

포장 응용 분야에서 자연유래 셀룰로스 및 키틴 기반 소재의 연구 동향

Trends of Naturally Occurring Cellulose- and Chitin-based
Materials in Packaging Applications.

신수정 · 이슬아 · 이종복 | Sujeong Shin · Seulah Lee · Jongbok Lee

Department of biological and Chemical Engineering, Hongik University,
2639, Sejong-ro, Jochiwon-eup, Sejong 30016, Korea
E-mail: jlee0917@hongik.ac.kr

1. 서론

포장의 역사는 인류 역사의 시작과 함께 끊임없이 다양한 형태로 변형 및 발전되어왔으며, 석유화학 소재의 발전과 더불어 급격한 성장을 이루었다. 특히, 식품의 운반 및 저장을 위한 포장재로서 가볍고 열적, 화학적, 기계적 특성 및 안정성이 우수한 고분자 소재의 개발은 우리 삶의 편의성을 크게 향상시켰으며, 이와 같은 포장 분야의 발전은 오늘날 반도체 및 디스플레이 등 전자제품의 봉지 공정에 이르기까지 광범위한 산업의 발전에 매우 큰 영향을 미쳤다. 하지만, 석유화학 소재의 과도한 사용으로 인한 환경오염 문제는 우리 삶에 커다란 위협이 되고 있다. 매년 전 세계적으로 발생하는 플라스틱 쓰레기는 약 34억 톤에 이르며, 이 중 포장재는 약 46% 정도로 대부분 짧은 사용주기를 갖는 일회용 플라스틱이 주를 이룬다. 특히, 식품 포장을 위해 사용되는 포장재는 음식의 부패방지를 위한 다층 구조 필름 및 음식에 의한 오염으로 인해 재활용이 어려워 약 95%는 쓰레기로 버려지는 상황이다.¹⁻⁴

최근 이러한 환경 문제를 극복하기 위해 생분해성 고분자 및 천연 고분자를 활용한 포장 소재 개발이 주목을 받고 있다. Poly(lactic acid)(PLA), polybutylene succinate(PBS) 및 polybutylene adipate terephthalate(PBAT)와 같은 합성 기반 생분해성 고분자 및 polysaccharides, polypeptides 및 starch 등 천연 고분자를 포장재로 활용하는 연구가 현재 활발히 진행중이며, lignocellulose fibers로 만들어진 종이 기반의 포장재는 약 25% 정도의 포장 시장을 차지하고 있을 만큼 광범위하게 사용되고 있다.⁴ 하지만, 생분해성 고분자 및 천연 고분자는 석유 화학계 합성 고분자와 비교하여 대체로 낮은 열적, 화학적, 기계적 특성을 나타내며, 천연 고분자의 경우 고유의 친수성 특성으로 인해 낮은 산소 투과도(oxygen transmission rate, OTR)를 갖는 반면 높은 수분 투과도(water vapor transmission rate, WVTR)를 나타낸다.⁵

Author



신수정

2015 한밭대학교 응용화학과 (학사)
2017 한밭대학교 화학생명공학과 (석사)
2021-현재 홍익대학교 바이오화학공학과 (박사)



이슬아

2021 홍익대학교 바이오화학공학과 (학사)
2021-현재 홍익대학교 바이오화학공학과 (석사)



이종복

2010 한양대학교 응용화학과 (학사)
2012 한양대학교 바이오토폴리머학과 (석사)
2018 Texas A&M University 화학과 (박사)
2018-2018 Texas A&M University (박사후 연구원)
2018-2020 University of California, Santa Barbara (박사후 연구원)
2020-현재 홍익대학교 바이오화학공학과 조교수

더욱이, 천연 고분자의 낮은 OTR은 상대 습도가 높은 환경에서 증가하는 경향을 보인다. 식품의 장기 보관을 위해서는 낮은 산소 및 수분 투과도가 필수적인 요소이며, 이와 같은 특성으로 인해 환경친화적인 소재의 사용은 현재 매우 제한적이다. 따라서, 석유 화학계 합성 고분자의 특성을 유지할 수 있는 친환경 신소재의 개발 혹은 친환경 소재의 특성을 향상시킬 수 있는 새로운 공정개발 및 연구가 필요하다.

