PVA blend films)을 수용액상으로부터 캐스팅하여 제조하였다. 가교제로는 글루타르알데히드가 사용되었으며, 필름에 항균성을 부여하고자 캐슈넛껍질액으로부터 추출된 알킬 페놀계 바이오오일인 카다놀(cardanol) 성분을 0.1 ~ 2.0 wt% 범위로 첨가하였다. 이렇게 제조된 블렌드 필름의 특성을 알아보기 위하여 푸리에변환 적외선 분광법(FTIR), 열중량분석(TGA), 인장강도, 팽윤도 및 항균성 등을 측정하였다. FTIR과 열중량분석, 인장강도 결과들은 주성분인 알지네이트에 PVA가 하나의 매트릭스 상을 이루며 잘 분산되어 있음을 보여주었고, 특히, 단일 성분일 때 약점으로 알려진 알지네이트의 취성(brittle)과 PVA의 약한 열적 내구성이 블렌드를 이루면서 PVA와 알지네이트 기능기들의 가교 및 수소결합으로 인하여 열적, 기계적인 물성들이 향상됨을 보였다. 카다놀 성분의 첨가는 황색포도상구균과 대장균에 대한 항균성을 크게 향상시켜 60 min 접촉시간에서 황색포도상구균의 사멸율은 98% 이상이고, 대장균의 경우 약 70%의 우수한 항균 성능을 나타냈다. 알지네이트-PVA 블렌드에 대한 최적 항균성은 카다놀이 0.1 ~ 0.5 wt% 범위이었다. 이상의 결과들을 볼 때, 카다놀을 함유한 알지네이트-PVA 블렌드 필름은 식품 포장재 및 여러 항균소재로서 응용할 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : 알지네이트-폴리비닐알콜 블렌드, 카다놀, 항균 필름

Abstract : Petroleum-based plastics are used for various purposes and pose a significant threat to the earth's environment and ecosystem. Many efforts have been taken globally in different areas to find alternatives. As part of these efforts, this study manufactured alginate-based polyvinyl alcohol (PVA) blended films by casting from an aqueous solution prepared by mixing 10 wt% petroleum-based PVA with biodegradable, marine biomass-derived alginate. Glutaraldehyde was used as a cross-linking agent, and cardanol, an alkyl phenol-based bio-oil extracted from cashew nut shell, was added in the range of 0.1 to 2.0 wt% to grant antibacterial activity to the films. FTIR and TGA were performed to characterize the manufactured blended films, and the tensile strength, degree of swelling, and antibacterial activity were measured. Results obtained from the FTIR, TGA, and tensile strength test showed that alginate, the main component, was well distributed in the PVA by forming a matrix phase. The brittleness

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: woohc@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6436; Fax: +82-51-629-6429

doi: 10.7464/kst.2022.28.1.24 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

of alginate, a known weakness as a single component, and the low thermal durability of PVA were improved by cross-linking and hydrogen bonding of the functional groups between alginate and PVA. Addition of cardanol to the alginate-based PVA blend significantly improved the antibacterial activity against *S. aureus* and *E. coli*. The antibacterial performance was excellent with a death rate of 98% or higher for *S. aureus* and about 70% for *E. coli* at a contact time of 60 minutes. The optimal antibacterial activity of the alginate-PVA blended films was found with a cardanol content range between 0.1 to 0.5 wt%. These results show that cardanol-containing alginate-PVA blended films are suitable for use as various antibacterial materials, including as food packaging.

Keywords : Alginate-PVA blend, Cardanol, Antibacterial films

1. 서론

플라스틱은 가볍고 활용도가 다양해 현대사회에서 폭넓게 이용되고 있지만, 잘 썩지 않는 문제와 생태계에 위협이 되는 미세플라스틱(직경 0.001 ~5 mm의 작은 플라스틱 입자)의 환경오염 문제로 인하여 전 세계적으로 난분해성 일회용 플라스틱 제품 사용 규제를 강화하고 있다. 이러한 관점에서 폐플라스틱으로 인해 발생 되는 문제점을 극복하기 위한 하나의 방안으로 석유 기반의 합성재료보다는 친환경적인 천연재료에 기반한 생분해성(bio-degradable plastic) 플라스틱의 제조 및 사용이 크게 요구되고 있다[1-3].

알지네이트(alginate, alginic acid)는 해조류 중 미역, 다시마와 같은 갈조류의 주요 성분으로서 건조 원료의 약 40 wt%를 차지하는 콜로이드성 다당류인 천연 고분자이다. 알지네이트의 구성은 두 개의 단당류(monosaccharides)인 D-만누론산(D-mannuronic acid (M))과 L-글루론산(L-guluronic acid (G))으로 이루어져 있으며, 비규칙적으로 동형 블록형태(homogeneous block; MM과 GG)와 이형 블록형태(heterogeneous block; MG)의 고분자 고리로 형성되며, 그 블록형태는 해조류의 종류와 그 부위에 의존한다. 이들 블록 형태들의 구성함량과 배열구조에 따라 알지네이트의 젤 형성, 점도, 수분 흡수에 따른 팽윤성, 필름형성 등에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이로부터 유래된 알지네이트가 지니고 있는 생분해성, 생체적합성, 무독성, 젤화의 용이성 등의 고유 성질을 활용하여 창상피복제나 조직공학용 지지체 및 약물 운반체 등 생의학적 분야와 아이스크림, 요구르트, 크림 및 치즈의 안정제로서 식품 분야 응용에 이용되고 있다. 특히, 알지네이트 구조에 포함된 다양한 화학적 작용기로서 에테르기(-C-O-C-), 카르복실기(-COO), 히드록시기(-OH)로 인하여 다른 고분자 재료와의 혼화를 통해 적절한 물성을 제공함으로써 포장 산업(packaging)과 엔지니어링 분야의 절연기능성 물질 혹은 보호필름 등 기능성 바이오 소재로 상당 부분 사용 범위가 확장될 것으로 보인다[4,5].

