

Poly(3-hydroxybutyric acid)와 chitosan 블렌드 필름의 물성 및 결정 특성

구진경 · 김미라
경북대학교 식품영양학과

Mechanical and Crystallization Properties of the Blend Films of Poly(3-hydroxybutyric acid) with Chitosan

Jin-Kyung Gu and Meera Kim

Department of Food Science and Nutrition, Kyungpook National University

Abstract

Blend films of poly(3-hydroxybutyric acid)(PHB) with chitosan were prepared and their mechanical properties and crystallization were investigated. Mechanical properties of the blend films were measured by rheometer. Tensile strength and percent elongation of the films increased with the increase of chitosan ratio of the films. In the color of films, L and b values generally decreased with the increase of chitosan ratio but transparency of the films increased. The PHB/chitosan blend films showed the different X-ray diffractive peaks according to the blending ratio of PHB and chitosan. Relative crystallinity in the X-ray diffraction pattern of the films containing small amount of chitosan was higher than that of the films containing large amount of chitosan. It was observed that the particle sizes on the films with high ratio of PHB were large by the scanning electron microscope.

Key words: chitosan, crystallization, mechanical property, poly(3-hydroxybutyric acid)

서 론

플라스틱 산업은 내구성, 견고성, 경량성 등 플라스틱이 가지는 많은 장점들로 인하여 그 사용 분야가 계속 확장되어 전 세계의 플라스틱제품 생산량은 연간 1억 톤 이상(이기영과 조종수, 1990; 이동원, 2000; 신평균, 1997)이며 우리나라의 경우에도 2000년도 상반기 현재 194만 톤을 생산하고 있다(국동 플라스틱, 2000). 그러나 이들 플라스틱은 사용된 후 폐기되었을 때에 분해되지 않으므로 다량의 플라스틱 폐기물은 지구상에 계속 축적되어서 자연생태계의 파손, 매립지의 고갈 등 환경 문제를 야기하고 있다(손홍주 등, 1997; Xiao *et al.*, 2000). 플라스틱 폐기물의 관리 및 처리가 국제적인 과제로 등장하고 있으며, 이러한 문제의 해결방법 중의

하나로 환경오염을 줄이는 소재로서 사용 후 붕괴 또는 분해되어 자연의 순환사이클로 흡수되는 “생분해성 플라스틱”이라는 새로운 기능을 가진 고분자물질에 대한 사회적인 요구가 급속히 높아가고 있으며(Cyras *et al.*, 1999), 합성플라스틱을 대체할 수 있을 정도의 우수한 성질을 갖는 생분해성 플라스틱 개발에 대한 연구가 세계 각국에서 진행되고 있다(Olabarrieta *et al.*, 2001). 이에 두 물질의 블렌딩으로 생분해성 고분자의 경제적인 면과 물리 화학적 성질을 증진시키려는 연구들이 진행되어 왔다(Hale *et al.*, 2001). 블렌드 플라스틱은 고분자 재료의 용도 확대와 다양화라는 측면에서 매우 중요한 수단이며 두 가지 이상의 재료의 장점을 모두 갖는 새로운 재료를 개발할 수 있다(고석원과 조용우, 1997). 분해성 블렌드 플라스틱은 기존의 플라스틱을 대체할 수 있을 뿐만 아니라 폐기 후에도 분해되어 환경오염을 일으키지 않으며 분해시간을 제어할 수 있다(박선영과 박현진, 1998).

