

총 설

수용성 폴리비닐알콜(PVA) 포장소재의 이용

이지윤 · 장시훈 · 박수일[†]

연세대학교 패키징학과

Review on PVA as a Water Soluble Packaging Material

Ji Youn Lee, Si Hun Jang, and Su-il Park[†]

Department of Packaging, Yonsei University

Abstract It is now widely recognized that the disposal of packaging waste is an increasing environmental concern. Recent interest in polymer waste management of packaging materials has added incentive to the research. Poly(vinyl alcohol) is a readily biodegradable water-soluble polymer. However, this polymer cannot be processed by conventional extrusion technologies because the melting point of PVA is close to its decomposition temperature. Therefore, PVA films have been mostly prepared by solvent casting from water. Applications of PVA include sizing, binders, fibers, and films for agricultural chemicals and hospital laundry bags. A better understanding of PVA films, which also play important roles in the degradation of plastics, will expand the usage of PVA. Composite films based on PVA generally exhibit better mechanical and thermal properties than pure PVA. The aim of this review article is to review types, formation, and properties of PVA films and PVA based composite films used in packaging related researches.

Keywords Water soluble, PVA, Packaging, Film

서 론

환경오염에 대한 경각심이 전 세계적인 관심사가 되고 있는 상황에서 플라스틱 포장재로 인해 발생하는 오염이 크게 주목 받고 있다. 과거에는 합성 플라스틱이 얼마나 강하고 오랫동안 사용되느냐가 관심의 주 대상이었다면 최근에는 소재의 일시적인 편리함보다는 환경 친화성과 관련된 문제가 학계나 산업계에 있어서 연구와 개발의 초점이 되고 있다¹⁾ 특히 분해성 플라스틱에 대한 개발 및 상용화를 향한 움직임이 활발히 진행되고 있으며 전 세계적으로 폭 넓게 사용되는 합성 수용성 고분자인 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol; PVA)에 대한 관심 증대도 이러한 환경친화성 소재 연구에 있어 하나의 흐름을 이루고 있다.

폴리비닐알콜은 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc)와 같은 비닐에스테르 계열의 고분자를 비누화시켜 제조되는 히드록시기 함유 선형 결정성 고분자로 2차 세계

대전 이후 일본에서 비닐론 섬유용 레진으로 상업화되기 시작하였다. 현재는 투명 포장용 필름, 사무용 접착제, 카드보드지, 세탁용 풀, 종이의 코팅제 및 강화제 등 넓은 분야에 걸쳐 사용되고 있다. 이는 생분해성, 생체적합성, 화학적 저항성 그리고 훌륭한 물리적 특성 때문에 많은 사회적 적용이 가능한 다용도 고분자이기 때문이다²⁾. 합성 고분자로서는 독특한 특성인 수용성을 기본으로 다양한 용도로 활용이 가능하고, 필름상태에서 우수한 인장강도, 인장탄성률, 내마모성, 수용성, 내용제성, 내유성, 및 산소차단성 등을 지니고 있어 화학공업, 제약업, 섬유산업, 의약 및 식품산업 등에서 광범위하게 사용되어 왔다³⁻⁵⁾. 필름 이외의 주요 용도로는, PVA 분자내의 풍부한 히드록시기의 존재로 인해 각종 고분자 및 금속에 대해 우수한 접착력을 가지므로 바인더 및 접착제로서 널리 사용되고 있다. 또한 섬유가공 공정에서 실의 인장강도를 높이기 위하여 사용되는 대표적인 호제(sizing agent)로서, 호발공정(desizing process)에 의하여 제거되어 폐수로 배출되기도 한다. 섬유 제조 및 부직포 제조⁶⁾, 토목용 합성재료 및 섬유보강 시멘트 복합체⁷⁾ 등에 대한 고찰은 많이 이루어진 상태이다. PVA 재료 특성 및 제조법에 대한 고찰이 2004년 '고분자과학과기술' 다양한 주제로 심도 있게 다루어 졌다.

[†]Corresponding Author : Su-il Park
Department of Packaging, Yonsei University, 234, Maeji, Heungup, Wonju, Kangwon-do, 220-710, Korea
E-mail : <parks@yonsei.ac.kr>

폴리비닐알코올은 1924년 독일에서 처음 발견된 고분자로 1940년대에 일본에서 실용가치가 있는 불용성 섬유인 비닐론 섬유용 수지로 개발함으로써 상업화가 시작되었고, 최근 들어 PVA의 수용성과 분해성으로 인해 환경문제와 관련하여 다시 주목 받고 있다. 또한 PVA는 음식물 쓰레기와 함께 섞여도 자연분해가 가능할 수 있는 장점이 있고, 물에 녹는 독특한 성질을 가지는 필름으로 소비자의 폐기물 처리와 생산자의 관리에 많은 도움을 줄 것으로 생각된다. 반면 PVA필름은 우수한 물성과 친환경성 등의 여러 방면으로 우수한 특징을 가지고 있으나 아직 포장재로서는 범용화 단계에 이르지 못하고 있으며 배리어성 필름의 내면 층이나 수용성이 요구되는 적용 분야에 일부 이용되고 있다. 여러 가지 다양한 재료와 복합필름을 형성하여 물성을 개선하고 가격을 낮추는 등의 연구가 진행되고 있어 향후 포장재로의 이용이 크게 증가할 것으로 보인다. 본 리뷰에서는 포장에 적용 가능한 PVA 필름과 PVA를 기본으로 하여 여러 종류의 생분해성 고분자를 혼합한 다양한 복합필름들의 연구와 산업화 동향을 정리하였다.