본 연구에서는 이러한 알지네이트의 특성과 함께 약점으로 알려진 취성(brittleness)과 기계적 물성을 보완하고자 석유계 생분해 고분자인 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol; PVA)을 10% 첨가 혼합한 Alg(90)-PVA(10) 블렌드를 제조하여 그 물성을 조사하고, 더불어 캐슈넛껍질액에서 분리한 카다놀을 첨가함으로써 항균 필름으로서의 가능성을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 재료

본 실험에서 사용된 알지네이트(sodium alginate; Alg, MW: 800,000 ~ 900,000)는 Wako사 제품을 사용하였으며, 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol); PVA, MW: 89,000 ~ 98,000, 99%)과 가교제로 사용한 글루타르알데히드(glutaraldehyde; GLU) 용액(50 wt% in H₂O)은 Sigma-Aldrich사의 것을 사용하였다. 카다놀(cardanol; CD)은 순도 97%로서 (주)케미폴리오에서 제공받았다.

2.2. 필름의 제조

먼저 증류수 42.5 mL에 알지네이트 6.75 g을 넣고 100 °C에서 1 h 동안 교반한 후, 폴리비닐알코올 0.75 g을 가하여 1 h 더 교반함으로써 이들 고형분을 완전히 용해시켜 알지네이트 90 wt%와 PVA 10 wt%로 이루어진 블렌드 기질을 제조하였으며, 이를 Alg(90)-PVA(10)으로 명명하였다. 이 용액을 70 °C까지 냉각한 뒤 항균성을 부여하고자 카다놀을 전체 고형분 대비 0.1, 0.5, 2.0 wt% 등으로 각각 달리 도입하고 30 min 동안 교반하였으며, 마지막으로 가교제로 사용된 글루타르알데히드를 고형분 대비 0.1 wt% 가한 뒤 30 min 동안 교반하여 블렌드 용액을 완성하였다. 또한, 블렌드 필름의 기계적 성질과 수분 팽윤도는 가교 정도에 영향을 받는 것으로 알려져 있으므로 이들 변화를 알아보기 위해 카다놀의 함량은 0.1 wt%로 고정시키고 가교제의 함량을 0.1 ~ 10.0 wt% 범위로 달리하여 블렌드 용액을 제조하였다. 이들 반응이 완료된 블렌드 용액을 PET film에 일정량 붓고 필름 어플리케이터(film applicator)를 이용하여 200 μm 두께의 필름형태로 제조한 뒤 30 °C에서 24 h 동안 건조하였다[6]. Alg(90)-PVA(10) 블렌드 필름 성형 과정을 Figure 1에 나타내었다.

2.3. 특성분석

제조된 Alg(90)-PVA(10) 블렌드 필름의 화학적 구조를 알아보기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광분석기(FT-4100, JASCO International Co., Ltd., Japan)를 사용하여 FT-IR 분석을 수행하였다. 파장범위는 4000 ~ 600 cm⁻¹이고, 4 cm⁻¹의 해상도로 하여 2 mm/s의 스캔 속도로 반사법(ATR method)에 의해 측정하였다.

필름의 열적 특성을 확인하기 위해 시차열중량분석기(DTG

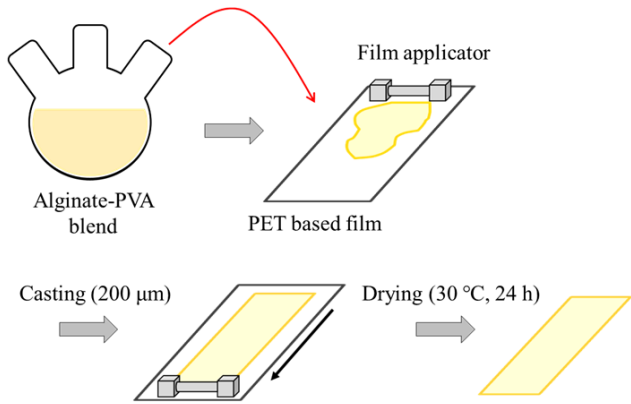


Figure 1. Schematic representation of Alginate-PVA blend film preparation process.

-60H, Shimadzu, Japan)를 사용하여 TGA 열분석을 수행하였다. 유속 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 질소 흐름분위기에서 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 승온 속도로 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 부터 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 온도를 선형적으로 올리면서 시료의 중량 감소 변화와 시차열분석을 통해 최대 질량 손실 온도를 측정하였다. 또한, 기계적 물성을 알아보기 위해 만능 재료 시험기(KST-0005S, KYOUNGSUNG TESTING MACHINE Co., Ltd.)를 사용하여 제조한 필름(가로 $20 \text{ mm} \times$ 세로 100 mm)의 인장 강도와 연신율을 측정하였다. 시험은 5 kg 로드셀을 사용하였고, $300 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 속도로 잡아당겨 필름이 끊어질 때까지의 응력-변형 곡선을 얻었다.

Alg(90)-PVA(10) 블렌드에 대한 친수성 성질을 판단하기 위해 수분에 의한 팽윤도 측정을 실시하였다. 팽윤도를 측정하기에 앞서 고립된 알긴산나트륨의 용해성을 없애기 위해서는 존재하는 Na^+ 이온을 Ca^{++} 이온으로 교환함으로써 알지네이트의 가교를 도모할 필요가 있다. 이를 위해 필름시료를 티백에 담아 밀봉하여 2 L 의 0.5 M CaCl_2 용액에서 1 h 동안 이온교환 시킨 후 필름의 잔여물을 제거하기 위해 48 h 동안 증류수에 넣어 투석하였으며 24 h 간격으로 증류수를 교체해주었다. 잔여물이 제거된 필름은 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 72 h 동안 건조하였다. 이렇게 건조된 필름의 팽윤도 측정은 JIS 규격(JIS K 7223)에 따라 수행하였다. 필름 시료를 티백에 담아 밀봉한 후 증류수를 이용하여 상온에서 24 h 동안 팽윤시켰다. 팽윤된 필름은 증류수에서 꺼낸 뒤 10 min 동안 탈수하여 필름 표면의 증류수를 제거하고 무게를 측정하였으며, 팽윤도는 아래의 Equation (1)에 의해 계산하였다[7].