이번 특집에서는 친환경 포장재로써 polysaccharides에 해당하는 셀룰로스와 키틴을 기반으로 하는 천연 고분자 소재의 특성 및 공정 방법에 따른 기체 차단특성에 대해 소개하고자 한다. 셀룰로스와 키틴은 자연에서 연간 10^{10} ~ 10^{12} 톤이 생산될 만큼 풍부하며, 미생물에 의한 생분해성 특성을 가져 최근 활발히 연구되고 있다.⁵ 또한, cellulose nanofibrils (CNFs), cellulose nanocrystals (CNCs), chitin nanofibrils (ChNFs) 및 chitin nanocrystals (ChNCs)와 같은 나노 섬유 또는 나노 결정 수준에서 높은 결정성을 가져 탁월한 기체 차단특성을 보여주고, 셀룰로스(음이온)와 키틴(양이온) 나노물질의 반대 전하 특성을 이용하면 물질의 더욱 조밀한 패키징으로 인한 향상된 기체 차단 효과를 기대할 수 있다.⁶

2. 본론

2.1 셀룰로스 및 키틴의 특성 및 기체 차단특성

셀룰로스는 D-글루코스 단위체로 이루어진 천연 고분자로 자연에서 가장 풍부하게 존재한다(그림 1). 키틴은 글루코스의 아마이드 유도체인 N-아세틸글루코사민 단위체로

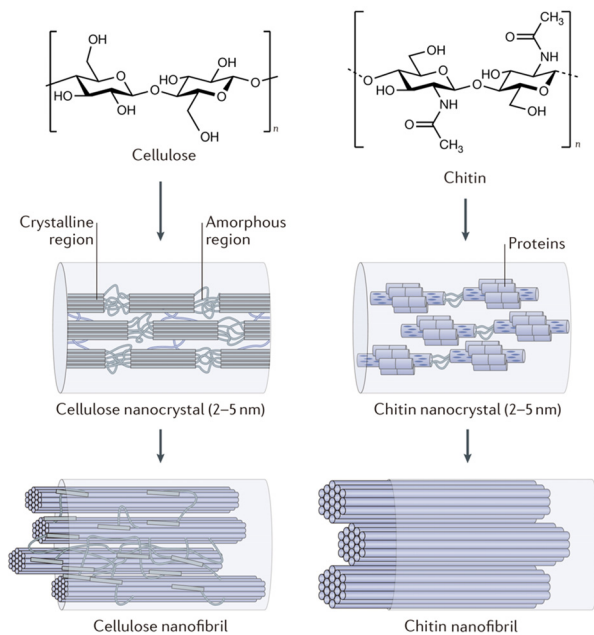


그림 1. 셀룰로스와 키틴의 화학 구조 및 CNFs, CNCs, ChNFs 및 ChNCs의 형태.⁷

이루어진 천연 고분자로 자연에서 두 번째로 많이 존재한다(그림 1). 특히, 키틴은 탈 아세틸화 반응을 통해 아민 그룹으로 치환이 가능한데, 탈 아세틸화 반응을 통해 아세틸 그룹을 약 0 ~ 50% 포함한 물질을 키토산이라고 한다. 셀룰로스와 키틴은 여러 공정을 거쳐 CNFs, CNCs, ChNFs 및 ChNCs 등의 형태로 생산된다(그림 1).⁷