본 론

1. PVA의 제조 및 특성

단량체인 비닐알코올은 불안정하기 때문에 비닐알코올을 중합하여 얻을 수 없고 주로 비닐 아세테이트로부터 에멀전중합을 통해 PVAc를 제조한 후 이를 알칼리나 산에 의해 가수분해 하여 폴리비닐알코올(PVA)을 제조한다⁸⁾. 아세트산 비닐(vinyl acetate; VAc)의 중합반응은 보통 알코올성 용액(methanol, acetate)에서 라디칼중합을 통해 일어나며, 일부 특정한 적용을 위해 서스펜션 중합기술을 사용하기도 한다. Fig. 1과 Fig. 2는 각각 일반적인 PVA생산 공정과 아세트산 비닐로부터 PVA를 얻는 기작을 보여준다⁹⁾.

PVA가 고강도, 고탄성률, 및 내열성을 나타내기 위해서는 중합된 PVA의 비누화도 (degree of saponification), 분자량 및 입체규칙성(stereoregularity)이 커야 하며, 입체규칙성에 있어 교대배열다이애드기(syndiotactic diad content)의 함량이 증가할수록 제조된 PVA 필름은 고강력 및 고탄성률을 보유하며 내열성, 내습성 및 내열수성이 증가한다²⁾. 상용화된 PVA의 경우 수평균 중합도가 500~4,000의 범위이며, 분자량과 비누화도, 입체규칙성에 의해 물성이 광범위하게 변하는 것으로 알려져 있다. PVA의 분자량이 작아질수록 유연성은 증가하고, 수분에 대해 민감하게 되어 쉽게 용해되는 반면, 분자량이 커질수록 내알칼리성, 인장강도, 내수분성 및 산소차단성이 증가한다. 또한 비누화도가 감소할수록 분자량이 작아질 때 나타나는 특성을 가지게 되며 비누화도의 증가는 고분자량의 PVA와 유사한 특성을 갖는다. PVA는 합성 고분자 중에서 매우 독특한 특징을

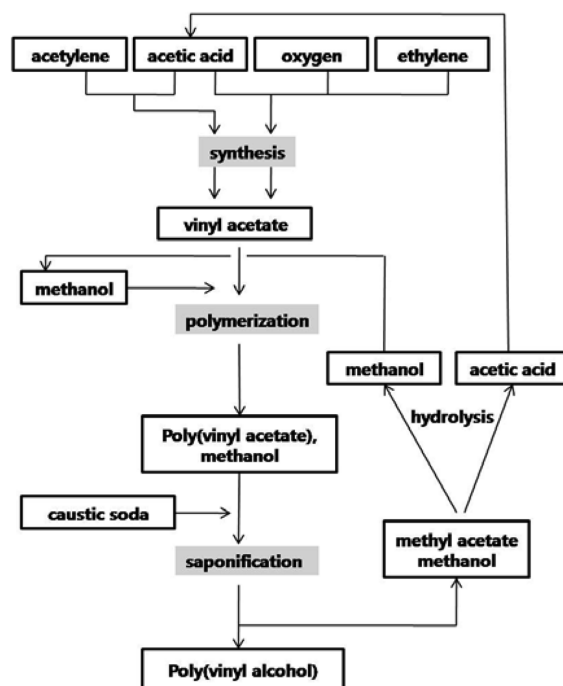


Fig. 1. General manufacturing process of poly(vinyl alcohol)⁹⁾

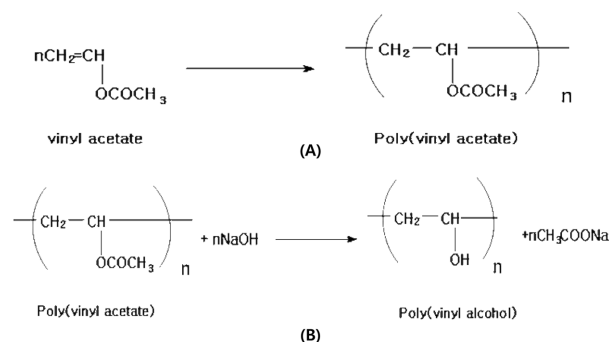


Fig. 2. (A) Polymerization vinyl acetate and (B) saponification of polyvinyl acetate⁹⁾

가지고 있으며 분자 변수의 조절에 의해서 수용성과 내수성, 내환경성과 분해용이성, 그리고 친수성과 친유성 등의 상반된 특성을 가지도록 제조가 가능하다⁴⁾. Table 1은 PVA의 일반적인 특성을 보여준다¹⁾.