Poly(3-hydroxybutyric acid)[PHB]는 미생물이 만

Corresponding author: Meera Kim, Department of Food Science and Nutrition, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

Phone: 053-950-6233, Fax: 053-950-6229

들어 내는 생고분자(biopolymer) 물질로서 박테리아를 이용한 발효과정으로 얻을 수 있는 polyhydroxyalkanoate(PHA)족 중에서 제일 처음 알려진 천연 열가소성 polyester이다(Iordanskii *et al.*, 1999; Iriundo *et al.*, 1996; Pizzoli *et al.*, 1994). PHB는 D-3-hydroxybutyric acid가 1만개 이상 직선상으로 연결된 단일 중합체이며(이용현, 1991), 생분해성, 생접합성과 광학적 특성이 있고, 토양, 호수 강물, 바다 등의 자연환경에서 자연 분해된다(Dieter and Zuger, 1985; Ikejima *et al.*, 1999a; Kamaev *et al.*, 2001). PHB는 생분해성 주형 플라스틱과 같은 응용분야에 우수한 잠재력을 지니고 있지만 이들이 가진 딱딱하고 부러지기 쉬운 특성은 실제 PHB의 응용면에서 장애요인으로 작용한다(이용현, 1991). 더욱이 PHB는 hydroxyl기와 carboxyl기 이외의 다른 화학적 변형에 이용될 수 있는 기능기가 없어 사용에 제한이 되어 왔다. 따라서 이러한 PHB의 물성을 개선하기 위해서는 화학적 변형 외에, PHB와 유연성 고분자 또는 가소제를 블렌딩하는 방법을 생각할 수 있다(Ceccorulli *et al.*, 1993). 지금까지 PHB와 poly(ethylene oxide)[PEO], poly(vinyl acetate) [PVAc], poly(vinylidene fluoride)[PVdF], poly(vinyl phenol)[PVPh] 같은 합성 고분자들과의 블렌딩이 보고되었다(Cimmino *et al.*, 2000, Ikejima *et al.*, 1999a) 이들 블렌드 필름 중 PHB/PEO는 완전 생분해되었지만 PHB/PVAc와 PHB/PVdF 그리고 PHB/PVPh는 부분적으로 분해되었다고 보고되었는데 이는 비분해성 물질이 오히려 PHB의 분해성을 억제하기 때문이다. 이런 면에서 분해가 가능한 두 성분의 블렌딩이 생분해적인 측면에서 중요함을 알 수 있다.

천연 고분자는 미생물 또는 효소에 의해서 분해되는 것으로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 펙틴, 리그닌 및 저장 탄수화물인 전분 등 식물에서 유래하는 것과 새우, 게 등의 껍질에 포함된 chitin질을 기초로 한 동물 유래의 것들이 있다. Chitin은 지구상에서 셀룰로오스 다음으로 많이 존재하는 천연 고분자 재료의 하나이다(고석원과 조용우, 1997). Chitosan은 chitin의 탈아세틸화에 의하여 생산되는 탄수화물로서 2-amino-2-deoxy- β -D-glucan으로 불리어지는 잔기가 5,000개 이상 β -1,4 탄소결합을 하고 있는 다당류이며(Chatelet *et al.*, 2001; Sandford, 1989), 필름형성 능력은 합성 플라스틱과 비슷하고 제조된 필름은 식품산업에서 요구하는 생분해성과

낮은 산소투과도를 동시에 만족시킨다는 점에서 매우 큰 장점을 지니고 있다(Chatelet *et al.*, 2001; Lim *et al.*, 1999; Kam *et al.*, 1999). Chitosan 필름은 유연성, 산소차단성, 생분해성이 우수하므로 chitosan과 다른 고분자 재료와의 블렌드에 관한 연구가 진행되어 왔는데, 이를 통해 chitosan 필름의 기계적 성질이 보강되고 기존 고분자에 chitosan의 장점을 부여할 수도 있는 것으로 나타났다(Olabarrieta *et al.*, 2001; 고석원과 조용우, 1997). 따라서 본 연구에서는 PHB 필름의 물성 개선을 위해 chitosan을 첨가하여 블렌드 필름을 제조하고 이들의 물리적 특성 및 결정 특성을 살펴보았다.