이와 같은 셀룰로스 및 키틴 나노물질들은 높은 결정성과 강한 수소 결합을 갖게 되며, 이로 인해 향상된 기계적 특성 및 기체 차단특성을 보이게 된다. 하지만, 앞서 언급한 바와 같이 셀룰로스와 키틴은 친수성 그룹을 많이 포함하고 있어 습도에 민감하고 일반적으로 수분에 대한 차단특성이 좋지 않은 단점이 있다. 예를 들면, 셀룰로스 중 가장 광범위하게 연구된 메틸셀룰로스의 경우 투습도(water vapor permeability, WVP)가 약 $0.5 \times 10^{-10} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 이며, 키틴의 경우 탈 아세틸화 정도, 용매의 pH, 산의 종류에 따라 수분 차단특성이 달라지긴 하지만 WVP가 약 $3.0 \times 10^{-5} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 정도이다. 이는 polyvinylidene chloride(PVDC), high-density polyethylene(HDPE), low-density polyethylene(LDPE), polypropylene(PP) 등 합성 고분자의 WVP(약 $1.0 \times 10^{-13} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)와 비교하여 매우 높은 수분 침투를 보여준다.⁸ 따라서, 셀룰로스와 키틴이 고성능의 포장재로 사용되기 위해서는 수분 차단특성을 향상시킬 수 있는 연구가 필요하다. 또한, 대부분의 연구에 사용되는 필름은 용매 캐스팅 후 천천히 건조하는 방법을 통해 만들어져 대량 생산에 적절하지 않기 때문에 더 빠른 증착을 위한 공정 개선도 매우 중요하다. 이와 같은 셀룰로스와 키틴의 공정 및 형태에 따른 기체 차단특성에 대해 좀 더 자세히 알아보고자 한다.

2.2 셀룰로스/키틴 나노복합 필름

나노 복합체는 고분자 매트릭스에 나노 입자의 필러(첨가제)를 분산시켜 만들 수 있다. 이는 조밀하고 불투과성의 나노 입자인 필러를 첨가하여 기체가 고분자를 통과할 때 구불구불한 경로(tortuous path)로 확산되어 투과성을 감소시키고 차단성을 향상시키는 원리를 이용하는 것이다(그림 2). 가스 차단 필름에 사용하는 필러는 일반적으로 등 차원 및 길쭉한 형태의 나노 입자보다 판상형 나노 입자가 기체

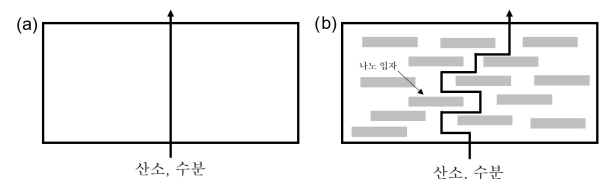


그림 2. (a) 고분자로만 이루어진 필름의 기체 투과 경로 및 (b) 나노 입자의 필러가 첨가된 고분자 필름의 tortuous path를 통한 기체 투과 경로.

차단 효과가 더 높다고 보고되었고, 대표적으로 금속 산화물, 그래핀 및 클레이를 많이 사용한다.⁹

고려대 박현진 교수 연구진은 1 wt%의 클레이가 첨가된 키토산을 PLA 필름에 적용한 결과 PLA 필름의 OTR과 WVTR이 각각 14%와 99.5% 줄어든 것을 확인할 수 있었다.¹⁰ 또한, Zhang 교수 연구진은 몬모릴로나이트(montmorillonite)를 약 20 wt% 함유하는 셀룰로스 필름에서 최소 70 % 이상의 가스 차단 향상 효과를 확인하였다. 이는 가스 차단 특성의 향상 외에도 본연의 셀룰로스 필름 대비 인장강도 및 영률 등 기계적 특성의 향상도 확인할 수 있었다.¹¹