2. PVA 필름

PVA는 필름 형성이 잘 되는 물에 녹는 합성 고분자로서 우수한 인장강도(tensile strength), 유연성(flexibility), 산소와 향기 차단성 등을 가진다²⁾. PVA가 비록 우수한 조막성을 가지는 결정성 고분자이나, 용융온도와 열분해온도가 유사하여 용융 가공시에 열분해의 우려가 있어 기본적으로는 물을 이용한 용매캐스팅법을 이용하여 제조하여 왔으며, 용

Table 1. General characteristics of PVA ⁹⁾

Appearance and color	White and ivory, Granule or powder
Storage stability	stable at dried condition
Light stability	excellent
Flammability	paper like flammability
Thermal stability	above 100°C: slow degradation above 150°C: fast discoloration above 200°C: fast degradation
Specific heat ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	1.65~1.67
Coefficient of thermal expansion	7~10
Glass transition temperature (T_g)	85°C(above 98% saponification) 58°C(87~89% saponification)
Melting Temperature (T_m)	230°C(above 98% saponification) 180°C(87~89% saponification)
Water vapor permeability	500~550($10^{-9}\text{g}\cdot\text{cm} / \text{cm}^2\cdot\text{h}\cdot\text{torr}$) at 20~25
PH	4% solution - Below 5.0

매캐스팅법의 단점인 연속 공정의 불가능과 고비용을 극복하며 생산효율을 높일 수 있는 방법이 지속적으로 연구되고 있다. 현재 일본의 선도 기업에서는 용융압출법에 사용되는 압출기를 PVA 용액 제조에 응용하여 연속으로 PVA 필름을 제조할 수 있는 설비를 개발하여 사용하고 있다¹⁰⁾. 국내에서도 일부 기업에서 PVA를 이용한 부직포 제조라인을 개량해 필름 생산이 가능한 형태로 이용하고 있는 것으로 알려져 있다.

포장용PVA필름은 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride) 같은 범용 열가소성 소재들과 비교하여 가격이 고가로 실제적인 사용에서 타소재와 경쟁하여야 한다¹¹⁾. 그러나 강인성, 비대전성, 투명성, 광택성의 특성이 타 필름보다 우수하여 고급 섬유 제품의 포장에 이용된다. PVA는 원료 자체가 인체에 무해하며, 물을 용매로 하여 가공할 수 있고, 우수한 내약품성을 가지고 있으므로 의료용품의 포장용으로 적합하다. 또한 비결로성과 산소차단성이 우수하여 식품포장용 필름으로도 제조되고 있다. 기타 필름 용도로는 내유기약품성과 각종 수지로부터의 박리성이 우수하여 이형 필름으로

도 이용되고 있다. 다른 결점으로 내수성이 부족한 것을 들 수 있으나, 반면 이러한 특성을 장점으로 이용하면 원료 PVA의 특성 즉 분자량, 분자량 분포, 입체규칙성, 가지화도, 비누화도 정도 등의 특성을 조절함에 따라 냉수에서 온수까지 희망하는 온도에서 용해할 수 있는 수용성 PVA 필름의 제조가 가능하다¹⁰⁾.

일본에서는 PVA 수지를 섬유, 필름 가공 등에 많이 사용하고 있으나, 미국에서는 PVB 제조, 접착제, 호부제 등 일차적인 용도로서 많이 이용하고 있으며, 국내 역시 PVA 필름 가공에 대한 연구 및 생산은 거의 없어 대부분 일본에서 수입을 하여 사용하고 있는 실정이다. 일본은 PVA 관련 산업의 기득권을 유지 및 강화하기 위하여 적극적인 기술 개발 및 용도 개발에 많은 연구 노력을 기울이고 있으며, 해외 기술 이전은 기피하고 있다. PVA를 이용한 필름 개발에 대한 연구개발을 국내에서도 조속히 진행되어야 할 필요성이 있다⁴⁾. Table 2과 Table 3는 각각 PVA 필름의 일반적인 물성이 다른 상업화된 필름과 특징과, 현재 상업화된 PVA필름의 제조 현황을 정리하였다.

2.1 일반 포장용 필름

일반 포장용 필름은, PVA 수지에 다가알코올과 알킬렌 옥사이드(alkylene oxide)를 반응시켜 얻어진 화합물을 배합하고, 가소제를 첨가하여 수용액을 제조한 후 이것을 20~65 μm 로 제막하여 필름을 제조하며, 소비톨(sorbitol)과 에틸렌옥사이드(ethylene oxide)가 첨가제로 주로 이용되는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. PVA필름은 원료 PVA의 종류에 의해 결정되는데, 일반적으로 내수성이 요구되는 일반포장용 필름이나 고도의 가스 불투과성이 요구되는 식품포장용 필름의 원료로는 중합도 1,000이상의 완전 검화 PVA가 사용된다. 강도가 요구되는 경우에는 중합도가 가능한 한 높은 쪽이 좋으나, 너무 높으면 제막성이 나빠지게 되기 때문에 보통 중합도 1,700 정도의 것이 사용된다. 포장용 필름은 그 용도에 따라 색소, 박리제, 무기 분체를 첨가하여 제조하기도 하며, 무연신 필름을 사용하는 경우도 있지만 높은 강도를 요구할 경우에는 2축연신을 하여 제조한다.

