

용액 농도에 따른 항균성 알긴산 아연 필름의 제조 및 그 특성

이주현* · 서혜진* · 손태원 · 임학상**†

영남대학교 나노메디컬유기재료공학과, *영남대학교 유기신소재공학과, **세명대학교 바이오환경공학과
(2013년 5월 6일 접수, 2013년 6월 11일 수정, 2013년 7월 10일 채택)

Preparation and Properties of Antimicrobial Zinc Alginate Films according to Solution Concentration

Ju-Hyun Lee*, Hye-Jin Seo*, Tae-Won Son, and Hak-Sang Lim**†

Department of Nano, Medical & Polymer Materials, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

*Department of Advanced Organic Materials, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

**Department of Biological & Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

(Received May 6, 2013; Revised June 11, 2013; Accepted July 10, 2013)

초록: Alginate를 농도 별로 용액상태로 제조한 후 필름 메이커를 이용하여 필름 형태로 만든 후 3 wt%의 $ZnCl_2$ 수용액에 필름을 고화시킨 후 수세하여 60 °C의 건조기에서 약 20분 동안 건조시켜 zinc alginate 필름을 제조하였다. 필름의 특성을 조사하기 위하여 항균성 및 점도와 FTIR, TGA, SEM, EDS 및 접촉각, 인장측정, 용해도분석 등을 측정하였다. 항균성 시험 결과, zinc alginate 필름에서는 두 균주(포도상구균, 폐렴간균) 모두 우수한 항균력이 나타나는 것을 확인하였다. 9 wt%의 sodium alginate로 제조한 zinc alginate 필름의 표면은 다른 농도별 필름보다 균일한 형태를 나타내었으며, $ZnCl_2$ 용고액에 잘 고화될 때 단단하고 거친 느낌의 단면 형태를 확인하였다. Zinc alginate 필름의 인장강도는 가교결합에 의해 sodium alginate 용액의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며, 초기 열 분해 온도가 점차적으로 높아지고 있는 형태를 보였다.

Abstract: Zinc alginate films were prepared by a film maker from sodium alginate solutions of different weight ratios and then they solidified into 3 wt% content $ZnCl_2$ coagulation solution and washed and dried at a 60 °C oven for 20 min. The characteristics were measured by several methods (antimicrobial activity, viscosity, FTIR, TGA, SEM, EDS, contact angle, tensile strength and solubility) and the film properties were investigated. The antimicrobial test showed that the zinc alginate films result in excellent antimicrobial activity in the two strains (*Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus*). The surface of zinc alginate film from the solution of 9 wt% sodium alginate showed more uniform shape than any other films and the cross-section were hard and rough when the films were well-solidified by the $ZnCl_2$ solution. The tensile strength of zinc alginate films increased along with the concentration of sodium alginate solution due to the cross-linking, and the initial thermal decomposition temperature increased gradually.

Keywords: zinc alginate films, sodium alginate, solution concentration, antimicrobial activity.

서 론

환경오염이 심해지고 생활수준이 향상 되면서 현대인들은 건강과 청결에 대한 관심이 높아지고 있다. 이에 따라 여러 질병과 균에 대한 감염을 억제하고 예방하기 위하여 항균제의 개발과 항균성을 가지고 있는 제품에 대한 관심이 높아지면서 유아용품이나 위생용품, 의료용품에는 항균성이 필수적인 요소 중 하나로 인식이 되고 있으며 에어컨이나 공기청정

기, 의료분야의 경우에는 항균 및 탈취 기능이 이미 장착되어 사용되고 있는 상태이다.¹ 또한 아토피와 피부염을 앓고 있는 환자들이 급증함으로써 합성재료보다는 친환경적인 천연재료를 사용하여 제조된 제품을 선호하는 경향이 있다.

알긴산은 해양에서 가장 많이 분포되어 있는 미역이나 다시마와 같은 갈조류를 구성하는 천연 물질이다.² 알긴산은 해조류에서 손쉽게 얻을 수 있으며 자중의 200~300배 이상의 수분을 흡수하는 높은 흡습 능력과 생분해성, 무독성이며 물에 용해시켰을 때 고점성을 나타내며 겔사슬이 없기 때문에 방사성을 가진다는 장점이 있다.³⁻⁵ 1881년 Stanford에 의해 발견된 이후¹⁵ 식품, 화장품, 의약품, 생체재료 등의 여러 분

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hslim@semyung.ac.kr

야에서 사용되고 있다.

1940년 Speakman에 의하여 calcium alginate 섬유가 처음 개발되면서 다양한 알긴산 섬유가 연구 진행 중에 있다.⁶

CaCl₂를 이용하여 calcium alginate 필름이나 섬유를 형성하거나 이러한 방법을 이용하여 직물에 가공을 한 후 직물 자체로부터 개선된 기능성을 얻는 연구논문들이 있으며,^{7,9} 알긴산에 Ag- 혹은 Cu-alginate를 이용하여 항균성을 발현시킨 경우와¹ ZnCl₂를 이용하여 섬유 표면에 알긴산 가공을 하여 항균성을 가지는 의료용 섬유 소재를 개발하는 연구도 확인되었다.¹⁰ 알긴산의 특성 중 금속이온을 포집하는 성질을 가지는데 금속염과 가교결합을 형성하여 젤화하는 특성을 이용한 것으로 알긴산 분자내의 카르복실기에 Ca, Mg, Zn, Fe, Cu 등의 2가 금속이온이 쉽게 결합하는 점⁶ 기본 원리로서 많은 연구가 진행 중이며, 이러한 2가 금속이온은 알긴산 분자 2개의 카르복실기에 결합하여 알긴산 분자사슬을 망상구조로 변화시켜 젤을 형성하는데 보통 금속 이온 중 칼슘이온이 주로 젤 형성 강화제로 사용되고 있다.¹¹ 아연이온은 임상실험에서 면역 조절과 항균효과와 NMP의 활성화 등을 나타내며 아연 함유 상처 드레싱은 상처관리에 이용되고 있으며 산화아연은 다리와 피부 궤양의 치료 보조제로 이용되고 있다. 알긴산은 고분자 산으로서 아연이온과 염을 형성하여 아연이온을 함유한 알긴산 섬유로 쉽게 변환이 가능하여 알긴산 필름에 항균성을 얻을 수 있으므로 본 실험에서는 ZnCl₂ 수용액을 젤 형성 강화제로 사용하고 알긴산 자체는 물에 녹지 않기 때문에 수용성인 sodium alginate의 형태로 가공된 제품을 이용하여 실험을 진행하였다.