$$\text{팽윤도} = (\text{Ws} - \text{Wd}) / \text{Wd} \times 100 \quad (1)$$

(Ws, 팽윤된 필름 무게; Wd, 팽윤 전 건조된 필름 무게)

2.4. 항균성 실험

친수성 Alg(90)-PVA(10) 블렌드 물질에 항균성을 부여하고자 바이오오일 중 하나인 알킬페놀계의 카다놀을 첨가하였으며 이에 대한 항균성 효과를 카다놀 함량에 따라 알아보았다. 항균성 시험분석은 필름형태로 제조하기 전, 반응이 완료된 일종의 솔(sol)용액을 사용하였으며 ASTM 규격(ASTM E2315)에 의거하여 시간에 따른 사멸율을 현미경으로 관찰 조사하였다.

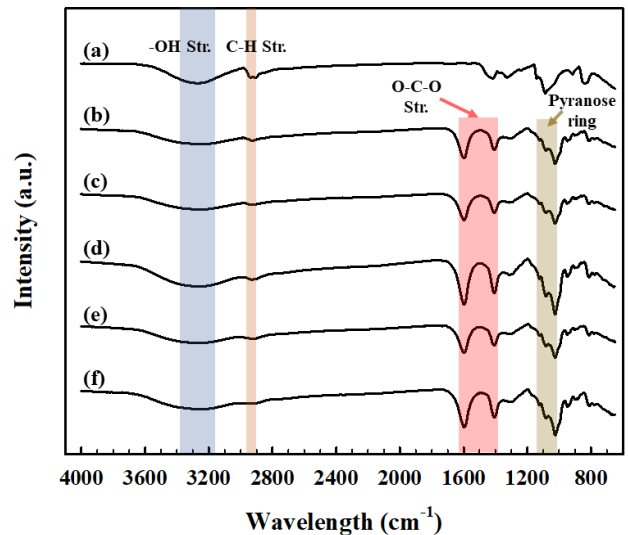


Figure 2. FTIR spectra of (a) PVA, (b) Alginate and (c-f) Alg(90)-PVA(10) blend films with different CD content (from top to bottom, 0, 0.1, 0.5 and 2.0 wt%).

균주는 포도상구균(*S. aureus*; ATCC 6538P)과 대장균(*E. coli*; ATCC 8739) 등 2가지를 사용하였으며, 균주의 접촉 시간 60 min 을 적용하여 균주 수를 측정하여 사멸율을 계산하였다[8].

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학구조 특성

Figure 2과 Table 1은 Alg(90)-PVA(10) 블렌드에 항균작용을 증가시키기 위해 바이오 항균 첨가제로서 카다놀 함량을 $0.1 \sim 2.0 \text{ wt\%}$ 범위로 첨가한 블렌드 필름의 화학 구조적 특성을 알아보기 위한 FT-IR 스펙트럼 분석 결과이다. Figure 2는 블렌드 필름 제조에 사용된 순수 PVA와 알지네이트, 그리고 Alg(90)-PVA(10) 블렌드에 카다놀을 $0.0, 0.1, 0.5, 2.0 \text{ wt\%}$ 함유한 필름들에 대한 FT-IR 스펙트럼을 나타내며, 이들 스펙트럼에서 나타나는 주요 특성피크들을 Table 1에 요약하였다.

Figure 2과 Table 1에서 보듯이 제조된 Alg(90)-PVA(10) 블렌드 필름은 전반적으로 카다놀(CD)의 첨가 유무와 함량에 관계없이 약 90 wt\% 를 차지하는 주성분인 알지네이트의 특성 피크가 지배적임을 알 수 있다. 이들 블렌드 필름의 가장 특징적으로 나타난 것은 모든 블렌드 필름에서 알지네이트에 존재하는 다섯 개의 탄소원자와 한 개의 산소 원자로 구성된 6원자 고리 화학구조를 지닌 피라노스(pyranose) 관련 C-O와 C-H 신축진동의 적외선 흡수피크들이 $1080 \sim 1315 \text{ cm}^{-1}$ 구간에서 공통적으로 나타났으며, 또한 순수 PVA와 알지네이트 및 블렌드 필름에 존재하는 분자간 및 분자내의 수소결합에 의한 히드록시(O-H)기의 신축진동이 $3500 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 넓은 구간에서 나타났다[9,10]. 그리고, 첨가된 카다놀 성분의 대표적인 FT-IR 고유 특성 피크인 페놀기에 존재하는 O-H 신축진동과 방향족 고리의 C=C 신축진동 피크들은 각각 3340 cm^{-1} 과 1589 cm^{-1} 부근으로 알려져 있으나[11], 2.0 wt\% 이하의 낮은 카다놀 함량과 함께 알지네이

Table 1. Vibration modes and band frequencies in PVA, Alginate and Alg(90)-PVA(10) blend films with different CD content (0.0-2.0 wt%)