PVA 필름은 건조상태에서의 산소투과도가 매우 낮아 가스배리어 코팅이나 중간층의 차단소재로 일반 포장용 필름 제조 시 이용되기도 한다. 포장용 가스배리어성 필름에는

Table 2. Physical properties of PVA compared with other commodity polymers¹⁾

	PVA	PVDC	LDPE	Cellophane	Pullulan
Tensile strength (cm^2)	150	430	105~210	740	400
Elongation at break (%)	530	40	150~620	25	3~20
Pencil hardness	6B	3H	7H	2B	2B
Oxygen permeability ($\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm } 25^{\circ}\text{C}$)	0.0	8~26	35~60	4.5	0.55
Moisture permeability ($\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm } 25^{\circ}\text{C}$)	1200	15~20	5.5~7.5	910	770

Table 3. World production of PVA

Producers	Trademark
Rhodia, US www.rhodia.com	Rhodoviol
MonoSol LLC, USA, UK http://www.monosol.com/	MonoSol
AICELLO www.solublon.com	SOLUBLON
Clariant GmbH, Germany www.cepd.clarinet.com	Mowiol®
Erkol S.A., Spain www.erkol.com	Erkol
Novacky, Slovakia www.nchz.sk	Sloviol®
Vinavil SpA, Italy www.mapei.it/it/vinavil/home.htm	Polyvinol®
DuPont, USA www.dupont.com/industrial-polymers/elvanol/ index.html	Elvanol®
Celanep, USA www.celanesechemicals.com	Cevol
Kuraray Co. Ltd, Japan www.unitika.co.jp/en	Kuraray Poval®
Unitika Ltd, Japan www.unitika.co.jp/e/home_e2.htm	Unitika Poval®
Nippon Gohsei, Ltd. http://www.nippon-gohsei.com/products/ hiselon/index.htm	Hi-Selon®
Plásticos Hidrosolubles, S.L. Spain http://hidrosoluble.com	-

일본 고세이화학공업의 2축연신 폴리비닐알코올 필름인 ‘보브론®’ 있으며 대표적인 가스 차단소재인 EVOH와 유사한 특성을 가지고 있다. 즉, 가스배리어성에 습도의존성이 커 OPP/보브론/PE 등의 라미네이트 구성이 사용되고 있다. 사용량이 많은 PVDC coated OPP (K-coat)의 대체로써, PVA를 코팅한 OPP 필름이 일본에서 다양한 형태로 출시되어 판매되고 있다. 플라스틱 포장에서 수분의 영향은 매우 중요하다. 수분의 영향으로는 열적 특성, 가스 차단, 접착, 재료의 전기적 특성 등이 있으며, 수분과 물의 흡착 용량을 아는 것은 매우 중요하고, 확실한 적용을 위해 디자인(형상)과 성형 조건을 파악해야 한다¹²⁾.

2.2 수용성 필름

수용성 필름의 제조과정은 상기 일반 포장용 필름의 제조와 동일하다. 수용성 필름의 원료로는 용해도가 경시적으로 저하되지 않도록 한 결정성이 낮은 부분 검화물로 강도적으로 지장이 없는 한 낮은 중합도의 것이 사용된다. PVA 필름은 10~15%의 가스제나 첨가제를 첨가하여 유연

법 또는 압출법에 의하여 제막된다. 수용성 필름에는 비누화도가 일정하게 조절된 PVA 수지를 사용하는데 비누화도는 82~92 mol%인 것이 주로 이용된다¹⁰⁾. 80 mol% 이하이거나, 95 mol% 이상인 경우에 수용성이 불충분한 것으로 알려져 있다. PVA의 수용성은 더 낮은 범위의 중합 반응을 위해서 88%의 가수분해와, 더 높은 수용성에 최대로 가수분해한 범위와 중합 반응의 범위에 의존한다¹³⁾.

Polyethylene glycol, dextran, polyvinyl pyrrolidone, gelatine 같은 물에 녹는 고분자들은 PVA와 혼합시 최종적인 PVA 필름의 수용성을 증가시킨다¹⁴⁾. 비누화도가 낮은 PVA 수지를 사용하는 경우에 실리카, 활성 등의 무기 필러를 첨가해 강도와 내충격성을 보강하기도 한다. 또한 원하는 조건에서 빠르게 물에 용해될 수 있도록 필름 표면적을 증가시킨 요철형태의 표면을 형성하여 필름의 팽윤 시간을 단축시키는 것도 필요하다. PVA 필름의 수용성, 수증분포성, 생분해성 등의 특징을 이용해 세탁용백 (laundry bag), 농약제 포장, 시드테이프 등의 제품에 사용이 증가하고 있다⁹⁾. 예로 미국 MonoSol 사의 PVA 필름은 차가운 물에서도 잘 녹을 수 있는 점을 이용해 벨기에 프록터앤갬블 사의 자동식기 세척기 세제용 소형백으로 개발되어 이용되고 있다.

2.3 PVA 복합필름

PVA는 표면활성도 및 용해도가 높고, 분자구조내 수산기(hydroxyl group)를 함유하고 있어 타 고분자와 블랜드시 혼화성(miscibility)이 비교적 우수하고¹⁶⁾, 합성고분자와 생체고분자(bio-polymer)와의 고분자 블랜드링(polymer blending)은 천연고분자의 일반적인 단점인 기계적인 물성을 개선시키는 효과적인 방법으로 알려져 있다¹⁷⁾. PVA에 관한 여러 연구들은 PVA와의 혼합에 의해서 재료들의 유동학적, 구조적 특징을 얻을 수 있고, 그 재료는 식물, 동물, 수산물 등에서 셀룰로오스, 리그닌, 전분, 젤라틴, 키토산 등을 얻을 수 있다¹⁸⁾. 그 중 가장 연구가 많이 진행 되어온 전분, 키토산, 젤라틴과의 복합필름의 분석결과와 실험방법을 Table 4에 정리하였다.