재료 및 방법

실험재료

Poly((R)-3-hydroxybutyric acid)(Mw=400,000~700,000)는 Fluka(Buchs, Switzerland)에서 구입하였고, chitosan(viscosity 550 cp)은 Tae Hoon Bio Co.(Kyungpook, Korea)에서 공급받았으며, 가소제인 poly(ethylene glycol)[PEG] 400은 Aldrich(Wisconsin, USA)에서 구입하였고, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol(HFIP)은 Acros Organic(USA)에서 구입하였다.

필름의 제조

PHB/chitosan 필름은 Table 1의 조성으로 제조하였으며, PHB는 HFIP 45 mL에 넣고 30°C에서 용해시키고 chitosan은 acetic acid 용액 13.5 mL, 증류수 10 mL에 넣고 40°C에서 용해시킨 뒤 두 용액을 혼합하였다. 이때 가소제 PEG 400도 함께 첨가하고 2시간 교반하였다. 교반 후 기포를 없애기 위해 sonicator를 이용하여 초음파로 degasing하고 실온에서 30분 정도 방치한 후 이 용액을 teflon이 코팅된 판(21×30 cm) 위에 부어 casting한 후 25°C에서 2일간 건조시켜 5종류의 PHB/chitosan 필름을 제조하였다.

Table 1. Composition of PHB/chitosan-PEG films

Type of Film	PHB (g)	Chitosan (g)	PEG (mL)
PHB-P	1.50	0	0.15
PHB(H)-P	1.20	0.30	0.15
PHB(M)-P	0.75	0.75	0.15
PHB(L)-P	0.30	1.20	0.15
Chitosan-P	0	1.50	0.15

필름의 두께 측정

제조된 PHB/chitosan 필름의 두께는 micrometer (Peacock, Mfg. Co. LTD., Ozaki, Japan)를 이용하여 필름의 8군데 다른 지점에서의 두께를 측정하여 평균값을 구하였다.

필름의 기계적 물성 측정

제조한 필름을 50% 상대습도에서 40시간동안 유지시킨 후 1×2 cm로 잘라 인장강도(tensile strength)와 신장율(percent elongation)을 Rheometer (Compac-100, Sun Scientific Co., Japan)를 이용하여 측정하였다. 이 때 load cell은 10 kg, speed는 100 mm/min의 조건으로 10번 반복하여 측정하였다.

필름의 색도 측정

제조된 PHB/chitosan 필름의 색도는 색차계 (Whiteness Checker RF-1, Nippon Denshoku Kogyo Co., Japan)를 이용하여 Hunter color system 인 L, a, b 값으로 측정하였다. 이때 사용한 표준백판(standard white plate)은 L값이 92.5, a값이 0.7, b값이 3.0이었다.

필름의 투명도 측정

제조된 필름을 quartz cell에 부착시키고, spectrophotometer(Beckman DU Series 600 Instruments, INC., USA) 이용하여 400~800 nm의 파장영역에서 빛을 통과시키며 흡광도를 측정하였다.

X-ray 회절도 측정

X-ray 회절도는 X-선 회절기(Philips, X'pert PW3710, Netherland)를 이용하여 scanning speed: 2.4 2θ/min, voltage: 30 kv, angle: 5-35°로 회절시켜 분석하였다.

필름의 표면상태 분석

제조된 필름의 표면상태를 확인하기 위하여 주사 전자현미경(Scanning electron microscope, Hitachi S-4200, Japan)을 이용하여 500배 확대비율로 관찰하였다.

통계적 처리

실험에서 얻은 결과들은 SAS program(version 6.12)을 사용하여 통계분석 하였다(SAS Institute Inc., 2000).

결과 및 고찰

필름의 두께 및 형태

PHB와 chitosan으로 제조된 필름의 두께측정 결과는 Table 2와 같다. 필름의 두께는 필름간에 큰 차이를 나타내지는 않았지만 PHB만으로 제조된 필름은 다른 필름들에 비해 다소 두껍고 뻣뻣한 느낌이 강했다. PHB 필름은 필름을 겹쳐서 구부려보았을 때 부러지는 성질을 보였으나 chitosan이 첨가된 필름은 구부리더라도 부러지는 현상은 나타나지 않아 chitosan 첨가로 인해 PHB 필름의 부러짐성이 개선되었음을 확인할 수 있었다. 또한 chitosan을 첨가함으로써 필름의 표면이 더욱 매끈해진 것을 육안으로도 볼 수 있었다.