본 연구에서는 이러한 특성들을 바탕으로 80~120 cP($M_w = 72000$)인 sodium alginate 용액을 제조하여 ZnCl₂ 용액에 침지시켜 응고한 후, 이온교환을 시킴으로써 zinc alginate 필름을 제조하여 항균성 여부를 조사하고 또한, 농도에 따른 필름의 특성을 조사하기 위해 alginate의 농도 별로 제조된 zinc alginate 항균성 필름과 sodium alginate의 300~400 cP($M_w = 240000$)의 경우에는 7 wt%를 기준으로 하여 제조된 필름들의 점도 측정, TGA, FTIR, SEM, EDS, 접촉각 측정 및 인장강도, 용해도 측정 및 분석을 통하여 확인하고 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용된 sodium alginate는 점도가 80~120 cP와 300~400 cP인 Wako Pure Chemical 제품을 사용하였고, 필름 고화제로 사용된 염화아연은 DUKSAN사의 시약을 사용하였으며 염화아연을 증류수에 용해시키기 위하여 염산을 사용하였다.

Zinc Alginate 필름의 제조. Sodium alginate를 3, 5, 7, 9, 11 wt%의 농도 별로 증류수에 12시간 동안 용해시켜 sodium alginate 용액을 제조한 후, 필름메이커를 사용하여 100 μm의

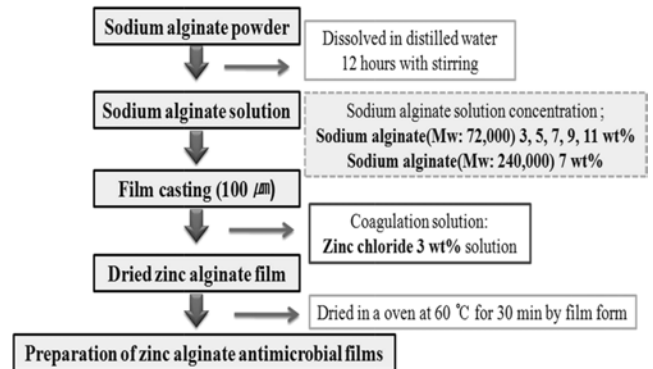


Figure 1. Preparation process of zinc alginate films.

Table 1. The Sodium Alginate Concentrations for Film-making

Sample	M_w^a	SA concentration (wt%)	Coagulation	Antimicrobial activity
ZA3	72000	3	Zinc chloride 3 wt% solution	99.9%
ZA5	72000	5		
ZA7	72000	7		
ZA9	72000	9		
ZA11	72000	11		
ZA7(H)	240000	7		

^a300~400 cP($M_w = 240000$), 80~120 cP($M_w = 72000$).

필름형태로 캐스팅하였다. 선행 연구 논문을 참고하여 필름 고화제인 zinc chloride의 농도는 3 wt%로¹⁰ 고정시켜 캐스팅한 sodium alginate 필름을 zinc chloride 3 wt%의 용액에 30분 정도 고화시켰다. Zinc chloride를 증류수에 용해시키기 위하여 사용되었던 염산으로 인하여 필름에 잔존하는 염을 제거하기 위하여 수세를 한 후 60 °C에서 20분 정도 건조하여 zinc alginate 필름을 제조하였다. 80~120 cP sodium alginate에서 제조된 항균성 필름 중 가장 우수한 zinc alginate 7 wt% 필름을 기준으로 하여 300~400 cP의 sodium alginate로 제조된 zinc alginate 7 wt% 필름도 동일한 방법에 의하여 제조하였다. 필름의 제조 방법과 농도 별로 제조된 필름의 처리조건과 특성을 정리하여 Figure 1과 Table 1에 각각 도식화하여 나타내었다.

분석기기 및 분석방법. 필름을 제조하기 위하여 적당한 sodium alginate 용액의 점도 값을 구하기 위하여 점도계(LVDV-It, Brookfield Co., U.S.A)를 사용하여 sodium alginate 용액의 농도에 따른 점도 변화를 측정하였다. 점도 변화를 측정하기 위하여 sodium alginate 용액을 표준상태(20±1 °C, 65±2% RH)의 조건에서 24시간 동안 충분히 컨디셔닝한 후에 점도계를 이용하여 5회 반복 측정하여 평균값을 계산하여 점도 값을 나타내었다.

Zinc alginate 필름의 항균성을 측정하기 위하여 sodium

alginate의 가장 낮은 농도로 제조된 3 wt%의 zinc alginate 필름을 이용하여 항균성 시험을 진행하였다. 항균성 시험은 필름형태의 항균성 분석의 경우에는 KS K 0693의 방법으로 포도상구균(ATCC6538)과 폐렴간균(ATCC 4352)의 두 균주로 부터 정균감소율(%)에 따라 항균도를 나타내었고, 용액상태의 항균성 시험은 KS J 4206: 2008 법에 의하여 폐렴간균(ATCC 4352)과 대장균(ATCC 25922)으로부터의 세균감소율(%)을 측정하였다.

Sodium alginate와 제조된 필름의 화학구조를 알아보기 위하여 적외선 분광분석기(IFS-66V/S, Bruker Co., Germany)를 사용하여 질소 분위기하에서 측정하였다. 분말 형태로 된 sodium alginate는 KBr powder를 사용하여 pellet을 만들어 분석하였으며, 파장 범위는 4000~400 cm⁻¹이고, 반사법(ATR method)에 의하여 화학구조를 확인하였다.