Functional group	PVA	Alginate	Alg(90)-PVA(10)			
			CD content (wt%)			
			0.0	0.1	0.5	2.0
Wavelength (cm ⁻¹)						
O-H stretching	3273.57	3333.35	3345.89	3332.39	3342.03	3343.96
		3318.89	3268.75	3264.89	3276.46	3289.96
		3257.18	3255.25	3249.46	3255.25	3270.68
						3262.00
						3248.50
C-H stretching from alkyl group	2938.98	2925.48	2925.48	2938.98	2938.98	2929.34
O-C-O asym. stretching (carboxyl anions)	-	1593.87	1597.73	1599.66	1599.66	1599.66
O-C-O sym. stretching (carboxyl anions)	-	1407.78	1407.78	1411.63	1411.63	1411.63
CH ₂ bending	1416.45	-	-	-	-	
-C-OH	1327.75	-	-	-	-	
C-C-H and O-C-H deformation	-	1313.28	1319.07	1319.07	1319.07	1319.07
C-O stretching		1123.33	1124.29	1122.36	1122.36	1122.36
C-O and C-C stretching of pyranose ring		1082.83	1081.87	1085.72	1085.72	1084.76
C-O stretching of secondary alcohol	1086.69	-	-	-	-	
C-O stretching		1025.94	1025.94	1027.87	1027.87	1027.87
C-O stretching (uronic acid group)	-	948.80	948.80	948.80	947.84	948.80
C-H deformation (β-mannuronic acid group)	-	889.02	902.50	904.45	904.45	906.37
CH ₂ rocking	917.00	-	-	-	-	
C-C stretching	835.00	-	-	-	-	
Characteristic of mannuronic acid residues	-	810.92	811.88	817.67	817.67	816.70

* 0.1 wt% GLU.

트와 PVA에서 유래된 O-H 와 O-C-O 비대칭 신축진동들과 중첩되어진 것으로 보인다.

보다 구체적으로 히드록시기의 신축진동에 대한 경향을 살펴 보면, 순수 PVA의 경우 비교적 예리한 흡수피크가 3273.57 cm⁻¹에서 나타나며, 알지네이트의 경우에는 비슷한 강도의 흡수 피크가 3318 ~ 3333 cm⁻¹ 범위에서 3개의 피크를 보였다. 제조된 PVA(90)-PVA(10) 블렌드에 대한 카다놀 첨가 영향을 살펴 보면, 카다놀 첨가량 0.0 ~ 0.5 wt% 까지에는 3개의 피크가 존재하며 그 흡수 피크 사이의 최대 차이는 83 ~ 90 cm⁻¹ 범위이었으며, 반면 카다놀 함량이 가장 높은 2.0 wt% 인 경우에는 5개의 히드록시기가 목격되었고 그 최대 차이는 95 cm⁻¹를 보였다. 이러한 결과로 볼 때 카다놀 첨가량의 증가는 PVA와 알지네이트로 이루어진 블렌드 매트릭스 상에 분산되어 카다놀이 지닌 페놀기와 알킬기 상의 이중결합 등이 보다 복잡한 히드록시기의 결합에 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 또한, Alg(90)-PVA(10) 블렌드 필름에 대한 글루타르알데히드(GLU) 가교제에 의한 가교 후 생성되는 아세탈(acetal)기의 특성 피크는 1214 cm⁻¹ 부근으로 알려져 있으나[12], 이러한 아세탈(C-O-C)기의 특성 피크는 주성분인 알지네이트의 피라노스 고리구조의 C-O와 C-C 신축진동의 흡수피크인 1123과 1315 cm⁻¹ 범위 내에 놓여 있게 되어 중첩되었거나 낮은 가교도와 관련된 것으로 보인다. 결과적으로, Alg(90)-PVA(10) 블렌드 필름의 화학적 구조는

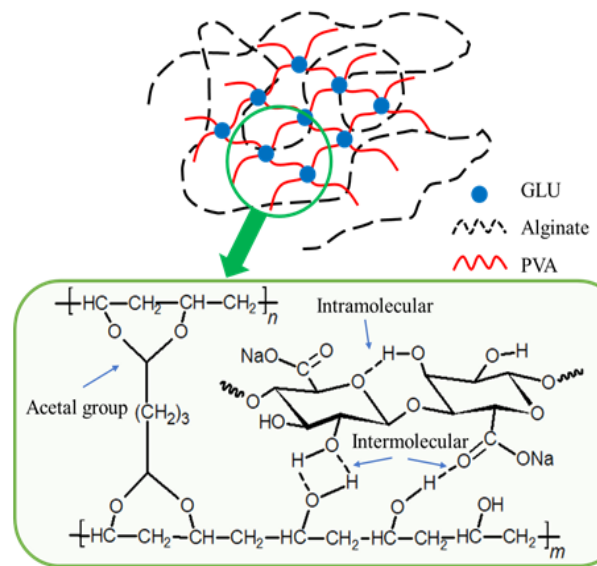


Figure 3. Chemical structure of complexation between Alginate, PVA and GLU.

주성분인 알지네이트와 PVA가 블렌드 매트릭스 상에 존재하며, 바이오 항균제로 도입된 카다놀도 이들 블렌드 매트릭스 상에 잘 분산되어 존재함을 알 수 있다. 이에 대한 가교 개념도를 Figure 3에 제시하였다.

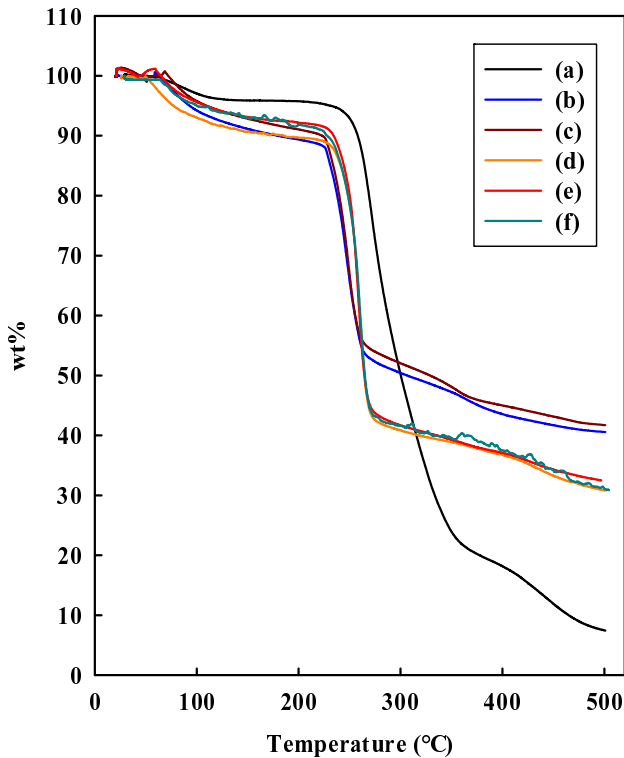


Figure 4. TGA curves of (a) PVA, (b) Alginate, and (c-f) Alg(90)-PVA(10) blend films with different CD content ((c) 0.0, (d) 0.1, (e) 0.5 and (e) 2.0 wt%).