필름의 기계적 특성

PHB와 chitosan으로 제조한 생분해성 필름의 기계적 성질을 Table 3에 나타내었다. 인장강도는 필름을 끊어지게 하는데 요구되는 단위 면적당 힘을 의미하는데, Table 3에서 볼 수 있듯이 PHB 필름의 인장강도보다 chitosan이 첨가된 필름의 인장강도가 높아 chitosan이 PHB필름의 강도를 증가시킨 것으로 나타났다. 또한 인장강도의 증가율은 PHB

Table 2. Thickness of PHB/chitosan-PEG films

Type of film	Thickness (mm)
PHB-P	0.15 ± 0.006 ^a
PHB(H)-P	0.10 ± 0.004 ^b
PHB(M)-P	0.10 ± 0.004 ^b
PHB(L)-P	0.09 ± 0.003 ^b
Chitosan-P	0.09 ± 0.003 ^b

Means ± SEM.

Each value mean for eighty replicates.

^{a,b}Means with different superscript within the same column are significantly different(p < 0.05).

Table 3. Mechanical properties of PHB/chitosan-PEG films

Type of film	Tensile strength (MPa)	Percent elongation (%)
PHB-P	6.57 ± 0.03 ^d	105.36 ± 0.24 ^b
PHB(H)-P	6.96 ± 0.03 ^d	105.83 ± 0.52 ^b
PHB(M)-P	11.76 ± 0.07 ^c	106.00 ± 1.18 ^b
PHB(L)-P	20.68 ± 0.07 ^b	110.36 ± 1.25 ^a
Chitosan-P	33.22 ± 0.12 ^a	110.21 ± 1.51 ^a

Means ± SEM.

Each value mean for ten replicates.

^{a,d}Means with different superscript within the same column are significantly different(p < 0.05).

에 첨가된 chitosan의 비율이 높을수록 증가되어 PHB(H)-P, PHB(M)-P, PHB(L)-P 필름은 PHB-P 필름에 비해 인장강도가 106%, 179%, 315% 씩 증가하였다. Chitosan은 side chains에 많은 amine기를 가지고 있어 이들이 다른 분자와의 hydrogen bonds 형성에 참여하는 것이 보고되었는데(Ikejima *et al.*, 1999b; Musale *et al.*, 1999), 이렇게 PHB/chitosan 블렌드 필름의 인장강도가 증가한 것에도 PHB와 chitosan사이에 형성된 hydrogen bonds가 어느 정도 기여했을 것으로 생각되었다. 또한 신장율은 필름이 완전히 끊어지는 순간 늘어난 필름길이의 원길이에 대한 비율로서, PHB 필름의 신장율도 chitosan을 첨가함으로써 증가되었으며 chitosan의 첨가 비율이 증가할수록 신장율도 증가하는 경향을 보였다. 특히 PHB(L)-P와 Chitosan-P 필름은 다른 필름들에 의해 신장율이 유의적으로 높게 나타났다. PHB는 본래 딱딱하고 부서지기 쉬운 단점을 가지고 있는데 chitosan의 첨가에 의해 이러한 성질이 개선되고 인장강도와 신장율이 증가되어 필름의 물성이 개선된 것으로 나타났다. Chitosan 필름은 chitosan 분자량과 블렌딩 비율에 따라 다른 인장강도 값을 보이는데(류정옥 등, 1999), 이와 같이 블렌딩 비율에 따라 필름의 물성에 차이가 나타나는 것은 chitosan과 PHB의 분자량 및 결합력의 차이 때문이라고 할 수 있다.