1) Starch 전분은 풍부한 공급량, 낮은 가격, 좋은 가공성, 생분해성 그리고 물리적 화학적 변형이 용이하여 PVA의 변형을 위한 우수한 재료 중의 하나이다¹⁹⁻²⁰⁾.

PVA는 친수성을 띄어 전분과 혼용이 용이하고, 또한 전분과 분자간의 수소결합이 가능하여 상호작용을 기대할 수 있다²¹⁾. Chen등¹¹⁾의 연구에서 PVA와 Pea starch nanocrystal (PSN)이나 native pea starch(NPS)를 각각 혼합하여 물성의 변화와 특징을 실험하였다. PVA는 수용성이고 전분은 물에 민감해서 이 두 재료의 블랜드는 수분에 민감하다. 따라서 블랜드 필름의 수분 민감성 감소는 필름을 포장에 적용하는데 매우 의미 있다고 보고하였다.

Table 4. Summary of PVA based composite films

Materials	Tests	Results	Reference
PVA/pea starch nanocrystals, PVA/native pea starch	FTIR, XRD, light transmittance, tensile testing, moisture uptake	- The light transmittance, tensile strength, and elongation at break of the PVA/NPS films were lower than that of PVA film - PVA/PSN nanocomposite films showed higher light transmittance, higher tensile strength and elongation at break, and lower moisture uptake than the corresponding PVA/NPS	11)
PVA/Zostera	mechanical & thermal properties, water sorption, water & oxygen permeability	- The composites exhibit enhanced mechanical and thermal properties than pure PVA. - The algal particles are well dispersed in the polymeric matrix, cause a reduction in mechanical strength of the films. *Composite films can effectively be used in several applications, offering a low cost and highly biodegradable alternative for packaging.	32)
PVA/gellan	DSC, FTIR analysis, mechanical properties	- Decrease in tensile strength and increase in tear strength with increasing amount of PVA - Increase in melting temperature and glass transition with increasing amount of PVA *Film can be used potentially as substitutes for edible food packages.	38)
PVA/chitosan	optical properties, mechanical properties, sorption test	- Increase in optical properties and tensile strength with increase in chitosan concentration *Suitable packaging material having a desirable water vapor barrier property.	39)

전분을 기본으로 하는 재료의 비교적 나쁜 기계적 성질은 전분의 화학적 특성의 변형이나 글리세롤, 에틸렌 글리세롤 등과 같은 많은 양의 가소제를 더해줌으로써 개선될 수 있다. 아밀로오스 또는 높은 다당류 전분의 수용액으로부터 캐스트필름은 전분 캐스트 필름보다 높은 강도와 신장율을 가진다²²⁾.

Lee와Hong²⁰⁾의 보고에 따르면 전분/PVA블렌딩 필름 제조 시, 전분의 단점인 파단신율과 유연성의 보강이 기대되는 가소제(글리세롤, 요소)를 다중혼합물 최적법에 적용하여 제조한 필름의 농업용 필름으로서의 가능성을 연구한 결과, 최적물성 조성은 전분 44.49, PVA는 50.01, 글리세롤은 5.00, 요소는 0.50 wt%로 예측되었으며, 인장강도, 파단신율, 초기탄성률 및 인열강도는 각각 20.48 N/mm², 138.20%, 683.04 N/mm², 그리고 6370.82 gf로 나타나서, 농업용 필름으로 사용될 수 있는 기계적 강도를 만족 시켰고, 파단신율도 그 부족의 정도가 크지 않아 사용가능성을 보고하였다.

2) Chitosan 키토산은 게, 새우, 가재 등의 갑각류의 껍데기로부터 얻을 수 있는데, 셀룰로오스 다음으로 다량의 자연 다당류인 키틴(chitin)을 고온, 강알칼리의 조건하에서 탈아세틸화 함으로써 얻어지는 다수의 아미노기를 가지는 다당계열의 천연 고분자이다^{23,24)}. 키토산을 용매에 용해시켜 필름을 제조할 수 있으나 키토산은 가교가 되지 않은 경우나 가교가 되더라도 필름상태에서는 기계적인 강도가 낮아서 필름상태로 실제응용에는 많은 제한이 있다. 그러나

주사슬에 히드록시기외에 아미노기를 갖고 있는 키토산은 다른 고분자와 블렌드를 통한 키토산의 고유한 특성을 부여하여서 새로운 형태의 재료를 제조하는 연구가 다양하게 진행되어 왔고²⁵⁾, 특히 키토산과 PVA를 혼합하여 필름의 물성을 개선시키고자 하는 많은 연구가 보고되었다²⁶⁾.

Miya등²⁷⁾의 선행된 연구결과에 따르면, PVA는 유연한 분자사슬을 갖는 결정성 고분자이므로 키토산과 블렌드 할 경우 강직성을 가진 키토산 분자사슬의 역학적 성질을 보완할 수 있으며, PVA의 OH와 키토산의 OH 또는 NH₂ 사이의 수소결합에 의한 분자간 상호작용으로 혼화성이 비교적 우수한 것으로 보고 하였다. Kang등¹⁶⁾의 연구결과에 따르면, PVA과 키토산을 다양한 농도로 혼합하여 필름을 제조하여 두 고분자간의 혼화성 및 열적거동(thermal behavior), 역학적 특성 등을 조사하였을 때, 고형분량이 증가할수록 점도가 증가하고 용융온도가 감소하였으며, 순수 PVA와 비슷하나 결정체를 가지는 것으로 관찰되었고, 제조된 필름은 상분리 없이 혼화성이 우수하고 열적 특성 및 역학적 특성 또한 순수 PVA에 비해 우수하게 나타나므로 다양한 분야에의 적용 가능성을 보고하였다.