나노 클레이의 첨가 외에도 금속 산화물을 필러로 사용할 수 있다. Rajarajeswari 교수 연구진은 chitosan-cellulose acetate phthalate(CS-CAP) 기반 필름에 ZnO 입자를 약 5 wt% 첨가하였을 때 기존 CS-CAP 필름 대비 약 90%의 인장강도가 향상되는 것을 확인하였고, WVTR과 OTR이 각각 68%와 15% 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.¹² 또한, ZnO의 첨가로 인해 나노 복합 필름은 항균 활성을 나타내었다. 이와 같은 금속 산화물의 첨가는 기계적 특성 및 기체 차단 특성의 향상 외에도 항균성을 나타내며, 특히 Ag₂O를 필러로 사용했을 때 뛰어난 항균성을 보여준다.¹³

셀룰로스와 키틴은 필름으로 사용하는 것 외에 석유 기반 고분자의 특성을 향상시키기 위한 필러로 사용되기도 한다. 30 wt%의 셀룰로스를 첨가한 PLA 필름은 기존 PLA 필름 대비 OTR이 약 63 % 가량 줄어들었으며,¹⁴ 1 wt%의 chitin nanowhiskers(ChNWs)를 첨가한 PP 필름은 기존 PP 필름 대비 WVP가 약 $3.7 \times 10^{-8} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 에서 $1.0 \times 10^{-8} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 으로 줄어들었다.¹⁵

2.3 셀룰로스/키틴 코팅 필름

셀룰로스와 키틴은 순수 필름 이외에도 다른 고분자 기재의 코팅으로 활용할 수 있다. 코팅에 활용한 예는 크게 단일층 코팅과 다층 코팅 두 가지로 나눌 수 있다. PET와 PP에 약 1.5 μm 두께의 얇은 CNCs 코팅을 한 결과 산소 투과도가 약 99% 감소하였으며 수분 투과도는 약 25% 정도 감소한 것을 확인할 수 있었다.¹⁶ 셀룰로스 및 키틴의 단일층 코팅은 쉽고 간편한 공정을 통해 기존 플라스틱 기재에 가스 차단 특성을 향상시키기 위한 목적으로 사용하지만 단일층 코팅만으로는 현대 사회의 다양한 포장재를 위한 요구 조건을 맞추기 어렵다.

이와 같은 높은 요구 조건을 맞추기 위해선 종종 다층 코팅 방법이 이용되곤 한다. 셀룰로스 및 키틴으로 산소 차단층을 형성하고 친유성 소재를 활용하여 수분 차단층을 형성하는 다층 박막을 이용하면 우수한 기체 차단 특성을 갖는 필름을 생산할 수 있다.

최근에는 셀룰로스(음이온)과 키틴(양이온) 나노물질의

반대 전하 특성을 이용하여 layer-by-layer(LBL) 다층 코팅하는 연구가 보고되었다.¹⁷ LBL 법을 활용하면 셀룰로스와 키틴의 다층 교차막을 쉽게 기재 위에 코팅할 수 있으며, 반대 전하로 인한 키틴과 셀룰로스의 강한 정전기적 상호작용은 코팅을 더욱 조밀하게 만들어 우수한 기체 차단 특성을 제공할 수 있다.

이와 같은 원리를 이용하여 연세대 김병수 교수 연구진과 한국화학연구원 오동엽 박사 연구팀은 PET 표면에 LBL 코팅법을 활용하여 CNFs와 ChNWs를 교차 코팅하는 데 성공했다(그림 3).¹⁷ CNFs/ChNWs 교차 코팅된 PET 필름은 OTR이 약 $0.5 \text{ mL m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 로 기존 PET 필름(OTR, $38.3 \text{ mL m}^{-2} \text{ day}^{-1}$)과 비교하여 월등히 향상된 것을 확인할 수 있었고, 이 값은 PET 필름에 약 40 nm 두께의 알루미늄 코팅을 했을 때 OTR과 비슷한 수치이다.