필름의 색도

제조된 PHB/chitosan 필름의 L, a, b값은 Table 4와 같다. 명도를 나타내는 L값(lightness)은 전체적으로 필름에 PHB의 함량이 많을 때 증가하였고, 특히 블렌드 필름 중 PHB(M)-P에서 가장 높게 나타났다. a값(redness)은 순수한 chitosan 필름(Chitosan-P)에서 가장 높게 나타났고, chitosan의 함량이 많은 필름(PHB(M)-P, PHB(L)-P)이 chitosan 함량이 적은

Table 4. Color properties of PHB/chitosan-PEG films

Type of film	L	a	b
PHB-P	45.16 ± 1.30 ^b	-0.38 ± 0.18 ^b	0.56 ± 0.18 ^a
PHB(H)-P	40.04 ± 0.70 ^c	-0.44 ± 0.50 ^b	-0.28 ± 0.15 ^b
PHB(M)-P	46.52 ± 0.28 ^a	0.38 ± 0.11 ^a	-0.20 ± 0.07 ^b
PHB(L)-P	31.38 ± 0.62 ^d	0.36 ± 0.13 ^a	-0.34 ± 0.11 ^b
Chitosan-P	16.68 ± 0.82 ^e	0.66 ± 0.21 ^a	-1.02 ± 0.63 ^c

Means ± SEM.

Each value mean for ten replicates.

**Means with different superscript within the same column are significantly different(p < 0.05).

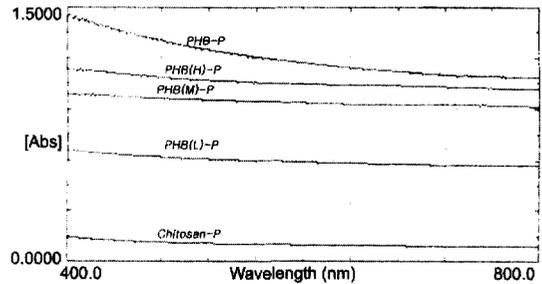


Fig. 1. Absorption spectra of PHB/chitosan-PEG films measured by spectrophotometer.

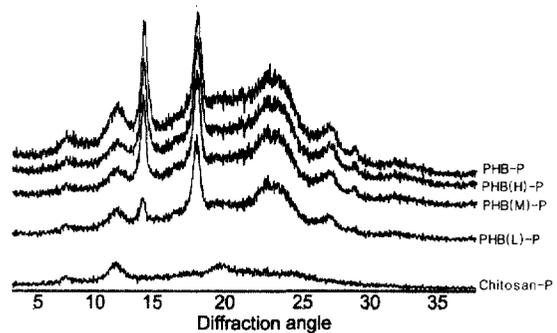


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PHB/chitosan-PEG films.

필름(PHB-P, PHB(H)-P)보다 높게 나타났다. b값(yellowness)은 PHB-P 필름의 경우 가장 높은 값을 보였으며 PHB의 함량이 많아질수록 b값이 증가하는 경향을 나타내었다.

필름의 투명도

제조한 필름의 투명도를 측정된 결과는 Fig. 1에 나타나 있다. 필름의 투명도는 식품 표면의 코팅이나 식품포장재로 필름이 사용될 때 특히 중요하며, 흡광도의 값이 크다는 것은 필름에서 빛을 많이 흡수하여 결국 필름의 투명 정도가 낮아지는 것을 의미한다. 필름의 투명도는 파장에 따라 큰 차이는 없었지만 400 nm에서 최대 흡광도를 나타내었고 블렌드 필름간에는 chitosan 함량이 증가할수록 흡광도가 낮아 투명성이 증가되었음을 알 수 있었다.