Sodium alginate의 농도와 점도 값에 따른 zinc alginate 필름의 열분해 거동을 확인하기 위하여 thermogravimetric analyzer(SDT Q600, TA Instruments)를 사용하여 측정하였다. 분석은 질소 분위기하에서 승온 속도 10 °C/min로 30 °C부터 600 °C까지의 시료의 중량 감소 변화를 측정하였다.

Zinc alginate 필름의 표면과 단면 상태를 관찰하기 위하여 금속이온코팅기(E-1030, Ion-Sputter)를 사용하여 시료의 표면을 백금으로 진공 증착하고 주사전자현미경(S-4100, Hitachi, Co., Japan)으로 필름의 표면 상태를 관찰하였다.

Zinc alginate 필름의 구성되어 있는 원소들의 정량 분석을 조사하기 위하여 항균성 필름의 표면을 EDS(EX-250, HORIBA, Japan)를 이용하여 측정하였다. 각 시료의 표면에 금속이온코팅기(E-1030, Ion-sputter)를 사용하여 백금으로 코팅하고 항균성 필름 표면의 구성 원소들을 확인하였다.

Zinc alginate 필름의 물리적 특성변화를 확인하고 sodium alginate의 함량에 따른 필름의 친수성을 알아보기 위하여 접촉각 기기(contact angle system OCA20, Jin Tech Trading Corp.)를 사용하여 측정하였다. 접촉각 측정은 증류수를 10 mL의 일정한 양을 필름 표면 위에 떨어뜨린 후 측정하였으며 기기에 부착되어 있는 디지털 카메라를 이용하여 사진으로 촬영하여 결과를 평가하였으며, 동일한 시료를 3회 반복 측정하여 비교하였다.

Zinc alginate 필름에 함유된 sodium alginate의 농도에 따라 나타나는 역학적 특성을 조사하기 위하여 표준상태(20±1 °C, 65±2 %RH)에서 24시간 동안 충분히 컨디셔닝시킨 후 인장 시험기(Instron-4301)를 사용하여 필름의 인장도를 측정하였다. 각 시료는 길이가 50 mm이며 50 mm/min의 인장속도로 10회 반복하여 계산한 평균값으로 비교하였다.

필름의 용해성을 알아보기 위하여 수분용해도 측정은 Rhim 등의¹¹ 방법을 응용하여 분석을 진행하였다. 필름시료(2×4 cm)를 105 °C 건조기에서 약 4시간 동안 건조시킨 후 무게를 측정하고, 30 mL의 시험용액(증류수, 1%의 H₂SO₄, 1%의 NaOH,

acetone, ethanol)이 들어 있는 각각의 삼각플라스크에 농도 별로 제조된 필름을 넣고, parafilm으로 삼각플라스크의 입구를 막아 수분의 증발을 방지한 후, 항온조에서 약 2시간 정도 넣어 두어 필름의 상태 변화를 관찰하였다. 시험용액에 용해되지 않은 필름의 잔사를 모아 105 °C 건조기에서 건조시킨 후 무게를 측정하여 농도 별 각 시료의 상태를 나타내었다.

결과 및 토론

Figure 2와 같이 Alpha-L-guluronic acid와 Beta-D-mannuronic acid가 Beta-(1-4) 결합으로 구성된 직쇄의 공중합체로서 NMR 분석이나 통계적인 모형 분석을 통하여 알긴산의 Alpha-L-guluronic acid와 Beta-D-mannuronic acid는 각각 G 블록과 M 블록 또는 MG 블록들이 배열된 구조를 이루고 있다는 것을 알 수 있다.¹²⁻¹⁹ 이러한 구조는 콜로이드성의 다당류인 알긴산이 Alpha-L-guluronic acid와 Beta-D-mannuronic acid의 구성함량이나 배열구조에 따라서 알긴산의 젤 형성능력, 점도, 수분흡수의 정도, 필름 형성 등에 영향을 주는 요인으로 작용한다.²⁰

Sodium Alginate의 농도에 따른 특성. Sodium alginate 용액의 농도에 따른 점도변화를 Figure 3에 나타내었다. 점도 측정 결과 sodium alginate 용액의 농도가 증가할수록 점도는 3762~170000 cP로 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Sodium alginate 3 wt% 미만의 용액들은 점도가 192 cP로 낮아 필름으로의 제조가 불가능하였고, 11 wt% 용액부터는 육안으로 보았을 때 유동성이 전혀 없어 점도계를 사용한 점도 측정이 불가능하였다. Sodium alginate 13 wt% 용액부터는 고점도로 인하여 필름 제조가 불가능하여 실험을 진행하는데 어려움이 있었다. 고분자량의 sodium alginate 7(H) wt%의 경우에서도 그래프에 나타나듯이 높은 점도 값이 확인되었으나, 필름 제조에는 문제가 없었다. 선행 연구 결과를^{21,22} 참고

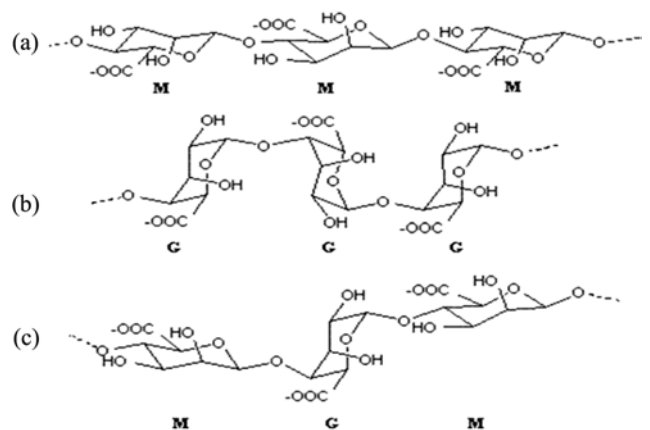


Figure 2. Chemical structures of alginate: (a) M block structure; (b) G block structure; (c) M/G block structure.