연구팀은 CNFs/ChNWs의 강한 정전기적 상호작용을 극대화하기 위해 80 $^{\circ}\text{C}$, 30 MPa에서 10분간 hot pressing 처리를 하였고, 결과적으로 필름의 두께는 약 11.4 % 감소하였고 OTR 또한 $0.35 \text{ mL m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 로 감소한 것을 확인할 수 있었다(그림 4). 이는 CNFs와 ChNWs가 hot pressing 후에 ionic crosslinking을 통한 더욱 조밀한 패키징의 형성에 의한 것으로 FT-IR 분석을 통해 밝혀졌다.

한국화학연구원 오동엽 박사 연구팀은 최근 키틴과 셀룰로스의 LBL 조립에 의한 우수한 기체 차단 특성에 식품 포장재가 재활용이 어려운 이유 중 하나인 음식에 의한 오염을 방지할 수 있는 발수 코팅을 더해 더욱 지속 가능한 포장재의 개발을 보고하였다.¹⁸ 이는 식품에 의한 오염방지뿐만 아니라 수분 투과를 효과적으로 차단할 수 있음을 보여주었다. 연구팀은 산소 차단층을 형성하기 위해 PET 필름 위에 chitosan nanowhiskers(CSNWs)와 CNFs의 교차 이중층을 LBL 법에 의해 생성하였다(그림 5i). 그 후 식품의 오염방지 및 수분 차단을 위해 PET 반대편 표면에 CSNWs와 다공

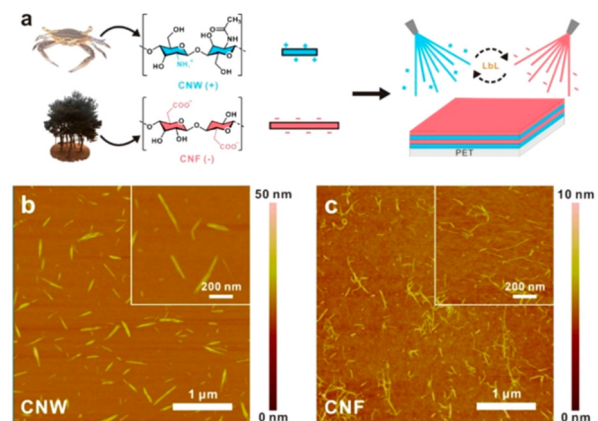


그림 3. (a) LBL 코팅을 활용한 CNFs/ChNWs의 다층 교차 가스 차단막 (b) ChNWs와 (c) CNFs의 AFM 이미지.¹⁷

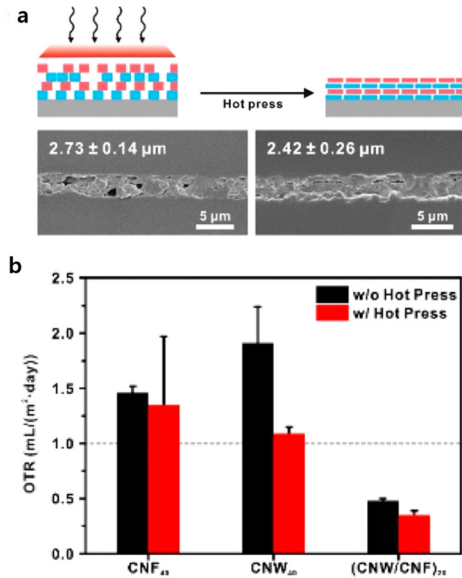


그림 4. (a) CNFs/ChNWs의 hot press 전후 SEM 단면 이미지, (b) CNF₄₀, ChNW₄₀ 및 (CNF/ChNW)₂₀의 hot press 전후 OTR 변화.¹⁷

성 SiO₂ 나노 입자를 LBL 법에 의해 생성하였고(그림 5ii), 다공성 SiO₂ 나노 입자에 octadecyl chain을 도입하여 친유성 표면을 형성할 수 있었다(그림 5iii). 다공성 및 친유성 표면은 오일을 쉽게 흡수할 수 있기 때문에 최종적으로 해바라기유를 주입함으로써 가스 및 수분을 성공적으로 차단하고 오염을 방지할 수 있는 포장재를 개발하였다(그림 5iv).

