보안과제( ), 일반과제(■) 과제번호 2011-A008-0800

발 간 등 록 번 호
11-1541000-001706-01

초고압 전이 동결기술에 의한 기공크기제어 및 나노기공소재 개발

(Development of pore size control system through high pressure shift freezing process for the nano-porous materials)

건국대학교

농 림 수 산 식 품 부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “초고압 전이 동결기술에 의한 기공크기제어 및 나노기공소재 개발” 과제의 보고서로 제출합니다.

2012 년 11 월 20 일

주관연구기관명 : 건국대학교
주관연구책임자 : 최미정
연 구 원 : 백지유
연 구 원 : 김선희
연 구 원 : 김지선

요 약 문

Ⅰ. 제 목: 초고압 전이 동결기술에 의한 기공크기제어 및 나노기공소재 개발

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

본 과제는 식품소재 hydrocolloid의 초고압 동결기술을 활용한 다공성 소재를 개발하는데 최종 목표가 있다. 그 이유는 나노 기공 기술은 무기물로 구성되어 있는 한계가 있는데 식품용 소재 hydrogel을 활용하여 나노 기공 소재를 만들어 나노센서, 조직공학에서 피부재생 소재 등에 활용할 수 있다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

식품용 hydrocolloid 소재를 gelatin, κ-carrageenan을 선택하여, 초고압 전이 동결 조건에 따라 초고속 동결과정을 유도한 뒤 감압건조하여 기공의 크기를 조절, 초미세 기공이 있는 담체를 제작한다. 초미세 담체를 제작한 뒤 hardness, 입자크기 측정, 수분흡습 정도 등의 이화학적 특성에 대해 분석한다.

Ⅳ. 연구개발결과

Gelatin의 농도가 높을수록, 동결온도가 낮을수록 기공의 크기가 감소하는 것을 알 수 있었다. 하지만 농도가 고농도이면 유리상태를 형성하여, κ-carrageenan을 첨가한 시료의 경우 입자의 평균 기공의 크기가 5 μm로 미세한 기공을 균일하게 형성할 수 있었다. 초고압 전이 과정을 유도하여 그 크기 조절을 분석한 결과, 압력은 임계 압력이 존재하여 pressure assisted freezing이 되기 전의 압력과 온도에서 실시해 주면 입자의 크기가 작은 담체를 형성할 수 있었다. 한편 이온 첨가가 carrageenan과의 gel 형성 network 구조에 영향을 미쳐 동일한 동결과정에서도 기공의 크기가 달라지는 것을 관찰할 수 있었는데, Na, Ca의 이온 첨가가 미세한 기공을 형성하는데 큰 역할을 하였다. 기공의 크기가 작을수록 미세 기공 담체의 hardness가 매우 단단하며, 비표면적이 상대적으로 넓은 것을 알 수 있었다. 하지만 상대습도에 따른 수분활성도를 통한 수분흡습 실험에서는 별다른 차이를 나타나지 않았다.

Ⅴ. 연구성과 및 성과활용 계획

연구성과로는 국내 논문 SCIE급에 해당하는 축산식품학회지에 논문 1편을 투고예정 중에 있으며, 국외 논문으로는 Journal of Food Engineering에 투고할 예정이다. 특허는 초고압 전이 동결기술과 관련하여 gelatin/carrageenan에 염 첨가 최적 formulation에 대해 특허 출원 1건을 할 예정이다. 초고압 전이 동결기술을 활용해 미세 기공 담체를 제조하여 조직공학의 피부재생용 소재, 화장품에서 활용하는 피부용 팩, 센서에 들어가는 reactor로 활용할 수 있다.

SUMMARY

The purpose of this research project was to carry out the establishment of the optimal operating condition of high pressure shift freezing process in order to manufacture the nano-porous matrix with various hydrocolloid by controlling the pore size. The physico-chemical properties of nano-porous matrix was analyzed to measure the hardness, water adsorption at the different relative humidity, and the pore size to predict the specific area. The pore-size became smaller as increasing concentration of gelatin solute and as decreasing the freezing temperature at atmospheric pressure freezing process. However, when the pressure was applied into freezing process, the pore size was relatively larger as compared to the control one. The size of gelatin mixed with κ-carrageenan became smaller as compared to high concentration of gelatin matrix. For the study on effect of salt addition in this matrix on the pore size, Na and Ca ion influence on the formation of small ice crystal size as compared to K or Mg ions. For the comparison of G' or G", the samples with Na or Ca ion presented the higher value. The hardness was increased as increasing concentration of gelatin after freeze-drying, entirely. Regarding pore size on the hardness, when the pore size was smaller, the hardness became harder. However, there is no significant difference the water absorption depending on the different pore sized matrix. From our results, the gelatin mixed with κ-carrageenan matrix can form 5 μm diameter of mean size under high pressure shift freezing process.

CONTENTS

Chapter I. Introduction of Research Project----------7

1. Objectives of Research----------7
2. Contents and Scope of Research----------10
3. Final Purpose and Main Research Contents----------11

Chapter II. National and International Research Status----------12

Chapter III. Methods and Results of Research Performance----------15

1. Theoretical and Experimental Research Background----------15
2. Experimental Approach----------16
3. Research Contents----------18
4. Research Results----------20
5. Conclusions and Discussion----------51

Chapter IV. Attainment and Contributions----------52
1. Annual Research Goal----------52
2. Evaluation----------52
3. Attainment----------52
4. Contribution on Related Industry----------53

Chapter V. Application and Output from Research Performance----------54
1. Output from Research----------54
2. Application of Research Performance----------54

Chapter VI. References----------56

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요----------7
제 1 절 연구 목적----------7
제 2 절 연구 개발 내용 및 범위----------10
제 3 절 연구 개발 최종 목표 및 주요 내용----------11

제 2 장 국내외 기술개발 현황----------12

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과----------15
제 1 절 이론적·실험적 배경 및 접근방법----------15
제 2 절 실험적 접근방법----------16
제 3 절 연구내용----------18
제 4 절 연구결과----------20
제 5 절 결론 및 고찰----------51

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도----------52
제 1 절 연도별 연구목표----------52
제 2 절 평가착안점----------52
제 3 절 연구개발목표의 달성도----------52
제 4 절 관련분야에의 기술발전 기여도----------53

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획----------54
제 1 절 연구개발 성과----------54
제 2 절 성과할용 계획----------54

제 6 장 참고문헌----------56

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구 목적

1. 연구개발의 목적

본 연구는 식품산업 분야에서 적용시킬 목적으로 나노기공 소재 공정기술 개발을 통해 기존의 전자공학, 의약품 공학에 만 국한된 나노기공 기술을 식품과학 분야에서 활용할 수 있도록 하는데 그 장기적인 목적이 있다. 그 응용 분야를 구체적으로 제안하자면, 식품 안전성 검증 nanosensor용 소재, 식품 항균포장재 소재, 식품 독성물질 흡착용 나노기공 등등 응용 목적에 따라 기능성 물질을 코팅 및 나노 기공의 특성을 활용하고자 하는데 소재로 제공하고자 한다.

2. 연구개발의 필요성

가. 나노과학 연구의 필요성

(1) 국가 과학 경쟁력인 나노 기술

○ 최근 10년 동안 나노기술(nanotechnology, NT)의 발전은 전폭적인 국가적인 지원과 함께 화학공학, 생명공학, 재료공학 등 다양한 분야에서 핵심 기술로 발전되어 왔고, 그에 부흥하는 비약적인 발전이 이루어져 왔다. 간단히 NT 기술의 의미를 살펴보면, 재료 및 기술 등의 크기 범주가 10억분의 1 수준의 단위에서 어떤 고유 지니고 있던 특성과 다른 새로운 물리적·화학적 현상 및 특성을 연구하는 기술의 모든 것을 의미한다.

○ 이러한 부흥에 힘입어 NT 기술의 활성화하고 연구개발투자의 확대를 유도, 그에 따른 우수 나노기술인력의 공급 및 세계 과학 경쟁력을 도모하고자, 정부차원에서 2002년, “나노기술개발촉진법”이 제정, 국가핵심산업으로 육성하고 있다.

○ 지난 2009년 국가 R&D 예산의 2.25%(2,458 억 원)에 그쳤던 나노 R&D 예산이 오는 2020년에는 4%(8,000억 원) 수준으로 확대시켜, 2011년부터 (제3기 계획) 30개 핵심 기술 개발 과제사업이 본격 추진된다. 1, 2기 나노기술 종합발전계획이 주로 인프라 구축, 원천기술 R&D에 초점이 맞춰져 있다면, 3기부터는 실제 나노기술 상용화와 기술 확보에 집중한다고 발표하였다. 이를 근간으로 2020년은 현재 4위 수준인 나노기술 경쟁력은 3위로 상승하고 기술 수준도 선진국의 75% 수준에서 90% 수준까지 근접할 것으로 전망했다.

(2) 나노 소재의 지속적인 발전과 그에 따른 산업화 증대

○ 나노입자, 나노소자의 개발은 전자공학, 환경공학, 생명공학 등 매우 다양한 분야에서 추구하는 목적에 따라 집약적으로 개발되어 왔다. 간단히 살펴보면, 고분자 복합재료의 나노 소재화를 통한 전기전도성 증대 (전자공학), 형상기억 고분자 나노 복합소재 (재료공학), 생분

해성 고분자 물질을 이용한 양물전달 시스템 개발(생명공학) 등이 있다.

○ 이렇게 다양한 나노소재의 개발과 함께 중요한 점은 나노소재의 산업화라 할 수 있다. 나노소재의 산업화의 접근 방법은 두 가지로 이야기 할 수 있는데, 나노소재가 가지는 혁신적인 개선된 물성이나 새로운 물질을 산업화 하는 방향이며, 다른 하나는 산업적 요구에 따라 그에 맞는 나노소재를 개발하는 방향이다.

○ 나노소재의 산업화 전개 동향을 살펴보면, 1) 나노소재의 양산제조, 2) 나노소재 하이브리드화, 3) 나노기술 기반 에너지 발생 및 저장, 4) 환경 산업용 나노소재/시스템 개발로 나눌 수 있다. 이 가운데 나노소재의 양산제조에서 “나노기공 (Nano-Pore)” 소재 개발은 최근 환경, 국방소재, 고기능센서 개발 산업 등에서 활용되고 있다.

(3) 나노 기공 소재 물질 (Nano-porous materials)

○ 나노 크기가 지니는 여러 특성 가운데 가장 중요한 것은 크기의 초미세화를 통한 넓은 표면적을 말할 수 있다. “나노 기공 물질”이라 함은 나노수준의 크기의 기공과 기공률(porosity)이 0.2-0.95의 기공도를 갖는 분말, 박막 및 벌크 형태의 다공성 물질을 의미한다. 엄밀히 말하면, IUPAC 기준에 따라 기공의 크기가 2 nm 이하를 미세기공, 2-50 nm의 범위를 메조기공, 그리고 50 nm 이상을 거대기공으로 구분하고 있다. 일반적으로 나노기공물질은 기공크기가 0.4-100 nm 범위에 있는 다공성 물질을 통칭한다.

○ 나노기공 물질은 기공이 갖고 있는 흡착 및 분리기능을 이용하여 다양한 산업분야에 이용되어지고 있다. 최근 환경과 관련하여 원하는 물질의 분리 및 제거를 위한 선택적 흡착 및 분리를 위한 zeolite가 그 예이다. 더 나아가서 에너지 절약, 에너지변환소재, 화학적/전기화학적 활성소재, 정보전자용 소재 등에 핵심기술로 중요하게 인식되고 있다.

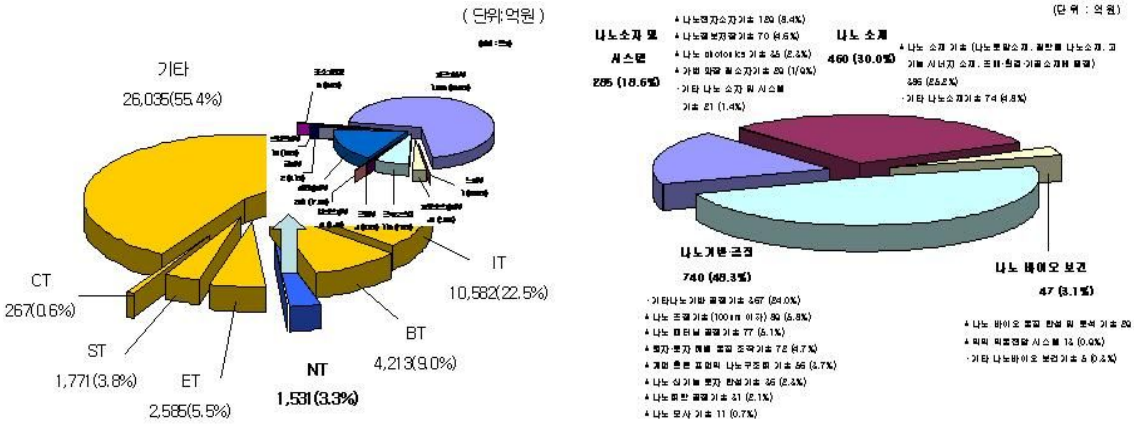


Fig. 1. 2002년도 연구 분야별 지원규모(left)와 세부기술별 연구개발 추진 현황(KISTEP 조분평 자료).

나. 기존 연구의 한계성

○ **나노 기공 기술 재료의 한계**: 분야의 기존의 나노 기공 소재의 재료의 주류는 무기물로 상대적으로 유기물을 이용한 나노기공 물질 제조 공정에 관한 연구는 조직공학 분야 외엔 제한적으로 연구되어 지고 있다.

○ **나노 기공 기술의 응용분야의 한계**: 이러한 소재의 제한성으로 고부가가치 식품 분야 연구에서 나노기공 소재를 응용하기에는 소재의 물리·화학적 성격 면에서 한계가 있고, 또한, 경제적인 측면에서도 비싼 공정과정으로 농수산 식품으로의 응용은 제한적이다.

○ **고가의 나노기공 제조 기술**: 나노기공 기술개발을 위한 제조공정 방법을 살펴보면 그에 활용되는 장비가 매우 중요한 역할을 하며, 대부분은 고가의 장비에 의존한 기술이 주류를 이루고 있다. 일부, 약학이나, 조직공학에서 사용 되는 기술을 살펴보면, 화학적인 단계를 걸쳐 nanofiber를 이용한 tissue scaffold제작, 혹은 물리적인 방법으로 전통적인 동결건조 방법을 통한 기공 형성 방법, 혹은 일부 초임계 CO_2를 활용하여 제조한다.

○ 기공크기 형성제어 기술 미흡: 나노기공 기술은 하나의 방법 내에서 다양한 크기의 입자를 조절할 수 있는 제어기능이 미흡하다. 따라서 제어기능, 단분산상(monodispersion)의 고밀도 porosity를 형성하는 제어 기술의 개발이 필요하다.

다. 초고압 동결기술을 이용한 식품소재의 새로운 나노기공 기술 개발의 필요성

(1) 기공크기 제어 기술 개발을 통한 나노기공 기술 개발

○ 초고압 동결기술의 응용은 얼음 결정체 크기 제어 기능을 통해 기공크기를 조절할 수 있다. 일반적인 동결기술이라 함은 대기압상태에서 품온을 낮추어 수분을 얼음으로 상 전환 시키는 과정을 말한다. 이와 달리 초고압 동결기술은 온도를 낮출 때, 압을 가해주어 얼음결정체가 형성되는 기작이 달라진다.

○ Fig. 2에 따르면, Pressure assisted freezing (PSF), Pressure shift freezing (PSF), Pressure induced freezing (PIF)으로 크게 3가지의 종류로 나눌 수 있다. PSF는 시료의 온도를 낮추는 동안 압력을 같이 증가 시키는 것으로, 샘플에 따라 다르지만 낮아져도 얼지 않는 과냉각상태를 오랫동안 보이다가, 어느 순간에서 액상에서 얼음으로 상전이가 일어난다. PSF과정은 이런 고압력하 과냉각상태에 있는 시료의 압력을 이완시켜 초고속 동결과정이 진행되는 것을 말하는데, 이때 형성된 얼음 결정체의 크기는 과냉각 정도에 따라 수 나노에서 수 마이크로의 크기를 형성한다. PIF의 과정은 압력만으로 얼음 결정체가 형성되는 것을 말한다. 압력 하에 동결과정은 시료가 액상에서 고체상으로 상전이 할 때 발생하는 잠열과 밀접한 연관이 있는데, 압력이 높을수록 발생되는 잠열이 작아서, 그에 따라 어는점이 낮아지는 효과를 얻을 수 있고, 압력이 이완되었을 때, 상대적으로 많은 수의 핵형성으로

매우 미세한 얼음결정체 형성을 유도할 수 있다.

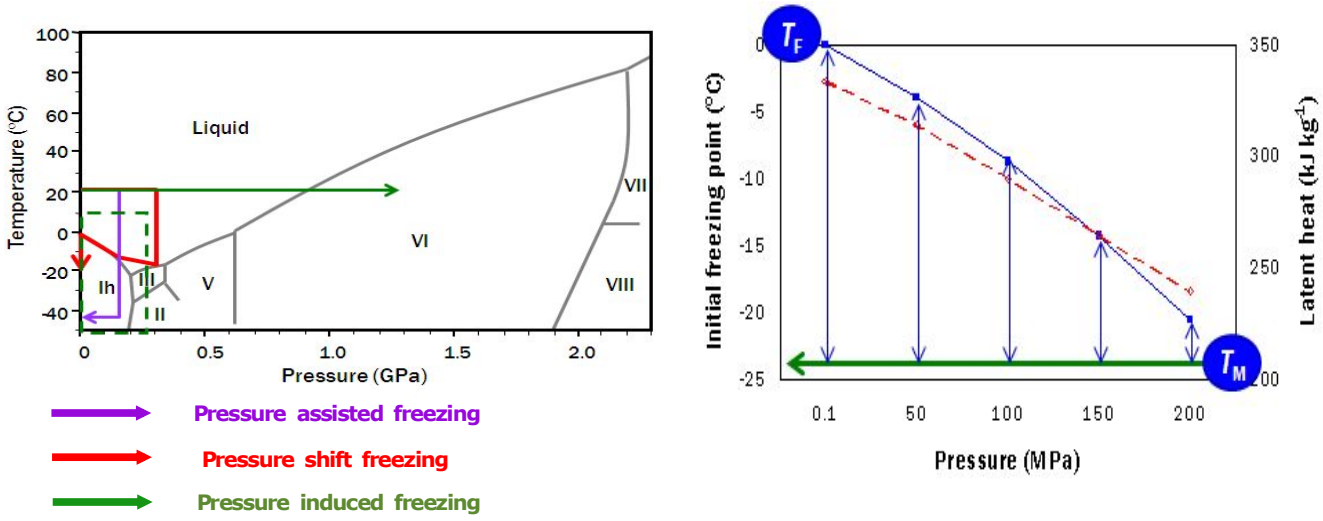


Fig. 2. Schematic phase diagram for water-ice (left) and freezing point and latent heat as a function of pressure (right).

○ 따라서 HSF의 원리대로 과냉각 온도를 선택하여 압력을 이완시켜 주면, 얼음결정체 크기를 조절하여 원하는 크기의 얼음을 형성할 수 있으며, 이를 승화시키면, 그에 따른 기공을 얻어낼 수 있다.

2. 식품소재 나노기공 공정 기술개발

○ 초고압 동결 후, 동결건조를 이용하면 무기물이 아닌 모든 유기물의 재료에 적용할 수 있다. 특히, 식품소재의 재료 중에 여러 가지 biopolymer, 즉, 단백질, 탄수화물 등에 직접적으로 적용하여 다공성 기공 matrix를 제조할 수 있다. 그 중에서도, hydrogel을 형성할 수 있는 여러 가지 gum 류 (κ-carrageenan, pectin, alginate)나 구형단백질(whey protein isolates: WPI, soy bean isolates: SBI, Caseinate)을 pI, 이온성 염류첨가 및 열변성 등을 이용, gel을 형성한 후 HSF 동결과정을 시키면 초미세 얼음 결정체 보다 효과적으로 얻어낼 수 있다. 이런 이론적인 배경으로 나노기공 소재가 미흡한 식품재료들을 이용하여 초고압 동결건조 기술을 통해 다공성 나노기공 소재로 활용될 수 있다.

제 2 절 연구 개발 내용 및 범위

○ 본 연구과제는 연구개발의 내용은 식품에서 사용되는 소재들을 활용하여 초고압 동결 전이 과정을 통해 초미세 기공을 형성하는 최적조건 과정을 확립하고 그에 따른 나노기공 소재를 개발하는 것이 주된 개발 내용이다.

○ 연구 개발 내용

1) 최적 hydrocolloid 선택 및 최적 농도 설정: 다양한 hydrocolloid 중에 동결과정에 따른 미세 기공 크기 측정이 용이한 gelatin을 선택하고, 동결식품에 많이 사용되는 첨가제로 carrageenan을 선택하여 동결과정 메카니즘에 어떤 영향을 주는 지 알아본다.

2) 최적 초고압전이 동결과정 확립: 선택된 소재에 적합한 압력과 상전이 메카니즘을 동결 시 시료의 온도를 측정하여 알아낸다. 일반적으로 압력과 동결온도가 낮으면 과냉각도 증가하지만, 그에 따라 pressure assisted freezing이 유도될 수 있어 최적 초고압 전이 동결과정을 확립한다. 또한 압력과 압력이 이완되는 온도를 알아내어 최소 기공이 형성되는 과정을 알아낸다.

3) 초미세 기공크기에 따른 물성학적 특성 연구: 기공형성에 따라 다양한 특성을 연구할 수 있는데, 기공형성 후 강도, 수분흡습도(등온흡습곡선), gel matirx gel 강도 등을 알아본다.

제 3 절 연구 개발 최종 목표 및 주요 내용

가. 연구 개발의 최종 목표

본 과제는 식품소재 hydrocolloid의 초고압 동결기술을 활용한 다공성 소재를 개발하는데 최종 목표가 있다.

나. 연구 개발의 주요 내용

○ 최소 기공 형성 가능한 식품용 소재 선정

○ 초미세 기공 형성을 위한 최적 조건 확립

○ 초미세 기공 소재의 물리화학적 특성 확립

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내외 기술개발 현황

가. 나노기공 소재의 국내 연구동향

(1) 특허분석 측면

○ 특허분석을 살펴보면 나노포어를 이용한 핵산 검출장치 및 방법에 대한 연구를 실시해 주었는데, 그 기공의 크기는 20-120 nm로 검출 sensor에 나노기공 장치를 사용하고 있다 (10-2005-0071344 (20050804)).

○ Polycaprolacton을 이용하여 나노기공성 조성물 혹은 이를 활용한 반도체용 층간 절연막으로 활용하는 특허가 있는데, 이는 실록산계 수지를 유기용매에 용해시켜 제조된 나노기공성 조성물을 이용한 것으로 50Å 이하의 미세한 기공이 균일하게 분포된 물질을 활용하였다 (10-2001-0065969 (20011025)).