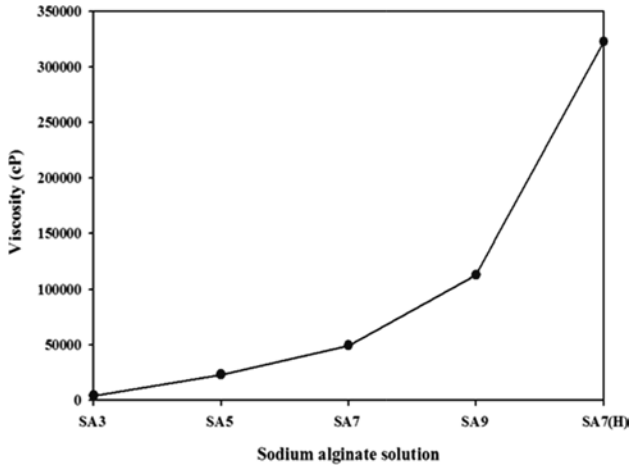


Figure 3. Viscosity of sodium alginate solution.

하여 sodium alginate 5, 7 wt% 용액이 우수한 점도 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며 급격히 점도가 증가하는 것은 고분자 물질의 분자간 강한 엉킴 현상으로 인하여 나타나는 현상이라고 보여진다.

Zinc Alginate 필름의 농도에 따른 특성. Zinc alginate 필름의 항균성 발현을 확인하기 위하여 3 wt%의 순수한 sodium alginate 용액과 zinc alginate 3 wt% 필름으로 항균성을 측정하여 비교하였다. 각 시료의 항균도는 Figure 4와 같이 확인되었다. 순수한 sodium alginate 용액의 경우, 폐렴간균의 균

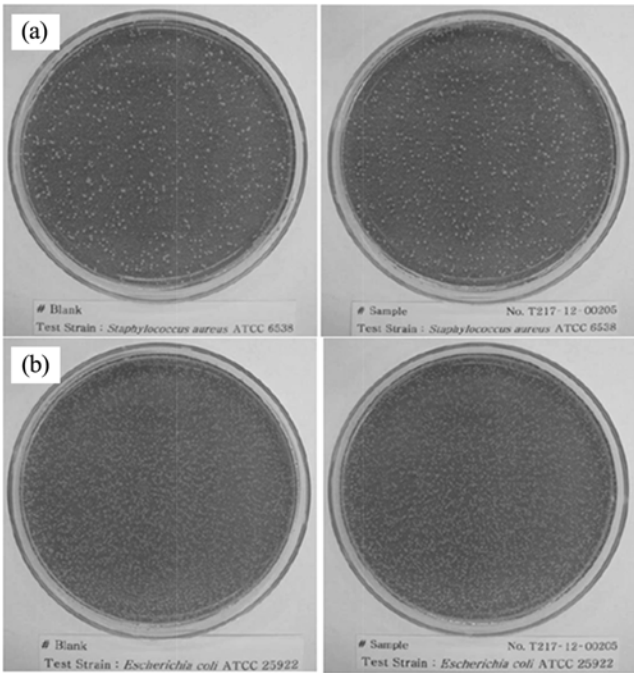


Figure 4. Antimicrobial test of sodium alginate solution: (a) *staphylococcus aureus* (ATCC 6538); (b) *escherichia coli* (ATCC 25922).

주에서 8.3%의 세균감소율을 확인할 수 있었으며 포도상구균에서는 항균력이 나타나지 않았다. Zinc alginate 필름에서는 Figure 5에서 확인할 수 있듯이 두 가지 균주 모두 99.9%의 세균감소율로 항균력이 우수하였다. ZnCl₂ 수용액을 통하여 고화시킨 필름에서 항균성이 나타난 것으로 미루어 보아 ZnCl₂ 처리를 함으로써 alginate 필름에 항균성이 부여된다는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 6은 zinc alginate 필름의 접촉각 측정 결과이다. 3 wt%의 sodium alginate가 함유된 필름의 경우에 접촉각은 31.5이고 11 wt%의 sodium alginate가 함유된 필름의 경우에는 16.2로 sodium alginate의 용액의 농도가 증가할수록 접촉각의 각도가 감소하는 경향을 볼 수 있다. 접촉각의 크기가 클수록 시료의 표면이 소수성을 나타낸다고 미루어 보았을 경우, zinc alginate 필름의 표면은 친수성을 나타내고 있다는 것을 확인할 수 있다. Zinc alginate 7(H) wt% 필름의 접촉각은 19.6로 20.2의 zinc alginate 7 wt% 필름보다 더 강한 친수성이 나타났다. 이것은 sodium alginate의 우수한 흡습력 때문에 zinc alginate 필름 표면이 강한 친수성을 나타낸다고 생각된다.

농도 별로 제조된 zinc alginate 필름과 zinc alginate 7(H) wt% 필름의 인장강도 시험 결과를 Figure 7에 나타내었다. 강도와 신도 모두 zinc alginate 11 wt%에서 가장 높은 값을 나타내었으며 sodium alginate의 농도가 증가함에 따라 강도와 신도도 증가하는 경향을 보였고, zinc alginate 7(H) wt%

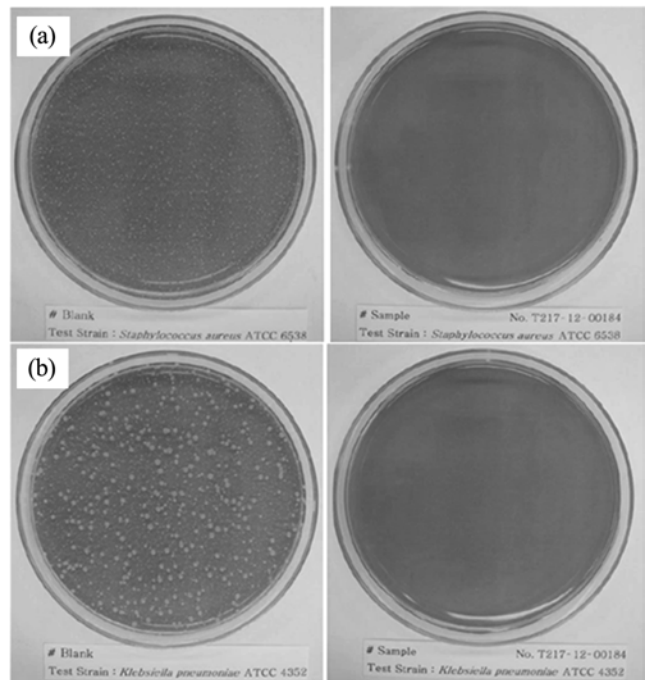


Figure 5. Antimicrobial test of ZA3: (a) *staphylococcus aureus* (ATCC 6538); (b) *klebsiellapneumoniae* (ATCC 4352).