3.2. 열적 특성

카다놀의 함량에 따른 Alg(90)-PVA(10) 블렌드의 열적 특성을 알아보기 위해 열중량분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 4 과 Table 2에 나타냈다. 열분석 결과, 가열에 의한 질량 손실은 대개 세 구간으로 나타났으며, 첫 번째 구간인 상온~200 °C 범위는 블렌드에 느슨하게 결합된 수분과 같은 휘발성 물질에 의한 것으로 보이며, 두 번째 구간은 230~400 °C 범위로서 고분자의 네트워크의 분해가 급격히 일어나면서 중량 손실이 크게 일어나는 것으로 나타났다. 그리고 400 °C 이상에서의 점진적인 중량 감소는 잔존하는 유기물질의 탄화과정으로 생각된다. 이처럼 온도가 증가함에 따라 여러 단계별 중량 손실이 일어나는 것은 Alg(90)-PVA(10) 블렌드의 구조에서 알 수 있듯이 모두 친수성 고분자로서 히드록실기와 에테르기를 지니고 있어 이들이

분해에 참여하기 때문인 것으로 추정된다. 순수 알지네이트와 PVA의 열분해 경향은 일반적으로 알려진 것과 거의 일치하였다[13,14].

Table 2로부터 이를 보다 상세히 살펴보면, 10% 중량 손실이 생길 때의 열분해 온도는 순수 PVA와 알지네이트가 각각 262.5 °C와 230.6 °C 으로서 큰 차이를 보이는 반면, Alg(90)-PVA(10) 블렌드는 카다놀의 유무 및 함량에 상관없이 230.6~232.7 °C의 유사 온도범위로서 이들 시료들의 주성분인 알지네이트와 비슷함을 알 수 있다. 그리고, 300~500 °C 온도 범위에서의 열분해 후 중량을 측정된 결과를 보면, 알지네이트의 열분해 중량 감소가 가장 적은 반면, PVA는 400 °C 이상에서 급격히 분해됨을 알 수 있다. Alg(90)-PVA(10) 블렌드의 경우, 카다놀이 첨가되지 않은 시료에서는 알지네이트와 거의 유사한 열분해 추세를 보였으며 여러 온도에서의 열분해 중량은 약 2~3 wt% 정도 더 감소하였다. 반면, 카다놀이 첨가된 모든 블렌드 시료에서는 순수 알지네이트보다는 각 온도별 열분해 손실이 약 10% 내외로 증가됨을 확인하였다. 이러한 결과들로 볼 때 카다놀이 포함되지 않은 단순 Alg(90)-PVA(10) 블렌드에서는 FTIR 결과에서도 보듯이 수소결합을 비롯하여 전체적인 화학적 구조에서 알지네이트가 지배적인 것과 관련한 것으로 파악되며, 카다놀을 0.1~2.0 wt% 첨가된 블렌드에서의 열분해 추세는 알지네이트와 비슷하나 실제적인 열분해 중량 감소가 10 wt% 더 증가한 것은 첨가된 카다놀이 블렌드상에 분산되면서 친수성을 지닌 PVA와 알지네이트 사이의 결합력을 친유성 카다놀이 일부 약화시키는 것으로 판단된다. 그리고, 0.1~2.0 wt% 범위의 카다놀 첨가량에 따른 각 블렌드 사이의 열분해 영향은 미미하거나 거의 없는 것으로 생각되는데 이는 카다놀 성분의 고유한 높은 비점과 더불어 가열 시 불포화 이중결합 구조에 의한 자체 열중합 성질로 인하여 비교적 열적안정성이 높은 것으로 인하여 적용된 열분해 온도범위 내에서는 큰 영향을 주지 않은 것으로 판단된다. 전체적인 경향을 요약하면, 400 °C 이상에서 PVA는 알지네이트에 비해 고분자 네트워크의 분해가 보다 쉽게 일어남을 알 수 있고, 반면 알지네이트에 PVA가 첨가되어 가교화된 Alg(90)-PVA(10) 블렌드에서는 PVA와 알지네이트 사이의 수소결합과 더불어 PVA의 글루타르알데히드에 의한 가교 효과로 인하여 카다놀의 첨가 유무에 큰 영향 없이 유사한 열분해 경향을 보여주었다. 그리고, 나트륨

Table 2. The thermal decomposition values of the PVA, Alginate and Alg(90)-PVA(10) blend films with different CD content (0.0-2.0 wt%)

Sample	Temperature at 10% weight loss (°C)	Residual weight (%)			
		At 300 °C	At 400 °C	At 500 °C	
PVA	262.56	51.99	18.82	7.73	
Alginate	230.69	56.52	46.67	43.75	
Alg(90)-PVA(10)	0.0 wt% CD	232.77	53.12	46.21	41.31
	0.1 wt% CD	243.76	41.71	37.07	30.35
	0.5 wt% CD	243.11	41.43	36.37	31.21
	2.0 wt% CD	240.39	41.41	36.86	29.86

* 0.1 wt% GLU.