○ 나노-마이크로 크기의 계층적 기공 구조를 가지고 생체 재료에 활용하기도 하였는데, 기공의 크기는 약 1-1000 μm 범위의 마이크로 기공 구조를 갖는 폴리우레탄 고분자 스폰지를 활용하여 입자크기별로 제조하는 합성방법을 특허로 내세우고 있다 (10-2006-0105012 (20061027)).

(2) 논문분석 측면

○ Lee 등에 따르면 에멀젼 중합법으로 고분자 발포체에 전도성을 부여하기 위해 고내상 에멀젼 중합법을 활용하여 폴리스틸렌/탄소나노튜브 미세 기공 발포체를 제조하였다. 이는 고내상 에멀젼의 안전성과 중합되 미세기공 발포체의 전기 전도도를 향상시키기 위하여 탄소나노튜브의 개질, 계면활성제의 함량 및 분산 시간에 따른 영향을 고찰한 연구내용이다.

○ Park 등에 따르면 나노다공성 실리카 aerogel 과립 제조 방법에 대해 연구하였는데, 이는 낮은 열전도율, 높은 비표면적과 기공률을 갖는 소수성 실리카 aerogel 과립을, 저가의 물유리를 실리카 전구체로 사용하고 상압건조하여 제조하였다.

○ Lee 등에 따르면 나노 다공 구조를 가진 알루미나 미세가공을 통해 UV 레이저 미세 가공에 활용한 논문이 있다.

(3) 제품 및 시장 분석 측면

○ 최근에 개발되고 있는 메조기공이 발달된 나노 기공성 물질의 합성기술은 에너지 절약, 에너지저장, 에너지 변환소재, 화학적/전기화학적 활성소재, 정보전자용 소재의 개발을 위한 핵심기술로 중요하게 인식되고 있다.

○ 예를 들어 탄소막대가 규칙적인 골격을 이루고 있으면서 메조기공이 발달된 나노 기공성 탄소담지체는 백금촉매를 효율적으로 담지시킬 뿐 아니라 연료기체가 백금촉매에 쉽게 접근할 수 있도록 하여 소형 연료전지의 성능을 크게 개선시키고 있다.

○ 기공크기와 형태를 동시에 조절하는 기술은 크게 자기조립공정 및 미세 주형(template)을 이용하는 기술, 솔-젤 기술에 의한 초임계 건조기술, 알루미늄 양극산화에 의한 벌크상 주형기술 등이 있다.

○ 최근 나노 기공물질을 활용하여 주목받고 있는 응용분야는 특정물질만의 선택적 분리 및 흡착반응을 통해 분자인식기능을 갖는 환경오염 측정분야, 생화학 반응검출 등의 화학/바이오 센서분야, 메조기공과 높은 비표면적을 최대한 활용할 수 있는 초고용량 캐패시터 및 휴대용 연료전지 분야, 정보/전자용 소재의 고집적 소자용 저유전박막 등이다.

○ 한국화학연구원(원장 김충섭) 응용화학연구부 분리막다기능소재센터 제갈종건 박사팀은 과기부의 '21세기 프론티어 연구개발사업(나노소재기술개발사업단, 단장 서상희)) 지원으로 산업폐수 및 정수처리에 유용한 고효율 수처리용 분리막을 개발하였다.

○ 이는 기존 중공사형 분리막의 단점인 잘 끊어지는 것과 쉽게 오염되는 점을 해결한 분리막으로서 산업폐수를 비롯한 다양한 종류의 오염된 물을 깨끗한 물로 처리할 수 있는 차세대형 분리막이다. 본 분리막 기술은 국내 특허출원을 하였으며, 현재 국내기업 (주)우리텍(대전소재, 대표이사 정래익)과 기술실시계약이 체결되어 금년내에 실용화가 가능한 기술인 것이다.

○ ㈜아모레퍼시픽(대표이사 서경배)은 10일 화장품 산업 발전에 기여한 연구에 대해 시상하는 '2009년 동암화장품연구개발대상'에서 '콜로이드 어셈블리를 이용한 나노기공구조 제조로 선택적 투과성을 갖는 약물전달 시스템을 개발'한 공로를 인정받아 대상을 수상했다고 밝혔다.

○ 이 연구는 인체내부의 환경과 투여 경로에 따른 온도, 수분, 효소, 면역시스템 등의 영향으로 원하는 부분까지 효능 성분을 전달하지 못했던 현 상황을 '콜로이드 어셈블리' 기술을 활용한 신규 약물전달시스템의 개발을 통해 개선한 것을 주 내용으로 하고 있다. 이 신규 시스템의 개발로 앞으로 비타민, 폴리페놀류, 플라보노이드류 등 일반 시스템으로 전달이 어려웠던 다양한 생리활성성분을 선택적으로 전달하는 것이 가능해졌다. 이 기술은 앞으로 주름, 미백 등 기능성 화장품 개발 등에 적용돼 혁신적 제품의 출시를 이끌 것으로 예상된다.

○ 새로운 약물전달 시스템은 효능 성분을 담을 수 있는 콜로이도좀(colloidosome)의 구멍(기공) 크기를 3나노미터 이내로 조절가능하게 하여 환경에 따라 성분을 선택적으로 투과할

수 있게 하였다. 이러한 시스템의 개발은 이미 국제적으로도 그 가치를 매우 높게 인정받아 연구논문이 저명한 학술지인 앙케반트 케미(Angewandte Chemie)와 나노레터 (Nano Letters)에 2007년 출판되었으며, 연구와 관련 국제특허도 출원된 상태이다.

○ 서울대 김기범 교수(나노응용시스템 연구센터 및 재료공학부)는 DNA 염기서열 해석, 바이오 분자 제어 등에 활용될 수 있는 '나노포어(nanopore) 이온 트랜지스터' 소자를 개발했다고 26일 밝혔다.

○ 김기범 교수팀은 100㎚ 두께의 멤브레인 구조에 전자빔 리소그래피와 원자층 증착 공정을 이용해 1~2㎚(㎚=10억분의 1m) 수준의 나노포어(나노기공) 구조의 이온 트랜지스터를 개발했다.

나. 나노기공 소재의 국외 연구동향

○ 델프트 공대(Delft University of Technology)와 바젤대(University of Basel)의 연구자들이 단백질을 세포의 핵으로 이동시킬 수 있는 방법을 제공하는 플랫폼을 측정하고 이를 테스트할 수 있는 새로운 방법을 개발했다. Nature Nanotechnology지에 실린 논문에서, 연구자들은 자연의 핵 포어(nuclear pore)를 모방하는 핵심 단백질과 기능화 할 수 있는 인공 나노포어의 개발에 대해 보고하고 있다.

○ 로렌스 리버무어 국립연구원(Lawrence Livermore National Laboratory)과 캘리포니아 버클리 대학(University of Califonia, Berkeley)의 연구원들은 정렬된 탄소나노튜브가 기공을 형성한 분리막을 제조하였다 (Holt et al., Science (2006) 312, 1034). 이러한 분리막은 기체나 액체를 분리하는데 있어 보다 경제적이고 효율적인 수단이 될 수 있다. 현재 사용하고 있는 대부분의 분리막은 고분자로 제조된 것으로 고온의 응용분야에 사용할 수 없으며 처리량과 선택성에 있어 만족스럽지 못한 상관관계를 보이고 있다. (높은 처리량은 선택성을 낮게 하며 높은 선택성은 처리량을 낮게 한다.) 이러한 분리막에 탄소나노튜브를 사용하면 우수한 선택성과 높은 처리량을 동시에 기대할 수 있다.

○ 러시아 두브나 대학 Pavel Apel 교수 연구팀은 이온 트랙을 기반으로 하는 마이크로, 나노 구조체 응용에 관한 연구를 그 동안 진행해왔다. 이번에 연구팀은 다이오드와 같은 구조를 이루고 있는 단일 트랙 기공 구조체를 만들었다. 연구팀은 나노기공의 전기적 특성과 그 구조와의 연관성을 연구하였으며,

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 이론적·실험적 배경 및 접근방법

본 연구과제의 가장 핵심기술 분야인 초고압기 확보, 초고압 동결기술을 제어 가능한 온도 recording 장치 시스템 확보를 장비를 갖추고 있으며, 그에 따른 선행연구와 배경지식을 확보하고 있고 그 내용에 대해서는 아래와 같다.

○ 초고압 응용 기술의 관건은 초고압 장비의 구축이 핵심이다. 본 연구원은 이미 초고압 장치를 직접 고안하여 필요한 개별 장치를 구입하여 350 MPa까지 압력을 올릴 수 있는 장치를 자체 설계 하였다 (Fig. 3).

○ 초고압 장치를 간단히 살펴보면, 정수압을 샘플에 가해 압력을 가하는 형식으로, 정수압 매질로는 냉매로도 사용할 수 있도록 에탄올을 사용하였고, 이를 압축시킬 장치로 air compressor(①), 압축된 매질의 압력을 다시 증폭시킬 high pressure intensifier(②)가 시료가 담길 chamber(③)와 연결되어 있다. 이 챔버는 다시 cryostat(④)와 연결되어 있어 -80°C까지 냉동시킬 수 있게 되어 있다. 또한 중간에 압력밸브가 연결되어 있어, 압력을 이완 시키고자 할 때 풀 수 있도록 연결시켜 주었다. 샘플 챔버는 외부와의 열출입을 막아 adiabatic 단열상태로 해주기 위해 단열재로 감싸 주었다. 샘플의 온도를 녹화하기 위해 K-type thermocouple로 외부에 data logger (⑤) 시스템을 연결시켰다.

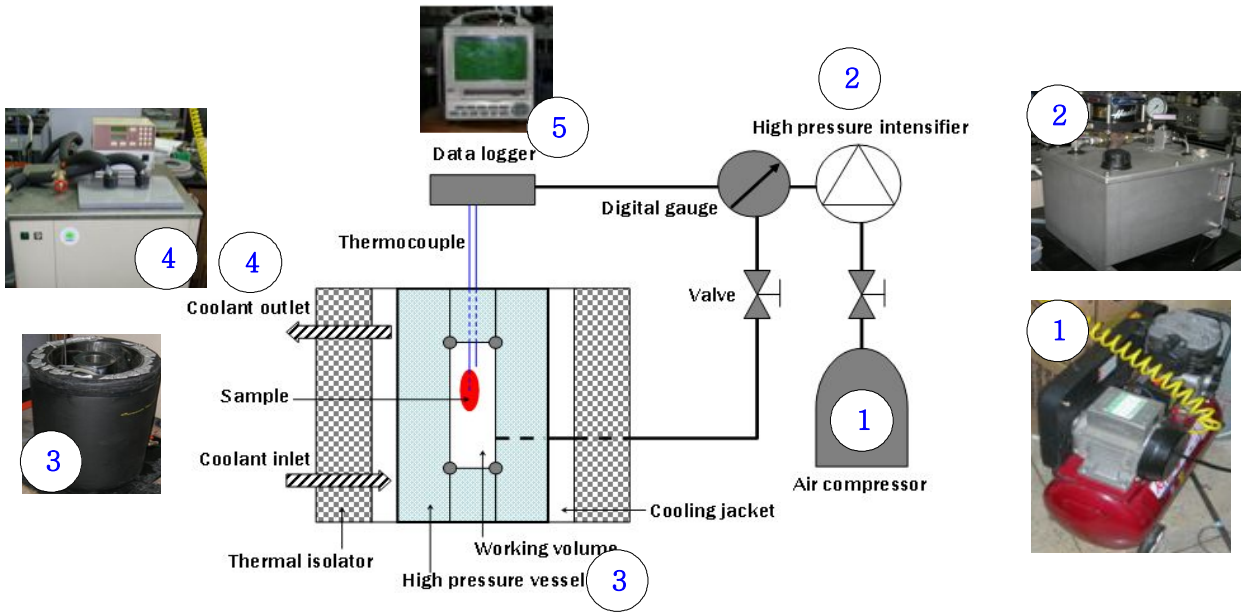


Fig. 3. Schematic diagram of high pressure equipment.

○ 선행연구를 통해 gelatin 용액을 압력에 따라 freezing 공정과정이 달라지고, 그에 따른 기공 크기가 변화되는 관찰을 규명하였다. 또한 일반적으로 pressure assisted freezing(PAF)에 의해 형성된 기공은 pressure shift freezing (PSF) 기작보다 큰 크기의 분포도를 나타내었다. 또한 물성특성을 비교한 결과 HPSF에 의해 형성된 matrix가 보다 단단한 sponge를 형성했다(International Drying Symposium, Poster presentation 2008).

○ 따라서 이러한 이론적인 배경을 기준으로 pressure shift freezing을 활용하여 압력에 따른 미세 얼음결정체 형성유도, 시료의 농도에 따른 gel matrix 형성, 이온 첨가에 따른 상관관계, 그로 형성된 미세 기공 담체의 물성학적 특성을 비교하고자 한다.

제 2 절 실험적 접근방법

1. 미세 얼음 결정체 형성 공정 조건 확립

(1) 초고압 전이 압력에 따른 얼음 결정체 형성

○ 압력에 따라 과냉각이 발생하게 되고, 갑자기 압력을 풀어주게 되면 단열팽창에 의해 온도가 급강하하여 초고속 동결과정을 유도할 수 있게 된다. 따라서 본 실험에서 1차적으로 대기압하에서 시료의 빙점을 찾아내고, 이를 근간으로 압력에 따른 빙점 혹은 과냉각 정도를 유추하여 초고압 전이 동결과정을 실시해 준다.

(2) Hydrocolloid 종류에 따른 얼음 결정체 형성

○ 식품에서 활용하는 다양한 hydrocolloid가 있지만 동결건조 후 matrix의 형태가 파괴되지 않고 유지될 수 있는 소재로 gelatin을 선택하였고, 동결식품에 첨가제로 많이 사용하는 κ-carrageenan을 혼합하여 얼음 결정체 크기를 비교 하였다. 일반적으로 carrageenan은 Sulfate기를 지니고 있고, 수분친화력이 높아 저농도의 첨가로도 고점도 혹은 농도에 따라 gel화를 시키는 특성을 지니고 있고, 동결식품에서는 얼음의 재결정화를 지연시키는 효과가 있어 아이스크림의 안정화를 부가시킨다.

(3) 이온 첨가에 따른 얼음 결정체 형성

○ 본 실험에서는 gelatin/κ-carrageenan에 양이온을 첨가하여, 3차원 network를 형성하여 1차형 gel, 혹은 2차형 gel network를 구축, 그에 따른 얼음 결정체 크기 형성의 연관관계를 규명하고자 한다.

(4) 동결 온도에 따른 얼음 결정체 형성

○ 동결과정에서 가장 중요한 것은 동결속도이다. 따라서 본 과제에서는 동결온도에 따라 동결속도가 달라지고 그에 따른 얼음 결정체 즉 동결건조 후 기공의 크기가 달라지는데 본 연구에서는 -20℃, -30℃, -40, -50℃에서 대기압하에 동결과정을 실시해 주고자 한다. 초고압 전이 과정으로는 압력을 풀어주는 온도를 동결온도로 설정할 수가 있는데, high pressure assisted freezing이 일어나기 전까지의 온도까지 압력이완 온도를 설정하여 얼음 결정체 크기를 비교한다.

2. 동결과정 메카니즘 규명을 위한 물성학·열적 특성 연구

○ 고점도, 혹은 gel화된 시료를 동결시 얼음 결정체가 형성되는 과정은 순수한 물이 동결되는 거와는 다른 메카니즘이 적용될 것으로 예상된다. 따라서 gel화된 시료의 gel 강도 혹은 점탄성 성질에 관한 실험적 측정이 필요하다. 본 과제에서는 선정된 시료와 농도별 저장 탄성률과 손실 탄성률을 비교하여 그에 따른 얼음 결정체 형성 관계를 규명하고자 한다.

○ 다른 hydrocolloid가 그러하듯이 gelling 온도와 melting 온도 간의 이력현상(hysteresis)이 존재한다. 따라서 본 과제에서 선택한 시료에서도 이러한 열적 특성이 나타나는지 DSC를 통해 관찰하고자 한다. 더 나아가서는 동결온도도 달라지는데 시료를 동결시킨 후 다시 녹여주면서 녹는점을 통해 초기빙점온도(initial freezing point)를 관찰한다.

3. 건조된 미세기공 담체의 강도 측정

○ 동일한 시료의 경우에서 기공크기가 달라지면 그에 따른 강도가 달라질 수가 있는데 일반적으로 비표면적이 클수록 강도도 증가하는 것이 일반적인 경향이다. 따라서 본 과제에서도 서로 다른 기공크기를 형성한 담체별로 gel 강도를 측정하여 물성학적인 특성을 비교하고자 한다.

4. 건조된 미세기공 담체의 수분 함량 측정

○ 상대습도에 따라 서로 다른 기공을 지닌 담체 내부로의 수분 함량 변화도 달라질 거라 사료된다. 따라서 미세기공이 형성된 담체를 서로 다른 상대습도 조건하에 수분활성도가 어떻게 달라지는지 관찰하고자 한다.

제 3 절 연구내용

1. 시료제조

(1) 모델 gel matrix 제조

○ 저 농도에 해당하는 2-5 wt/vol%의 gelatin 용액, 고농도에 해당하는 10-40 wt/vol% gelatin 용액을 제조하였다. 이때 모든 시료들은 gel에 형성되기 전에 두께(5 mm)와 밑면적(직경 20 mm)일 일정한 원통형 알루미늄 용기에 2 mL 씩 담아 진공포장 하였다. 시료의 농도가 고농도인 10-40 wt/vol%의 gelatin의 경우는 autoclave를 사용하여 121℃에서 10분간 열을 가하여 녹여주었다.

○ 양이온 첨가에 따른 얼음 결정체 크기 형성을 관찰하기 위해서 SO_4^{2-} 이온을 지니고 있는 0.1 wt/vol% κ-carrageenan과 고농도의 gelatin 용액 (10-40 wt/vol%), 그리고 Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+ 이온이 포함되어 있는 0.1 wt/vol %의 $CaSO_4$, $MgSO_4$, KSO_4, $NaSO_4$를 첨가하여 gel matrix를 제조하였다. 제조 방법은 앞에서 기술한 내용과 동일하게 실시해 주었다.

2. 초고압 전이 동결을 통한 미세입자 제조

(1) 초고압 전이 동결 (High pressure shift freezing: HPSF) 실시

제조된 시료를 자체 제작된 초고압 챔버에 넣고 일정한 동결온도 (-10℃, -20℃, -30℃, -40℃, -50℃), 압력 (500 bar, 1000 bar 등)에 도달하면 밸브를 열어 압력을 이완시켜 초고압 전이 동결을 유도하여 초고속 동결과정하여 시료를 동결시킨다. 동결과정동안 시료의 온도 변화를 측정하기 위해 thermocouple를 시료에 부착시킨 뒤, 이를 외부에 연결된 recording system에 장착시켜 온도변화 profile을 얻어내었다. 이때 핵형성 온도, 과냉각 온도 등을 측정하여 동결 메카니즘 인자를 관찰 하였다.

(2) 감압건조 실시

동결된 시료를 감압 건조기로 옮겨 감압건조를 실시해 주었는데 이때 압력은 0.5 mbar, 응축기의 온도는 -80℃로 유지시켰으며, 건조가 완료되는 시점을 진공도를 통해서 결정하였다.

3. 최적 미세기공 형성 조건 확립

(1) 기공크기 측정

동결 건조된 시료는 실린던 원형 밑면과 평행하게 절개하여 중앙부분, 겉 표면을 광학 현미경 혹은 주사전자 현미경으로 관찰하였다. 각 시료 당 20장의 사진을 찍었고, 한 장의 사진에는 약 50개-100개 정도의 기공을 지니고 있었다. 기공은 대부분 구형을 지니고 있어 지름에 해당

하는 위치의 양쪽 점을 연결하여 그에 따른 면적을 계산하여 평균크기 면적으로 기공의 크기를 산출하였다. 이때 사용된 프로그램은 Uthsca Image 3.0을 사용하였다. 기공크기는 분포도와 평균크기로 기공크기를 나타냈다.

(2) 입자모양 관찰

광학현미경 혹은 주사 전자 현미경(SEM)을 활용하여 입자크기를 관찰하였다. SEM으로 관찰하려는 시료는 정중앙면에 해당하는 부분을 90초간 금으로 코팅하여 입자의 형상을 관찰하였다.

4. 미세 기공에 따른 이화학적 특성 분석

(1) Model matrix의 물성학적 특성

Rheometer(Anton-Paar, USA)를 이용하여 Gel화 된 시료의 두께는 3 mm, 반경은 약 20 mm로 하여 약 5 N의 힘으로 normal plate type으로 저장 탄성률인 G′과 손실 탄성률이 G″을 측정하였다. 샘플의 온도는 25℃로 유지하여 plate type의 실린더를 이용하여 처음에는 진동각을 0.1 rad/s에서 100 rad/s 범위 내에서 1차 측정을 한 다음, 이 중에서 적합한 진동각을 잡게 되면, 고정된 진동각에서 주파수는 0에서 100% 범위 내에서 G′과 G″을 측정 하였다.

(2) 열적변화 특성 측정

시차주사열량계(Differential Scanning Colorimeter; DSC)를 이용하여 20℃에서 80℃까지 5℃/min의 속도로 온도를 올리면서 melting 온도를 측정하였고, 80℃에서 5분간 온도 평형을 유지한 뒤 다시 온도를 80℃에서 20℃로 5℃/min으로 낮추면서 gelling 온도를 관찰하였다. 이때 purge gas는 N_2 가스를 사용하였다. 시료는 약 20 mg 씩 알루미늄 팬에 넣어 밀봉하였다.

(3) 등온흡습곡선을 통한 수분 흡습 실험

동결 건조된 시료 1 g을 칭량용기에 정량한 다음 (5개) 일정한 온도로 조절되는 sorption container에 넣은 후 진공시켰다. 본 실험에 기준이 되는 상대습도는 LiCl, $MgCl_2$, K_2CO_4, NaBr, NaCl, KCl의 포화용액을 이용하여 설정하였다.

Table 1. Relative humidity of binary saturated aqueous solution

Salts	Relative Humidity			Amount	
	20℃	30℃	40℃	Salt (g)	Water (ml)
LiCl	11.31	11.28	11.21	150	85
$MgCl_2$	33.07	32.44	31.60	200	25
K_2CO_4	43.18	43.17	43.13	200	90
NaBr	59.14	56.03	52.83	200	80
NaCl	75.47	75.09	74.68	200	50
KCl	85.11	83.62	82.32	200	80

(4) 미세 기공 matrix의 gel 강도 측정

동결건조 후 제작된 건조 matrix를 texture analyzer를 통해 hardness를 측정한다. 시료의 크기를 모두 일정한 크기(직경 10 mm, 두께 5 mm)로 건조된 시료에 probe를 일정한 속도로 절단시킨다. 이때 가해지는 힘의 크기를 통해 기공크기에 따른 hardness 차이를 비교해 본다.