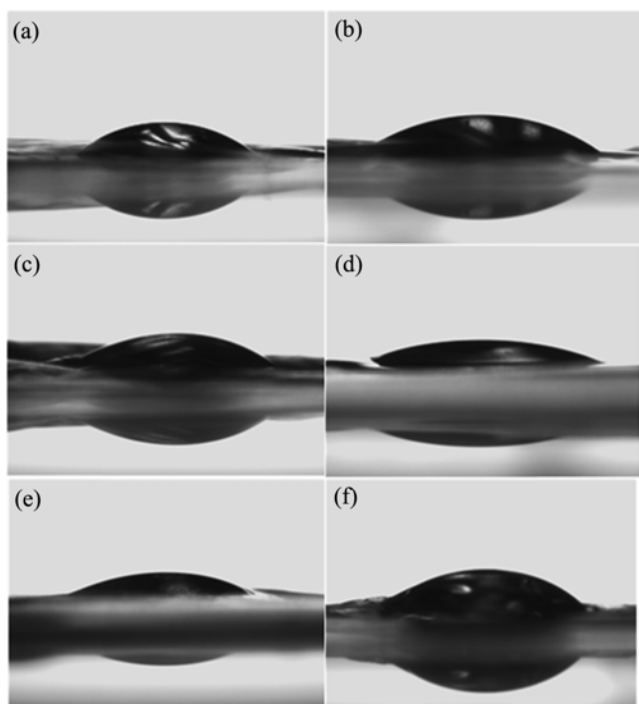


Figure 6. Contact angles of zinc alginate films: (a) ZA3; (b) ZA5; (c) ZA7; (d) ZA9; (e) ZA11; (f) ZA7(H).

필름의 경우에서도 비교적 높은 값을 보였다. Sodium alginate의 농도가 증가함에 따라 강도와 신도가 증가하였고, 동일한 7 wt%에서 고분자량의 강도, 신도 특성이 더 우수한 것은 아연이온에 의하여 alginate의 분자 사슬 사이의 분자 결합력이 증가하였기 때문이라 생각되며 이러한 결과는 Rhim 등의²¹⁻²⁴ 선행 연구논문에서도 확인된다.

Zinc alginate 필름을 준비된 용액들에 2시간 동안 침지시켜 필름의 용해도 특성을 살펴 본 결과 1% NaOH에서 용해되는 것을 확인하였다. 용해필름의 용해도는 용액에 의한 수분의 내성을 나타내는 것으로 필름의 화학적 구조에 따라 결정되는 것으로 알려져 있다.^{25,26} Zinc alginate 필름은 1%의 NaOH 용액에 시료를 침지시킨 후 2시간이 경과한 뒤에는 필름의 형체가 없이 완전 용해되었으므로 필름은 염기성 용액에 완전히 용해된다고 보여 진다. 그 외의 증류수, acetone, ethanol, 1%의 H₂SO₄ 수용액에서는 필름이 용해되지 않았다.

FTIR. ZnCl₂ 용액으로 응고시켜 제조된 zinc alginate 필름의 화학 구조적 특성을 확인하기 위하여 적외선 분광 분석법을 사용하였다. Sodium alginate의 카르보닐기의 흡수밴드가 1608 cm⁻¹에서 나타났으며²³ 이 피크는 아연이온과의 반응으로 인하여 1615 cm⁻¹ 부근으로 이동한 것을 확인하였다. Sodium alginate의 고유피크로 3440 cm⁻¹에서 O-H 신축진동, 1622 cm⁻¹에서 -CO- 신축진동, 1416 cm⁻¹에서 C-H 굽힘 진동을 확인할 수 있었으며 1165 cm⁻¹에서는 C-O 단일결합이 나

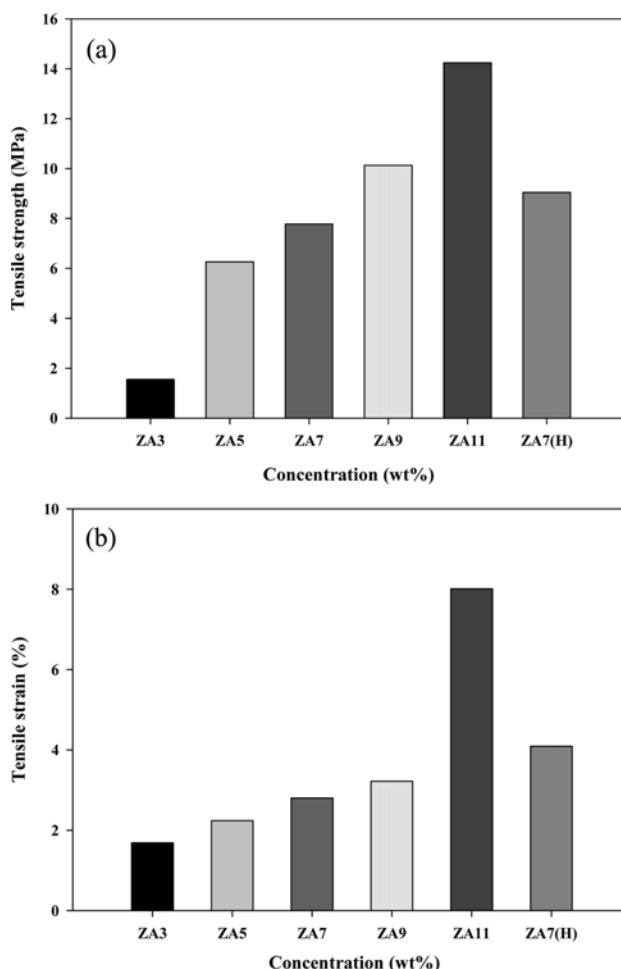


Figure 7. Mechanical properties of zinc alginate films: (a) tensile strength; (b) tensile strain.