결과적으로 위와 같은 공정을 거친 PET 필름은 OTR이 0.1 mL m⁻² day⁻¹로 매우 낮았으며, WVTP 또한 1.4 g m⁻² day⁻¹로 다른 키틴/셀룰로스 코팅 기반 필름에 비해 월등히 낮은 값을 보여줬다. 더욱이, 필름의 친유성 표면은 self-cleaning 특성을 잘 구현했다.

3. 결론

이번 특집에서는 키틴과 셀룰로스의 특성 및 이를 활용한 친환경 포장재에 대해 간략히 다뤄보았다. 키틴과 셀룰로스는 많은 양을 자연에서 얻을 수 있을 뿐만 아니라 낮은 가스 투과도, 생분해성 및 항균성 등 식품 포장에 위한 좋은 특성을 보여주어 많은 관심을 두는 바이오 소재이다. 특히, 키틴과 셀룰로스의 혼합 사용은 키틴의 양이온과 셀룰로스의 음이온에 의한 정전기적 인력에 의해 더욱 조밀한 패키징을 가능케 하여 가스 투과도를 감소시킬 수 있다. 이를 위해 LBL 증착법을 주로 사용할 수 있다. LBL 증착법 이외에도 키틴과 셀룰로스의 블렌딩을 활용하는 방법도 연구가 되었지만, 현재까지 제한적인 수준이다.¹⁹ 위에서 언급한 장점에도 불구하고 키틴과 셀룰로스의 친수성 화학 구조에 의한 높은

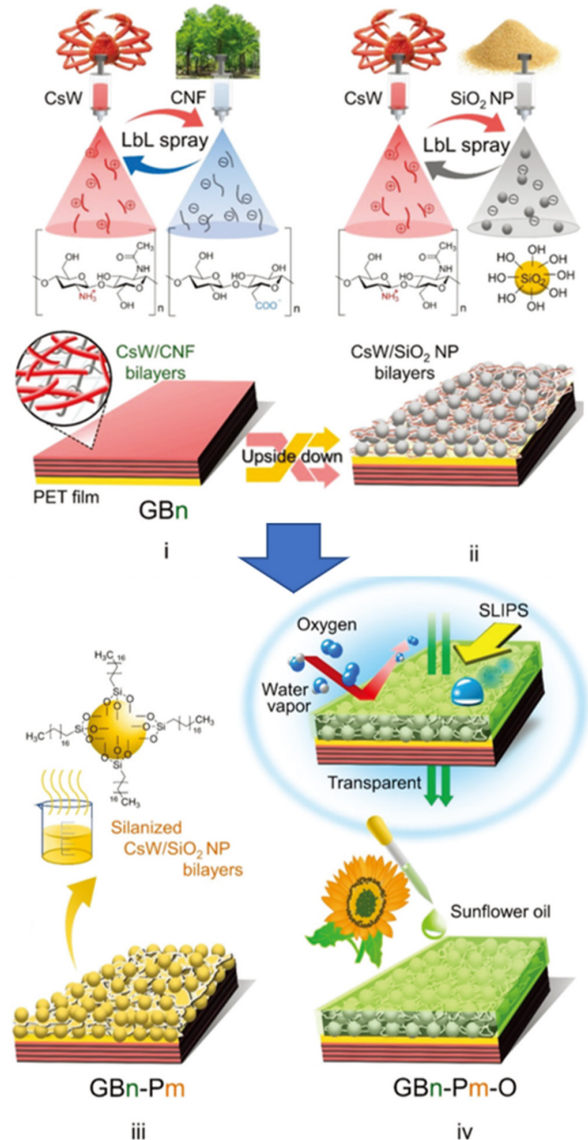


그림 5. 가스, 수분 차단 및 오염 방지 필름의 공정 과정.¹⁸

수분 투과도는 상업화를 위해 극복해야 하는 난제임이 틀림없다. 따라서, 향후 수분 투과도를 극복하기 위한 연구 및 기존 포장재와 비슷한 물리적, 기계적, 화학적 특성을 부여하는 연구는 매우 중요하며 앞으로 많은 기대가 되는 분야이다.