(5) 통계처리

SAS 프로그램(Stastics Analytical System, USA, 1999)의 GLM(General Linear Model) 모델을 적용하여 분석하였다. 처리 평균 간의 평균값 비교를 위하 Duncan의 다중 검정법을 이용하여 유의성 검정을 실시하였다.

제 4 절 연구결과

(1) 모델 gelatine gel matrix

○ 다양한 hydrocolloid가 gel화 될 수 있지만, gelatin gel은 가격이 매우 저렴하고 동결건조 실험에 model matrix로 활용하기 용이하여 본 연구과제에서 선택하였다. Fig. 4는 동결건조 전 gelatin gel의 사진과 동결건조 후 형성된 외관 시료를 나타낸 사진이다. 압력을 가해주었을 시 시료 중앙부분이 불룩하게 올라가 있는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 시료 용기 한쪽 면은 오픈 형이라 압력에 따라 형성된 것으로 사료된다.

Fig 4. Visible appearance before freeze-drying (first image) and after high pressure shift freezing and drying (middle and last image).

○ 농도에 따른 시료의 외관 관찰을 살펴보면 시료의 농도가 10%이상의 농도로 갈수록 glass 형태를 띠고 있어서 gel 강도를 측정할 수 없을 만큼 단단해 지는 것을 알 수가 있었다. 상대적으로 낮은 농도인 gelatin 4%에서 κ-carrageenan을 혼합한 용액에서 기공형성이 가능한 matrix가 형성되었다.

(2) 초고압 전이 동결 중 온도 측정 profile

○ Fig. 5는 대기압 하에서 gelatin 농도에 따른 시료의 온도 곡선을 나타난 것이다. 농도가 낮을수록 과냉각 현상이 크게 나타나는 것을 알 수 있었다. 동결조건 온도가 -20℃인 경우, 10%의 gelatin의 경우 약 10도 정도의 과냉각현상이 나타났고, 동결온도가 낮으면 낮을수록 저농도의 gelatin이라 할지라도 과냉각 현상이 나타나지 않은 것을 관찰하였다.

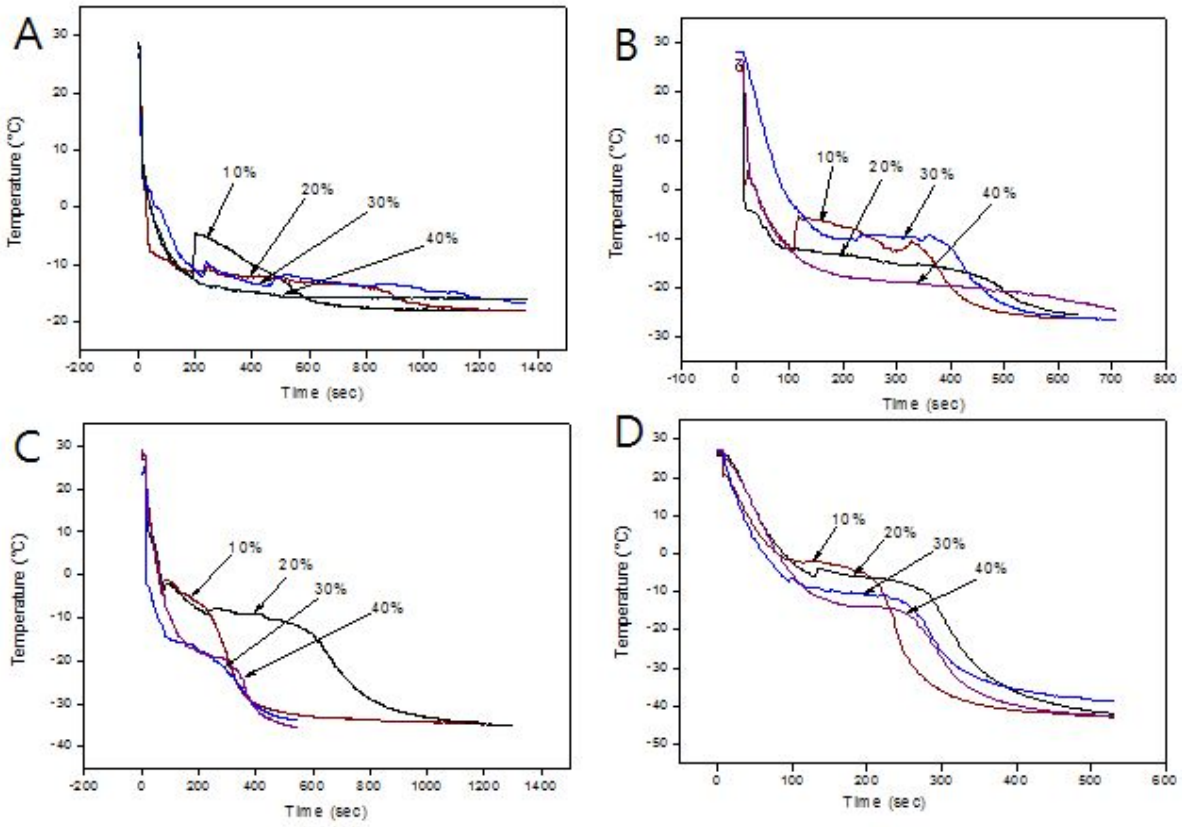


Fig. 5. Temperature profile of various concentration of gelatins during freezing process at atmospheric pressure at (a)-20, (b)-30, (c)-40, and (d)-50℃ of setting temperature.

○ Fig. 6은 압력을 가하면서 전개되는 시료의 온도변화를 나타낸 그래프이다. 10%의 gelatin을 압력 1000 bar에서 온도가 -20℃에 이르면 압력을 이완하면서 초고속 동결과정을 유도시켰다 (Fig. 6: PSFI 선). 점선은 일반 대기압에서 동결을 시켜준 것으로 -20℃에서 동결 시 과냉각 온도는 약 -8℃까지 발생하여 이때 핵형성과 동시에 상전이가 유도되는 것을 볼 수 있었다(APFI선). 하지만 압력을 더 가했을 시, 약 1500 bar에서는 pressure assisted freezing이 유도되어 압력은 1000 bar를 최대치로 해주었고, 동결온도는 -50℃를 최저 온도로 설정해서 실험을 실시해 주었다.

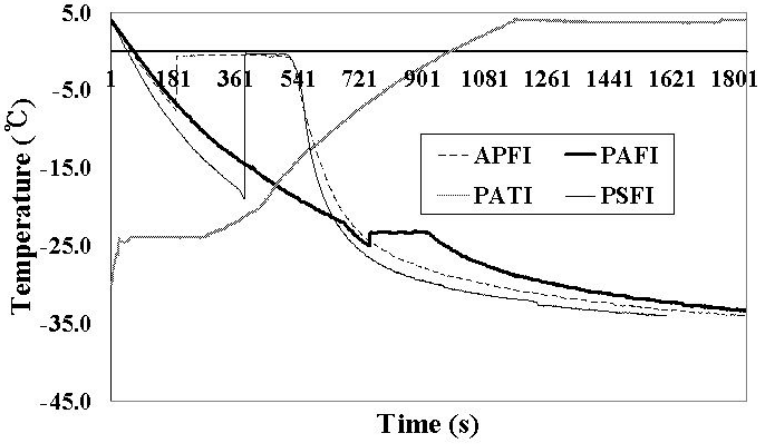


Fig. 6. Temperature profile of various type freezing process at high pressure at 10% gelatin, APFI: Atmospheric pressure freezing, PAFI: Pressure assisted freezing, PSFI: Pressure shift freezing.

○ 일반적으로 식품을 동결 시 온도 전개과정을 Fig. 7에서 나타내었다. 냉각기를 이용하여 식품의 품온이 낮아지게 되면 시료는 온도가 냉각속도에 따라 온도가 내려가게 된다. 식품이 실제로 가지고 있는 동결점 보다 온도가 낮아져도 얼지 않는 구간이 발생하는데 이를 과냉각 (supercooling) 과정이라고 한다. 시료에서 얼음을 형성하기 위한 핵(nucleus)이 형성되면 핵형성으로 인한 잠열 발생으로 온도가 상승하게 되고 상전이가 본격적으로 전개된다. 상전이 온도 구간이 끝나면, 온도가 다시 내려가게 된다. 동결속도, 온도, 시료의 농도 등에 따라 시료의 냉동 메카니즘이 모두 다르게 나타난다.

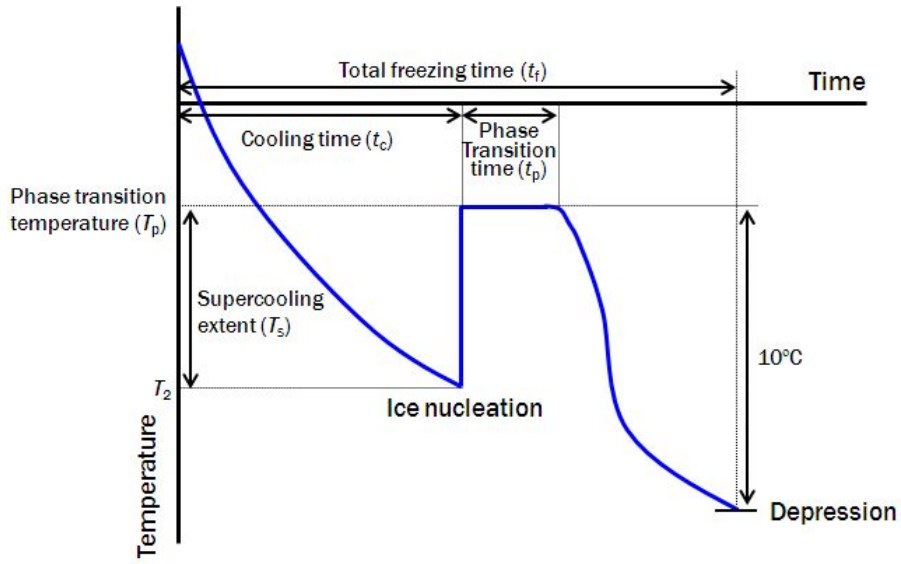


Fig. 7. Schematic time-temperature profie at gelatin matrix.

○ 10%의 gelatin에서 동결과정에 따른 시료의 phase transition 변화를 Table 2에서 나타내었다. 압력이 높을수록 과냉각 폭은 낮아지나 phase transition 온도 폭은 압력이 높을수록 높게 나타나는 것을 알 수가 있었다. 냉각시간이나 상전이 시간도 압력이 높을수록 오랜 기간이 걸리는 것으로 나타났다. 동결온도, 압력에 따라 pressure assisted freezing이 일어나는 공정조건은 제외시켰는데, 압력은 100 MPa까지 동결온도는 -50℃까지만 실시해주고, 시료의 조성성분과 농도를 달리 해주어 동결건조를 실시 한 뒤 기공크기를 측정해 주었다.

Table 2. Phase transition temperature and time at various freezing process

	Temperature (℃)*		Time (min)**		
Treatments	T_s	T_p	t_c	t_p	t_f
Pressure shift freezing					
atmospheric pressure	-	-1.5	11.0	22.4	35.6
500 bar	5.6	-3.8	34.9	20.7	60.4
1000 bar	3.5	-10.3	45.0	26.9	80.2
1500 bar	3.4	-15.1	74.4	28.6	112.0
2000 bar	3.3	-26.0	107.4	31.3	150.3

T_s: Supercooling extent, T_p: Phase transition temperature, t_c; cooling time; t_p: phase transition time, t_f: total freezing time

(3) 미세 기공 크기

○ 대기압 하에서 저농도의 입자크기를 측정한 결과 입자의 크기는 수백 마이크로의 크기를 나타내었다. 일차적으로 gelatin의 농도가 증가할수록 입자의 크기가 작아지는 것을 볼 수가 있었다. 아래 Fig. 8에 따르면 대기압에서 농도가 10%에서 40%로 증가할수록 입자의 크기가 작아지는 것을 알 수가 있었다. 또한 동결온도가 낮을수록 입자의 크기가 감소하는 것을 알 수가 있었다. 하지만 기공의 크기는 마이크로 단위로 매우 크기가 큰 것을 알 수가 있었다.

○ 대기압 하에서 gelatin 농도에 따라 입자크기를 측정하였다. 저농도 시료의 경우 (2-5%의 경우) 입자의 크기가 마크로 영역으로 나타났다 (not presented). 따라서 농도를 고농도 (10-40%)로 제조하여 동결온도에 따라 시료를 제작하여 기공 크기를 측정하였다(Fig. 8).

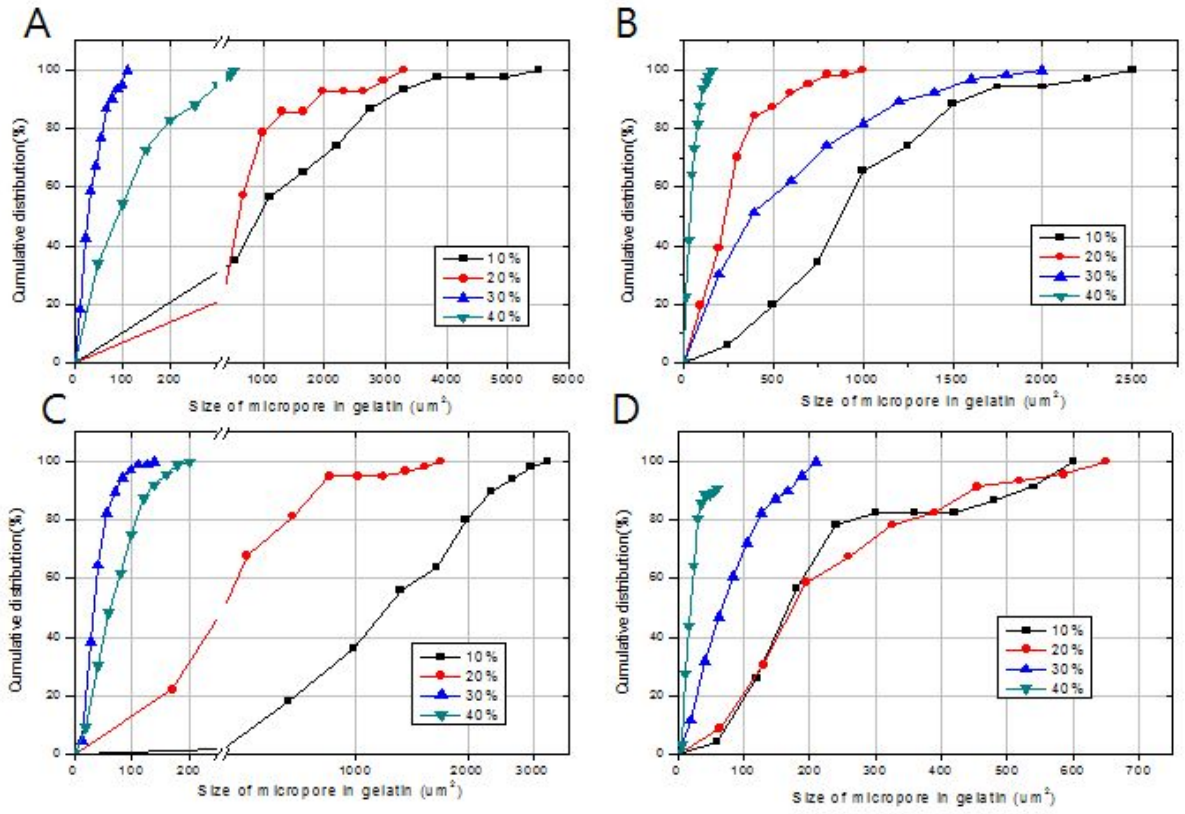


Fig. 8. Pore size of gelatin matrix depending on the freezing temperature at A: -20, B: -30, C: -40 and D: -50℃ under atmospheric pressure.

○ 압력을 500 bar로 올려서 동결한 gelatin의 입자 결정 크기는 Fig. 9에 나타냈다. 농도가 높을수록 입자의 크기는 작아지는 것을 알 수 있었고, 동결온도간에 비교를 해보면, 동결온도가 낮은 온도일 경우 입자의 크기가 가장 작은 것으로 알 수 있었다. 이는 동결온도를 낮게 해주었을 때 pressure shift freezing이 일어나기 전에 pressure assisted freezing이 유도되어 동결이 이미 유도되어 졌으리라 사료된다. 동결온도가 -30℃경우를 제외하고는 모두 농도가 증가할수록 결정체의 크기는 작아졌다.

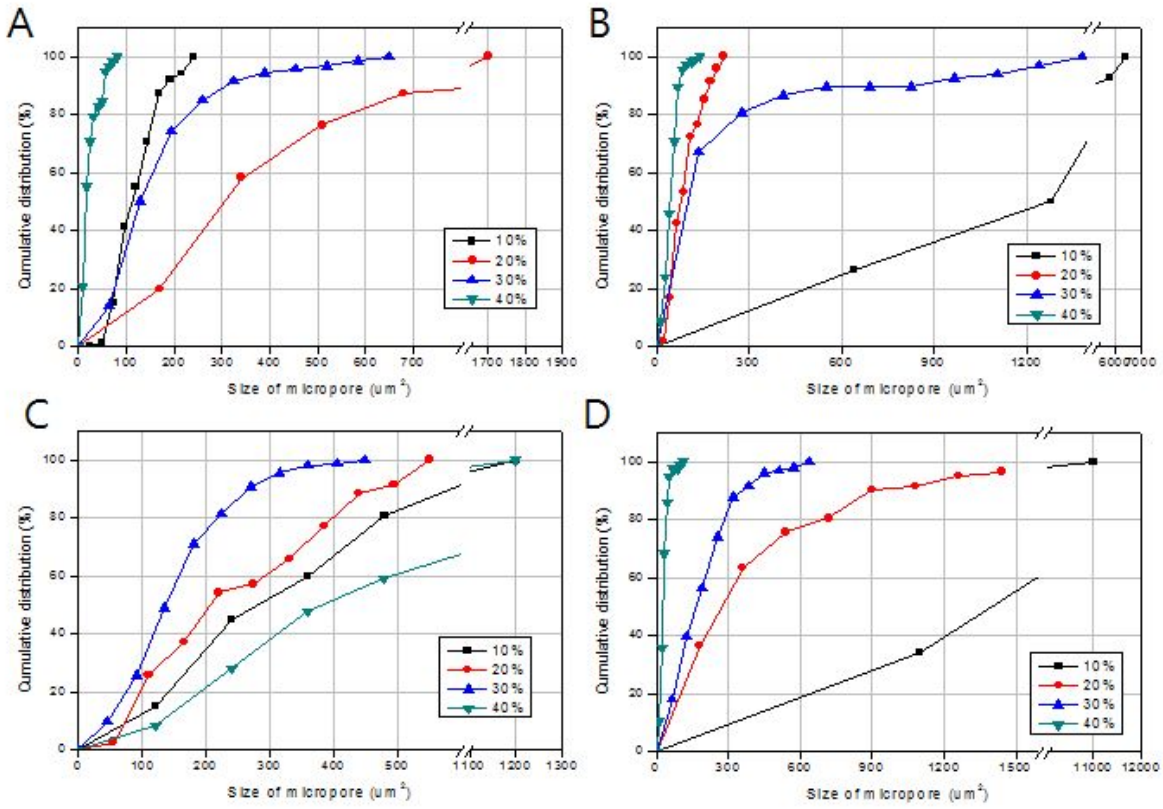


Fig. 9. Pore size of gelatin matrix depending on the freezing temperature at A: -20, B: -30, C: -40 and D: -50℃ and at 500 bar.

○ 압력이 1000 bar인 경우에서도 농도가 증가할수록 입자의 크기는 감소하였으며, 단 -40℃에서 동결한 시료의 경우는 예외적으로 나타났다. 동결온도가 낮아질수록 기공의 크기가 매우 증가하는 것을 알 수 있었는데, 이는 일부 시료가 동결온도가 낮았을 시 pressure assisted freezing 유도되어 상대적으로 기공의 크기가 큰 얼음결정체가 형성, 그 결과로 상대적으로 입자가 큰 기공이 형성된 것으로 사료된다(Fig. 10).

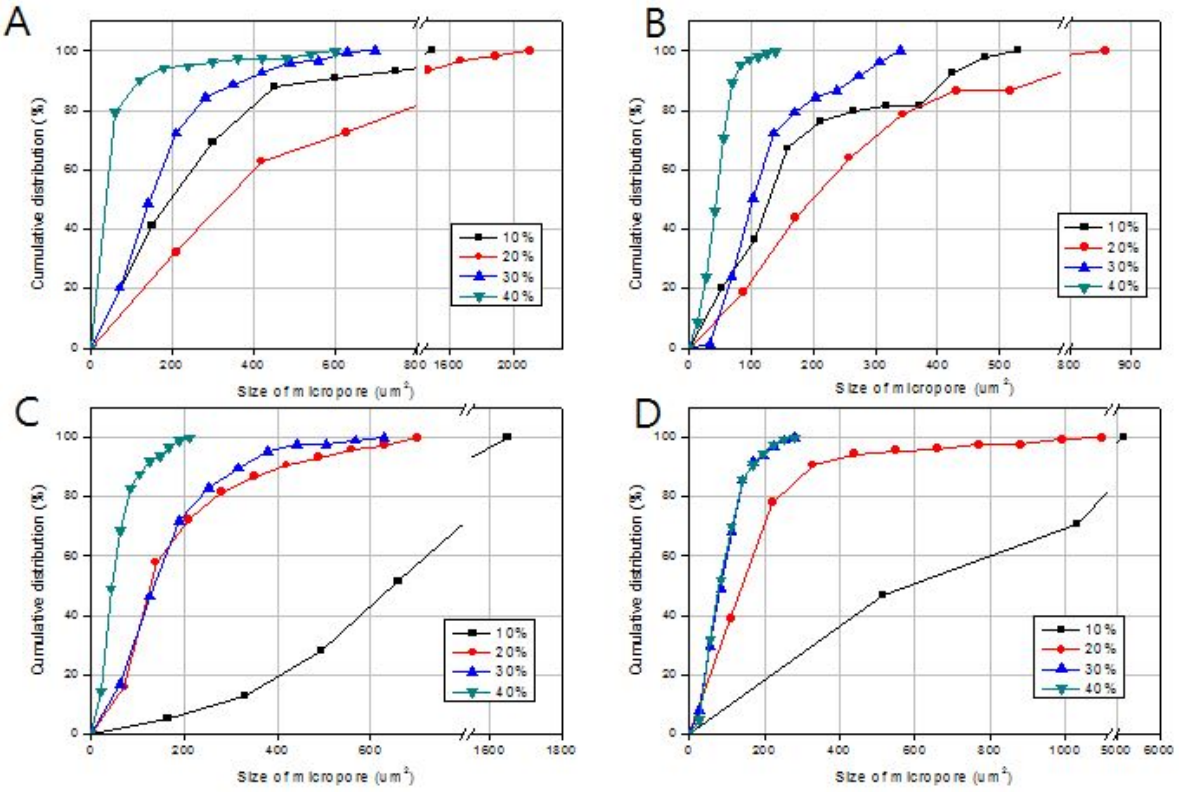


Fig. 10. Pore size of gelatin matrix depending on the freezing temperature at A: -20, B: -30, C: -40 and D: -50℃ and at 1000 bar.