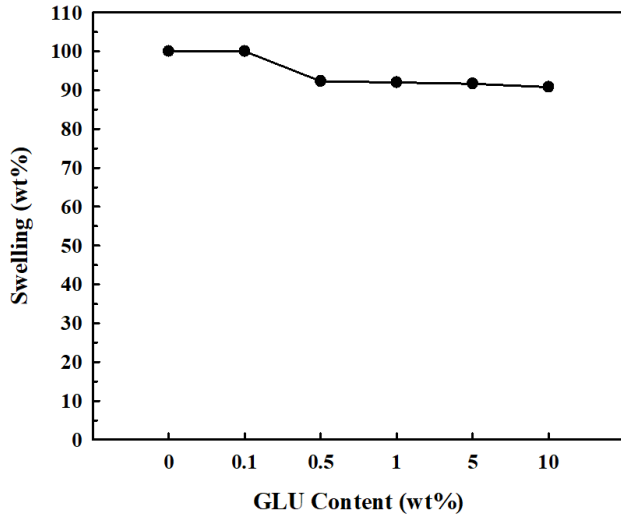


Figure 5. Swelling behavior of Alg(90)-PVA(10) blend films with different GLU content (0.0-10 wt%).

양이온을 포함하는 알지네이트의 경우, 587~710 °C 높은 온도 범위에서 고분자 네트워크의 완전 분해와 함께 Na_2CO_3 염이 형성되는 것으로 알려져 있다[13].

3.3. 팽윤도

알지네이트는 D-만누론산과 L-글루론산 구조에 친수성을 나타내는 히드록실(-OH)기와 카르복실기(-COOH)를 함께 지니고 있으며, 반면 PVA는 물 분자와 수소결합을 가능하게 하는 히드록실(-OH)기를 다량 함유하고 있으므로 이들 친수성 기능을 함유한 블렌드 고분자를 형성할 경우 물 분자의 침투에 따른 팽윤성은 창상피복제나 보호필름으로의 응용성에 매우 중요하다. 이러한 관계로 Alg(90)-PVA(10) 블렌드에 가교제 함량을 달리함으로써 PVA의 가교를 적극 유도하여 물에 대한 팽윤성 변화를 측정하였다. 그 결과가 대조군인 순수 알지네이트와 함께 Figure 5에 나타나 있다. 가교제인 글루타르알데히드의 첨가량을 0.1%에서 10%까지 여러 농도로 가교시킨 것에 대해 48 h 동안 증류수와 접촉시켜 자체 중량 대비 증가된 수분의 비율로서 팽윤도를 측정된 결과 순수 알지네이트가 98%의 팽윤도를 나타내는 반면, 가교제가 첨가된 Alg(90)-PVA(10) 블렌드에서는 96~90%의 감소된 팽윤도를 보였으며, 가교제가 1% 이상에서는 거의 일정한 약 90%의 팽윤도를 보여주었다. 이러한 가교제 함량의 증가에 따른 팽윤도의 감소 현상은 Shivakumara와 Demappa [7]의 알지네이트-PVA 하이드로젤에서 목격된 결과와 일치한다. 특히, 블렌드에 포함된 PVA 함량이 10%로 제한된 것이므로 많은 양의 가교제에 의한 가교가 PVA에서 일어나더라도 블렌드의 주성분이 알지네이트로 구성되어 있어서 물 분자의 물질전달에는 큰 영향이 없는 것으로 추측된다. 기본적으로 PVA와 알지네이트는 물에 용해되는 친수성을 가진 물질로서 이들 두 성분의 혼합물에 가교제인 글루타르알데히드를 첨가하여 PVA의 가교를 촉진시키게 되면 Figure 3에서 보여주듯이 PVA의 친수성 히드록실기의 제거와 함께 가교에 의한 강한 비가역적인 아세탈기의 형성을 가져와 수소성의 성질이 증

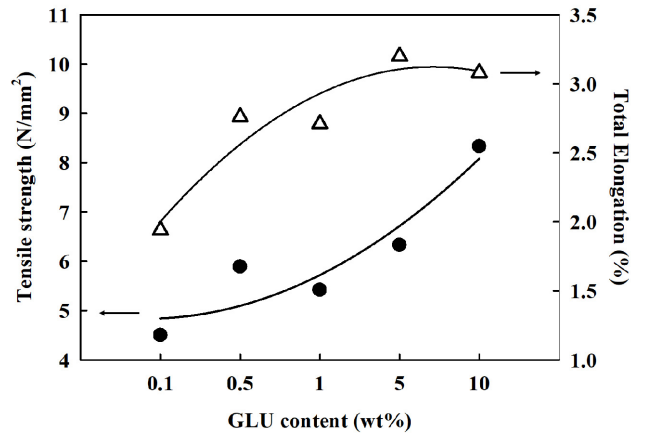


Figure 6. Mechanical properties of Alg(90)-PVA(10) films with different GLU content (0.1-10 wt%).

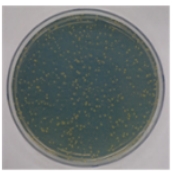
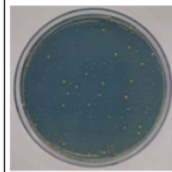
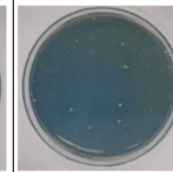
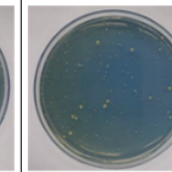
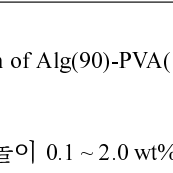
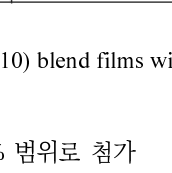
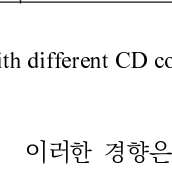
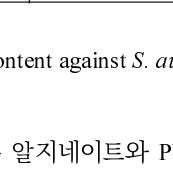
가함과 동시에 가교에 의한 물질전달에 제약을 주게 되지만, PVA 함량이 10%로 낮은 경우 주로 알지네이트에 의해 팽윤도가 좌우됨을 알 수 있다.