필름의 X-ray 회절도 분석

제조된 필름의 결정성을 확인하기 위하여 X-ray 회절도를 측정하였다. PHB/chitosan 블렌드 필름에서 이들의 구성 성분비에 따라 회절의 각도가 다른 것을 볼 수 있었다(Fig. 2). PHB 필름은 13.5°와

17.5° 그리고 22° 주위에서 회절이 일어나는 것이 관찰되었는데, chitosan이 첨가됨으로써 순수 PHB 필름에서 나타난 회절이 점점 약해지고 12°와 18°에서 새로운 회절 피크가 나타나는 것을 볼 수 있었다. 이것은 PHB의 결정요소가 chitosan의 회절에 중복되기 때문으로 다른 연구에서도 이와 유사한 현상이 관찰되었다(Ikejima *et al.*, 1999b; Pizzoli *et al.*, 1994). 한편 PHB/chitosan 필름의 상대결정화도를 계산한 결과 순수 PHB 필름은 상대결정화도가

높았지만 첨가된 chitosan의 비율이 증가할수록 상대 결정화도가 낮아지는 것으로 나타났다(Table 5). 이것은 chitosan의 결정화도가 낮기 때문으로 chitosan이 첨가되어 필름의 결정성 영역이 감소됨으로써 상대결정화도가 낮아진 결과로 볼 수 있다.

필름의 표면상태 분석

주사 전자 현미경으로 관찰된 PHB/chitosan 필름의 표면상태는 Fig. 3에 나타나 있다. Chitosan

Table 5. Relative crystallinity of PHB/chitosan-PEG films

Property	Type of film				
	PHB-P	PHB(H)-P	PHB(M)-P	PHB(L)-P	Chitosan-P
Crystallinity(%) {Ac ¹⁾ /(Ac+Aa ²⁾ }	46.16	41.02	33.40	32.36	23.00

¹⁾Ac: crystallinity area

²⁾Aa: amorphous area

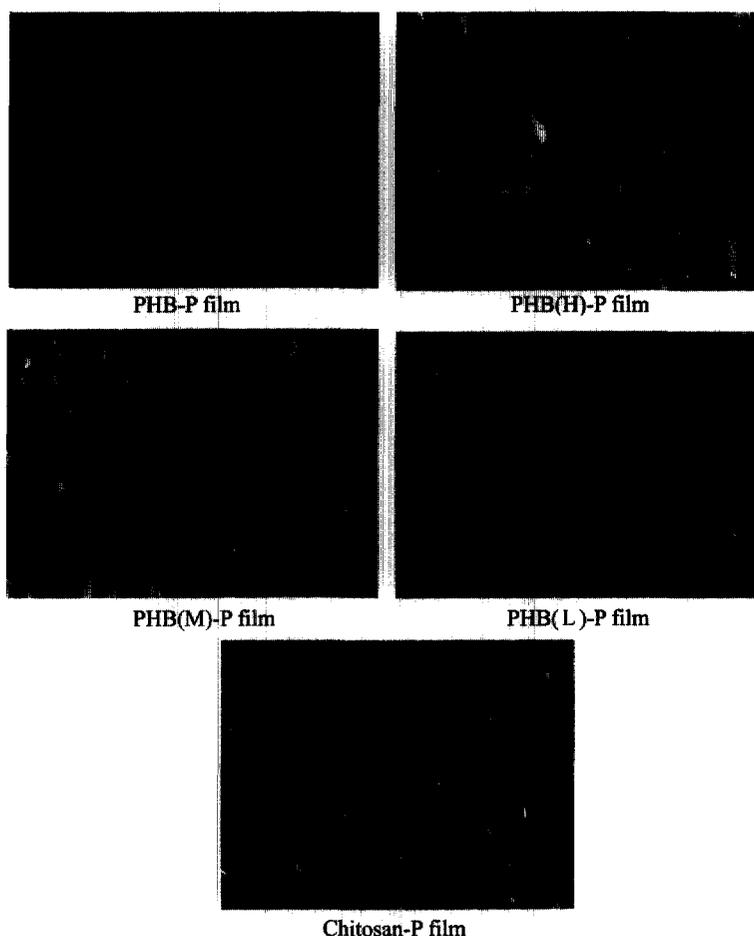


Fig. 3. Scanning electron micrographs (×500) of PHB/chitosan films.