○ κ-carrageenan을 첨가하여 대기압, 혹은 압력 하에서 기공크기를 관찰한 결과 k-carrageenan이 첨가된 시료의 경우 기공의 크기가 매우 작게 나타나는 것을 알 수 있었고, 염이 첨가된 경우 염의 종류에 따라서 기공의 크기가 달리 나타나는 것을 알 수가 있었다(Fig. 11).

○ 대기압에서 동결과정을 실시한 결과 Na, Ca첨가의 경우 입자의 크기가 작은 것을 알 수 있었고, 농도는 0.1%, 0.2%, 0.3% 첨가의 경우 0.1% 첨가 염에서 전체적으로 입자의 크기가 작게 나타나는 것을 알 수가 있었다. 동결온도는 온도에 따른 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 압력에 따른 차이는 압력이 높은 경우 오히려 기공크기가 크게 형성되는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 11).

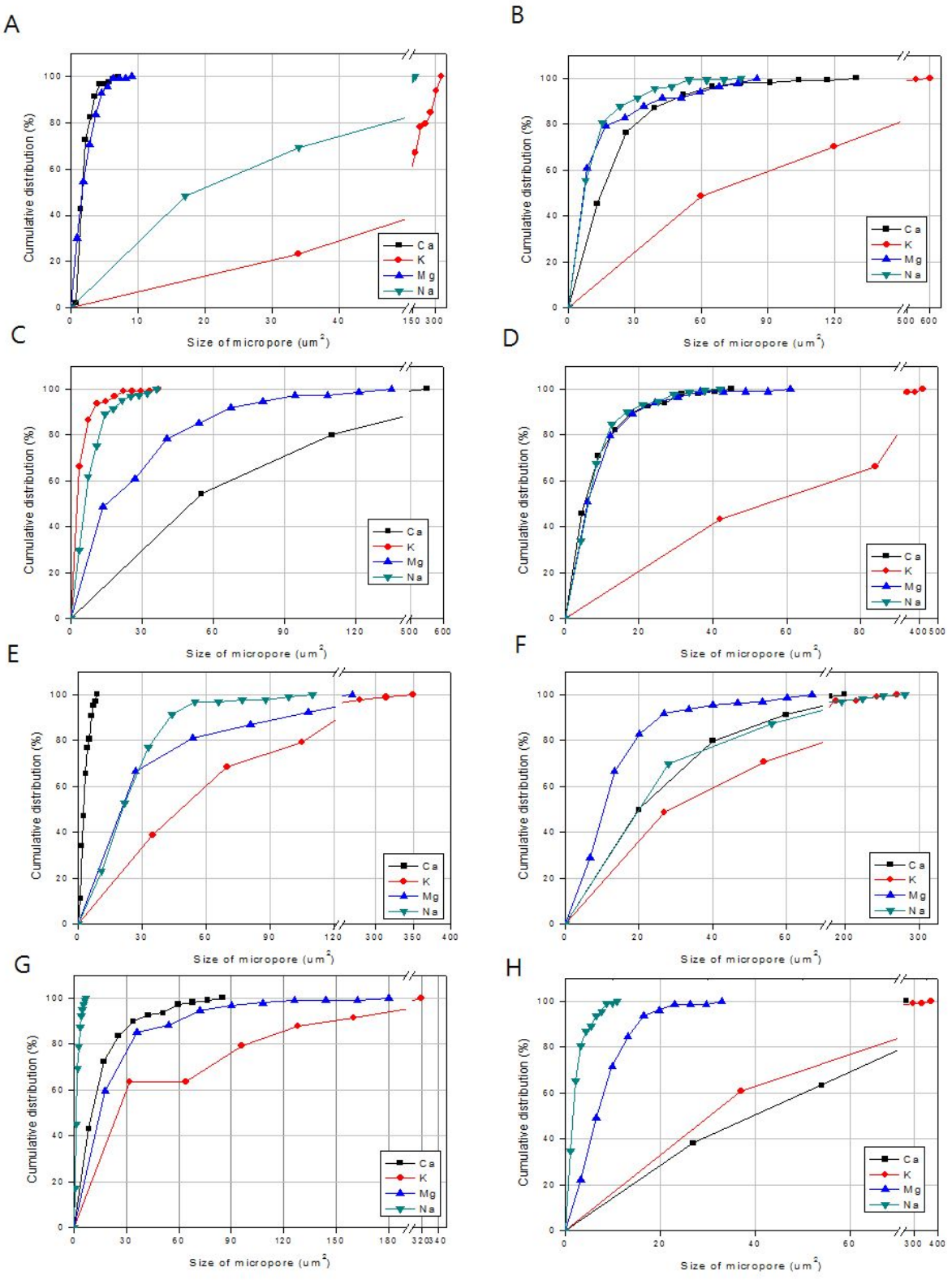


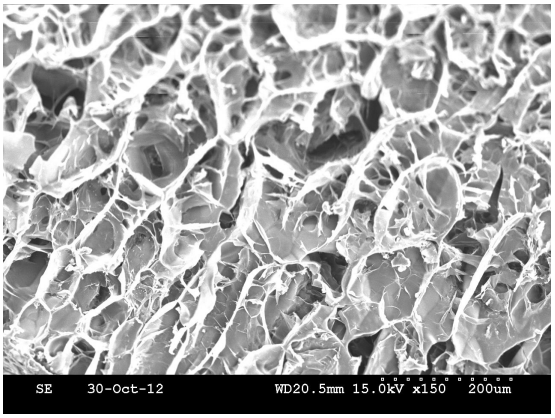
Fig. 11. Pore size of 4% gelatin + 0.1% κ-carrageenan matrix depending on type of salts at A, B:-20℃, C, D: -30℃, E, F: -40℃ and G, H: -50℃ (A, C, E, G: 0.1% salts addition, B, D, F, H: 0.3% salts addition).

(4) 현미경 관찰

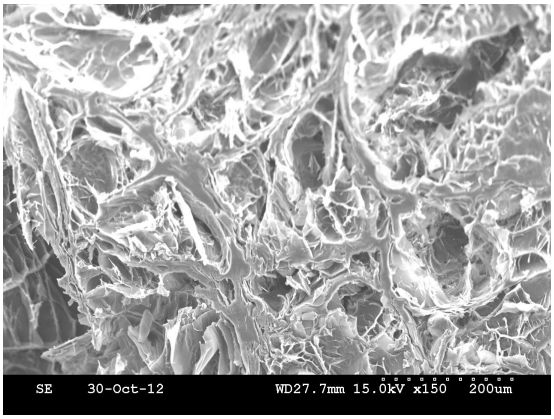
○ Fig. 12에 따르면 동결온도와 gelatin 농도에 따른 기공의 형상을 나타내었다. 기공의 모양은 둥근 기공을 나타내었고, 농도가 높을수록 동결온도가 낮을수록 기공의 크기는 작아지는 것을 알 수 있었다. 특히 동결온도가 -50℃, gelatin의 농도가 40%의 경우에는 입자의 크기가 직경으로 측정했을 시 5 μm의 크기로 매우 작게 균일하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

▣ 동결온도: -20℃

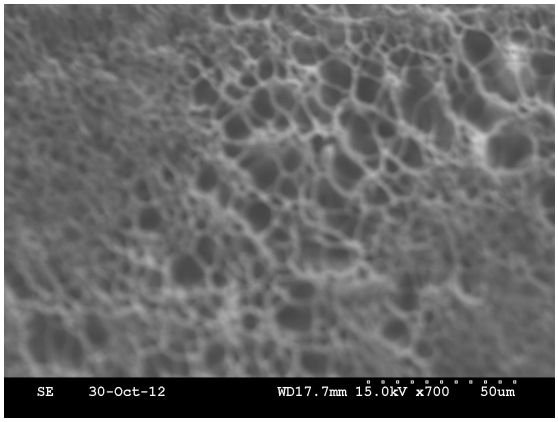
10% gelatin gel



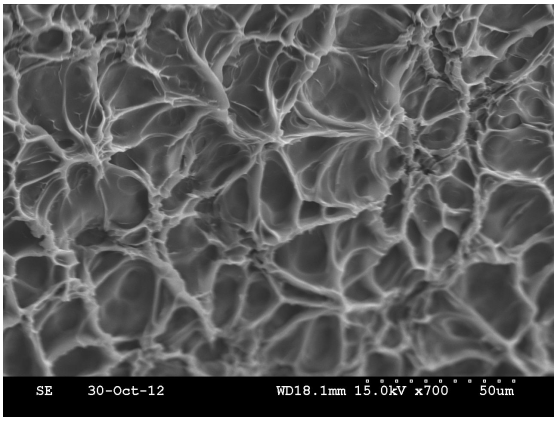
20% gelatin gel



30% gelatin gel

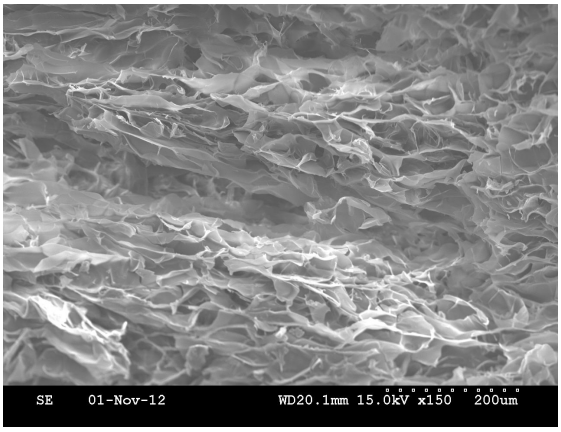


40% gelatin gel

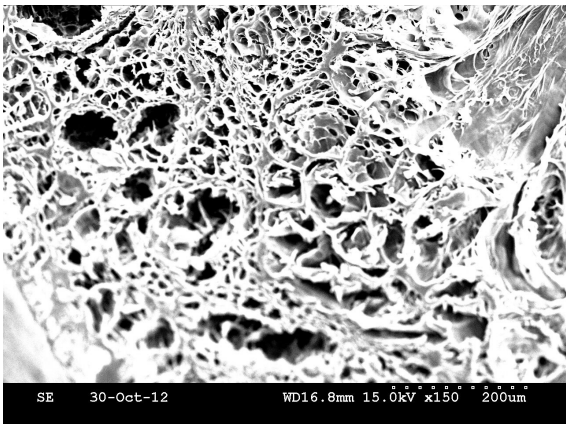


▣ 동결온도: -30℃

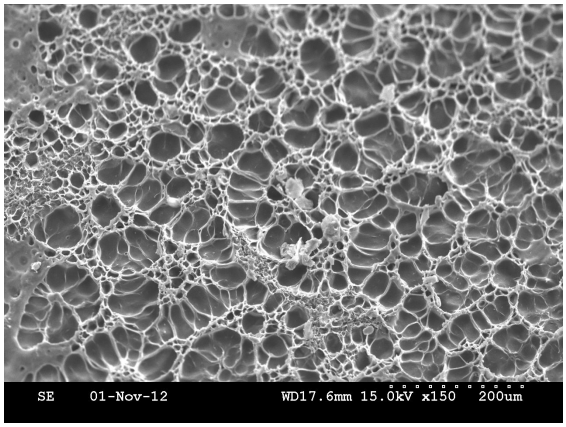
10% gelatin gel



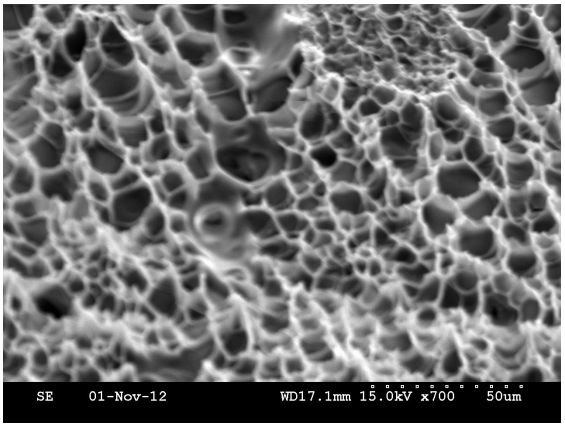
20% gelatin gel



30% gelatin gel

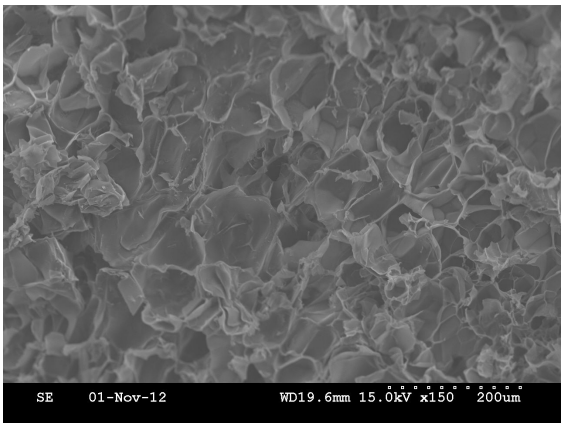


40% gelatin gel

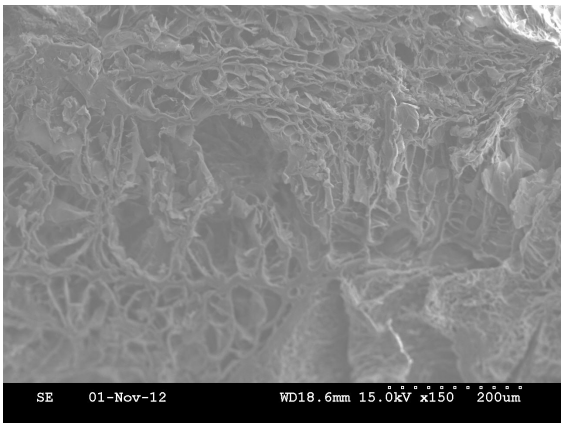


▣ 동결온도: -40℃

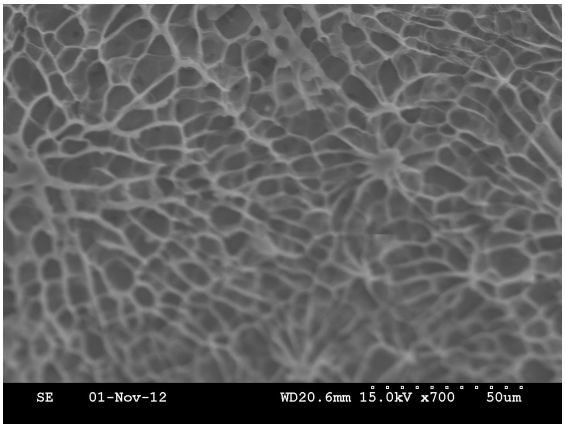
10% gelatin gel



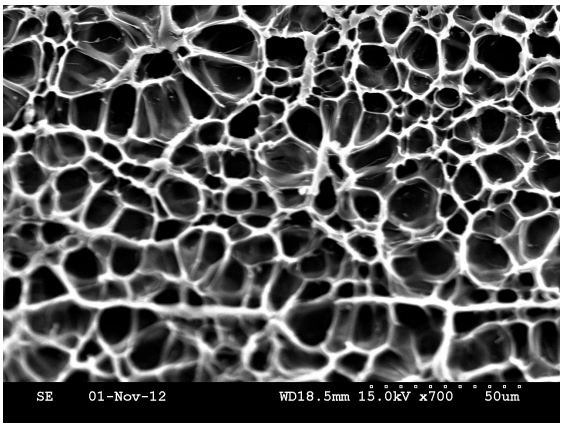
20% gelatin gel



30% gelatin gel

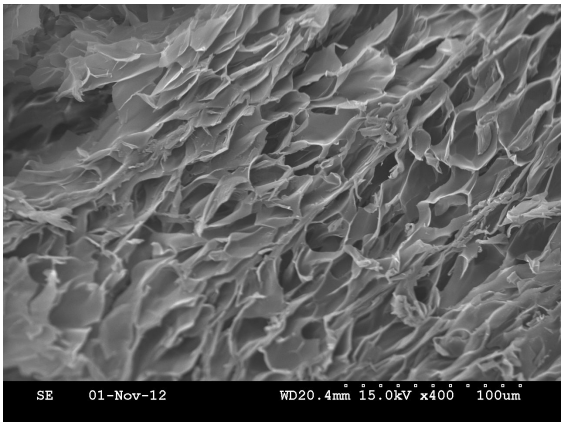


40% gelatin gel

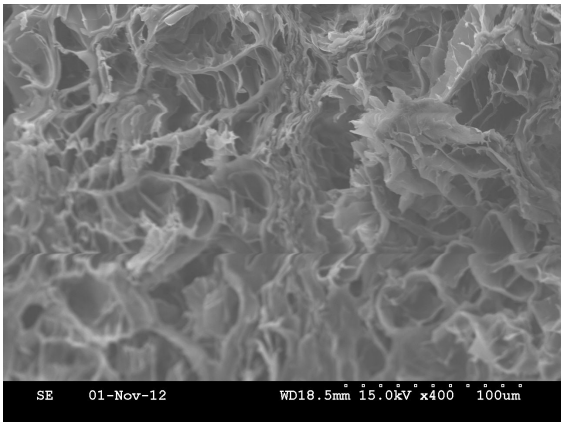


▣ 동결온도: -50℃

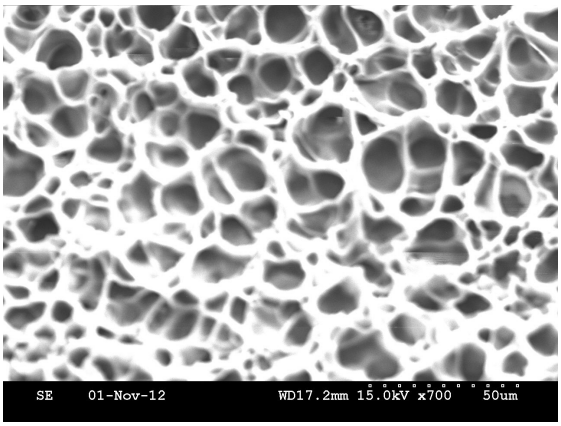
10% gelatin gel



20% gelatin gel



30% gelatin gel



40% gelatin gel

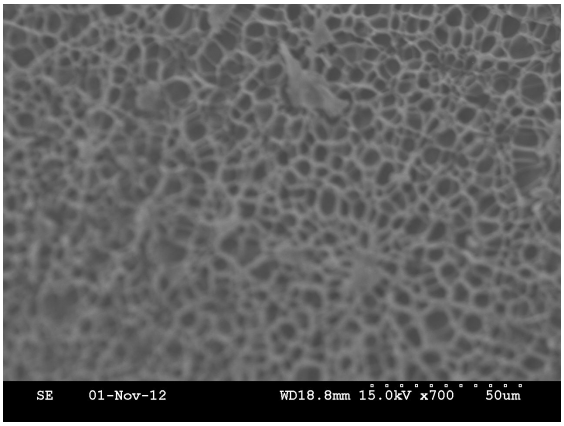


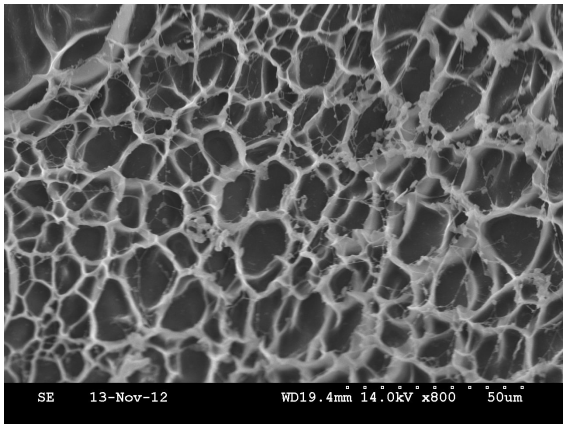
Fig. 12. Morphology of gelatin matrix depending on the freezing temperature and gelatin concentration.

○ 압력에 따른 입자의 모양을 살펴보면 일단 압력이 증가할수록 기공의 크기는 증가하였고, 대기압에서 동결하였을 때와는 달리 gelatin의 농도가 증가할수록 입자가 커지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 500 bar, 1000 bar에서도 동일한 조건에서 농도가 높을수록 입자의 크기는 작아지고 균일한 모양을 나타내었다. 하지만, 10%, 20%의 경우는 압력이 높을 경우 기공의 입자가 대기압 동결건조 후 보다 기공크기가 큰 것으로 나타났다(Fig. 13).

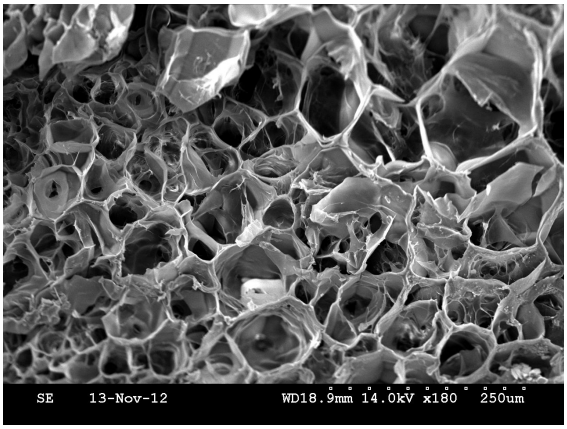
○ 1000 bar의 경우, 표면에 나타난 기공의 모양이 보다 균일하고 일정한 모양을 나타나는 것을 알 수 있었으나, 크기 감소는 많이 나타나지 않았다(Fig. 13).