3.4. 기계적 물성

Alg(90)-PVA(10) 블렌드 필름의 기계적 물성을 알아보기 위해 PVA의 가교가 미치는 영향과 가교제 함량에 따른 영향을 만능 재료 시험기를 통해 얻은 결과를 Figure 6에 나타냈다. 이들 결과로부터 가교제인 글루타르알데히드의 함량이 PVA에 대해 0.1 wt%에서 10.0 wt%으로 증가함에 따라 인장강도와 연신율은 약간 향상되는 것을 알 수 있고 연신율보다는 인장강도가 약간 더 증가함을 보였다. 이러한 현상은 Alg(90)-PVA(10) 블렌드 필름에 함유된 PVA의 가교도가 가교제 함량의 증가에 따라 증가하기 때문인 것으로 보인다. Figure 3에 PVA의 가교에 의한 아세탈 결합과 알지네이트와 PVA 사이의 수소결합 등이 나타나 있는 것처럼 가교제의 농도가 증가하면 PVA의 가교 정도가 증가하므로 인장강도가 더욱 증가한 것으로 판단된다[15]. 특히, 5 wt% 이상 가교제가 사용되었을 때 인장강도는 증가하였으나 연신율은 거의 변화가 없었다. 이와 유사한 경향은 실리카(SiO_2)를 PVA와 알지네이트 혼합물에 첨가하여 가교 및 물리적 성질 향상을 도모한 연구로부터 Si-O-C 결합에 의해 인장강도와 신장율이 모두 증가하는 결과를 목격한 바 있다[16]. 본 실험에서 구현된 Alg(90)-PVA(10) 블렌드 필름은 알지네이트의 함량이 상당히 높은 관계로 인하여 연성(ductile)재료 보다는 취성(brittleness) 재료로서 더 적합한 것으로 보인다.

3.5. 항균성 실험

Figure 7은 Alg(90)-PVA(10) 블렌드에 대한 황색포도상구균(*S. aureus*)과 대장균(*E. coli*)을 대상으로 카다놀의 첨가 효과를 나타낸 것으로 블렌드와 대상 균과의 접촉시간은 60분으로 하였다. 가교제인 글루타르알데히드는 알지네이트와 PVA로 구성된 전체 고형분에 대해 0.1 wt%로 고정시켰으며, 항균 효과를 위한 카다놀의 첨가량은 0.1~2.0 wt% 범위로 달리하였다. 황색포도상구균에서는 카다놀이 첨가되지 않은 블렌드에서 사멸율

Sample		Alg(90)-PVA(10)			
		CD content (wt %)			
		0	0.1	0.5	2
Staphylococcus aureus	Picture				
	Bacterial Reduction (%)	45.8	98.0	99.5	98.5
Escherichia coli	Picture				
	Bacterial Reduction (%)	48.1	76.7	75.2	67.4

* Contact time: 60 min

Figure 7. Antibacterial evaluation of Alg(90)-PVA(10) blend films with different CD content against *S. aureus* and *E. coli*.

은 45.8%를 나타내었으며, 카다놀이 0.1 ~ 2.0 wt% 범위로 첨가된 블렌드에서는 98 ~ 99%의 비슷한 사멸율을 보였다. 그리고, 대장균의 경우에는 카다놀을 함유하지 않은 블렌드에서 48.1%의 사멸율을 보인 반면, 카다놀을 0.1, 0.5, 2.0 wt% 함유시킨 블렌드에서 각각 76.7, 75.2, 67.4%의 사멸율을 나타냈다. 이러한 결과들로부터 황색포도상구균과 대장균 모두 카다놀을 함유한 블렌드에서는 사멸율이 크게 증가하는 경향을 보였으며, 또한 카다놀 성분이 대장균보다 황색포도상구균에 보다 더 큰 항균성을 지님을 알 수 있다. Alg(90)-PVA(10) 블렌드에서의 최적의 항균성을 갖기 위해서는 카다놀 함량이 0.1 ~ 0.5 wt% 범위임을 보여준다. 이러한 Alg(90)-PVA(10) 블렌드에 대한 항균성 바이오오일 첨가에 의한 우수한 항균성 결과는 오늘날 사용되고 있는 구리, 아연, 알루미늄 혹은 은 나노 금속 물질을 분산시켜 사용되는 전이금속 혹은 귀금속 함유 항균 필름과는 다른 응용 가능성이 있음을 시사한다[8,17,18].

4. 결론

친환경 생분해 플라스틱을 얻고자 바이오 기반 알지네이트와 석유기반 PVA와의 블렌드를 제조하였으며, 이들에 대한 PVA 함량, 가교제 글루타르알데히드의 함량, 그리고 바이오오일 카다놀의 첨가에 따른 항균성 효과 등을 FT-IR 분석, 열중량 분석, 팽윤도 측정, 항균 테스트 등을 통해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 알지네이트에 PVA를 10 wt%까지 첨가했을 때, 얻어진 Alg(90)-PVA(10) 블렌드 필름은 알지네이트의 취성과 PVA의 열적 내구성이 크게 개선된 Alg-PVA 블렌드를 형성하였다.

이러한 경향은 알지네이트와 PVA에 존재하는 고유 기능기들의 수소결합과 더불어 글루타르알데히드에 의한 가교 반응이 결과로 보인다. 가교제인 글루타르알데히드의 첨가량에 따른 수분 팽윤도는 약 10% 정도의 감소를 보이며 팽윤도 90 wt%로 거의 일정함을 나타냄으로서 가교도에 따른 영향은 크지 않았다.

2) 가교제의 함량을 0.1 wt%에서 10.0 wt%까지 증가했을 때 열적 내구성에는 별다른 영향이 없으나, 인장강도와 연신율에서는 가교제 증가에 따라 향상되는 결과를 보임에 따라 가교 효과가 알지네이트의 취성을 많이 개선하는 것으로 보인다.