필름의 경우 표면에 입자가 관찰되지 않는 반면, PHB와 블렌딩하였을 때는 PHB의 비율이 높아질수록 입자의 크기가 증가함을 볼 수 있었다. 입자의 크기는 물질의 상용성과 관계가 있는데 PHB의 비율이 증가할수록 입자의 크기가 커지는 것은 이들 사이에 계면장력이 증가함으로써 상용성이 저하되는 것을 나타낸다. Chitosan의 함량이 높은 PHB(L)-P film은 입자의 크기가 작고 필름의 표면이 비교적 균일하게 나타나 PHB(H)-P film보다 두 물질의 상용성이 더 높은 것으로 보여졌다. PHB의 비율이 높은 필름은 손으로 만졌을 때 필름이 거친 것을 느낄 수 있었는데, 이러한 큰 입자들로 인해 필름의 상용성이 저하되고 표면이 거칠어졌을 것으로 사료되었다.

요 약

PHB와 chitosan을 혼합하여 필름을 제조한 뒤 필름의 물성 및 결정 특성을 측정된 결과 PHB의 딱딱하고 부러지기 쉬운 성질이 chitosan의 첨가에 의해 개선되고 인장강도와 신장율이 증가된 것으로 나타났다. 또한 PHB와 chitosan으로 제조된 필름의 색도 측정에서 L값과 b값은 chitosan 함량이 높을수록 낮아졌으며 필름의 투명도는 chitosan 함량이 증가할수록 높아졌다. 필름의 X-ray 회절도 측정 결과 블렌드 필름의 성분비에 따라 회절의 각도가 다른 것을 알 수 있었으며, 상대결정화도는 chitosan의 비율이 높을수록 감소하였다. 필름의 표면상태는 chitosan 필름의 경우 입자성을 띄지 않았고 PHB의 함량이 증가할수록 입자성이 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 과학재단 목적기초연구(과제번호: 2000-0-220-003-3)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 고석원, 조용우. 1997. 키틴(또는 chitosan) 블렌드와 그 응용. *고분자과학기술* 8(5): 538-545
- 극동 플라스틱 간담회. 2000. 1999년도 플라스틱 산업동향, <http://www.koreaplastic.or.kr>
- 류정옥, 이홍열, 오세영. 1999. Chitosan과 알긴을 이용한 블렌드 필름의 제조와 분해. *한국식품영양과학회지* 28(2): 417-422
- 박선영, 박현진. 1998. κ -카라기난과 chitosan 혼합 필름의 물성. *한국식품과학회지* 30(4): 363-371
- 신평균. 1997. 생분해성 고분자의 분해성 측정 및 평가방법 표준화 동향. *생물과산업* 10: 27-33
- 손홍주, 김희구, 김전기, 이상준. 1997. Pot-Test에 의한 Poly- β -hydroxybutyrate의 생분해성 평가. *한국환경과학회지* 6(4): 379-384
- 이기영, 조종수. 1990. 생분해성 고분자. 전남대학교 출판부, 광주, 대한민국
- 이동원. 2000. 포장폐기물 규제 현황 및 개선방향. 월간포장, <http://www.packnet.co.kr>
- 이용현. 1991. 생분해성 고분자의 연구개발 동향. *고분자과학과 기술* 2(5): 319-331
- Ceccorulli, G., M. Pizzoli and S. Matiatella. 1993. Effect of low molecular weight plasticizer on the thermal and viscoelastic properties of miscible blends of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with cellulose acetate butyrate. *Macromolecules* 26: 6722-6726
- Chatelet, C., O. Damour and A. Damard. 2001. Influence of the degree of acetylation on some biological properties of chitosan films. *Biomaterials* 22: 261-268
- Cimmino, S., P. Iodice, C. Silvestre and F. E. Karasz. 2000. Atactic poly(methyl methacrylate) blend with poly(3-D(-)-hydroxybutyrate): miscibility and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 75: 746-753
- Cyras, V. P., N. G. Fernandez and A. Vazquez. 1999. Biodegradable films from PHB-8HV copolymers and polyalcohols blends: crystallinity, dynamic mechanical analysis and tensile properties. Society Chemical Industry, *Polym. Int.* 48: 705-712
- Dieter, S. and M. F. Zuger. 1985. On the preparation of methyl and ethyl (R)-(-)-3-hydroxy-valerate by depolymerization of a mixed PHB/PHV biopolymer. *Tetrahedron letters* 25(26): 2747-2750
- Hale, W. R., K. K. Dohrer, M. R. Tant and I. D. Sand. 2001. A diffusion model for water vapor transmission through microporous polyethylene/CaCO₃ films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 187-188: 483-491
- Ikejima, T., N. Yoshie and Y. Inoue. 1999a. Influence of tacticity and molecular weight of poly(vinyl alcohol) on crystallization and biodegradation of poly(3-hydroxybutyric acid)/poly(vinyl alcohol) blend films. *Polym. Degrad. Stab.* 66: 263-270
- Ikejima, T., K. Yagi and Y. Inoue. 1999b. Thermal properties and crystallization behavior of poly(3-hydroxybutyric acid) in blends with chitin and chitosan. *Macromol. Chem. Phys.* 200: 413-421
- Iordanskii, A. L., P. P. Kamaev and G. E. Zaikov. 1999. Immobilization influence on the water sorption and diffusion in poly(3-hydroxybutyrate). *J. Appl. Polym. Sci.* 73: 981-985
- Iriondo, P., J. J. Iruin and M. J. Fernandez-Berridi. 1996. Association equilibria and miscibility prediction in blends