▣ 압력: 500 bar, gelatin 10%

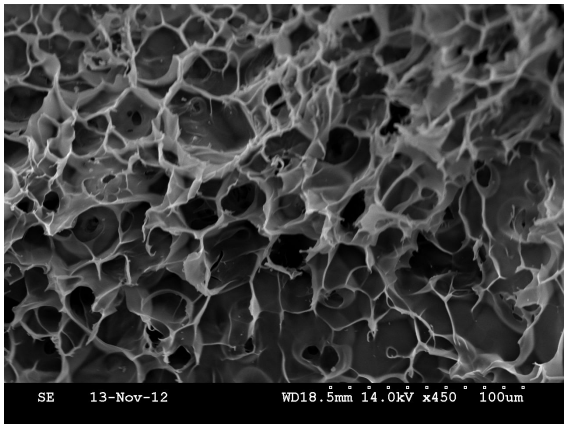
-20℃ 동결 gelatin



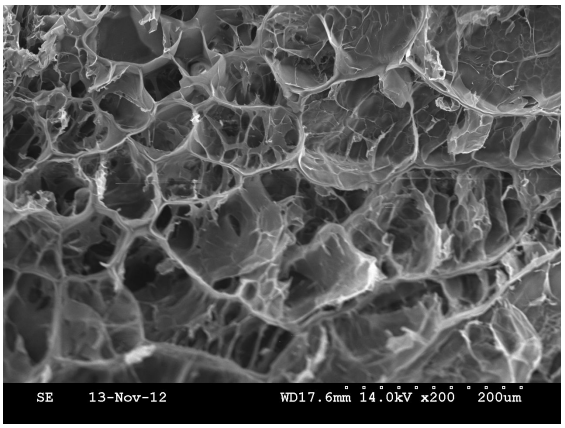
-30℃ 동결 gelatin



-40℃ 동결 gelatin

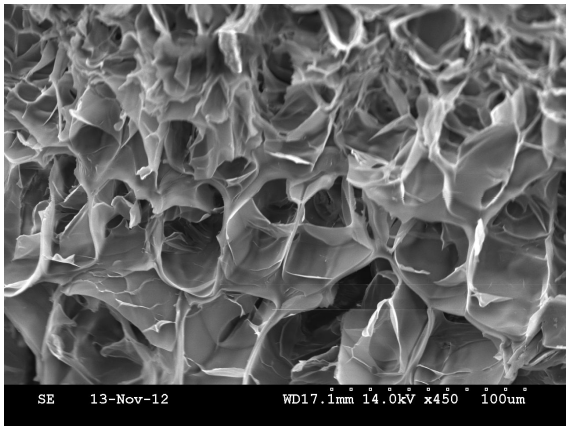


-50℃ 동결 gelatin

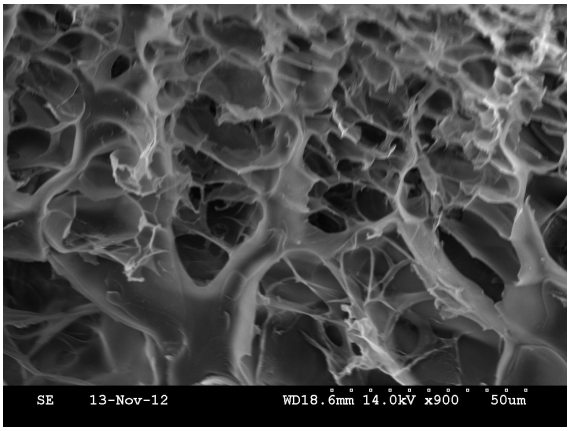


▣ 압력: 500 bar, gelatin 20%

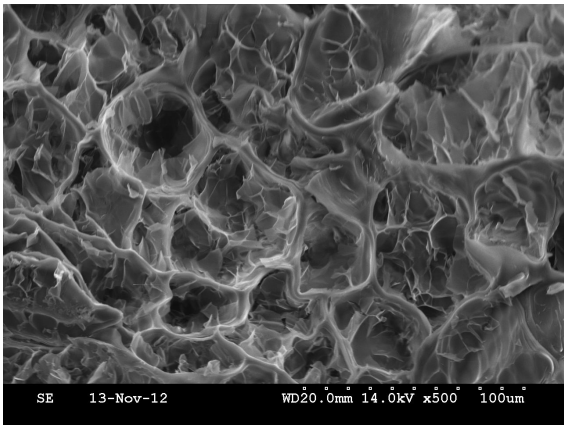
-20℃ 동결 gelatin



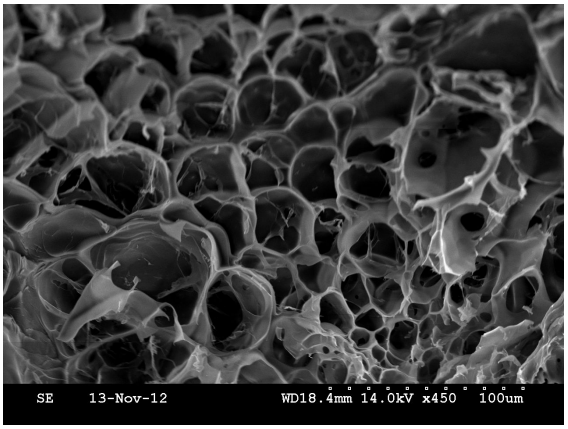
-30℃ 동결 gelatin



-40℃ 동결 gelatin

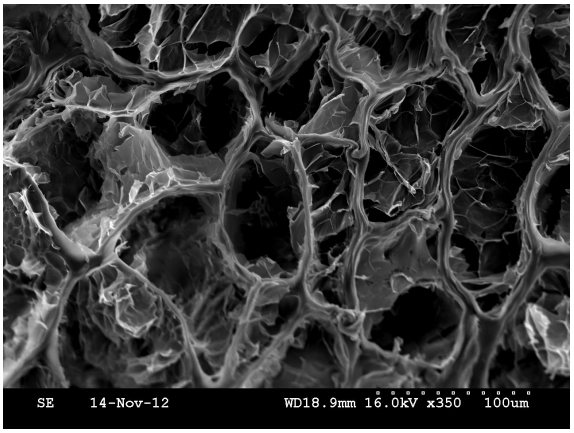


-50℃ 동결 gelatin

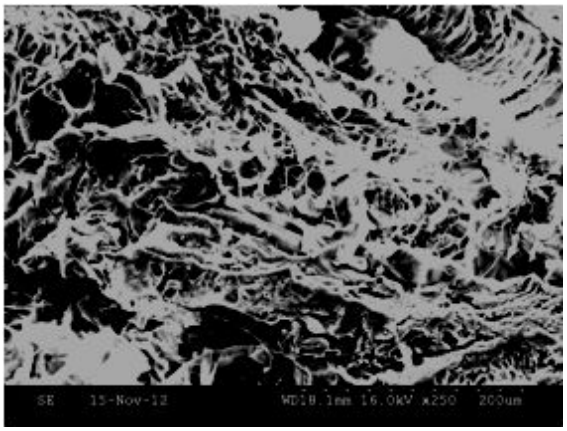


▣ 압력: 500 bar, gelatin 30%

-20℃ 동결 gelatin

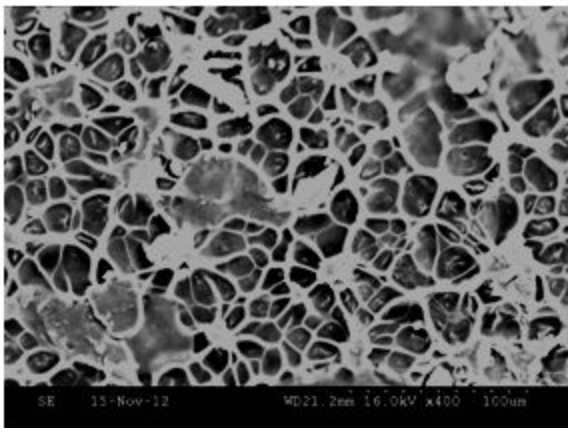


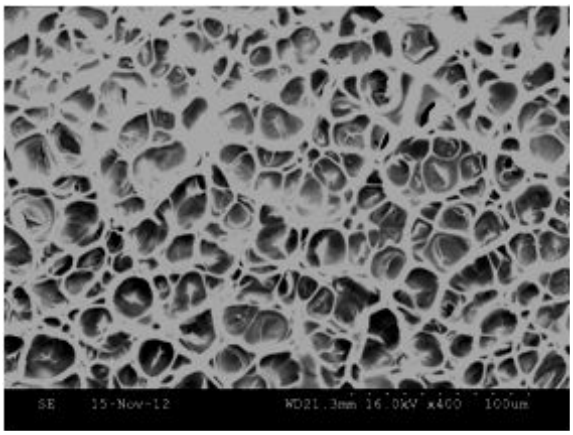
-30℃ 동결 gelatin



-40℃ 동결 gelatin

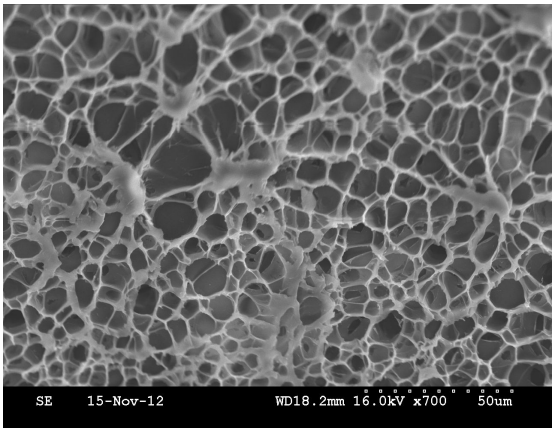
-50℃ 동결 gelatin



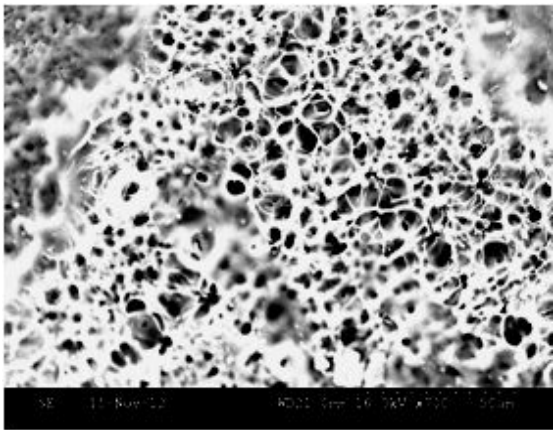


▣ 압력: 500 bar, gelatin 40%

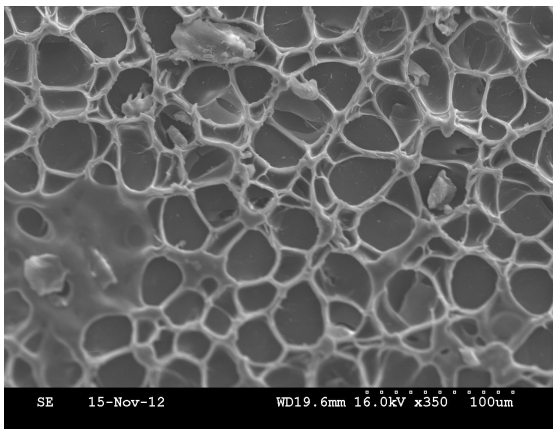
-20℃ 동결 gelatin



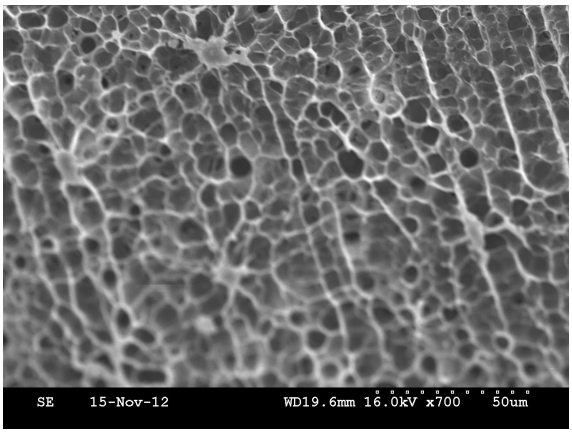
-30℃ 동결 gelatin



-40℃ 동결 gelatin

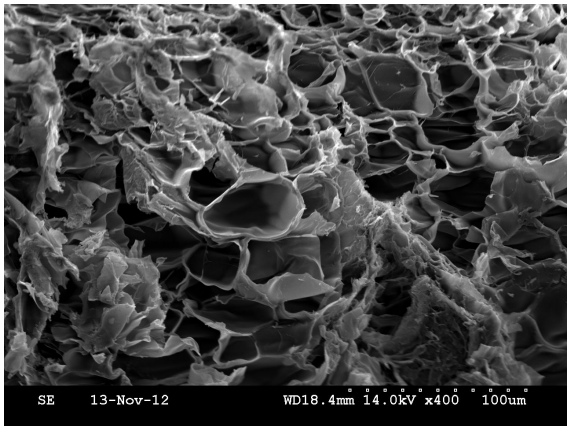


-50℃ 동결 gelatin

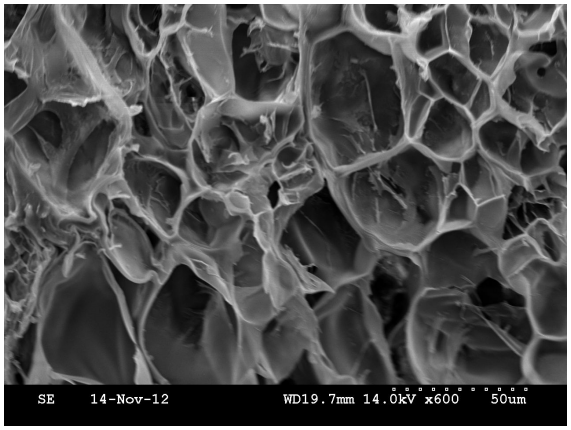


▣ 압력: 1000 bar, gelatin 10%

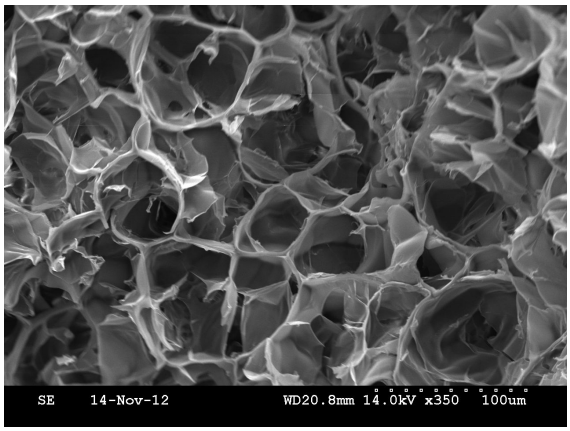
-20℃ 동결 gelatin



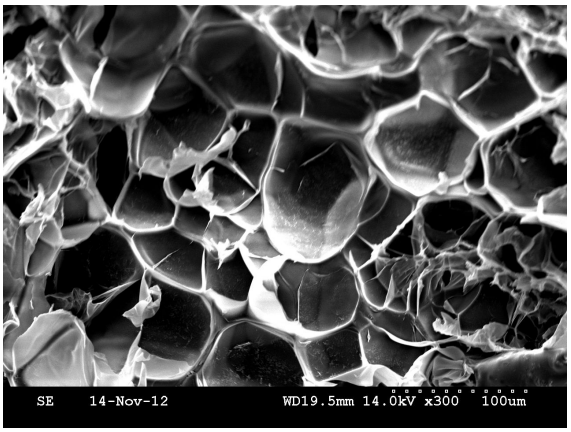
-30℃ 동결 gelatin



-40℃ 동결 gelatin

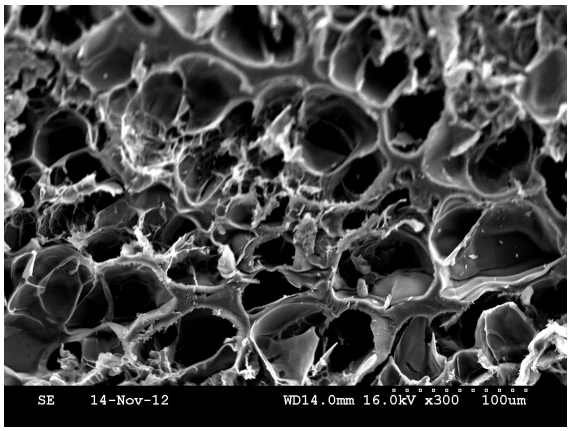


-50℃ 동결 gelatin

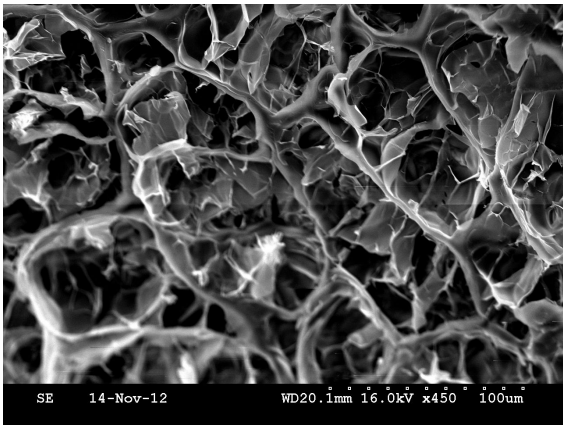


▣ 압력: 1000 bar, gelatin 20%

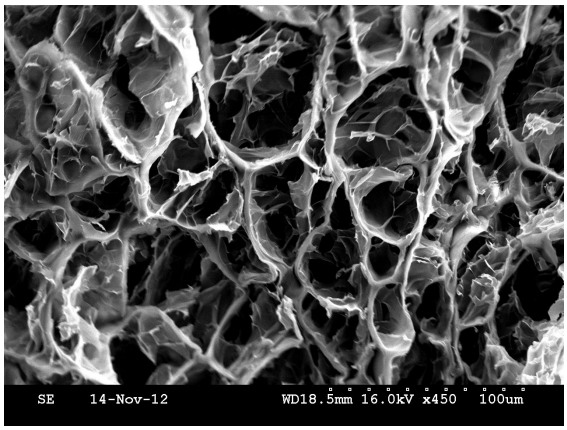
-20℃ 동결 gelatin



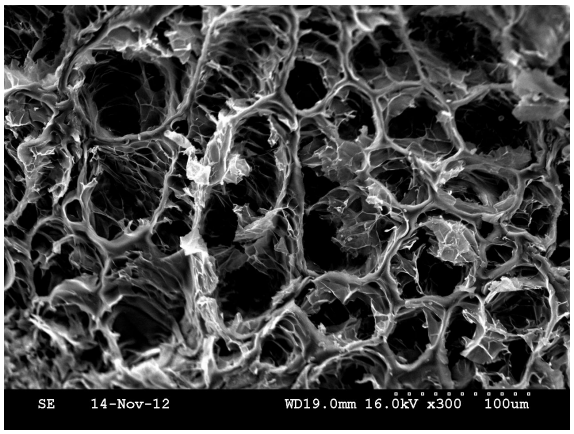
-30℃ 동결 gelatin



-40℃ 동결 gelatin

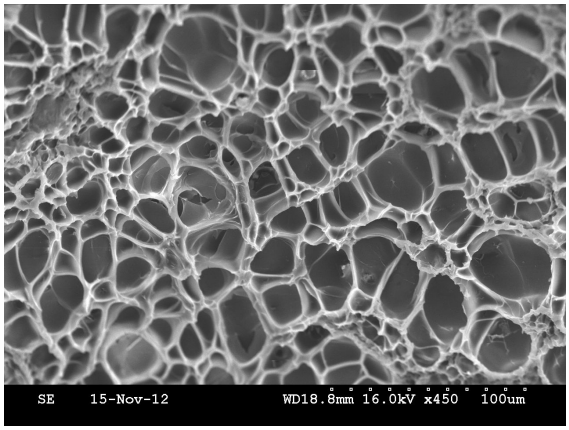


-50℃ 동결 gelatin

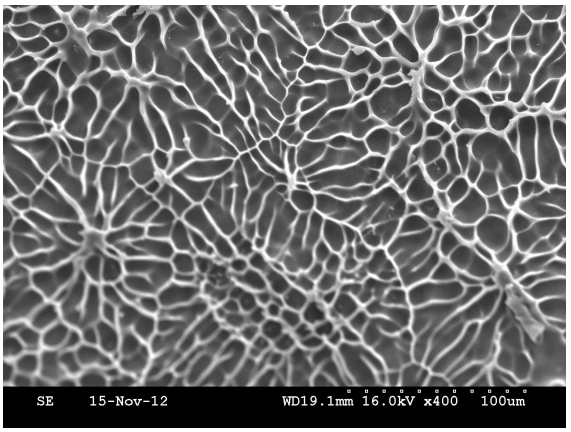


▣ 압력: 1000 bar, gelatin 30%

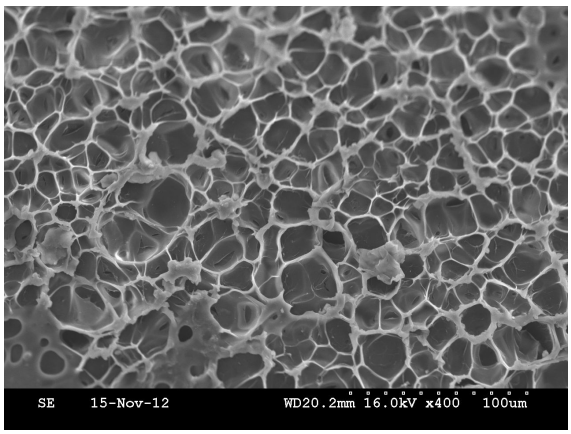
-20℃ 동결 gelatin



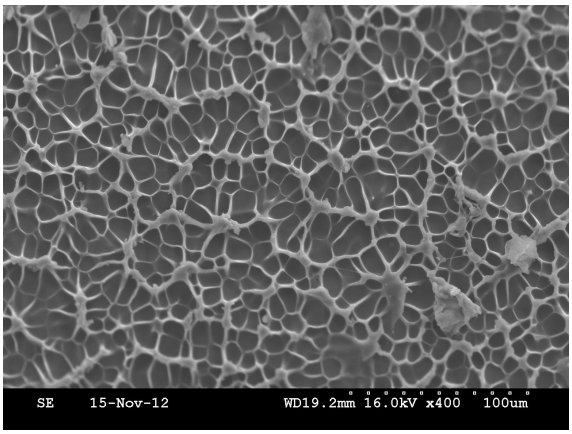
-30℃ 동결 gelatin



-40℃ 동결

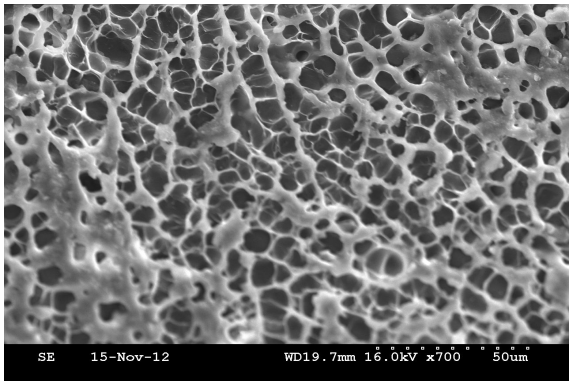


-50℃ 동결

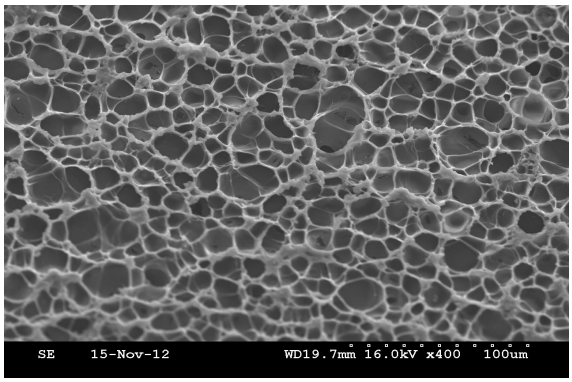


▣ 압력: 1000 bar, gelatin 40%

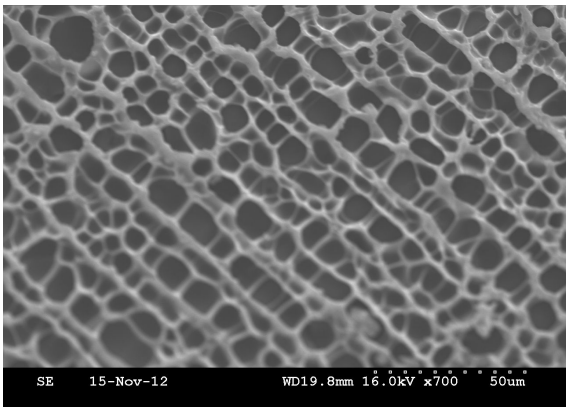
-20℃ 동결 gelatin



-30℃ 동결 gelatin



-40℃ 동결 gelatin



-50℃ 동결 gelatin

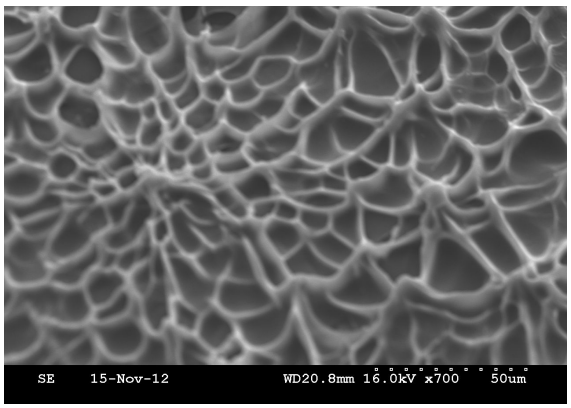


Fig. 13. Morphology of gelatin matrix depending on the freezing temperature and gelatin concentration at different pressure during freezing process.