3) Gelatin 젤라틴은 동물의 뼈, 연골, 가죽 등 결합조직의 주요 단백질 성분인 콜라겐(collagen)의 부분적인 가수분해에 의해 얻어지는 유도단백질로써 주로 식품의 단백질 겔화제(gelling agent)로 사용되고 있다²⁸⁾. 젤라틴은 비교적 낮은 온도와 농도에서도 점성을 부여하며, 냉각될 때 젤라

틴 용액은 선명하고 탄력성 있는 열가역적 겔(thermoreversible gel)을 형성하기 시작한다²⁹⁾. 이러한 과정을 젤라틴의 겔화(gelation)라고 하며, 일반적으로 젤라틴의 겔화는 온도, pH, 회분함량, 제조방법 및 농도 등에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려졌다³⁰⁾.

가수분해 범위와 분자량이 다른 5종류의 PVA와 gelatin을 가소제의 농도를 변화시키며 블렌딩 한 필름의 물성을 분석한 Maria 등³¹⁾의 연구에 따르면, 모든 종류의 PVA는 우수한 필름 제작이 가능하였다. 필름은 유관으로 관찰할 때는 균일한 외관을 가진 투명한 무색이었으나 DCS 곡선에서는 상분리가 관찰되었으며, 전반적인 물리적 특징은 PVA의 종류에 의해 영향 받았으나 각각의 가수분해 범위에 직접적인 영향은 받지 않았다. 또한 물리적인 특징은 복합필름의 유리전이온도(T_g)와 선형으로 관련되었고, 재료의 결정성과 가소제의 농도에 의해 차례로 영향 받음을 보고하였다. Alexy 등¹³⁾의 연구에 따르면 PVA를 기본으로 콜라겐 가수분해물(collagen hydrolysate)을 혼합하여 필름을 제조하였을 때, 콜라겐의 함량이 증가할수록 필름을 물 안에 담근 후에 첫 번째 분해되는 시간을 단축시켜 용해도에 영향을 미쳤다.

4) Other materials 잘피과에 속하는 잘피(*Zostera flakes*)와 PVA를 composite화하여 물성을 분석한 Sapalidis 등³²⁾의 보고에 따르면, 88%의 가수분해 범위를 가지는 PVA와 10 μm 의 크기를 가지는 *Zostera flakes*의 농도를 달리하여 100 μm 의 필름을 제조하였을 때 영률(Young's modulus)은 *Zostera flakes*의 함량 30%까지 상당한 증가를 보였다. 연신율은 *Zostera flakes*의 함량이 20%일 때 탄성의 두드러진 감소 없이 강도를 향상시킬 수 있음을 보여주었다. DSC를 이용한 열분석 결과 *Zostera flakes*의 함량이 증가할수록 유리전이온도와 어는점은 높아지고, 안정성의 증가를 볼 수 있었다. 수분과 산소 투과도는 순수 PVA 보다 상당히 낮다. water sorption은 거의 유사하다. 필름의 특징이 향상되고, 복합필름의 개발은 여러 분야 적용에 효과적으로 활용될 수 있다. 이와 같은 결과는 포장재에 위의 조합을 적용할 경우 낮은 가격과 높은 생분해성을 제공할 수 있는 가능성을 제시한다.

플루란(pullulan)은 maltotriose를 기본 단위로 한 일종의 다당류 물질로서, '흑효모'로 알려진 *Aureobasidium pullulans* microorganism에 의해 세포체 내에서 생성되어 밖으로 배출되는 세포의 다당류이다³³⁾. 미생물 유래 고분자의 하나인 플루란(Pullulan)과 PVA를 블랜드 하여 이들의 주요 물성들을 분석한 Kim과 Choi¹⁾의 보고에 따르면 플루란은 우수한 기계적 물성과 필름 형성 능력이 뛰어나며 가식성이기 때문에 식품 포장용 물론 점착용 필름, 의료용과 같은 다양한 분야에 이용할 수 있어 경제성이 떨어짐에도 일본 등에

서 실용화가 이루어지고 있는 고분자이다. PVA와 혼합한 실험에서는 전 조성에 걸쳐 하나의 유리전이온도를 보이는 우수한 상용성을 보였고, 인장강도 및 신장률, 내용제성과 플루란의 함량이 증가할수록 생분해성 또한 크게 증가함을 나타내었다.