3) 알킬 페놀계 바이오오일인 카다놀을 0.1 ~ 2.0 wt% 범위로 첨가하여 접촉시간 60 min에서 시험한 결과, 황색포도상구균에 대해 사멸율 98% 이상, 대장균의 경우에도 약 70%의 우수한 사멸율을 보였으며, 적정 카다놀의 양은 0.1 ~ 0.5 wt% 이었다.

4) 이상의 여러 결과로 볼 때, 알지네이트에 PVA를 10 wt% 첨가하여 가교화된 블렌드 필름은 단독의 성분이 갖는 취성과 약한 열적 내구성을 상당히 개선된 물성을 보여주었으며, 이러한 블렌드에 바이오 유래 알킬 페놀계 바이오오일이 첨가되었을 때 우수한 항균효과를 나타냄으로서 생분해성 항균필름 혹은 포장재 등 여러 방면에 응용될 수 있는 소재가 될 수 있음을 확인하였다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2021년)에 의하여 연구되었음.

References

1. Elsayy, M. A., Kim, K. H., Park, J. W., and Deep A., "Hydrolytic Degradation of Polylactic Acid (PLA) and Its Composites", *Renew. Sust. Energ. Rev.* **79**, 1346-1352 (2017).
2. Qi, X., Ren, Y., and Wang, X., "New Advances in the Biodegradation of Poly(lactic Acid)", *Int. Biodeter. Biodegr.* **117**, 215-223 (2017).
3. Eriksen, M. K., Christiansen, J. D., Daugaard, A. E., and Astrup, T. F., "Closing the Loop for PET, PE and PP Waste from Households: Influence of Material Properties and Product Design for Plastic Recycling", *Waste Manage.* **96**, 75-85 (2019).
4. Pawar, S. N., and Edgar, K. J., "Alginate Derivatization: A Review of Chemistry, Properties and Applications", *Biomaterials*, **33**, 3279-3305 (2012).
5. Patel, M. A., AbouGhaly M. H. H., Schryer-Praga, J. V., and Chadwick, K., "The Effect of Ionotropic Gelation Residence time on Alginate Cross-linking and Properties", *Carbohydr. Polym.*, **155**, 362-371 (2017).
6. Pourjafar, S., Rahimpour, A., and Jahanshahi, M., "Synthesis and Characterization of PVA/PES Thin Film Composite Nanofiltration Membrane Modified with TiO₂ Nanoparticles for Better Performance and Surface Properties", *J. Ind. and Eng. Chem.*, **18**, 1398-1405 (2012).
7. Shivakumara, L. R., and Demappa, T., "Synthesis and Swelling Behavior of Sodium Alginate/Poly(vinyl alcohol) Hydrogels", *Turk J. Pharm. Sci.*, **16**(3), 252-260 (2019).
8. Seo H-J., Seong H-L., Kim J-H., and Son T-W., "Effect of Zn Ion Concentration on the Antimicrobial Property for Zinc-Alginate Film", *Polymer(Korea)*, **40**(5), 691-699 (2016).
9. Fertah, M., Belfkira, A., Dahmane, E., Taourirte, M., and Brouillette, F., "Extraction and Characterization of Sodium Alginate from Moroccan Laminaria Digitata Brown Seaweed", *Arab J. Chem.*, **10**, S3707-S3714 (2017).
10. Filipkowska, U., Szymczyk, P., Kuczajowska-Zadrożna, M., and Józwiak, T., "Effect of Conditions of Air-Lift Type Reactor Work on Cadmium Adsorption", *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(10), 2024-2030 (2015).
11. Ali, M., Lu, Y., Ahmed, S., Khanal, S., and Xu, S., "Effect of Modified Cardanol as Secondary Plasticizer on Thermal and Mechanical Properties of Soft Polyvinyl Chloride", *ACS Omega*, **5**, 17111-17117 (2020).
12. Jamnongkan, T., Wattanakornsiri, A., Wachirawongsakorn, P., and Kaewpirom, S., "Effects of Crosslinking Degree of Poly(vinyl alcohol) Hydrogel in Aqueous Solution: Kinetics and Mechanism of Copper(II) Adsorption", *Polym. Bull.*, **71**, 1081-1100 (2014).
13. Soares, J. P., Santos, J. E., Chierice, G. O., and Cavalheiro, E. T. G., "Thermal Behavior of Alginic Acid and Its Sodium Salt", *Eclat. Quim.*, **29**(2), 53-56, (2004).
14. Holland, B. J., and Hay, J. N., "The Thermal Degradation of Poly(vinyl alcohol)", *Polymer*, **42**, 6775-6783 (2001).
15. Rudra, R., Kumar, V., and Kundu, P. P., "Acid Catalysed Cross-linking of Poly vinyl alcohol (PVA) by Glutaraldehyde: Effect of Crosslink Density on the Characteristics of PVA Membranes Used in Single Chambered Microbial Fuel Cells", *RSC Adv.*, **5**, 83436-83447 (2015).
16. Yang M., Shi, J., and Xia, Y., "Effect of SiO₂, PVA and Glycerol Concentrations on Chemical and Mechanical Properties of Alginate-Based Films", *Int. J. Biol. Macromol.*, **107**, 2686-2694, (2018).
17. Rafiq, M., Hussain, T., Abid, S., Nazir, A., and Massod, R., "Development of Sodium Alginate/PVA Antibacterial Nanofibers by the Incorporation of Essential Oils", *Mater. Res. Express*, **5**, 035007, (2018).
18. Kim, S. H., Lee, H. S., Ryu, D. S., Choi, S. J., and Lee, D. S., "Antibacterial Activity of Silver-nanoparticles Against Staphylococcus aureus and Escherichia coli", *Korean J. Microbiol. Biotechnol.*, **39**, 77-85 (2011).