○ κ-carrageenan이 들어있는 gelatin matrix의 경우 기공모양이 다르게 형성되는 것을 알 수 있었다. Fig. 14의 그림에 따르면 일반적으로 형성되는 얼음결정체 모양인 둥근 모양이 아니라 사각형의 모양을 나타나는 특성을 나타내었다. 또한 기공의 크기도 매우 다르게 나타나는 것을 알 수 있었는데, 이는 일반적으로 carrageenan 첨가 시 얼음 결정체가 작고 비구형 모양으로 형성되는 선행연구 결과와도 밀접한 관계가 있을 것으로 사료된다(Fig. 14).

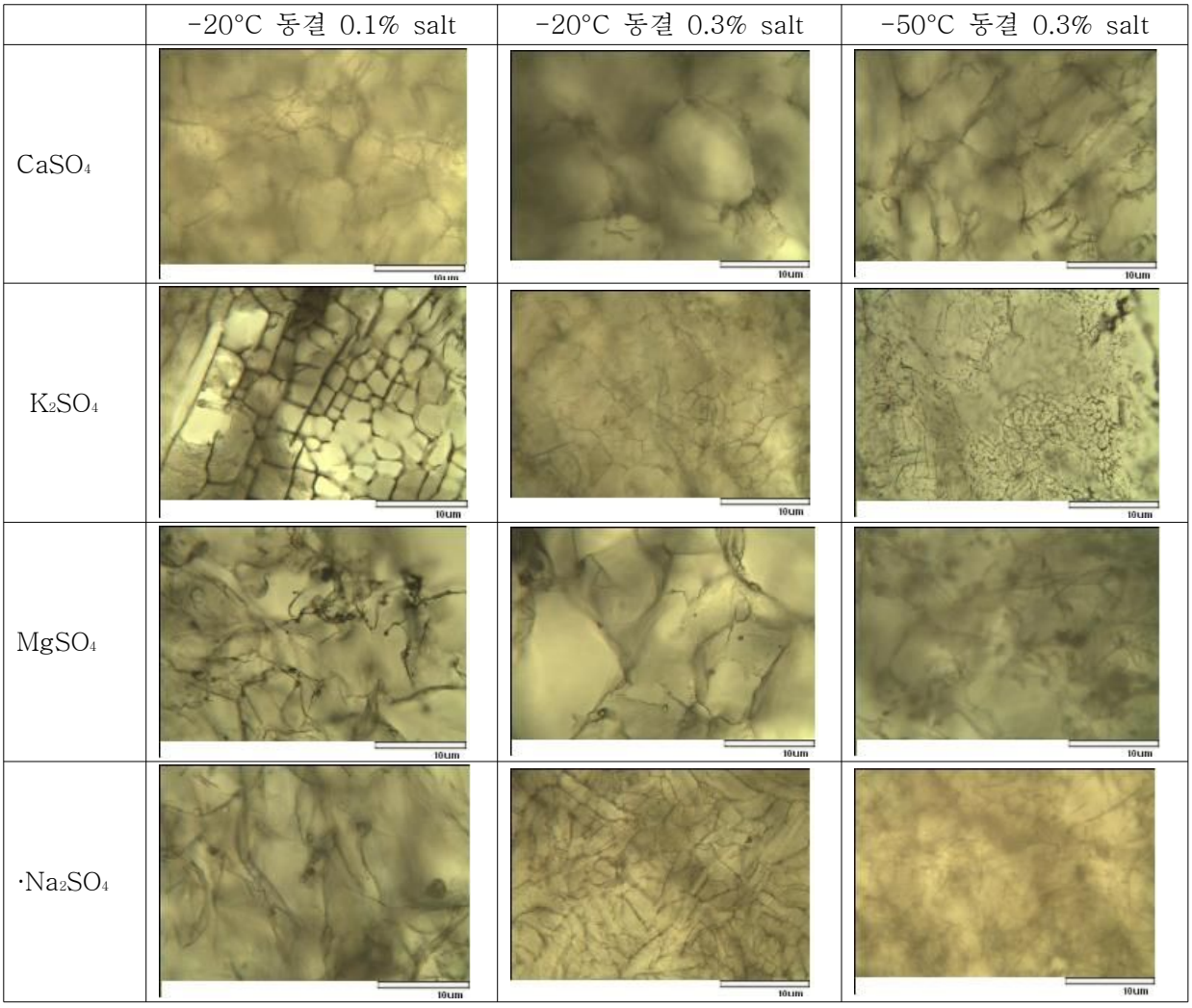


Fig. 14. Morphology of gelatin matrix depending on the freezing temperature and gelatin and κ-carrageenan with different type of salts at different pressure during freezing process.

(5) Model matrix의 물성학적 특성

(가) Gelatin 농도에 따른 G′과 G″

○ Gelatin 농도별로 저장탄성률(G′)과 손실탄성률(G″)을 관찰하였다. 시료에 주기적인 외력을 가해 시료내의 주기적 스트레스가 발생되어 이에 변형이 발생하게 되는데, 이때 가해지는 스트레스에 따라서 가역적인 탄성도를 나타내는 저장탄성률을 측정할 수 있고, 동시에 가상의 성분인 손실 탄성률이라 하여 비가역적으로 손실되는 기계적 에너지를 측정할 수 있다. 저장탄성률의 경우 농도가 높을수록 증가하는 경향이 나타났는데, 10%의 gelatin의 경우 10^3 Pa의 값을 나타내었고, 진동각이 증가해도 변함없는 값을 나타내었다. 농도가 10%, 20%, 30%로 증가함에 따른 G′의 값은 1120 Pa, 7520 Pa, 14400 Pa의 값으로 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 15). 한편 G′의 경우 40%의 경우 21500 Pa로 가장 높은 값을 나타내었는데, 진동수가 증가할수록 14000 Pa로 감소되는 것을 알 수 있었다. 이는 G″의 값이 966

Pa에서 5060 Pa로 증가되는 값과 연관되는 결과로 탄성체에서 소성체로 전환 되는 것을 알 수 있었다.

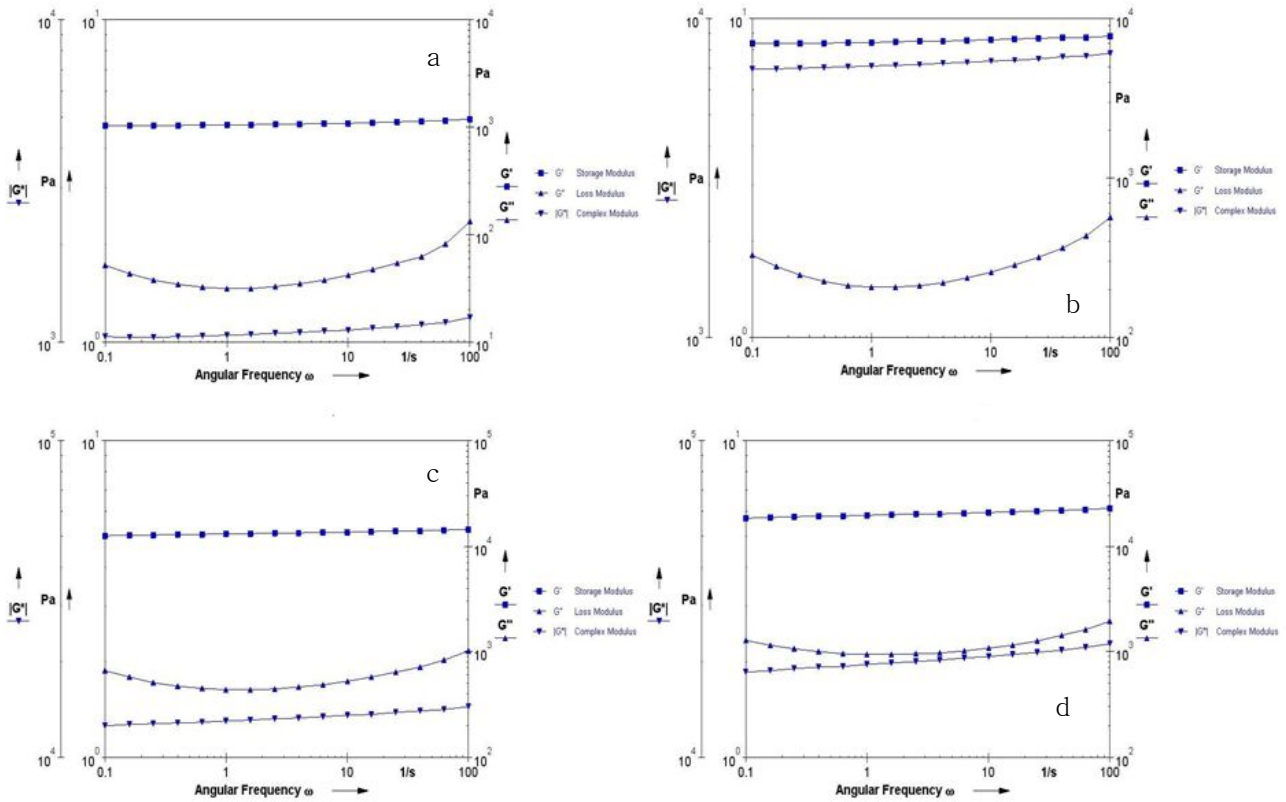


Fig. 15. Rheological properties of gelatin matrix at angular frequency from 0.1 rad/s to 100 rad/s: a: 10%, b: 20%, c: 30%, and d: 40% gelatin.

○ 반면 손실 탄성률 (G″)의 경우는 진동각이 변화 됨에 따라 낮아졌다 10 rad/s에서부터 다시 증가하는 경향을 나타냈다. 농도가 증가할수록 손실 탄성률은 증가하는 경향을 나타났는데 그 값은 10%, 20%, 30% 40%의 gelatin에서 약 1110 Pa, 7500 Pa, 14400 Pa, 23000 Pa 정도 값으로 나타났다. 이 둘 값의 복합 탄성률 값으로 비교해 보면, 진동각이 증가할수록 값이 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며 특히 gelatin 농도가 증가할수록 값이 증가하는 것을 알 수 있었다.

○ 진동각을 10 rad/s 로 유지하면서 진동을 증폭시키면서 gelatin 겔 강도를 측정해 보았다 (Fig. 16). 그 결과 40%의 gelatin matrix를 제외하고는 일정한 저장 탄성률을 나타냈으며, 농도가 높아질수록 G′의 값은 유의적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 그 값은 gelatin 10%, 20%, 30%, 40%로 각각 약 40 Pa, 250 Pa, 526 Pa. 980 Pa의 값을 나타내었다. 40%의 gelatin의 경우 변형도 20%부터는 저장탄성률은 감소하고, 반면 손실탄성률이 증가하는

경향이 나타나, 탄성도는 떨어지고 오히려 소성이 증가하는 성질을 지니는 것을 알 수 있었다.

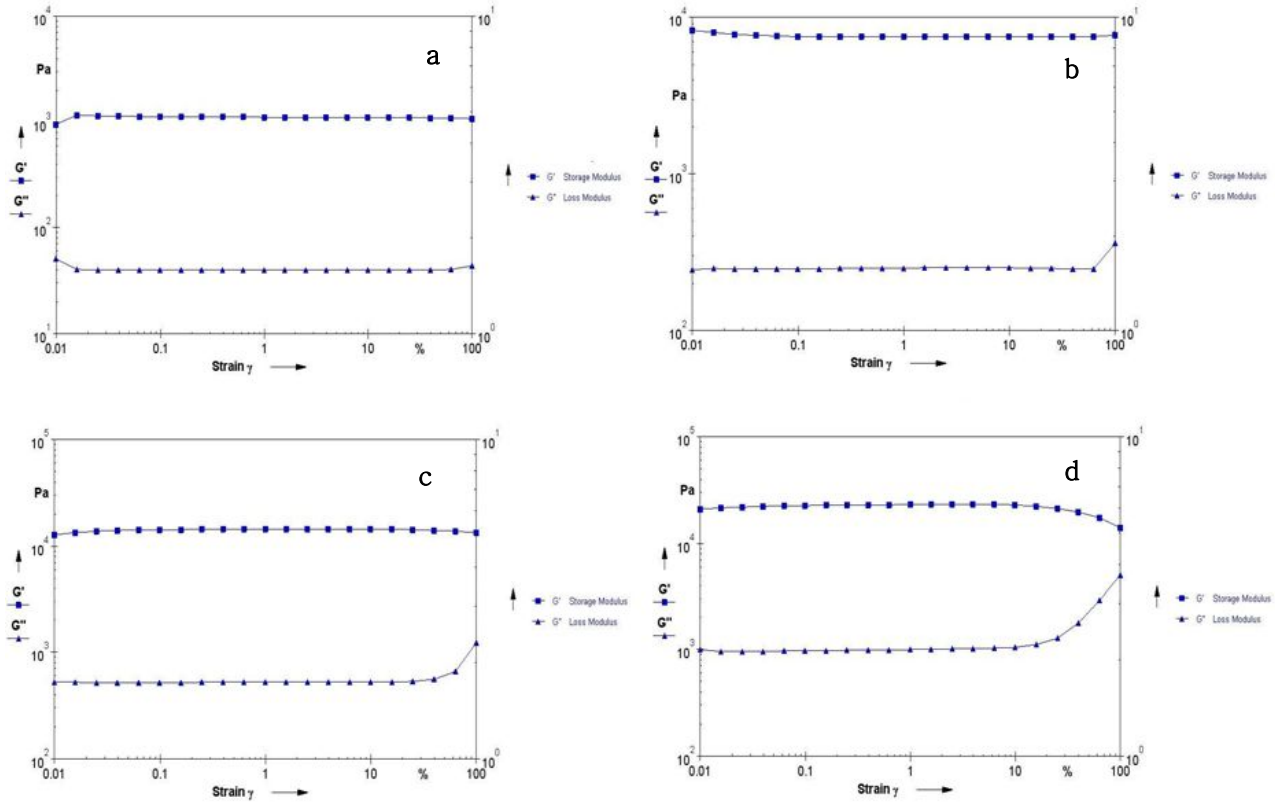


Fig. 16. Rheological properties of gelatin matrix at amplitude condition of 0.01%-100% at 10 rad/s, a: 10%, b: 20%, c: 30%, and d: 40% gelatin.

(나) 이온 첨가에 따른 gelatin/κ-carrageenan의 gel 강도 측정

○ 40% gelatin과 0.1% κ-carrageenan의 경우 위의 조건과 동일한 stress를 적용시키면서 gel 강도를 측정하였다. 진동각은 0.1 rad/s에서 100 rad/s로 증가시키면 관찰하였고, 또한 진동각을 10 rad/s로 고정하면서 진동수를 증가시키면서 gel 강도 변화를 관찰하였다(Fig. 17). 염을 첨가하지 않은 경우, G′의 값은 20900 Pa정도 나타났고 이 값은 40% gelatin만 측정한 값 보다 낮은 값을 나타내었다. 이는 sulfate기를 지니고 있는 carrageenan이 첨가됨으로 보다 탄성은 다소 떨어지지만, 물분자와의 결합을 통한 흐름성이 보다 부가된 유체 흐름성을 지니는 것으로 사료된다. 하지만 κ-carrageenan이 첨가되지 않은 경우와 유사하게 G′은 20900 Pa에서 7900 Pa로 진동수가 증가됨에 따라 감소되는 것을 관찰할 수 있었으며, 반대로 G″은 684 Pa에서 2140 Pa까지 증가되는 것을 알 수 있었다.

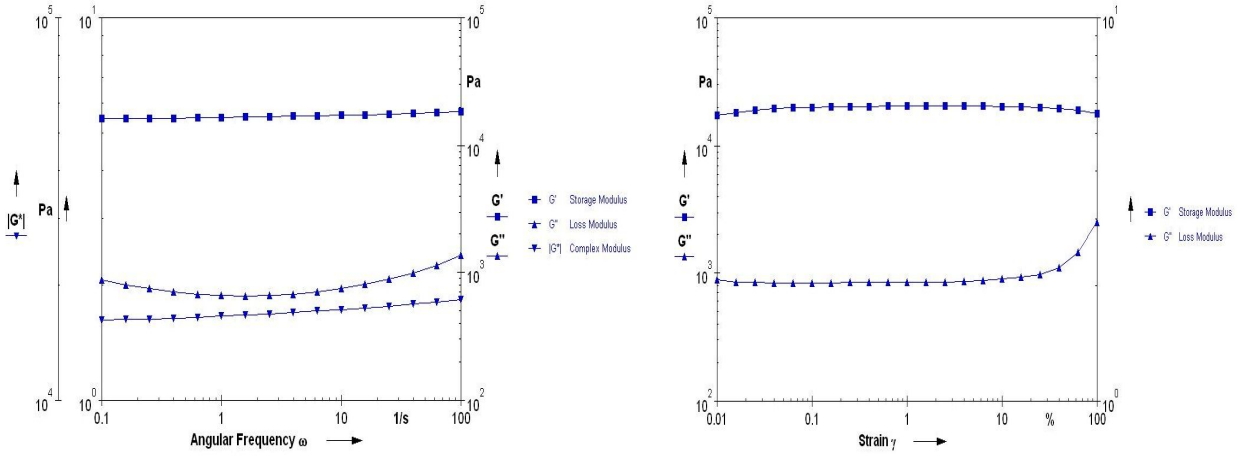


Fig. 17. Rheological properties of gelatin/κ-carrageenan matrix at angular frequency from 0.1 rad/s to 100 rad/s (left) and at amplitude condition of 0.01%-100% at 10 rad/s (right).

○ Na 과 Ca 이온이 첨가된 gel 강도 변화를 Fig. 18에서 나타내었다. Na이온의 농도별 gel 강도 변화를 보면, 0.1%, 0.2%, 0.3%의 Na 이온농도에 따라 G′의 경우 18500 Pa, 5760 Pa, 41600 Pa로, 0.2% 첨가 시 가장 낮은 G′ 값을 나타내었다. 이러한 경향은 Ca 이온 첨가의 경우에도 동일하게 7970 Pa, 7040 Pa, 23000 Pa로 0.2% 첨가의 이온에서 가장 낮은 G′ 값을 나타내었다. G″의 경우에도 유사한 경향을 나타내었다. Na 이온과 Ca 이온 간의 비교를 해보면 0.2%의 농도에서는 Ca 이온 첨가의 경우 보다 높은 G′, G″ 값을 나타내었으나, 0.1%, 0.3%의 경우에서는 Na 이온 첨가의 경우 보다 높은 G′, G″ 값을 나타내었다 (Fig. 18).

○ G′, G″의 값이 상대적으로 높은 0.1%, 0.3%의 이온 첨가의 경우, 진동수에 따른 변형도를 살펴보면 진동수가 증가할수록 변형도가 발생하여 그 값이 약 20%의 변형도가 일어날 때 G′의 값은 감소되고, G″의 값은 증가되는 경향을 알 수 있었다. 하지만 0.2%의 경우는 변형이 일어나지 않고 일정한 값의 G′과 G″의 값을 유지하는 것으로 봐, gel 강도는 다소 낮은 상태로 예측된다(Fig. 20).

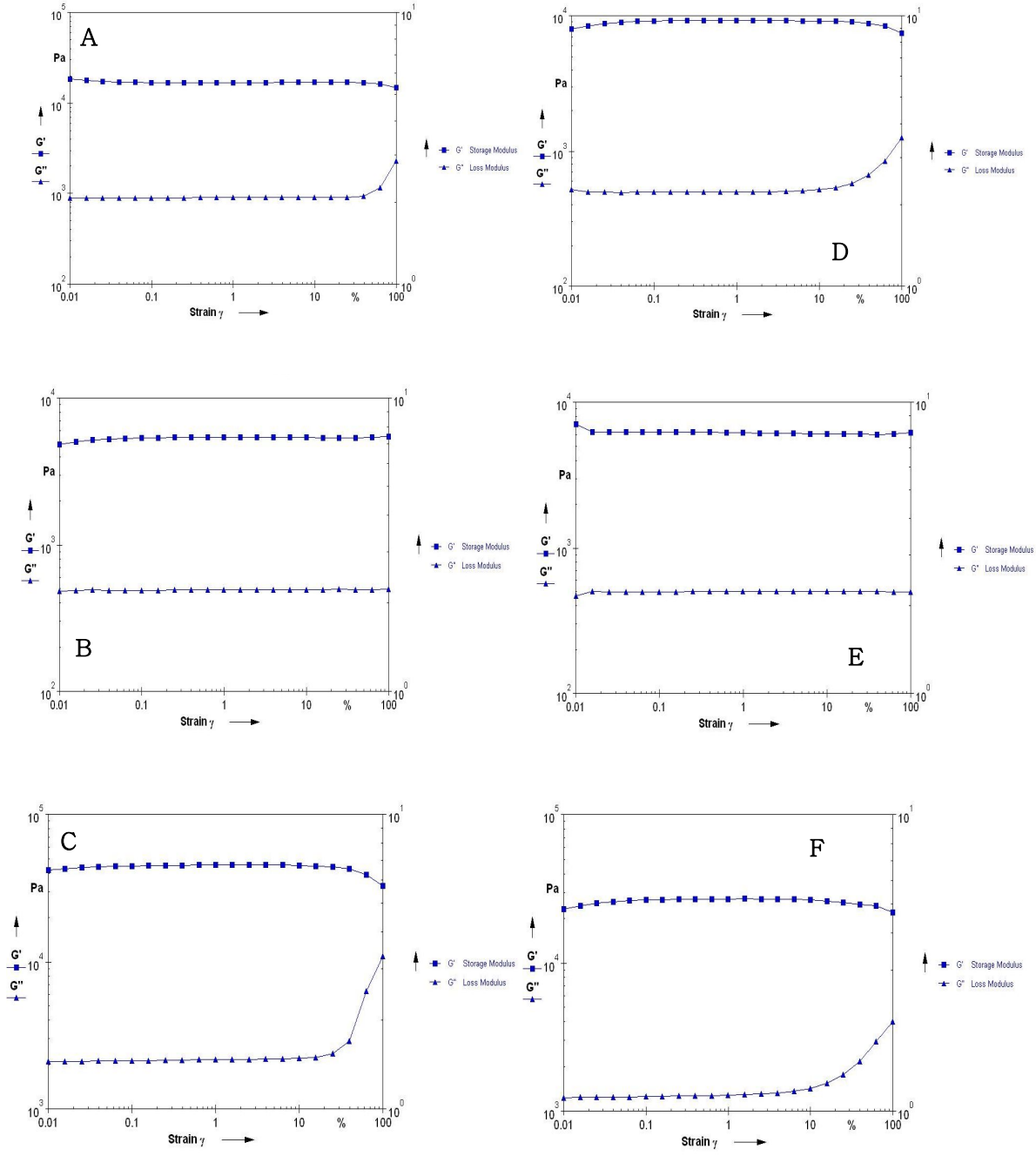


Fig. 18. Rheological properties of gelatin/κ-carrageenan matrix at amplitude condition of 0.01%-100% at 10 rad/s (right), A, B, C: Na addition, D, E, F: Ca addition, A, D: 0.1%, D, E: 0.2%, C, F: 0.3%.