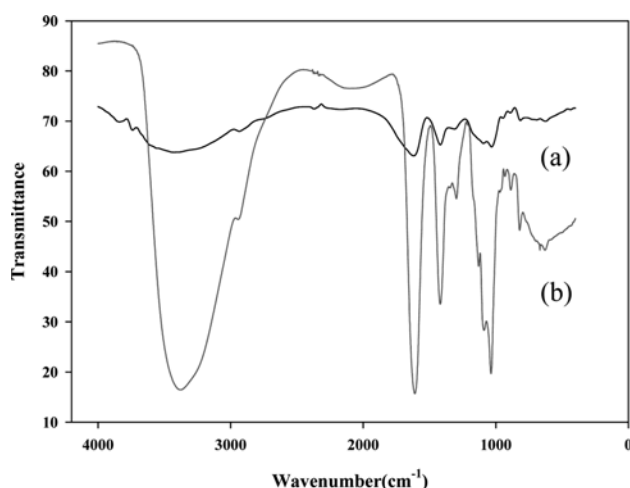


Figure 8. FTIR spectra of (a) sodium alginate powder; (b) ZA3.

타나는 것을 Figure 8에 나타내었다. 3440 cm⁻¹ 부근에서 수분 함유량이 분포되어 나타나는데 이것은 sodium alginate의

흡습성이 우수하기 때문에 나타나는 피크라고 보여 진다. FTIR 측정 결과, 순수한 sodium alginate powder와 zinc alginate 필름의 그래프 거동은 비슷하게 나타났다.

Zinc Alginate 필름과 Sodium Alginate Powder의 열적 특성. Figure 9는 sodium alginate 용액의 농도에 따른 zinc alginate 필름과 순수한 sodium alginate powder의 TGA 측정 결과를 나타내었다. 초기 열분해 온도 차이는 특성 차이보다 시료의 형태가 다르기 때문에 나타나는 것으로 분말 형태의 sodium alginate가 필름 형태의 입자보다 굵기 때문에 열분해가 더 높게 일어난 것이라고 생각된다. Zinc alginate 필름은 서로 비슷한 거동을 보이고 있으며 sodium alginate의 농도가 높을수록 열 중량 감소가 상대적으로 더 높은 온도에서 시작됨을 알 수 있었다. 고분자량 zinc alginate 필름은 저분자량의 zinc alginate 필름보다 높은 열분해 온도를 나타내었다. 이것은 아연이온에 의하여 알긴산 분자간에 가교 결합이 이루어지는데 sodium alginate의 농도와 cP값이 높을수록 가교 결합이 늘어나 열 안정성이 더 우수한 것이라 생각된다. 측정 온도 범위를 30~600 °C로 지정하였기 때문에 그래프 상에 남아 있는 잔류 물질은 분해 온도에 미치지 못한 무기물질인 아연이온이라고 보여 진다.

전자현미경을 이용한 Zinc Alginate 필름의 모폴로지 및 EDS 특성. Zinc alginate 필름 제조과정 중에 ZnCl₂ 용액에 sodium alginate를 고화시킴으로써 나타나는 필름의 표면 및 단면 형태를 살펴보기 위하여 sodium alginate의 농도 별로 제조된 zinc alginate 필름의 상태를 SEM을 사용하여 확인하였다. Figure 10은 zinc alginate 필름의 표면형태로 농도 별로 균일한 표면을 나타내고 있으며, zinc alginate 9 wt% 필름의 표면이 가장 균일한 형태를 보였다. Zinc alginate 필름의 단면 형태는 Figure 11에 나타내었다. 불균일한 단면을 가지고 있는 필름은 고화되는 과정에서 완전히 응고가 되지 않고 sodium alginate 용액이 젤화되어 건조가 진행됨에 따라

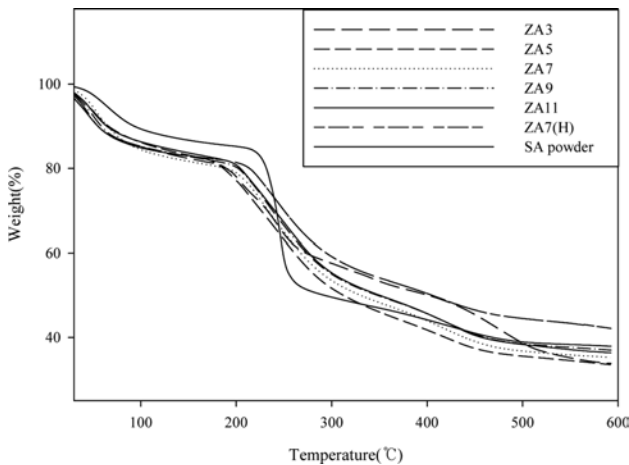


Figure 9. TGA thermograms of zinc alginate films.