2.4 PVA 필름의 분해성

수용성 고분자 중의 하나로서 PVA는 섬유와 제지산업에서 많이 이용되기 때문에 PVA를 함유한 폐수가 상당히 많이 발생한다. 1940년대부터 PVA의 분해가 세포외적 공격으로 물과 이산화탄소를 생성하는 식물성병원성의 진균류인 *Fusarium lini*의 작용을 확인함으로써 PVA가 결국 생분해된다는 것이 알려졌다. 그 이후의 연구들은 미생물 집단을 장기간 각종 폐수 슬러지에 적용시키는 것이 고분자를 효과적으로 제거하는데 중요하다는 사실에 관심을 집중시키게 되었다³⁴⁾. 그 이후 특정 미생물들이 PVA를 함유한 배양액의 점도를 급격히 감소시킬 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다. Chiellini 등³⁵⁾의 연구에서는 비누화도와 분자량이 다른 3가지 PVA 시료 사이에 생분해 정도에 있어서 큰 차이가 없다고 보고하였다. 비누화도가 감소함에 따라 PVA 탈수소화효소의 활성이 현저하게 감소한 반면, 중합도는 중요한 영향을 미치지 않는 것으로 분석되었다. PVA 생분해성에 대한 미세 구조적 특성의 영향에 관한 논문은 거의 없다. 일부 연구의 경우 PVA의 구조적 특성이 PVA 분해효소의 활성, 즉 고분자의 생분해 속도 및 분해 정도에 영향을 준다고 보고하였다³⁶⁾. 퇴비화 조건에서 PVA 블로우 필름의 생분해 경향은 재현성 있는 실험환경에서 플라스틱 재료에 대한 분해속도와 정도를 측정하기 위한 ASTM D5338 시험법으로 분석한 결과 PVA 필름의 생분해는 48일 동안 7%를 초과하지 못한 결과로 관측되었다³⁵⁾. PVA의 생분해는 betadiketone hydroase와 secondary alcohol oxidase에 의한 2단계에 걸친 chain cleavage로 예상되고 있다. PVA의 생분해 메커니즘은 아직 완전히 규명되지는 않았으나, 토양과 퇴비에서 저분자량 성분의 우선적인 공격에 대한 관찰결과를 통해서 가장 흔한 랜덤 내부절단 이외의 다른 생분해 메커니즘이 제시될 수도 있을 것으로 사료된다³⁷⁾.

결론

PVA 필름은 다른 고분자 필름이 갖지 못하는 다양한 특성들을 바탕으로 하여 포장용 필름, 수용성 필름, 이형 필름 등의 용도로 사용되고 있다. 또한 여러 가지 다양한 재료와 복합필름을 형성함으로써 물성을 개선하고 가격을 낮추는 등의 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 그러나 PVA 필름의 포장재료의 이용에 대한 실제적인 적용사례 연구 내용이 많지 않았다. PVA는 석유 자원이 아닌 석회석에서

그 원료를 얻을 수 있는 환경문제에 대처할 수 있는 미래 지향적인 소재로, 지속적인 연구를 통한 포장재로의 확대 노력이 필요하며, 또한 국산화를 위한 연구 개발이 중요한 시점이라고 판단된다.