물론 천연 고분자 및 생분해성 고분자가 값싸고 공정이 쉬운 혹은 특수 목적을 위한 석유 기반 고분자를 전부 대체할 수는 없을 것이다. 하지만 해마다 늘어나는 플라스틱 쓰레기에 대한 책임 있는 자세는 우리 삶의 편의성을 위한 선택이 아니라 필수이며 우리 모두가 고민해야 할 과제이다.

참고문헌

1. *Nat. Commun.*, **9**, 2157 (2018).

2. G. W. Coates and Y. D. Y. L. Getzler, *Nat. Rev. Mater.*, **5**, 501 (2020).
3. L. D. Ellis, N. A. Rorrer, K. P. Sullivan, M. Otto, J. E. McGeehan, Y. Roman-Leshkov, N. Wierckx, and G. T. Beckham, *Nat. Cat.*, **4**, 539 (2021).
4. F. Wu, M. Misra, and A. K. Mohanty, *Prog. Polym. Sci.*, **117**, 101395 (2021).
5. M. Zubair, M. Arshad, R. A. Pradhan, and A. Ullah, in *Handbook of Chitin and Chitosan*, S. Gopi, S. Thomas, and A. Pius, Eds., Elsevier, pp. 641–670 (2020).
6. M. Kostag and O. A. El Seoud, *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.*, **2**, 10079 (2021).
7. S. Ling, D. L. Kaplan, and M. J. Buehler, *Nat. Rev. Mater.*, **3**, 10816 (2018).
8. P. Cazón, G. Velazquez, J. A. Ramírez, and M. Vázquez, *Food Hydrocoll.*, **68**, 136 (2017).
9. C. Wolf, H. Angellier-Coussy, N. Gontard, F. Doghieri, and V. Guillard, *J. of Membr. Sci.*, **556**, 393 (2018).
10. S.-H. Park, H. S. Lee, J. H. Choi, C. M. Jeong, M. H. Sung, and H. J. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, E675 (2012).
11. Q. Wang, J. Guo, D. Xu, J. Cai, Y. Qiu, J. Ren, and L. Zhang, *Cellulose*, **22**, 3799 (2015).
12. M. P. Indumathi, K. S. Sarojini, and G. R. Rajarajeswari, *Int. J. Biol. Macromol.*, **132**, 1112 (2019).
13. E. Lizundia, U. Goikuria, J. L. Vilas, F. Cristofaro, G. Bruni, E. Fortunati, I. Armentano, L. Visai, and L. Torre, *Biomacromolecules*, **19**, 2618 (2018).
14. D. Battegazzore, J. Alongi, and A. Frache, *J. Polym. Environ.*, **22**, 88 (2014).
15. S. C. -Y. Li, Y. -C. Sun, Q. Guan, and H. Naguib, *RSC Adv.*, **6**, 72086 (2016).
16. F. Li, P. Biagioni, M. Bollani, A. Maccagnan, and L. Piergiovanni, *Cellulose*, **20**, 2491 (2013).
17. T. Kim, T. H. Tran, S. Y. Hwang, J. Park, D. X. Oh, and B. -S. Kim, *ACS Nano*, **13**, 3796 (2019).
18. V. T. T. Thuy, L. T. Hao, H. Jeon, J. M. Koo, J. Park, E. S. Lee, S. Y. Hwang, S. Choi, J. Park, and D. X. Oh, *Green Chem.*, **23**, 2658 (2021).
19. C. C. Satam, C. W. Irvin, C. J. Coffey, R. K. Geran, R. Ibarra-Rivera, M. L. Shofner, and J. C. Meredith, *Biomacromolecules*, **21**, 545 (2020).