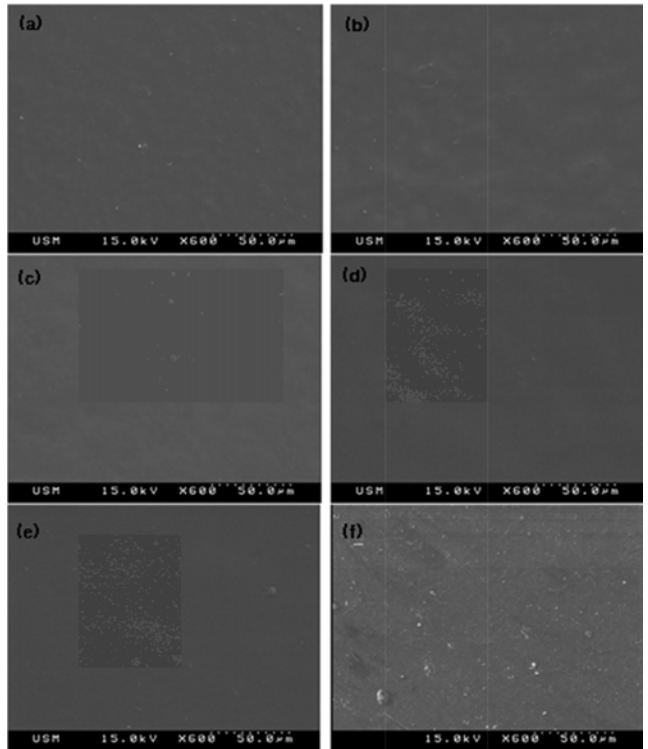


Figure 10. SEM photographs of zinc alginate films: (a) ZA3; (b) ZA5; (c) ZA7; (d) ZA9; (e) ZA11; (f) ZA7(H).

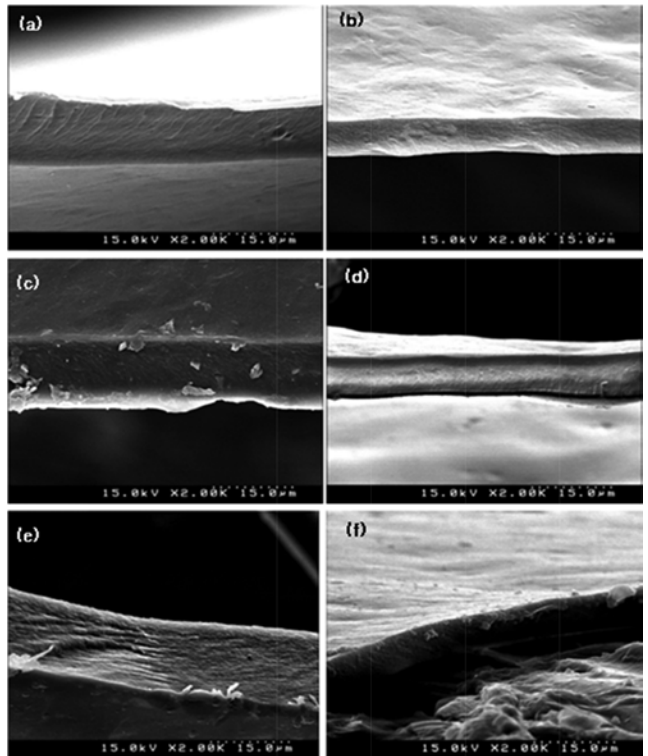


Figure 11. SEM photographs of cross-section of zinc alginate films: (a) ZA3; (b) ZA5; (c) ZA7; (d) ZA9; (e) ZA11; (f) ZA7(H).

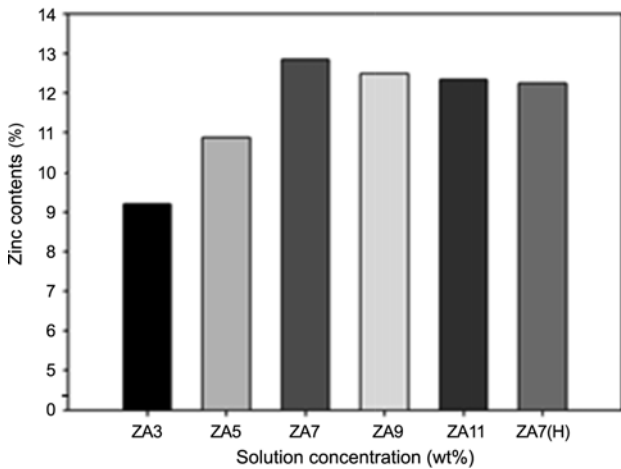


Figure 12. Zinc weight contents of zinc alginate films.

필름의 표면형태에 변화가 발생하였기 때문으로 추정된다. 단면의 외관상 형태로는 ZnCl₂ 수용액에 잘 고화되어 단단하고 거친 느낌의 필름 단면 형태를 확인하였다.

Zinc alginate 필름의 원소분석을 통하여 필름 내에 존재하는 아연의 weight 함량을 조사하였다. Figure 12는 zinc alginate 필름의 sodium alginate의 농도 별, zinc alginate 7(H) wt% 필름의 원소 분석 결과를 나타내었다. 저분자량의 경우, zinc alginate 7 wt%까지 아연이온의 함량이 증가하는 경향을 보였으며 그 이상의 농도에서는 점차적으로 감소하였다. Zinc alginate 7(H) wt% 필름의 경우, 아연이온의 함량이 zinc alginate 7 wt%와 비슷한 수치를 나타내었다.

아연이온 함량이 가장 높은 zinc alginate 7 wt% 필름의 EDS 결과를 Figure 13, Table 2에 나타내었다. 1 keV 부근에서 아연이온의 존재를 확인할 수 있었으며 8~9 keV 부근에서도 소량의 아연이온이 발견되었다. 이것은 필름 제조 과정 중에서 ZnCl₂ 수용액에 sodium alginate 용액이 고화되는 과

Table 2. SEM Image and EDS Spectra of ZA7

Element	Weight (%)	Atomic (%)
Zn/C K	37.27	35.3
Zn/O K	40.00	41.10
Zn K	12.56	3.28

The value of O containing H₂O is high.