○ K 이온과 Mg 이온 첨가의 경우에도 유사하게 0.2%의 농도에서 가장 낮은 G′, G″의 값을 나타내었다. K과 Mg의 이온 간의 비교를 해보면 0.2%의 농도에서는 비슷한 G′과 G″의 값을 나타내었고, 0.1%에서는 Mg 이온첨가가, 0.3%에서는 K 이온 첨가의 경우 보다 높은 G′, G″의 값을 나타내었다. 이러한 경향은 Fig. 19에서 G′과 G″ 비교 그래프로 나타냈다.

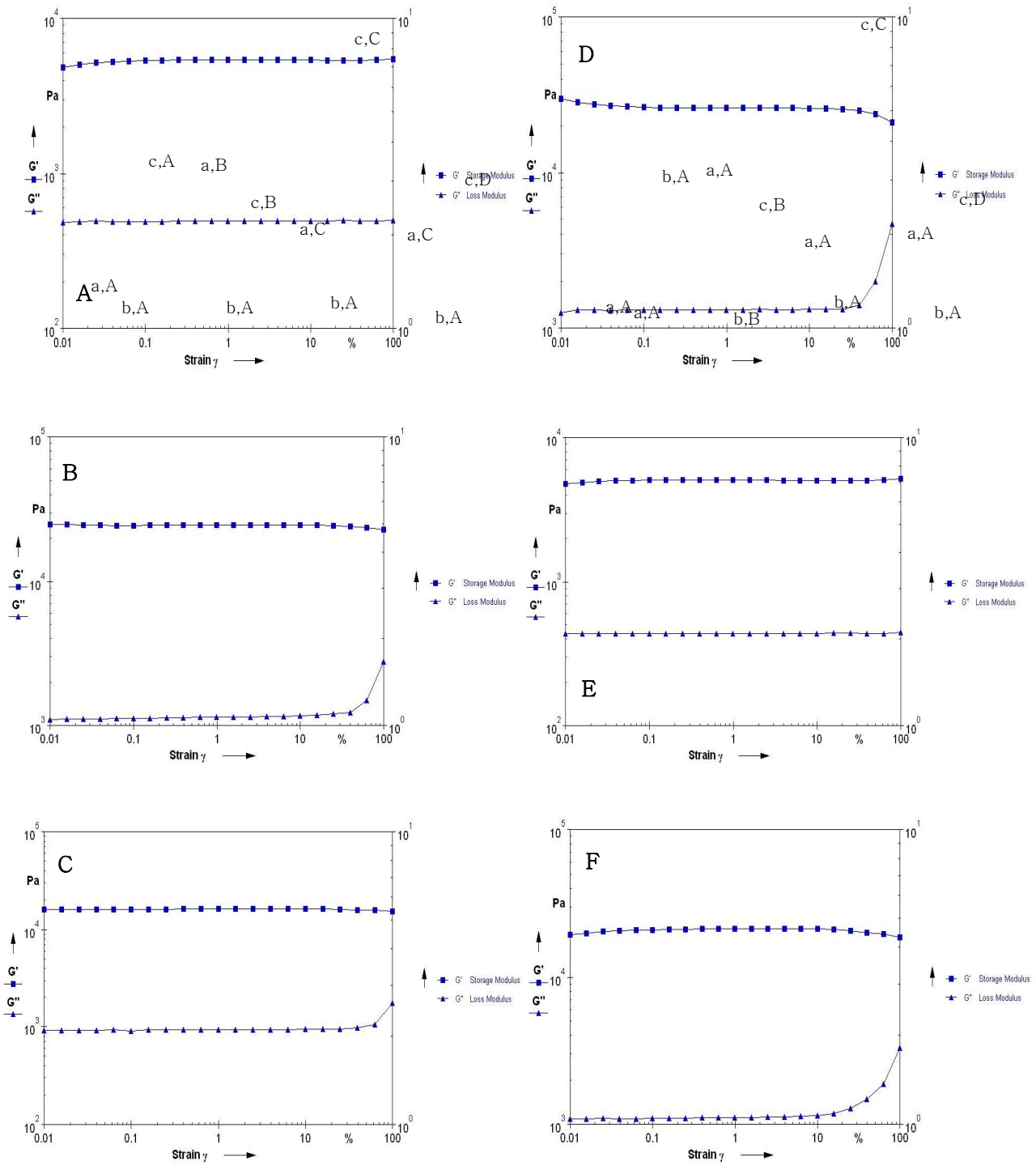


Fig. 19. Rheological properties of gelatin/κ-carrageenan matrix at amplitude condition of 0.01%-100% at 10 rad/s (right), A, B, C: K addition, D, E, F: Mg addition, A, D: 0.1%, D, E: 0.2%, C, F: 0.3%.

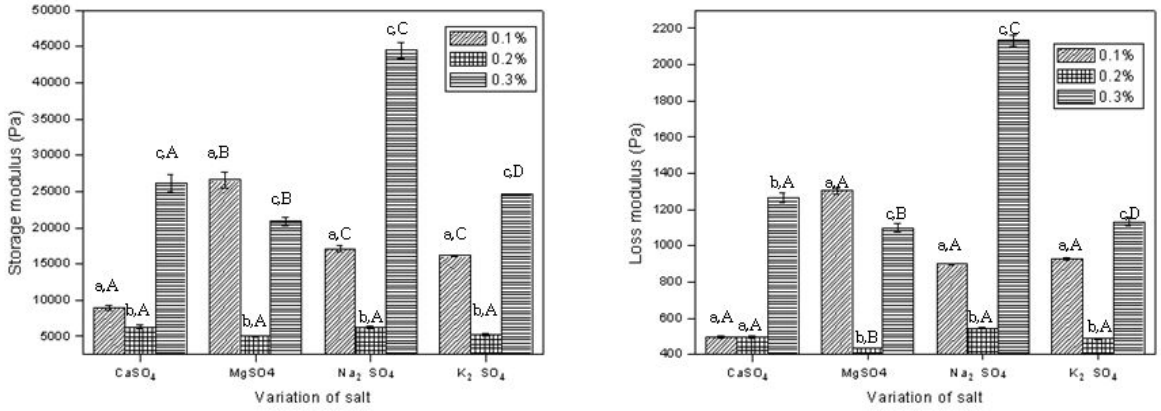


Fig. 20. Effect of salt type with mixture of gelatin/κ-carrageenan on the storage (G′) and loss modulus (G″), a-c means with different letter in the same salt types, A-D means with different letter in the same concentration.

(6) 열적 변화 특성 측정

▣ Gel화 온도와 Melting 온도 비교

○ 시료의 gelling 온도와 melting 온도 비교를 위해서 각 시료의 열적특성을 DSC를 통해 관찰하였다. 흡열반응을 나타내는 녹는점은 약 37-40℃ 사이에 peak가 나타났다. gelatin의 농도가 높을수록 유의적으로 녹는점이 다소 올라가는 것으로 나타났다. Gel화 온도를 나타내는 발열반응에서는 농도가 높을수록 온도가 낮아지는 것을 나타났으나, 유의적인 온도 차이가 많이 나타나지는 않았다 (Table 3).

Table 3. Gelling and melting temperature of gelatin matrix

Sample	Concentration (%)	Melting temperature		Gelling temperature	
		Temperature (°C)	ΔH (mW)	Temperature (°C)	ΔH (mW)
Gelatin	10	37.5^{a}±3.39	16.91±2.19	72.8^{a}±2.04	-13.18±2.21
	20	38.8^{b}±1.06	14.59±2.0	73.1^{a}±1.87	-7.7±1.85
	30	40.7^{c}±1.55	25.57±1.21	71.1^{b}±3.04	-17.22±1.77
	40	39.3^{c}±3.04	25.83±3.17	71.8^{b}±1.47	-16.16±2.58

a-c means with different superscripts in the same column significantly differ at $p<0.05$.

○ 양이온 첨가에 따른 녹는점 gel화 온도를 비교하여 Table 4에 나타냈다. 염이온을 첨가하지 않은 대조구의 경우 녹는점이 다소 높은 것으로 나타났고, 염이온이 첨가된 다음에는 녹는

점이 전체적으로 낮아졌다. Ca, K, Na 이온은 약 40℃로 Mg 이온이 첨가된 시료를 제외하고는 비슷한 값을 나타내었다. Gel화 온도는 염을 첨가하지 않은 시료의 경우 다소 높게 나타났으며, Ca 이온을 제외한 나머지 이온들의 경우 다소 낮은 gel화 온도를 나타냈다.

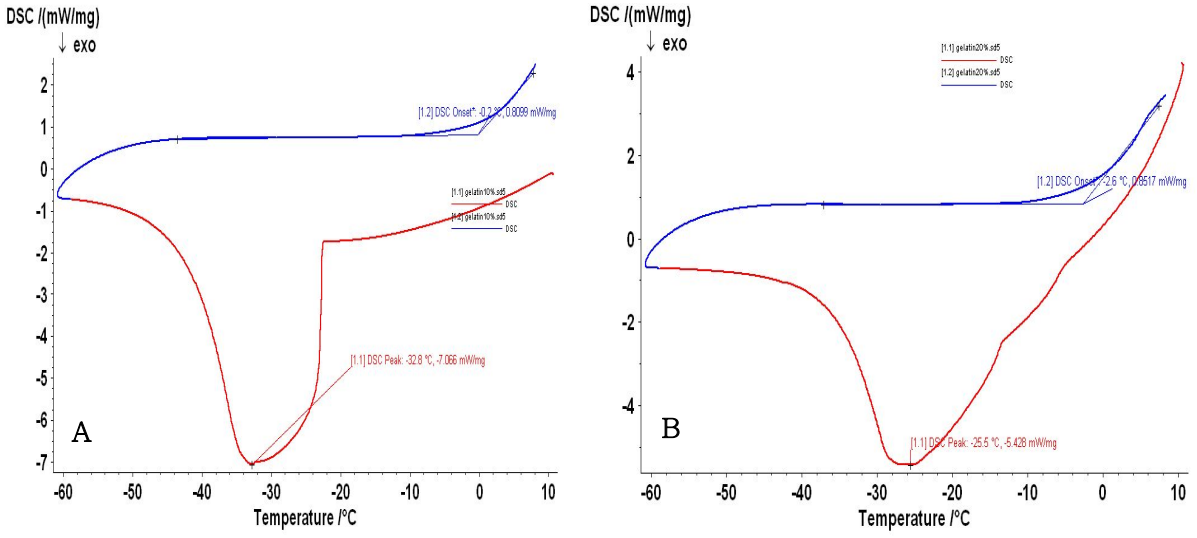
Table 4. Gelling and melting temperature of gelatin/κ-carrageenan matrix by addition of type of salt

Sample	Salt concentration (0.1%)	Melting temperature		Gelling temperature	
		Temperature (°C)	ΔH (mW)	Temperature (°C)	ΔH (mW)
Gelatin 40% + carrageenan 0.1%	No salt	48.3^{a}±10.46	17.85±1.25	73.0^{a}±0.58	-13.12±2.71
	$CaSO_4$	40.2^{b}±1.83	20.89±2.71	72.5^{a}±3.17	-15.26±1.00
	K_2SO_4	40.1^{b}±0.63	19.52±1.22	71.7^{b}±2.07	-15.05±0.58
	$MgSO_4$	42.9^{c}±4.24	14.42±1.71	70.5^{b}±0.22	-10.04±3.54
	Na_2SO_4	39.4^{b}±0.07	15.16±3.40	71.8^{b}±1.45	-10.54±2.17

a-c means with different superscripts in the same column significantly differ at $p<0.05$.

▣ 냉동/해동 후 melting 온도

○ 동결하는 동안 과냉각이 발생하였는데, gelatin 농도 10%, 20%, 30%, 40%에서 -32.8℃, -25.5℃, -39.8℃, -37.8℃로 나타났다. 이는 농도에 따른 인관관계는 없는 것으로 나타났다. 해동하면서 초기빙점온도를 측정해본 결과 농도가 증가할수록 0.2℃, -2.6℃, -2.8℃, -6.7℃로 나타났는데, 이는 일반적인 반투호프 법칙에 따라 용질의 농도가 증가할수록 용액의 빙점은 낮아진다는 원칙에 맞추어 결과가 나타났다(Fig. 21).



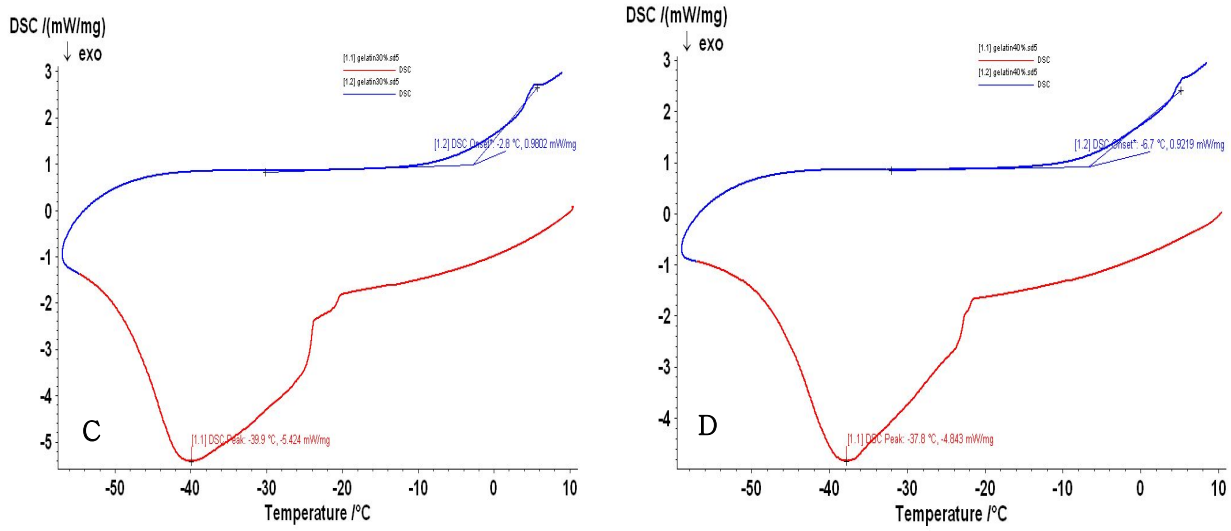


Fig. 21. DSC analysis for the initial freezing point of gelatin matrix, A: 10%, B: 20%, C: 30%, D: 40% gelatin matrix.

(7) 등온흡습곡선

○ 식품 속에 함유되어 있는 수분함량은 일정한 온도 하에서 외부의 상대습도에 의해 물 분자의 확산에 따라 일어나는 탈습 및 흡습과정을 통해 평형상태에 도달하게 된다. 이 평형상태에서 식품 속에 들어 있는 수증기압과 식품이 위치하고 있는 주위의 수증기압이 일치하게 된다. 이러한 평형상태 하에서 식품에 존재하는 수분함량을 평형수분함량이라고 부르고 있다.

○ 이 평형수분함량은 외부 상대습도의 변화에 따라 진행되는 탈·흡습과정에 따라 감소 또는 증가되며 이러한 상대습도변화에 따른 식품속의 평형수분함량의 변화를 하나의 함수관계로 나타내면, $X = f(a_w)_{T=const.} = f(p/p_0)_{T=const.}$이고, 이 곡선을 등온탈습- 및 등온흡습곡선이라고 한다. 식품의 등온흡습곡선은 식품공업분야에서 매우 중요한 척도로 사용되고 있는데 특히 식품의 건조공정에서는 건조공정에 필요한 흡·탈습엔탈피의 산출, 건조조건 설정, 건조의 최적단계 설정 등 건조조건을 확립하는데 필수적이다. 또한 등온 흡·탈습곡선은 식품의 저장 및 포장조건을 설계하는 데에도 중요한 요소로 작용하고 있다. 왜냐하면 수분활성도는 식품의 화학적, 물리적, 미생물학적 변화에 커다란 영향을 주고 있으며 이는 곧 식품의 안정성과 직결되기 때문이다. 뿐만 아니라 수분활성도와 이에 따른 평형수분함량은 식품의 조직이나 관능적 성질의 결정에도 커다란 변수로 작용하기 있기 때문이다.

○ 젤라틴 시료의 등온흡습곡선은 20℃±0.1℃에서 산출한 평형수분함량을 Nalimov의 raw data analysis를 이용하여 유의성 데이터를 제거한 후 평균값을 산출하여 각각의 수분활성도의 변화에 따른 평형수분함량을 함수관계로 나타내었다. 본 실험에서 얻어진 젤라틴의 등온흡습곡선은 전형적인 sigmoid형의 곡선을 나타내었고 이는 Brunauer가 구분한 5개 유형의 등온흡습곡선중 제 2 유형(Type II)에 속했다. 수분활성도가 0에서 1로 증가할수록 평형수분함량은 상대적으로 증가하였으며 수분활성도가 1에 가까울수록 평형수분함량의 변화폭이 크게 증가하였다. 이러한 변화의 폭은 수분활성도가 0에 가까울수록 작아지는 것을 나타내었다. 또한 일정한 수분활성도에서 온도가 증가할수록 평형수분함량은 감소함을 알 수 있었다. 이는 곧 일정한 평형수분함량에서는 온도가 감소할수록 시료 속에 존재하는 수분의 수증기압은 상대적으로 감소함을 의미하고 있었다. 이는 곧 수분활성도변화에 대한 평형수분함량의 변화를 일정한 함수관계로 나타낼 수 있어야 한다. 지금까지 식품의 등온흡습곡선을 함수관계로 나타내는데 BET-모델(eq. 1)을 사용하였으며 BET-모델을 응용하거나 이를 유도시켜 새로운 모델을 제시하는 연구들을 많은 연구팀들에 의해 수행하였다.

$$\frac{a_w}{X\cdot(1-a_w)} = \frac{1}{X_m\cdot C^*} + \frac{C^*-1}{X_m\cdot C^*}\cdot a_w \qquad \text{(eq. 1)}$$

○ BET-모델을 이용하여 산출한 결과는 다음 Table 5에 각각 나타내었다. BET-모델을 이용하여 수분활성도 변화에 따른 평형수분함량의 변화를 나타내는 등온흡습곡선을 Fig. 22에 나타내었다. 곡선의 특징은 이미 언급한바와 같이 sigmoid곡선을 나타내고 있었다. BET-모델은 실험치보다 단분자막이 형성되는 $0.3 \le a_w \le 0.4$를 제외하고는 변화폭은 매우 크다는 것으로 나타났다. 젤라틴에서 단분자막을 형성하는 평형수분함량은 수분활성도 0.2 범위에 놓여 있었다.

Table 5. C^*, X_m coeffecient depending on BET-model

T (℃)	BET-Model	
	X_m(g H_2O/100 g dry solid)	C^*
4% Gelatin	4.62	23.01
4% Gelatin + 0.1% Carrageenan	4.64	25.36
4% Gelatin + 0.1% Carrageenan + 0.1% $CaSO_4$	4.89	170.25
4% Gelatin + 0.1% Carrageenan + 0.1% $MgSO_4$	5.39	28.57
4% Gelatin + 0.1% Carrageenan + 0.1% Na_2SO_4	5.75	29.49
4% Gelatin + 0.1% Carrageenan + 0.1% K_2SO_4	6.22	25.95

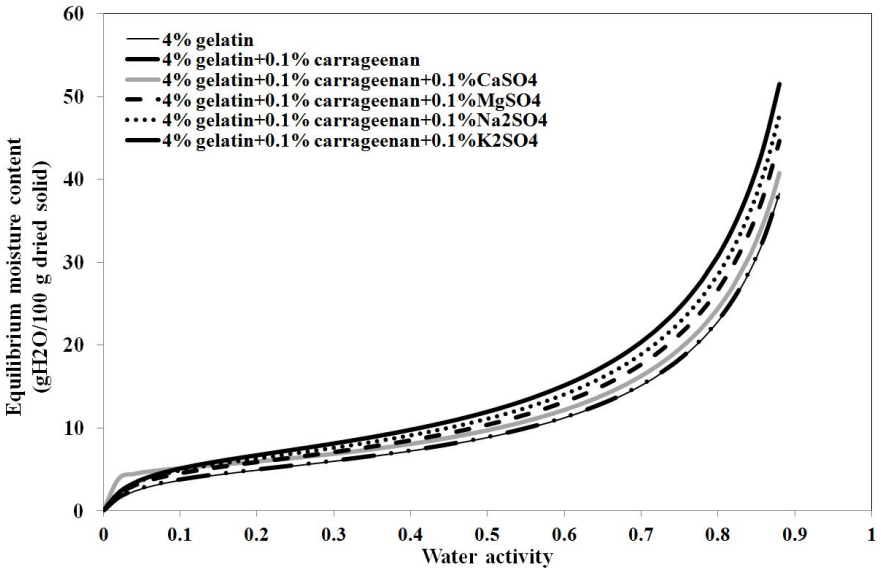


Fig. 22. Equilibrium moisture content depending on gelatin matrix.