- of poly(vinylphenol) with poly(hydroxybutyrate) and related homo- and copolymers: an FT-IR study. *Macromolecules* **29**: 5605-5610
- Kam, H. M., E. Khor and L. Y. Lim. 1999. Storage of partially deacetylated chitosan films. *J. Biomed. Mater Res(Appl. Biomater)*. **48**: 881-888
- Kamaev, P. P., I. I. Aliev, A. L. Iordanskii and A. M. Wasserman. 2001. Molecular dynamics of the spin probes in dry and wet poly(3-hydroxybutyrate) films with different morphology. *Polymer* **42**: 515-520
- Lim, L. Y., E. Khor and C. E. Ling. 1999. Effects of dry heat and saturated steam on the physical properties of chitosan. *J. Biomed. Mater Res(Appl. Biomater)*. **48**: 111-116
- Musale, D. A., A. Kumar and G. Pleizier. 1999. Formation and characterization of poly(acrylonitrile)/chitosan composite ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **154**: 163-173
- Olabarrieta, I., D. Forsstrom, U. W. Gedde and M. S. Hedenqvist. 2001. Transport properties of chitosan and whey blended with poly(ϵ -caprolactone) assessed by standard permeability measurements and microcalorimetry. *Polymer* **42**: 4401-4408
- Pizzoli, M., M. Scandola and G. Ceccorulli. 1994. Crystallization kinetics and morphology of Poly(3-hydroxybutyrate)/Cellulose ester blends. *Macromolecules* **27**: 4755-4761
- Sandford, P. A. 1989. Chitosan: commercial uses and potential applications in chitin and chitosan: sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications. Skjak, B., T. Anthonsen and D. Sandford(ed.). Elsevier Applied Science, New York., USA.
- SAS Institute Inc., 2000. Statistical analysis system. User's guide, version 6.12. SAS Institute Inc., Cary, NC., USA.
- Xiao, C., S. Gao, H. Wang and L. Zhang. 2000. Blend films from chitosan and konjac glucomannan solutions. *J. Appl. Polym. Sci.* **76**: 509-515