정에서 나트륨이온이 아연이온으로 모두 치환되었다는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

결론

본 연구에서는 sodium alginate 용액을 ZnCl₂ 처리를 하여 항균성을 가지는 필름으로 제조하기 위하여 실험과 분석을 진행하였다. 제조된 필름의 항균도를 확인하고, FTIR, TGA, SEM, EDS, 접촉각 및 점도 측정, 필름 용해도 분석을 이용하여 필름의 특성을 고찰하였다. 그 결과 dope농도에 따른 sodium alginate에 zinc chloride 3 wt% 첨가한 zinc alginate 필름에서는 포도상구균과 폐렴간균 모두 99.9%의 항균도를 확인할 수 있었으며, zinc alginate 7 wt%에서 아연이온의 함량이 가장 높게 나타났고 zinc alginate 11 wt% 필름의 접촉각의 값이 16.2°로 항균성테스트, EDS 분석, 접촉각 측정결과를 통해 알 수 있었다. 또한 zinc alginate 11 wt%의 필름이 강도와 신도가 가장 높은 값을 보였으며, sodium alginate 5, 7 wt% 용액이 우수한 점도 값을 나타내어 필름을 제조하는데 적당한 농도이며, zinc alginate 7 wt% 필름의 표면형태는 비교적 매끄러운 형태를 보였다. 결과적으로 sodium alginate의 농도에 따른 zinc chloride 필름은 표면의 친수성이 증가하며, 항균성 및 기능성이 우수하여 의료용 및 기타 재료물질 등 다양한 분야에서 적용이 가능할 것으로 판단된다.

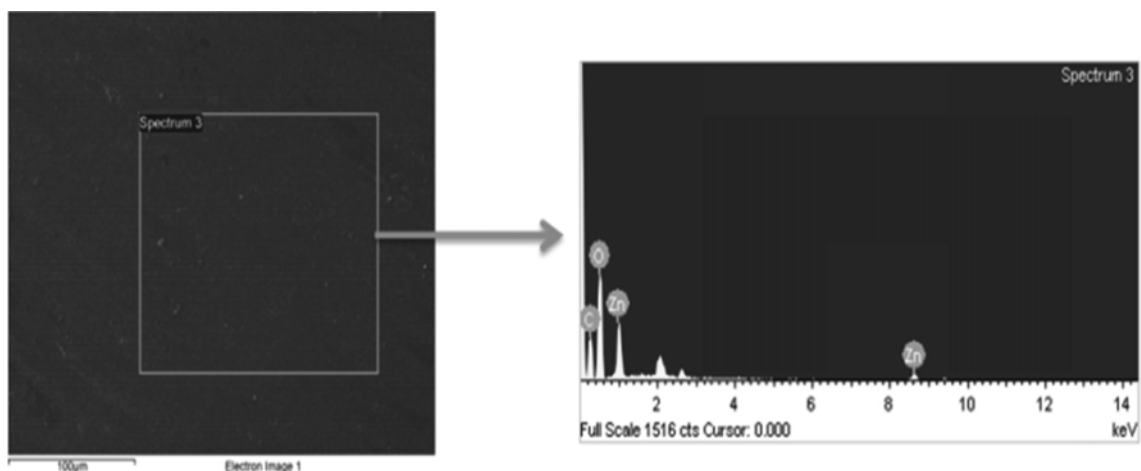


Figure 13. SEM image and EDS spectra of ZA7.

참고 문헌

1. H. S. Lee and J. H. Suh, *Korean J. Biotechnol. Bioen.*, **17**, 63 (2002).
2. S. H. Ha, J. W. Rhim, B. Y. Kim, and M. Y. Baik, *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, **50**, 111 (2007).
3. S. M. Han, C. W. Nam, and S. W. Ko, *J. Korean Fiber Soc.*, **37**, 365 (2000).
4. Y. Qin, H. Hu, and A. Luo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 4216 (2006).
5. Y. Qin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1641 (2004).
6. T. W. Son, M. G. Lee, and S. J. Han, *Text. Color. Finish.*, **23**, 391 (2011).
7. T. W. Son, J. H. Lee, M. K. Lee, and J. W. Cho, *Text. Color. Finish.*, **23**, 201 (2011).
8. J. W. Rhim and J. H. Kim, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **36**, 69 (2004).
9. L. W. Chan, Y. Jin, and P. W. S. Heng, *Int. J. Pharmaceut.*, **242**, 255 (2002).
10. M. Teresa and W. C. Dorota, *Fibers Text. East. Eur.*, **13**, 35 (2005).
11. J. W. Rhim, J. H. Kim, and D. H. Kim, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **35**, 217 (2003).
12. B. H. Lee, S. B. Lee, and W. G. Kim, *Fiber Technology and Industry*, **13**, 21 (2009).
13. A. Haug, B. Larsen, and O. Smidsrod, *Acta Chem.*, **21**, 691 (1967).
14. A. Haug and B. Larsen, *Acta Chem.*, **16**, 1908 (1962).
15. A. Penman and G. R. Sanderson, *Carbohydr. Res.*, **25**, 273 (1972).
16. H. Grasdalen, *Carbohydr. Res.*, **118**, 255 (1983).
17. B. Larsen, O. Smidsrod, T. Painter, and A. Haug, *Acta Chem.*, **24**, 726 (1970).
18. C. K. Kuo and P. X. Ma, *Biomaterials*, **22**, 511 (2001).
19. J. L. van Susante, P. Buma, G. J. van Osch, D. Versleyen, P. M. van der Kraan, W. B. van der Berg, and G. N. Homminga, *Acta Orthop.*, **66**, 549 (1995).
20. M. O. Yoon, S. C. Lee, J. W. Rhim, and J. M. Kim, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **33**, 747 (2004).
21. J. W. Rhim, *Lebensm. Wiss. Technol.*, **37**, 323 (2004).
22. T. Gilchrist and A. M. Martin, *Biomaterials*, **4**, 317 (1983).
23. F. Yokoyama, E. C. Achife, M. Matsuoka, Y. Shimamura, and K. Monobe, *Polymer*, **32**, 1916 (1991).
24. J. W. Rhim, J. H. Kim, and D. H. Kim, *J. Korean Food Sci. Technol.*, **35**, 271 (2003).
25. M. Zeng, Z. Fang, and C. Xu, *J. Membrane Sci.*, **230**, 175 (2004).
26. J. Jin, M. Song, and D. J. Hourston, *Biomacromolecules*, **5**, 162 (2000).