참고문헌

- Kim, O.Y. and Choi, H. 2003. Studies on the miscibility and properties of Biodegradable polymer blends of pullulan and poly(vinyl alcohol). *J. Korean Ind. Eng. Chem.* 14(3): 307-312.
- Paradossi, G., Cavalieri, F., Chiessi, E., Spagnoli, C. and Cowman, M.K. 2003. Poly(vinyl alcohol) as versatile biomaterial for potential biomedical applications. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 14(8): 687-691.
- Schellekens, R. and Bastiansen, C.J. 1991. A drawing behavior of polyvinyl alcohol fiber. *J. Appl. Polym. Sci.* 43: 2311-2315.
- Lyoo, W.S. 2002. Poly(vinyl alcohol) functional materials. *Fiber. Technol. Ind.* 6(1/2): 96-123.
- Choi, S. M. 2002. Polyvinyl Alcohol Fibers : Introduction and Manufacturing Technology. *Fiber. Tech. Industry*, 6: 83-95.
- Jung, Y.H., Cho, M.S., Lee, U.S., Khil, M.S., Pak, P.K. and Kim, H.Y. 2007. Electrospun poly(vinyl alcohol) mats prepared by adding malic Acid and Lactic Acid. *J. Kor. Fiber. Soc.* 44:80-85.
- Jeon, H.Y. and Hong, S.J. 2004. Development of PVA as geosynthetics. *Polym. Sci. Technol.* 15(1): 20-30.
- Kim, Y.C., Kim, I.C. and Shin, S.L. 2005. A study on the properties of polyvinyl alcohol film. *J. Inform. Technol.* 8(1): 57-61.
- Noh, S.K., Choi, K.H., Kwak, J.W. and Lyoo, W.S. 2004. Preparation and application of poly(vinyl alcohol) having various molecular parameters. *Polym. Sci. Technol.* 15(1): 4-11.
- Kim, J.P. and Song, D.H. 2004. Manufacture of highly functional PVA film and its application to polarizing Film. *Polym. Sci. Technol.* 15(1): 31-37.
- Chen, Y., Cao, X. Peter, R.C. and Michel, A.H. 2008. Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinylalcohol)/native pea starch. *Carbohydr. Polym.* 73: 8-17.
- Westedt, U., Wittmar, M., Hellwig, M., Hanefeld, P., Greiner, A., Schaper, A.K. and Kissel, T. 2006. Paclitaxel releasing films consisting of poly(vinyl alcohol)-graft(lactide-co-glycolide) and their potential as biodegradable stent coatings. *J. Contr. Release.* 111: 235-246.
- Alexy, P., Bakos, D., Crkonova, G., Kramarova, Z., Hoffmann, J., Julinova, M., Chiellini, E. and Cinelli, P. 2003. Poly(vinyl alcohol)-collagen hydrolysate thermoplastic blends: Water penetration and biodegradability of melt extruded films. *Polym. Test.* 22: 811-818.
- Hermanson, G.T. 1996. Bioconjugate techniques. Academic Press, San Diego, pp. 237-242
- Sato, T., Yamuchi, J. and Okaya, T. 1988. Process for producing polyvinyl ester and polyvinyl alcohol having a high degree of polymerization. US Patent 4818787.
- Kang, B.Y., Son, T.W., Kim, P.K., Choi, Y.H. and Kwon, H.K. 2004. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/chitosan blend films. *Proceeding of the Korean Society of Dyers and Finishers, Korea*, pp. 105-109.
- Folkes, M.J. and Hope, P.S. 1985. Polymer blend and alloys. Chapman and Hall, London. pp. 430-440
- Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S. and Solaro, R. 2003. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. *Prog. Polym. Sci.* 28: 963-1014.
- Follain, N., Joly, C., Dole, P. and Bliard, C. 2005. Mechanical properties of starch-based materials. Short review and complementary experimental analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 97(5): 1783-1794.
- Mohanty, A.K., Misra, M. and Hinrichsen, G. 2000. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular. J. Mater. Chem.* 12(3): 663-666.
- Lee, M.S. and Hong, Y.K. 2006. A Study of the optimal conditions by means of experimental design for preparation of starch/PVA blend 2. multiplex mixture optimal method. *Elastomer.* 41(1): 3-9.
- Young, A. H. 1967. Polyvinyl alcohol plasticized amylose compositions. US Patent 3,312,641.
- Ma, G., Yang, D., Zhou, Y., Xiao, M., Kennedy, J.F. and Nie, J. 2008. Preparation and characterization of water-soluble N-alkylated chitosan. *Carbohydr. Polym.* 74: 121-126.
- Muzzarelli, R.R.A. 1977. Chitin. Pergamon Press, Oxford, U.K.
- Park, J.S., Park, J.W. and Kim, B.H. 2005. Thermomechanical Characteristics of Poly(vinyl alcohol)/Chitosan Films and Its blend Hydrogels. *Polym-Korea.* 29(2): 183-189.
- Jeong, M.G., Kim, D.S., Choi, Y.H., Son, T.W., Kwon, O.K. and Lim, H.S. 2004. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/chitosan blend films. *Polym-Korea.* 28(3): 253-262.
- Miya, M., Yoshikawa, S., Iwamoto, R. and Mima, S. 1983. Mechanical properties of poly(vinyl alcohol)-chitosan blend films. *Japan. J. Polym. Sci. Tech.* 40: 645-651.
- Clark, A.H. and Ross-Murphy, S.B. 1987. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. *Adv. Polym. Sci.* 83: 57-192.
- Normand, V., Muller, S., Ravey, J.C. and Parker, A. 2000. Gelation kinetics of gelation: a master curve and network modeling. *Macromolecules.* 33: 1063-1071.
- Wu, J., Chiu, S.C., Rearece, E.M. and Kwei, T.K. 2001. Effects of phenolic compounds on gelation behavior of gelatin gels. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 39: 224-231.
- Maria, T.M.C., Carvalho, R.A., Sobral, P.J.A., Habitante, A.M.B.Q. and Solorza-Feria, J. 2008. The effect of the degree of hygdolysis of the PVA and the plasticizer concentration on the color, opacity, and thermal and mechanical properties of gilms based on PVA and gelatin blends. *J. Food. Eng.* 87: 191-199.
- Sapalidis, A.A., Katsaros, F.K., Romanos, G.E., Kakizis, N.K. and Kanellopoulos, N.K. 2007. Preparation and

- characterization of novel poly-(vinyl alcohol)-*Zostera* flakes composites for packaging applications. *Composites part B:engineering*. 28:39-404.
33. Bernier, B. 1958. Production of polysaccharides by fungi active in the decomposition of wood and forest litter. *Can. J. Microbiol.* 4: 195.
34. Snider, E.H. and Porter, J.J. 1974. Ozone treatment of dye waste. *Water Pollution Control Federation*. 46(5): 886-894.
35. Chiellini, E., Corti, A. and Solaro, R. 1999. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based blown films under different environmental conditions. *Polym. Degrad. Stab.* 64: 305-312.
36. Suzuki, D.T. and Tasaka, S.E. 1973. Temperature-sensitive mutations in *drosophila melanogaster*. XV. Heat-and cold-sensitive lethal on chromosome. *J. Genet. Cytel.* 74: 509-520.
37. Son, W.K., Park, W.H. and Lee, J.W. 2004. Environmental Biodegradation of poly(vinyl alcohol). *Polym. Sci. Technol.* 15(1): 38-47.
38. Sudhamani, S.R., Prasad, M.S. and Sankar, K.U. 2003. DSC and FTIR studies on Gellan and Polyvinyl alcohol (PVA) blend films. *Food. Hydrocol.* 17: 245-250.
39. Srinivasa, P.C., Ramesh, M.N., Kumar, K.R. and Tharanathan, R.N. 2003. Properties and sorption studies of chitosan-polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydr. Polym.* 53: 431-438.