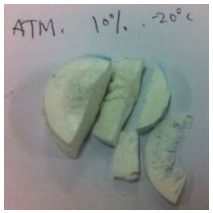
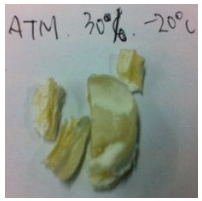
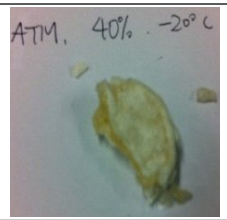
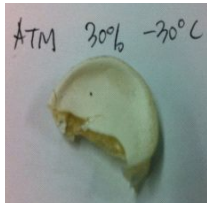
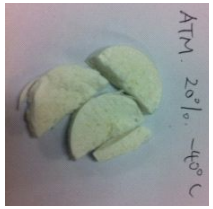
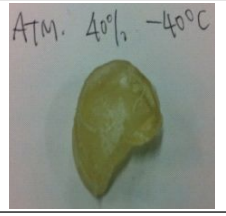
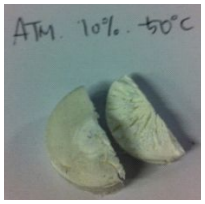
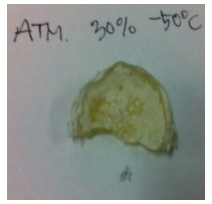
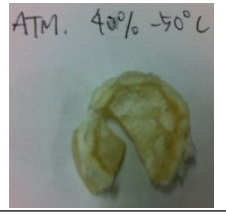
(8) 기공 크기에 따른 hardness 강도 측정

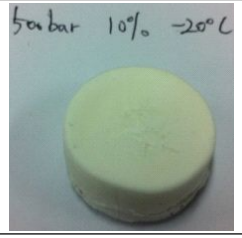
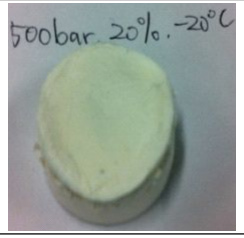
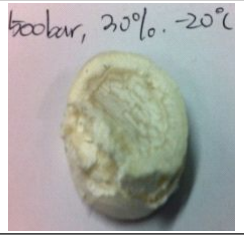
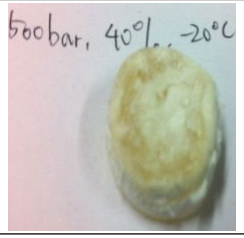
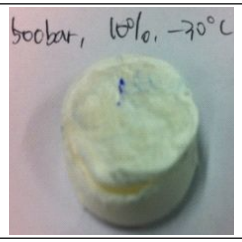
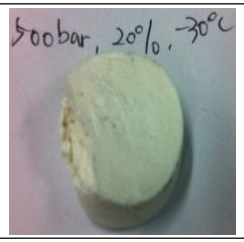
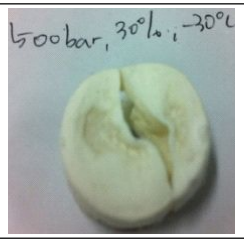
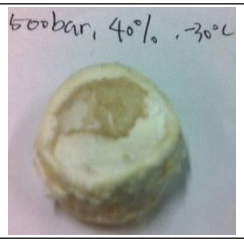
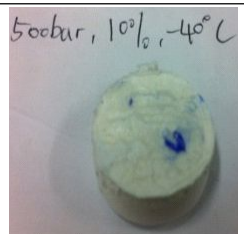
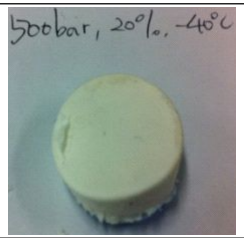
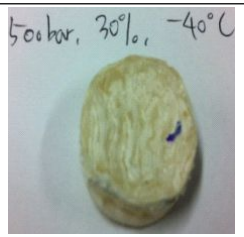
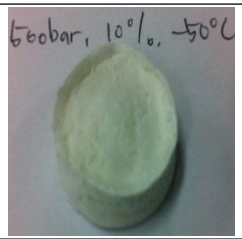
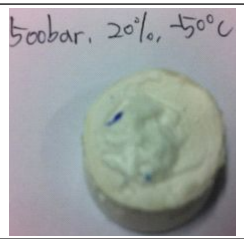
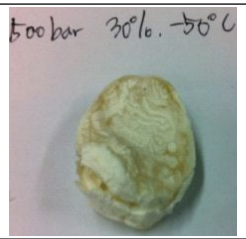
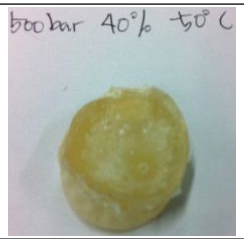
○ 대기압에서 gelatin의 농도가 증가할수록 hardness 강도가 증가해 hardness 강도 측정기인 probe가 cutting이 되질 않았다. 같은 농도에서 동결온도에 따라서 -50℃를 제외하고는 강도가 증가하는 경향을 나타났다 (Table 6).

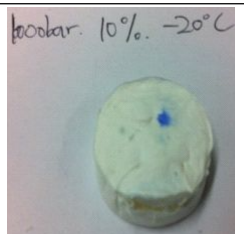
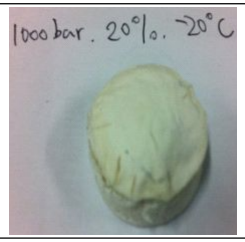
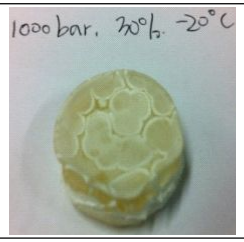
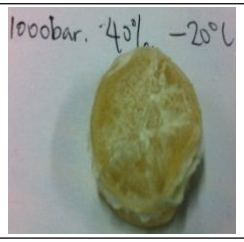
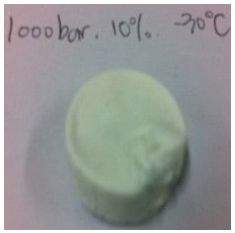
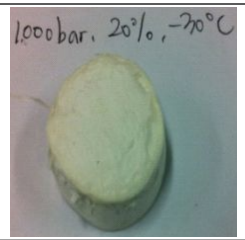
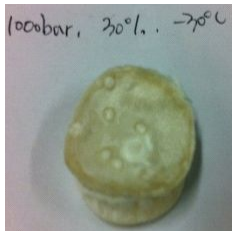
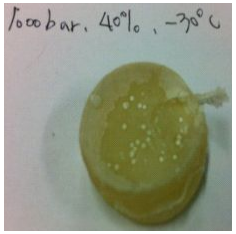
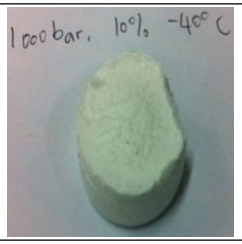
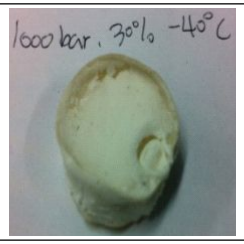
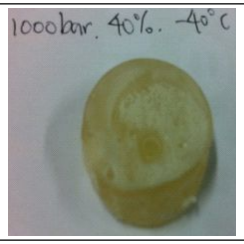
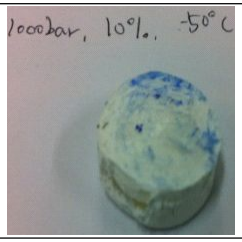
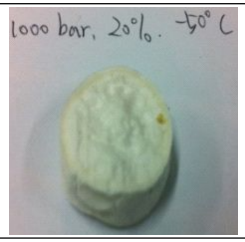
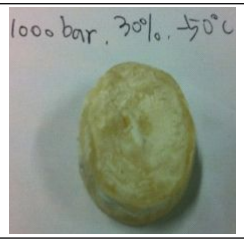
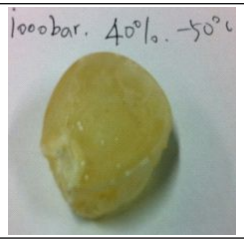
○ 압력이 500 bar에서 동결한 시료의 경우도 gelatin 농도가 높을수록 hardness 강도가 증가하는 경향을 나타냈으며, 같은 시료에서 동결온도가 낮아질수록 hardness 강도는 다소 증가하는 경향을 나타냈다. 이것은 압력이 1000 bar에서도 동일하게 나타났다.

○ 같은 처리구에서 압력별로 비교를 해보면 대기압에서 가장 hardness가 높은 것으로 나타났고, 압력 간 비교를 해보면 압력이 높을수록 hardness가 강한 것으로 나타났다. 하지만, 농도가 고농도로 갈수록 시료는 유리화 상태로 되어 매우 단단한 경질의 건조물을 형성하는 특성을 나타냈다.

Table 6. Hardness of gelatin matrix depending on the freezing process depending on the pressure

Temperature (℃)	Concentration (%) / 대기압			
	10	20	30	40
-20				
Hardness (g)	2698	Overload	Overload	Overload
-30				
Hardness (g)	3480	8785	Overload	Overload
-40				
Hardness (g)	3112	Overload	Overload	Overload
-50				
Hardness (g)	1654	Overload	Overload	Overload

Temperature (℃)	Concentration (%) / 압력: 500 bar			
	10	20	30	40
-20				
Hardness (g)	2024	8455	Overload	Overload
-30				
Hardness (g)	2084	6571	8148	Overload
-40				
Hardness (g)	2249	Overload	Overload	Overload
-50				
Hardness (g)	2884	5282	Overload	Overload

Temperature (℃)	Concentration (%) / 압력: 1000 bar			
	10	20	30	40
-20				
Hardness (g)	2294	3042	Overload	Overload
-30				
Hardness (g)	2346	6753	Overload	Overload
-40				
Hardness (g)	2712	9273	Overload	Overload
-50				
Hardness (g)	2510	Overload	Overload	Overload

제 5 절 결론 및 고찰

○ Gelatin의 농도가 높을수록, 동결온도가 낮을수록 기공의 크기가 감소하는 것을 알 수 있었다. 하지만 농도가 고농도이면 유리상태를 형성하여, k-carrageenan을 첨가한 시료의 경우 입자의 평균 기공의 크기가 5 mm로 미세한 기공을 균일하게 형성할 수 있었다.

○ 초고압 전이 과정을 유도하여 그 크기 조절을 분석한 결과, 압력은 임계 압력이 존재하여 pressure assisted freezing이 되기 전의 압력과 온도에서 실시해 주면 입자의 크기가 작은 담체를 형성할 수 있었다.

○ 한편 이온 첨가가 carrageenan과의 gel 형성 network 구조에 영향을 미쳐 동일한 동결과정에서도 기공의 크기가 달라지는 것을 관찰할 수 있었는데, Na, Ca의 이온 첨가가 미세한 기공을 형성하는데 큰 역할을 하였다.

○ 기공의 크기가 작을수록 미세 기공 담체의 hardness가 매우 단단하며, 비표면적이 상대적으로 넓은 것을 알 수 있었다. 하지만 상대습도에 따른 수분활성도를 통한 수분흡습 실험에서는 별다른 차이를 나타나지 않았다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 연도별 연구목표

○ 본 연구과제는 1년간의 과제로 단기간 내의 세부연구목표에 대한 내용을 아래와 같이 기술하였다.

▣ Biopolymer별 나노기공 제어를 위한 HPSF 공정조건 확립
- HPSF 동결기 제작 및 확립
- Biopolymer 종류·농도에 따른 HPSF 기작 연구
- HPSF 공정조건에 따른 기공형성 기작 연구
- Biopolymer에 따른 기공형성 분포도 database 구축

▣ 나노기공 소재의 물리·화학적 특성 규명
- 기공 크기별, 시료별 수분 흡착율
- 기공 크기별, 시료별 물성연구 (경도, 점탄성 등)
- 기공크기에 따른 물리화학적 특성 database 구축

제 2 절 평가착안점

○ 주제의 창의성과 그에 따른 원천기술 확보 및 다양한 응용 가능성에 중심

○ 미세 입자의 크기가 얼만큼 작게 기공이 형성되었는지가 중요한 부분이며 특히 그에 따른 다양한 이화학적 특성이 어떻게 변화되었는지 알아내는데 중요 평가 착안점이 있다.

제 3 절 연구개발목표의 달성도

▣ Biopolymer별 나노기공 제어를 위한 HPSF 공정조건 확립 - 100% 달성
- HPSF 동결기 제작 및 확립: 기존의 초고압 동결기로 활용
- Biopolymer 종류·농도에 따른 HPSF 기작 연구: 최적 biopolymer로는 gelatin과 carrageenan의 혼합물과 Na, Ca 이온이 첨가된 시료로 선정 되었고, 농도가 짙을수록 입자의 크기가 작게 형성되는 것을 알 수 있었다.
- HPSF 공정조건에 따른 기공형성 기작 연구: 압력보다는 동결온도가 낮을수록 미세 기공이 형성되는 것을 알 수 있었다.
- Biopolymer에 따른 기공형성 분포도 database 구축완료

▣ 나노기공 소재의 물리·화학적 특성 규명 - 100% 달성
- 기공 크기별, 시료별 수분: 기공크기에 따른 서로 다른 상대습도에 보관한 뒤 수분흡습곡선을 구한 결과 입자의 크기에 따른 유의적인 차이점은 없었다.
- 기공 크기별, 시료별 물성연구 (경도, 점탄성 등): 시료의 기공의 크기가 작을수록 경도가 증가하고, gelatin의 경우 점탄성이 증가하는 것을 알 수 있었다.
- 기공크기에 따른 물리화학적 특성 database 구축: 부가적으로 비표면적(기공크기를 통한

계산)도 높고 그에 따른 미세 기공 담체 제작에 성공하였다.

제 4 절 관련분야에의 기술발전 기여도

- 초고압 동결기술의 메카니즘을 규명에 보다 공학적으로 접근하여 초고압 동결기술에 높은 기술력에 기여하였음.
- 기존의 동결과정과 달리 초고압 전이 동결기술을 응용하여 압력을 이완했을 시 온도선택이 얼음 결정체 크기 형성에 영향을 미쳐, 기공크기 제어 부분에 중요한 역할을 하는 유기체 나노기공 형성 기술을 확립할 수 있었음.
- 식품에서 사용되는 소재를 활용하여 미세 나노기공 크기의 담체를 형성하여, 앞으로 gelatin 피부미용 팩, 환경에서 활용되는 미세 오염물질 제거용 filter 등에 사용할 수 있으리라 생각됨.
- 나아가서는 조직공학에서 사용되는 피부재생 관련 소재, 나노센서에서 높은 비표면적으로 고속도 reactor 파트에 응용할 수 있으리라 사료됨.

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

제 1 절 연구개발 성과

1. 국내논문

○ 현재 gelatin 농도 증가에 따른 입자크기 및 그에 따른 이화학적 특성 변화에 관한 논문을 작성 중에 있으며 국내 SCIE급 학술지(한국축산식품학회지)에 1편 투고할 예정

2. 국외논문

○ Journal of Food Engineering에 gelatin/carrageenan의 혼합물에서 염 종류에 따른 얼음 결정체 형성과 동결건조 후 기공크기에 따른 이화학적 특성에 관한 내용을 1편 투고할 예정

3. 특허

○ 초고압 전이 동결조건, hydrocolloid 농도 및 종류의 formulation에 따른 최적 미세 기공 형성 조건에 관한 내용에 대해 특허 1건을 출원할 예정

4. 학술대회

< 국내 >

○ 저자이름: Hyung Bae Gil, Si-Kyung Lee, Sang-Gi Min, Ji-Yoo Baek, Kwon Bum Kim, Mi-Jung Choi, 제목: Formation of Micro-Porous Hydrogel Matrix, 학회명: 한국산업식품공학회 2012년도 춘계학술대회, 날짜: 2012년 5월 10일(목)

○ 저자이름: Hyung Bae Gil, Si-Kyung Lee, Sang-Gi Min, Ji-Yoo Baek, Kwon Bum Kim, Mi-Jung Choi, 제목: Formation of Micro-Porous Hydrogel Matrix At High Pressure Shift Freezing, 학회명: 2012년도 한국식품과학회 제79차 학술대회 및 정기총회, 날짜 : 2012-06-13 - 2012-06-15

○ 저자이름: Hyung-Bae Gil, Si-Kyung Lee, Sang-Gi Min, Ji-Yoo Baek, Kwon Bum Kim, Byeongsoo Kim, Mi-Jung Choi, 제목: Rheological Properties of Hydrogel Matrix, 학회명: 한국산업식품공학회 2012년도 추계학술대회, 날짜: 2012년 11월 21일(수) 09:00 ~ 18:00

< 국외 >

○ 저자이름: Ji-Yeon Chun, Kyuya Nakagawa, Suvimol Surassmo, Mi-Jung Choi, Sang-Gi Min, 제목: Effect of Freeze- Drying Process on Nanocapsule Agglomeration in Aqueous Gelatin Suspensio, 학회명 : Eleventh International Hydrocolloids Conference, 날짜 : 14 - 18 May 2012, 장소 : Indiana, USA

제 2 절 성과활용 계획

가. 활용분야 및 활용방안

○ Nano-Sponge는 화장품 팩, 기능성 식품 포장재, chip내 기공함유 reactor, 식품 표면 내 잔류 독성물질의 흡착에 의한 제거 등으로, 기존의 제한적인 나노기공 소재를 보다 실용적인 연구분야에서 활용되어짐.

○ 무기물 뿐만 아니라, 수용액을 지니고 있는 물질들은 HPSF기작을 활용한 기공제어 기술을 통해 원하는 크기의 기공 소재를 개발할 수 있다.

○ 향후 인체의 유해성 검증이 인증 된다면 활용범위가 확대되어, 의약품에도 적용할 수 있다.

나. 기대효과 - 기술적, 경제적, 산업적 측면

○ 초고압 동결기술을 활용한 기공제어기술을 통해, 나노에서 마크로 사이즈까지 원하는 크기를 만들 수 있어 지적재산권 창출 기대.

○ 새로운 기술로 개발된 나노소재 물질의 식품, 화장품 분야로의 확대 응용을 통해 막대한 경제적 이윤이 창출될 것으로 기대함.

○ 본 과제는 아직 어느 곳에서 시도하거나 발표되지 않은 매우 독창적인 연구 내용을 포함하고 있어, 본 연구 결과들을 국제수준의 학술지에 발표할 수 있을 것으로 기대함.

○ 식품, 화장품, 의약품 등의 포장재로 활용이 클 것으로 사료되어 특허 출원을 통한 원천기술 확보와 산업체로의 기술 이전을 통한 실질적인 산업화를 기대함.

제 6 장 참고문헌

1. Ghasem Rezanejade Bardajee, Ali Pourjavadi, Somayeh Ghavami, Rouhollah Soleyman, Farnaz Jafarpour, UV-prepared salep-based nanoporous hydrogel for controlled release of tetracycline hydrochloride in colon , Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, Volume 102, Issue 3, Pages 232-240.
2. Rita Leones, F. Sentanin, Luísa C. Rodrigues, Rute A.S. Ferreira, Isabel M. Marrucho, José M.S.S. Esperança, Agnieszka Pawlicka, Luís D. Carlos, M. Manuela Silva, Novel polymer electrolytes based on gelatin and ionic liquids, Optical Materials, Volume 35, Issue 2, Pages 187-195.
3. Ying Liu, Xiaoheng Liu, Xin Wang, Porous copolymer film materials by using free radical copolymerization and its side reaction product, homopolymer, as template, European Polymer Journal, Volume 46, Issue 8, Pages 1679-1687
4. Lyuba I. Mikhalovska, Vlad M. Gun'ko, Vlad V. Turov, Vlad I. Zarko, Stuart L. James, Pankaj Vadgama, Paul E. Tomlins, Sergey Victorovich Mikhalovsky, Characterisation of the nanoporous structure of collagen-glycosaminoglycan hydrogels by freezing-out of bulk and bound water, Biomaterials, Volume 27, Issue 19, Pages 3599-3607.
5. Masoud Mozafari, Fathollah Moztarzadeh, Mohammad Rabiee, Mahmoud Azami, Saied Maleknia, Mohammadreza Tahriri, Zoha Moztarzadeh, Nader Nezafati, Development of macroporous nanocomposite scaffolds of gelatin/bioactive glass prepared through layer solvent casting combined with lamination technique for bone tissue engineering, Ceramics International, Volume 36, Issue 8, Pages 2431-2439.
6. Qinghua Li, Jihuai Wu, Ziying Tang, Yaoming Xiao, Miaoliang Huang, Jianming LinApplication of poly(acrylic acid-g-gelatin)/polypyrrole gel electrolyte in flexible quasi-solid-state dye-sensitized solar cell, Electrochimica Acta, Volume 55, Issue 8, Pages 2777-2781.
7. Jaclyn A. Shepard, Farrukh R. Virani, Ashley G. Goodman, Timothy D. Gossett, Seungjin Shin, Lonnie D. SheaHydrogel macroporosity and the prolongation of transgene expression and the enhancement of angiogenesis, Biomaterials, Volume 33, Issue 30, Pages 7412-7421.
8. Jaclyn A. Shepard, Farrukh R. Virani, Ashley G. Goodman, Timothy D. Gossett, Seungjin Shin, Lonnie D. Shea, Hydrogel macroporosity and the prolongation of

transgene expression and the enhancement of angiogenesis, Biomaterials, Volume 33, Issue 30, Pages 7412-7421.

9. Songming Zhu, Hosahalli S. Ramaswamy, Alain Le Bail, Ice-crystal formation in gelatin gel during pressure shift versus conventional freezing, Journal of Food Engineering, Volume 66, Issue 1, Pages 69-76.
10. P.P. Fernández, L. Otero, B. Guignon, P.D. Sanz, High-pressure shift freezing versus high-pressure assisted freezing: Effects on the microstructure of a food model, Food Hydrocolloids, Volume 20, Issue 4, Pages 510-522.
11. D. Chevalier, A. Le Bail, M. Ghoul, Freezing and ice crystals formed in a cylindrical food model: part II. Comparison between freezing at atmospheric pressure and pressure-shift freezing, Journal of Food Engineering, Volume 46, Issue 4, Pages 287-293.
12. L. Otero, P.D. Sanz, B. Guignon, C. Aparicio, Experimental determination of the amount of ice instantaneously formed in high-pressure shift freezing, Journal of Food Engineering, Volume 95, Issue 4, Pages 670-676.
13. Katarzyna Kozłowicz, Franciszek Kluza, Gel products properties influenced by freezing in different conditions, International Journal of Refrigeration, Volume 35, Issue 6, Pages 1715-1721.
14. P.P. Fernández, M.N. Martino, N.E. Zaritzky, B. Guignon, P.D. Sanz, Effects of locust bean, xanthan and guar gums on the ice crystals of a sucrose solution frozen at high pressure, Food Hydrocolloids, Volume 21, Issue 4, Pages 507-515.
15. E. Alizadeh, N. Chapleau, M. de Lamballerie, A. Le-Bail, Effect of different freezing processes on the microstructure of Atlantic salmon (Salmo salar) fillets, Innovative Food Science & Emerging Technologies, Volume 8, Issue 4, Pages 493-499.
16. Kyuya Nakagawa, Suvimol Surassmo, Sang-Gi Min, Mi-Jung Choi, Dispersibility of freeze-dried poly(epsilon-caprolactone) nanocapsules stabilized by gelatin and the effect of freezing, Journal of Food Engineering, Volume 102, Issue 2, Pages 177-188.
17. Martina Lille, Karin Autio, Microstructure of high-pressure vs. atmospheric frozen starch gels, Innovative Food Science & Emerging Technologies, Volume 8, Issue 1, Pages 117-126.

주 의

1. 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 생명산업기술개발사업 신진연구자 시원 사업의 연구보고서입니다.

2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 생명산업기술개발사업 신진연구자시원 사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.

3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니 됩니다.